

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université
le 11 10 2021 par Alexandre FLOURET

Alexandre Flouret

Modélisation dynamique de la mobilité du ^{137}Cs dans le continuum sol-solution-plante. Evaluation de la réponse du modèle à des jeux de données expérimentaux contrastés

Discipline

Sciences de l'environnement

Spécialité

Géosciences

École doctorale

ED 251 - Sciences de l'environnement

Laboratoire/Partenaires de recherche

IRSN

INRAE

Région Sud Provence Alpes Côte d'Azur

Composition du jury

- Anna RIGOL Rapporteuse
- Faculté de chimie analytique, Université de Barcelone
- Christophe WATERLOT Rapporteur
- LGCgE, JUNIA - ISA
- Laurence DENAIX Examinatrice
- SPA, INRAE
- Gilles MONTAVON Examineur
- SUBAtech, IMT Atlantique
- Catherine KELLER Présidente du jury
- CEREGE, Université Aix – Marseille
- François LAFOLIE Directeur de thèse
- EMMAH, INRAE
- **Membre invitée**
- Laureline FEVRIER Co-directrice de thèse
- SRTE/LR2T, IRSN

Affidavit

Je soussigné, Alexandre FLOURET, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de François LAFOLIE et Laureline FEVRIER, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat.

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

Fait à Oraison, le 22 août 2021



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

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie mes co-encadrants Laureline FEVRIER et François LAFOLIE pour leur implication et tout ce qu'ils ont pu m'apporter tout au long de cette thèse. Je remercie également les membres de mon jury de thèse, Mme Anna RIGOL et M. Christophe WATERLOT d'avoir accepté le rôle de rapporteurs, mes examinateurs Laurence DENAIX et Gilles MONTAVON, ainsi que Catherine KELLER en tant que présidente du jury. Merci à vous d'avoir pris le temps de lire ma thèse et de la discussion mise en place pendant ma soutenance.

Je tiens aussi à remercier Pascale HENNER et Fred COPPIN pour leur aide et la bonne ambiance qu'ils ont pu apporter pendant cette thèse. Merci pour votre aide au laboratoire pour les discussions que nous avons pu avoir ensemble me permettant d'aller plus loin dans mes réflexions. Je remercie également Arnaud MARTIN-GARIN, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie chaleureusement Sylvie PIERRISNARD pour le temps passé au laboratoire, avec moi. On aura parlé champignons, mais tu ne m'auras jamais dit les bons coins. Merci Loïc CARASCO pour les analyses ICP-MS et ton aide au laboratoire en espérant aller courir avec toi un de ces jours. Merci Daniel ORJOLLET pour les analyses gamma mais aussi pour le super plan miel. Enfin Virginie CAMILLERI, merci à toi d'avoir passé tout ce temps à l'ICP-AES pour mes analyses de solution.

Je tiens aussi à remercier mes deux co-bureaux Marine et Hamza pour m'avoir supporté moi et mes questions à voix haute. Merci à vous deux, grâce à vous cette thèse aura été plus douce et le tableau blanc aurait été moins rempli. Je remercie aussi tout le personnel du LR2T, ainsi que tous les thésards rencontrés pendant cette thèse. Merci à votre accueil chaleureux, vos conseils et à l'ambiance que vous avez su mettre en place pendant toute la durée de ma thèse.

Une pensée toute particulière à ma famille qui a toujours été là pour moi, même si en vrai je suis assez chiant (c'est ma grand-mère qui le dit). Vraiment merci à vous pour tous ces bons moments qui m'ont permis de me recharger les batteries. Enfin un gros merci à ma Noémie qui s'est retrouvée embarquée dans cette histoire par la force des choses, merci à ta patience, à ton soutien et à tout l'amour que tu as pu me donner.

Résumé

Le ^{137}Cs est un radionucléide avec une demi-vie de 30 ans qui se retrouve entre autres dans l'environnement après un accident nucléaire. La compréhension de son comportement dans les écosystèmes terrestres, afin d'évaluer la quantité de Cs absorbée par les plantes et ainsi permettre l'évaluation de la contamination de la chaîne trophique pouvant impacter l'homme, reste une problématique d'actualité. La biodisponibilité du Cs est contrôlée par différents facteurs liés à la physiologie et au métabolisme des plantes, mais aussi aux propriétés physico-chimiques des sols qui vont influencer la quantité et la réversibilité des transferts du Cs entre le sol et la solution du sol. Des modèles opérationnels agrégés sont utilisés pour prédire l'évolution de la distribution du Cs entre le sol et la solution du sol (modèle type K_D) ou entre le sol et la plante (modèle type F_T). Cependant, le continuum sol/solution/plante n'est pas considéré dans ce type de modèles. Le but de cette thèse est d'évaluer la faisabilité d'appréhender le continuum sol-solution-plante grâce au couplage d'un modèle thermodynamique de sorption du Cs sur le sol avec un modèle cinétique d'absorption racinaire prenant en compte la physiologie de la plante. Afin de tester la capacité de réponse du modèle, un ensemble d'expériences a été mis en place afin de générer un jeu de données couvrant des conditions contrastées en termes de sols et de plantes. Deux plantes, ayant des capacités d'absorption du Cs différentes, ainsi que trois sols de propriétés physico-chimiques et minéralogiques contrastées ont été utilisés. La mobilité du Cs dans le système sol-solution-plante a été mesurée sur une durée de trois semaines via l'utilisation d'un système normé, le système RHIZOtest®, permettant la mesure de la biodisponibilité. Ces expériences ont été complétées par des mesures en batch permettant de caractériser la disponibilité environnementale du Cs dans le sol. Des résultats variés de transfert de Cs ont pu être observés pour les différents couples sol-plante. Pour une même plante, la quantité absorbée représentait 10 à 40% du stock initial de Cs dans le sol, quantité variant avec la nature du sol. De plus, il a été observé que cette quantité représentait peu ou prou la plupart du stock de Cs environnementalement disponible, quantité estimée par les expériences en batch.

Bien que le modèle mis en place ait permis de simuler la distribution expérimentale du Cs de façon assez satisfaisante entre les compartiments sol et plante, la quantité de Cs dans l'eau porale a été mésestimée d'un facteur 0.3 à 6. Cependant le stock de Cs dans l'eau porale étant relativement faible (0,004 à 2%), ce paramètre manque de représentativité. Ces simulations ont montré une sensibilité du modèle aux natures et proportions des argiles minéralogiques présentes dans le sol (illite, smectite, kaolinite) ainsi qu'à la présence d'autres cations en solution pouvant entrer en compétition avec le Cs pour les sites de sorption (K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+}). La base de données thermodynamiques uniques utilisée pour l'ensemble des couples a montré une très bonne capacité à représenter la capacité de rétention du Cs par le sol. Cependant, la simulation de l'absorption du Cs par la plante n'a été possible qu'après ajustement des paramètres représentant l'absorption racinaire pour chaque couple sol-plante. Ce travail a aussi permis d'apporter une réponse partielle à la question récurrente de la prédominance des propriétés du sol ou de la

physiologie de la plante lors du transfert sol/plante du Cs. Ainsi, l'influence de la physiologie de la plante est la composante principale de la mobilité du Cs quand la disponibilité environnementale n'est pas limitée par les propriétés du sol. A l'inverse sur un sol ayant une forte capacité de rétention l'influence de la plante est réduite.

Mots clés : Césium, biodisponibilité, modélisation, thermodynamique, PHREEQC, RHIZOtest

Abstract

^{137}Cs is a radionuclide with a half-life of 30 years that is commonly found in soils after nuclear fallout due to nuclear incidents or atmospheric nuclear weapon testing. Understanding its behaviour in terrestrial ecosystems to predict its potential uptake by plants and further contamination of the human food chain remains an issue. Bioavailability of Cs is controlled by the plant uptake and its associated kinetics, but also by the physico-chemical properties of the soil which determine the strength and the reversibility of Cs adsorption to the soil solid phases. Thus, the operational models (i.e. based on classical K_D and F_T aggregated factors) that have been developed so far to link macroscopically the transfer factor of Cs to plant to soil physico-chemical properties (e.g. K^+ and NH_4^+ contents) often fail in predicting the plant Cs content in different soil/climate contexts. The aim of this work is to highlight the preponderant factors controlling the ^{137}Cs bioavailability in the soil-solution-plant continuum by using a model that accounts for both soil and plant characteristics. The proposed mechanistic model is based on thermodynamic reactions describing the interactions of Cs with the different soil reactive components coupled with a physiological model of root absorption. To confront the capability of this model series of experiments were conducted to produce a contrasted data set of ^{137}Cs soil to plant transfer. For these experiments, 2 different plants with contrasted Cs uptake capacities (millet, mustard) and 3 different soils with varying texture and mineralogy have been studied. Three weeks exposure studies were conducted within a RHIZOtest® which is a normative device to assess the bioavailability of contaminants in soil. They were completed with batch experiments aiming at characterizing the environmental availability of Cs in soils. A large range of ^{137}Cs soil to plant transfer rates was measured for the different soil x plant combinations. For example, a contrasted bioavailability of ^{137}Cs was observed, with the same plant accumulating 10% to 40% of total Cs's stock depending on the soils. We also observed that during the time of the experiment the plant had absorbed most of the estimated environmental available Cs. The developed model was able to simulate with a good agreement the distribution of Cs in the soil and plant compartments. Yet the simulation of Cs in the soil solution was not ideal for every experiment with a model estimation around 0.3 and 6 factors of magnitude above the experimental data. Nevertheless, Cs soil water content does not represent a great fraction of Cs (0,004 to 2%) and thus embedded a lack of representativity. The thermodynamic part of the model is very sensitive to the nature and content of clays within the soils (illite, smectite and kaolinite), as well as the presence of other cations that can compete with Cs for sorption sites. The unique thermodynamic database that supports the model was found successful to describe the soil retention capacity of Cs for all soils. However modelling plant uptake was possible only after adjustment of the root absorption parameters of the physiological model for each soil x plant conditions. This work also permits to observe the main soil and plant properties that have a great impact on the contaminant mobility. For example, plant physiological factors were the main driver of Cs bioavailability in condition where environmental availability was not limited

(e.g. sandy soils), whereas their roles were reduced in soils with high ^{137}Cs sorption capacity. In the end, modeling those experiment shows the necessity to consider the presence of other cations, such as K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} to predict the mobility of ^{137}Cs in the soil-solution-plant continuum.

Keywords : Cesium, bioavailability, modeling, thermodynamic, PHREEQC, RHIZOtest

Table des matières

REMERCIEMENTS.....	2
RESUME	3
ABSTRACT	5
TABLE DES MATIERES.....	7
TABLE DES FIGURES.....	12
TABLE DES TABLEAUX.....	18
TABLE DES ANNEXES	20
INTRODUCTION	22
1 COMPORTEMENT DU CESIUM DANS LE CONTINUUM SOL-SOLUTION-PLANTE : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	24
1.1 MOBILITE DU ¹³⁷ Cs A L'INTERFACE SOL-SOLUTION.....	25
1.1.1 Sorption du Cs sur les argiles minéralogiques.....	26
1.1.1.1 Les différents types d'argiles minéralogiques.....	26
1.1.1.2 Mécanismes de sorption du Cs sur les différents sites des argiles minéralogiques.....	29
1.1.2 Rôle de la matière organique du sol.....	32
1.1.2.1 Définition et type de matière organique rencontré dans le sol	32
1.1.2.2 Influence de la matière organique sur la distribution solide-liquide du Cs 33	
1.1.3 Distribution solide-liquide du Cs dans les sols.....	34
1.2 COMPORTEMENT DU ¹³⁷ Cs A L'INTERFACE SOLUTION-PLANTE	36
1.2.1 Mécanismes d'absorption d'ions par la racine.....	36
1.2.2 L'absorption du Cs par la plante.....	39
1.2.2.1 Rôle du K dans l'absorption du Cs par la plante	40
1.2.2.2 Impact du phénotype de la plante sur l'absorption du Cs.....	44
1.3 MODELISATION DE LA MOBILITE DU Cs DANS LE CONTINUUM SOL-SOLUTION-PLANTE	47
1.3.1 Modélisations opérationnelles en radioécologie : le modèle de facteur de transfert (Ft).....	47
1.3.2 Modélisations semi-mécanistes ou mécanistes.....	49
1.3.2.1 Modèle d'Absalom	49
1.3.2.2 Modèle de Barber-Cushman	52
1.3.3 Modélisations thermodynamiques de l'interface sol-solution.....	55
1.3.3.1 Les modèles de type échange d'ions.....	55
1.3.3.2 Les modèles de complexation de surface	56
1.3.3.3 Les modèles « hybrides ».....	58
2 OBJECTIFS DU TRAVAIL DE THESE	61

3	MATERIELS ET METHODES	63
3.1	SOLS ETUDIES.....	63
3.1.1	<i>Caractéristiques physico-chimiques des sols étudiés.....</i>	63
3.1.2	<i>Quantification des argiles minéralogiques des sols étudiés.....</i>	67
3.1.3	<i>Propriétés connues de rétention du Cs des sols étudiés : présentation des isothermes de sorption.....</i>	68
3.1.3.1	Protocoles d'obtention des isothermes.....	68
3.1.3.2	Isothermes obtenues	69
3.2	PLANTES	70
3.2.1	<i>Choix des plantes utilisées</i>	70
3.2.2	<i>Le dispositif RHIZOtest.....</i>	72
3.3	EXPERIENCES DE TRANSFERT SOL-PLANTE DU CS	73
3.3.1	<i>Mise en place du dispositif RHIZOtest.....</i>	74
3.3.1.1	Développement des plantes sur la partie supérieure du RHIZOtest	74
3.3.1.2	Préparation du sol et remplissage de la partie inférieure du RHIZOtest.	76
3.3.2	<i>Déroulement de l'expérience RHIZOtest.....</i>	77
3.3.3	<i>Analyses et mesures effectuées au cours de l'expérience.....</i>	78
3.3.3.1	Evaluation de la disponibilité du Cs au cours de l'expérience.....	78
3.3.3.2	Quantification du Cs et des cations majeurs dans l'eau porale au cours des expériences.....	79
3.3.3.3	Quantification du Cs et des autres cations dans la plante.....	79
3.3.4	<i>Interprétations des différentes mesures effectuées</i>	80
3.3.4.1	Le ratio de concentration : C_R	80
3.3.4.2	Flux de Cs à la plante	80
3.4	MODELISATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	80
3.4.1	<i>Modélisation sol-solution.....</i>	81
3.4.1.1	Le modèle thermodynamique à l'équilibre.....	81
3.4.1.2	Détermination des paramètres d'entrée du modèle	81
3.4.2	<i>Modélisation Solution-Plante.....</i>	82
3.4.3	<i>Indicateurs de performance du modèle.....</i>	82
3.4.3.1	Indicateurs de fidélité	83
3.4.3.2	Indicateurs d'exactitude.....	84
3.4.3.3	Indicateur de justesse	85
4	ETUDE EXPERIMENTALE DU TRANSFERT SOL-PLANTE DU CS EN RHIZOTEST	86
4.1.1	<i>Résumé étendu de l'article.....</i>	86
4.1.2	<i>Article en anglais.....</i>	88
	ABSTRACT	89
I.	INTRODUCTION.....	90
II.	MATERIAL AND METHODS	92
II.1	SOILS AND PLANTS STUDIED	92
II.1.1	<i>Soils properties.....</i>	92
II.1.2	<i>Plants.....</i>	93
II.2	SOIL-PLANT TRANSFER EXPERIMENT IN RHIZOTEST	94

II.2.1	<i>Experimental set up</i>	94
II.2.2	<i>Growing step</i>	95
II.2.3	<i>Soil exposure step</i>	95
II.3	SOILS AND PLANTS SAMPLING AND MEASUREMENTS AT THE END OF EACH EXPOSURE TIME ...	95
II.3.1	<i>Roots and shoots sampling</i>	96
II.3.2	<i>Soil solution sampling</i>	96
II.3.3	<i>Successive extraction experiment</i>	96
II.3.4	<i>Chemical analyses</i>	96
II.4	DATA ANALYSIS.....	96
II.4.1	<i>Calculation of ¹³⁷Cs available fraction</i>	96
II.4.2	<i>Calculation of concentration ratio (C_R)</i>	97
II.4.3	<i>Statistical analysis</i>	97
III.	RESULTS	98
III.1	PLANT GROWTH AND EVAPOTRANSPIRATION RATE IN RHIZOTESTS.....	98
III.2	CONCENTRATION OF K IN SOIL SOLUTION.....	98
III.3	K INTO THE PLANTS.....	100
III.4	CONCENTRATION OF Cs IN SOIL SOLUTION AND AVAILABILITY OF Cs IN SOILS.....	101
III.5	Cs UPTAKE BY PLANTS.....	102
IV.	DISCUSSION	105
V.	CONCLUSION	110
	ACKNOWLEDGMENT	111
	REFERENCE	111
	SUPPLEMENTARY DATA	118
4.1.3	<i>Conclusion générale de l'article</i>	126
5	MODELISATION DE LA DISTRIBUTION SOLIDE-LIQUIDE DU CS DANS LES SOLS UTILISES	127
5.1	DONNEES EXPERIMENTALES SERVANT A LA MODELISATION.....	127
5.1.1	<i>Les isothermes de sorption</i>	127
5.1.2	<i>Les expériences en RHIZOsol</i>	127
5.2	PARAMETRES DU MODELE DESCRIPTIF DES SYSTEMES SOL-SOLUTION.....	129
5.2.1	<i>Modélisation de l'hydrodynamique dans le RHIZOsol</i>	129
5.2.2	<i>Quantités d'argiles minéralogiques</i>	130
5.2.3	<i>Charges de surface initiales des argiles</i>	131
5.3	RESULTATS DE LA MODELISATION.....	133
5.3.1	<i>Modélisation des isothermes</i>	133
5.3.2	<i>Modélisation des RHIZOsols</i>	136
5.3.3	<i>Conclusion et propositions pour améliorer les simulations</i>	140
5.3.3.1	<i>Sensibilité du modèle aux teneurs en argiles</i>	141
5.3.3.2	<i>Limites de l'approche utilisée pour déterminer les quantités d'argiles minéralogiques</i>	142
5.4	MODELISATION DES ISOTHERMES EN AJUSTANT LE POURCENTAGE DES PHASES ARGILEUSES DES SOLS	144

5.4.1	<i>Méthode d'ajustement</i>	144
5.4.2	<i>Résultats de la modélisation par ajustement des teneurs en argiles minéralogiques</i>	145
5.4.2.1	Isothermes de sorption.....	145
5.4.2.2	Valeurs des pourcentages d'argiles ajustées et contribution des différentes argiles à l'isotherme de sorption du Cs.....	147
5.4.2.3	Modélisations des RHIZOsols.....	149
5.4.3	<i>Réajustement des pourcentages d'argiles minéralogiques pour les sols E et H153</i>	
5.4.3.1	Modélisations des isothermes	154
5.4.3.2	Modélisations des RHIZOsols.....	158
6	MODELISATION DES EXPERIENCES RHIZOPLANTES	161
6.1	MODELISATION DU FLUX D'EAU DANS LE RHIZO TEST.....	162
6.2	MODELISATION DE L'EVOLUTION DE LA BIOMASSE	164
6.3	MODELISATION DE L'ACCUMULATION DU Cs PAR LES PLANTES SANS AJUSTEMENT DES PARAMETRES.....	167
6.3.1	<i>Modèle d'absorption racinaire</i>	167
6.3.2	<i>Choix des valeurs des paramètres du modèle d'absorption racinaire pour modéliser les essais en RHIZO plante</i>	168
6.3.3	<i>Comparaison modèle-mesure</i>	173
6.4	MODELISATION DE L'ACCUMULATION DU Cs PAR LES PLANTES PAR CALAGE DES PARAMETRES DU MODELE D'ABSORPTION RACINAIRE	176
6.4.1	<i>Modélisation des cations en solution</i>	177
6.4.1.1	Confrontation modèle-mesure	177
6.4.1.2	Paramètres du modèle d'absorption racinaire des cations.....	180
6.4.1.3	Confrontation modèle-mesure des concentrations en cations dans la plante	181
6.4.2	<i>Modélisation du Cs dans la plante et la solution</i>	182
6.4.2.1	Modélisations de l'accumulation du Cs dans la plante	182
6.4.2.2	Modélisations des concentrations en Cs dans l'eau porale	185
6.4.2.3	Paramètres d'absorption racinaire du Cs obtenus lors de l'ajustement	187
6.5	MODELISATION DE L'ACCUMULATION DU Cs PAR LES PLANTES EN CONSIDERANT DES PARAMETRES D'ABSORPTION RACINAIRE VARIABLES AU COURS DU TEMPS.....	189
6.5.1	<i>Modélisation du flux de Cs dans la plante</i>	189
6.5.2	<i>Modélisation de l'accumulation du Cs dans la plante</i>	190
6.5.3	<i>Modélisation des concentrations en Cs dans l'eau porale</i>	192
6.5.4	<i>Paramètres d'absorption racinaire du Cs</i>	194
6.6	VISION GLOBALE DU SYSTEME MODELISE.....	196
7	SYNTHESE, CONCLUSION ET PERSPECTIVES	200
7.1	MODELISATION DU FRACTIONNEMENT DU Cs DANS LE CONTINUUM SOL-SOLUTION.	201
7.2	MOBILITE DU Cs DANS LE CONTINUUM SOL-SOLUTION-PLANTE	202
7.2.1	<i>Synthèse des expériences</i>	202
7.2.2	<i>Modélisation des expériences</i>	204
7.3	CONCLUSION.....	205
7.4	PERSPECTIVES.....	207

BIBLIOGRAPHIE	208
ANNEXES	221

Table des figures

Figure 1-1 - Identification et conceptualisation des processus affectant la mobilité du césium aux interfaces sol-solution-plante	25
Figure 1-2 - Schéma d'une kaolinite.....	27
Figure 1-3 - Schéma d'une illite	28
Figure 1-4 - Schéma d'une montmorillonite.....	29
Figure 1-5 - Schématisation général des deux types de complexation, d'après Sposito (1989).....	30
Figure 1-6 - Schéma conceptuel des différents sites de sorption d'une argile (Okumura et al., 2019).....	30
Figure 1-7 - Voies d'absorption des sels minéraux et de transport de l'eau dans les racines, d'après Nabors (2008).....	36
Figure 1-8 - Les trois grands types de mécanismes d'absorption au niveau de la racine. A) Les canaux transportent les ions suivant le gradient électrochimique. B) Les pompes ioniques permettent un transport des ions contre le gradient électrochimique. C) Les transporteurs, protéines, facilitent le transport des ions dans le sens du gradient électrochimique (transporteurs uniports) ou à l'encontre du gradient électrochimique (transporteurs symports et antiports). (d'après Jabnourne, 2009)	38
Figure 1-9 - Absorption du K en fonction de sa concentration (Epstein et al., 1963).	39
Figure 1-10 – Dépendance de la quantité de Cs absorbé par la plante en fonction de la concentration en potassium en solution pour différentes plantes données ; S1 : blé de printemps, S2 : orge d'hiver, S3 : raygrass, S4 : Agrostis, S5 : laitue, S6 : haricot, S7 : Saule, S8 : blé, S9 : fève. Le facteur de concentration (CF) représente le rapport de concentrations de Cs mesurées dans la plante et celui en solution, graphique issu de (Zhu & Smolders, 2000).	41
Figure 1-11 - Effet de la concentration en potassium sur l'absorption du césium (blé de printemps ; temps d'absorption 90 min). Starved = plante n'ayant plus de K dans la solution 3 jours avant exposition ; Non-Starved = plante ayant reçu une solution nutritive avant exposition (Zhu et al., 2000).....	43
Figure 1-12 - Cs \log_e residual maximum likelihood (REML) des différentes plantes étudiées (N= 273). Le trait représente la médiane, le diamant représente la moyenne. Données issues de Willey et al. (2005).....	45
Figure 1-13 - Variation de la concentration relative en césium pour différentes espèces de la famille des Brassicacées. Données issues de la base de données de Willey et al. (2005).....	46
Figure 1-14 - Variation du F_T du Cs en fonction du type de plante et de sol (IAEA, 2010).Le trait central de chaque barre représentant la valeur moyenne du F_T	48
Figure 1-15 - Schéma conceptuel du modèle d'Absalom 1999, d'après Absalom et al. (1999).....	50

Figure 1-16 - Schéma conceptuel du modèle développé par Absalom et al. (2001). Les boîtes grisées sont les données d'entrée du modèle présentées dans la publication..	51
Figure 1-17 – Représentation de l'équation de Michaelis-Menten et de ses paramètres (Griffiths & York, 2020).....	54
Figure 1-18 - Représentation de la couche diffuse en fonction du modèle utilisé (Koretsky, 2000).	57
Figure 1-19 - Schéma représentant deux approches pour représenter les sites de surface. a) 2-pK, b) 1-pK. La modélisation utilisée pour représenter la couche diffuse est une approche TLM (Piasecki et al., 2010).....	58
Figure 3-1 - Distribution des sols selon leur texture	65
Figure 3-2 - Distribution des 3 sols étudiés en fonction de la base de données RMQS. N.B les mesures de CEC dans cette étude ont été effectuées par chlorure de cobalthexammine (NF X 31-30). Méta analyse de sol effectuée sur N = 1899 pour les données MO, et N = 2144 pour argile, pH, CEC (Saby et al., 2019).....	66
Figure 3-3 - Isothermes de sorption des trois sols utilisés	69
Figure 3-4 - Fréquence de distribution des valeurs de REML représentant la quantité de Cs adsorbé par les plantes. Les différentes zébrures représentent les cinq groupes significativement différents après analyse de clusterisation avec une distance Euclidienne de 7,5. Le groupe 1 est représenté par les histogrammes blancs et le groupe 5 par l'histogramme en noir.	70
Figure 3-5 - Analyse des données des groupes 2 et 3 issues de Willey et al. (2005). Les points rouges représentent les dicotylédones et les points bleus les monocotylédones, le point rouge grossi représente la moutarde brune et le point bleu le millet.	71
Figure 3-6 - Schéma conceptuel du dispositif RHIZOtest	72
Figure 3-7 - Schéma conceptuel des expériences	74
Figure 3-8 - Schéma de l'hydroponie permettant la préculture des parties supérieures du RHIZOplante.....	75
Figure 3-9 - Photo de l'hydroponie dans la chambre de culture.....	75
Figure 3-10 - Tapis racinaire après période de préculture.....	76
Figure 3-11 - Dispositif RHIZOtest dans la chambre de culture. RHIZOplante à gauche, RHIZOsol à droite.....	77
Figure 3-12 - Schéma représentant le modèle k_d' , avec C_w la concentration de l'élément en solution	78
Figure 3-13 - Illustration des concepts fidélité, exactitude, justesse (GRAIE, 2018).....	83
Figure 4-1 : Potassium (dot) and cesium (triangle) pore water concentration (n=3). Filled point represents non-planted RHIZOtest data experiment. Unfilled represent planted RHIZOtest experiment. Log scale have been used on the Y scale.....	99
Figure 4-2 : Potassium stock into the plant and its distribution. Black fraction represents potassium into the shoot, white fraction represents potassium into the root. K stock into the plant that do not share a common letter are significantly different ($p < 0.05$)	101
Figure 4-3 : Evolution of cesium quantity, expressed as percentage of the initial cesium added to the soil, in the plants (in black), in the available fraction (in blank) and in the	

fix fraction (hatched) of the soils during the experiment in RHIZOtest. Line represents the Cs fix fraction at time 0 and hatched line the uncertainty around this value.....	102
Figure 4-4 : Cesium stock into the plant and its distribution. Black fraction represents cesium into the shoot, white fraction represent cesium into the root. Cs stock into the plant that do not share a common letter are significantly different ($p < 0.05$)......	103
Figure 4-5 : Concentration ratio of Cs for all experiments. Concentration ratio for mustard are represented by filled dot, concentration ratio for millet are represented with unfilled dot.	104
Figure 4-6 : Concentration ratio of Cs based on Cs available pool in soils for all experiments. Concentration ratio for mustard are represented by filled dot, concentration ratio for millet are represented with unfilled dot.	108
Figure 5-1 - Concentrations moyennes des cations en solution au cours du temps dans les expériences RHIZOsols pour les 3 sols étudiés (N=6).....	128
Figure 5-2 - R_D mesurés au cours du temps pour les expériences RHIZOsols et les isothermes de sorption. Les points blancs représentent les points expérimentaux des isothermes de sorption effectuées en batch. Les points bleus représentent les R_D expérimentaux au cours des expériences RHIZOsols.....	129
Figure 5-3 - Distributions des cations sur les surfaces des argiles avant contamination pour les 3 sols étudiés (calculée avec la borne supérieure des proportions d'argile mesurées en DRX)	133
Figure 5-4 - Modélisation des isothermes à partir des proportions d'argiles minéralogiques déterminées par les analyses DRX, avec en abscisse la concentration de Cs en solution à l'équilibre C_{eq} (mol/L) et en ordonnée la distribution solide-liquide R_D (L/kg). Les courbes rouge et violette représentent les résultats pour les scénarios où toutes les argiles minéralogiques sont présentes à leur proportion maximale (DRXmax) et minimale (DRXmin) respectivement. Les points représentent les données expérimentales.	134
Figure 5-5 - Expression du biais relatif entre le R_D mesuré et celui modélisé en fonction du Cs en solution à l'équilibre. Les histogrammes rouges représentent le biais relatif pour le scénario où toutes les argiles minéralogiques sont présentes à leurs proportions maximales (DRXmax). Les histogrammes violets représentent le biais relatif pour le scénario où toutes les argiles minéralogiques sont présentes à leurs proportions minimales (DRXmin).	134
Figure 5-6 - Modélisations des RHIZOsols à partir des proportions d'argiles minéralogiques déterminées par les analyses DRX. Les graphiques représentent la modélisation des différents cations en fonction des proportions d'argiles minimales (DRXmin) à gauche et maximales à droite (DRXmax).	137
Figure 5-7 - Expression du biais relatif entre le Cs en solution expérimental et celui modélisé au cours du temps. Les histogrammes rouges représentent le biais relatif pour le scénario où toutes les argiles minéralogiques sont présentes à leur pourcentage maximal (DRXmax). Les histogrammes violets représentent le biais relatif pour le scénario où toutes les argiles minéralogiques sont présentes à leur pourcentage minimal (DRXmin).	138

Figure 5-8 - Comparaisonn R_D expérimental et simulé pour les expériences RHIZOsols. La ligne en pointillés représente la droite où $y=x$	139
Figure 5-9 - Change ratio de l'illite (vert), smectite (bleu) et kaolinite (rouge). Les valeurs initiales sont les valeurs moyennes des proportions d'argiles mesurées par DRX pour chaque sol.	141
Figure 5-10 - Participations des phases porteuses en fonction des proportions DRX utilisées. Les graphiques situés dans la partie supérieure représentent les simulations effectuées avec les proportions minimales d'argile mesurées par DRX (DRXmin) et ceux situés dans la partie inférieure représentent les simulations effectuées avec les proportions maximales d'argile mesurées par DRX (DRXmax). Les courbes jaunes, vertes et bleues représentent l'illite, la smectite et la kaolinite respectivement. Les courbes violettes et rouges représentent l'addition des trois argiles représentées. .	142
Figure 5-11 - Modélisations des isothermes expérimentales après ajustement des teneurs en argiles des sols. Les courbes en noir représentent le modèle ajusté avec CEC_{MAX} et les points les mesures expérimentales.....	145
Figure 5-12 - Comparaisons du biais relatif entre l'isotherme expérimentale et celle modélisée pour les différentes modélisations. Les histogrammes violets et rouge représentent le biais relatif pour les modélisations précédentes (DRXmin et DRXmax respectivement) et les histogrammes noirs, le biais relatif pour le modèle CEC_{MAX}	145
Figure 5-13 - Participations de chaque phase argileuse dans la modélisation de l'isotherme. En noir l'isotherme simulée, participation des phases argileuses par l'illite (jaune), la smectite (vert), la kaolinite (bleu). Les points représentent les données expérimentales.	149
Figure 5-14 - Modélisations des concentrations en cations majeurs et C_s dans l'eau porale des RHIZOsols pour chaque sol avec les paramètres obtenus par la méthode d'ajustement CEC_{MAX}	150
Figure 5-15 - Comparaisons du biais relatif pour les concentrations en C_s dans l'eau porale des RHIZOsols pour les différentes modélisations. Les histogrammes violets et rouges représentent le biais relatif pour les modélisations précédentes (DRXmin et DRXmax respectivement), les histogrammes noirs le biais relatif pour la modélisation CEC_{MAX}	150
Figure 5-16 - Comparaisons R_D expérimental et simulé par le modèle CEC_{MAX} pour les expériences RHIZOsols. La ligne en pointillé représente la droite où $y=x$	152
Figure 5-17 - Résultats de modélisation sans Mg dans la solution nutritive pendant la simulation.	153
Figure 5-18 - Simulations de l'isotherme de sorption par le modèle CEC_{MAX} (courbe noire) et M_{max} (courbe rouge). Les points représentent les données expérimentales.....	154
Figure 5-19 - Evolution du biais relatif pour les simulations faites avec le modèle CEC_{MAX} (histogramme noir) et M_{max} (histogramme rouge).	155
Figure 5-20 - Modélisations des concentrations en cations majeurs et C_s dans l'eau porale des RHIZOsols des sols E et H avec le modèle M_{max}	158
Figure 5-21 - Comparaisons modèle-mesure du R_D pour les expériences RHIZOsols. ..	159

Figure 6-1 - Evolution du débit de renouvellement de l'eau porale au cours des expériences RHIZOplantes.....	162
Figure 6-2 - Modélisations de la biomasse en fonction des mesures expérimentales. Les points verts représentent les données expérimentales, la courbe noire la simulation.	166
Figure 6-3 - Modélisations des concentrations en cations majeurs dans l'eau porale pour les expériences RHIZOplantes avec les paramètres d'absorption issus de l'étude bibliographique. Les points et les traits pleins représentent respectivement les données expérimentales et simulées, avec en rouge K ⁺ , en jaune Na ⁺ , en bleu Ca ²⁺ et en vert Mg ²⁺	174
Figure 6-4 - Modélisations des concentrations en Cs dans l'eau porale pour les expériences RHIZOplantes avec les paramètres d'absorption issus de l'étude bibliographique. Les points représentent les données expérimentales, les traits pleins les résultats de simulation.....	175
Figure 6-5 - Modélisations des concentrations de Cs dans la plante avec les paramètres d'absorption issus de l'étude bibliographique. Les points représentent les données expérimentales, les traits pleins les résultats de simulation.....	176
Figure 6-6 - Modélisations des cations dans l'eau porale pour les expériences RHIZOplantes après ajustement des paramètres. Les points et les traits pleins représentent respectivement les données expérimentales et de simulation, avec en rouge K ⁺ , en jaune Na ⁺ , en bleu Ca ²⁺ et en vert Mg ²⁺	178
Figure 6-7 - Concentrations des cations majeurs dans la plante pour chaque expérience. Le rouge, jaune, bleu et vert représentent le K, Na, Ca et Mg respectivement. Les points représentent les résultats expérimentaux, les traits pleins ceux de modélisations...	181
Figure 6-8 - Comparaisons modèle-mesure de l'évolution de la concentration du Cs dans la plante au cours du temps. Les points représentent les données expérimentales, les traits pleins les résultats des simulations.....	183
Figure 6-9 - Biais relatif obtenus pour les différentes comparaisons modèle-mesure pour les concentrations de Cs dans la plante. Les histogrammes représentent le biais relatif calculé entre le modèle et la mesure expérimentale. Le vert clair représente le millet, le vert foncé la moutarde.....	184
Figure 6-10 - Comparaisons modèle-mesure de l'évolution de la concentration du Cs dans l'eau porale au cours du temps dans les expériences RHIZOplantes. Les points représentent les données expérimentales, les traits pleins les résultats de simulation.	186
Figure 6-11 - Biais relatifs pour les différentes comparaisons modèle-mesure pour les concentrations de Cs dans l'eau porale des RHIZOplantes. Les histogrammes représentent le biais relatif calculé entre le modèle et la mesure expérimentale. Le bleu clair représente le millet, le bleu foncé la moutarde.....	187
Figure 6-12 - Comparaisons modèle-mesure des flux d'absorption du Cs par la plante. Les points représentent les données expérimentales, les traits pleins les résultats de la modélisation.	190

Figure 6-13 - Comparaisons modèle-mesure de la concentration en Cs dans la plante. Les points représentent les données expérimentales, les traits bleus la modélisation avec le paramètre K_{m2} uniquement et les traits rouges la modélisation avec le paramètre K_{m1} uniquement, les traits noirs le résultat de la simulation globale.	191
Figure 6-14 - Biais relatifs pour les différentes comparaisons modèle-mesure pour les concentrations de Cs dans la plante. Les histogrammes vert clair représentent les résultats pour les expériences avec le millet, ceux en vert foncé les expériences avec la moutarde.....	192
Figure 6-15 - Comparaisons modèle-mesure de la concentration en Cs dans l'eau porale des RHIZOPlantes. Les points représentent les données expérimentales, le trait noir les résultats de la simulation.....	193
Figure 6-16 Comparaisons expérience-modèle sur la représentation de la mobilité du stock du Cs au cours du temps. Les histogrammes oranges représentent le stock de Cs dans le sol, les histogrammes bleus le stock dans la solution, les histogrammes verts le stock de Cs dans la plante.....	197
Figure 7-1 Schéma synoptique du modèle représentant une vision globale des paramètres utilisés dans le modèle. Le signe * représente les données d'entrée du modèle correspondant aux données moyennes mesurées dans les expériences, le signe # représente les données constantes dans le temps durant la modélisation. Script PHREEQC en Annexe 27	206

Table des tableaux

Tableau 1-1 - Liste de différentes argiles minéralogiques avec leur SSA et CEC.....	26
Tableau 1-2 - Variation du K_D en fonction du type de sol (IAEA, 2009)	35
Tableau 1-3 - Paramètres du modèle d'addition des sites de surface (Cherif et al., 2017)	60
Tableau 3-1 : Données physico-chimiques des sols étudiés.....	64
Tableau 3-2 - Table d'interprétation de la teneur en matière organique en fonction de leur teneur en argile (programme LANO/Chambre d'agriculture de Normandie).....	66
Tableau 3-3 - Estimation semi-quantitative des proportions de minéraux argileux dans la fraction $<2\mu\text{m}$ des sols étudiés. (*) Données issues de Siroux (2017).....	68
Tableau 5-1 - Proportions des minéraux argileux présents dans le sol, calculées par rapport à la borne min et max des proportions d'argiles mesurées par DRX.....	131
Tableau 5-2 - Concentrations (mol/L) de l'eau porale à T0 utilisées pour équilibrer les phases argileuses avant contamination.....	132
Tableau 5-3 - Indicateurs de performance du modèle à représenter les isothermes en fonction des mesures DRX.....	135
Tableau 5-4 - Paramètres de performance de la modélisation RHIZOsol.....	140
Tableau 5-5 - Comparaisons de la CEC du sol mesurée (CEC_{sol}) et de la CEC recalculée sur la base du pourcentage de chaque argile (CEC_{SIM}).....	143
Tableau 5-6 - Indicateurs de performance des isothermes avec les données issues de la méthode d'ajustement CEC_{MAX}	146
Tableau 5-7 - Proportions des phases argileuses présentes dans le sol obtenu par ajustement du modèle CEC_{MAX} aux isothermes expérimentales.....	148
Tableau 5-8 - Densités de sites pour chaque phase argileuse pour le sol H.....	149
Tableau 5-9 - Indicateurs de performance pour la simulation des concentrations en cations majeurs et Cs dans l'eau porale des RHIZO sols avec le modèle CEC_{MAX}	151
Tableau 5-10 - Indicateurs de performance pour la simulation des isothermes par le modèle CEC_{MAX} et M_{max} pour les sols E et H.....	155
Tableau 5-11 - Proportions des phases argileuses dans les sols E et H pour les différents modèles utilisés (DRXmin, DRXmax, CEC_{MAX} et M_{max})	157
Tableau 5-12 - Indicateurs de performance pour la modélisation des RHIZO sols sur les sols E et H, avec le modèle CEC_{MAX} et M_{max}	159
Tableau 5-13 - Pourcentages d'argiles minéralogiques retenus pour simuler correctement les isothermes de sorption et les expériences RHIZO sols pour chacun des sols	160
Tableau 6-1 - Données utilisées pour modéliser le RHIZO plante moyen pour chaque expérience.....	163
Tableau 6-2 - Quantités de moles apportées au cours des expériences RHIZO plantes, en tenant compte du volume de solution nutritive évapotranspirée pour chaque sol ...	163

Tableau 6-3 - Paramètres propres à chaque plante pour la modélisation de la biomasse utilisant le modèle monomoléculaire	167
Tableau 6-4 - Revue bibliographique des paramètres d'absorption racinaire pour les différents cations représentés en solution.	169
Tableau 6-5 - Paramètres du modèle d'absorption racinaire issus de l'étude bibliographique utilisés pour simuler les expériences RHIZOplantes.....	173
Tableau 6-6 - Paramètres utilisés modéliser l'absorption des cations majeurs dans les expériences RHIZOplantes	180
Tableau 6-7 - Indicateurs de performance obtenus pour les simulations de l'accumulation du Cs dans la plante	184
Tableau 6-8 - Indicateurs de performance pour les comparaisons modèles-mesures de la concentration en Cs dans l'eau porale des RHIZOplantes.....	187
Tableau 6-9 - Paramètres du modèle d'absorption racinaire déterminés par calage du modèle aux données expérimentales.....	188
Tableau 6-10 - Indicateurs de performance pour la modélisation de l'absorption du Cs par la plante.	192
Tableau 6-11 - Indicateurs de performance pour la simulation de la concentration de Cs dans l'eau porale	194
Tableau 6-12 - Récapitulatif des paramètres utilisés pour modéliser le transfert sol-plante du Cs.....	194
Tableau 6-13 Indicateurs de performance de la modélisation des stocks de Cs sur les expériences RHIZOplantes.	198

Table des annexes

Annexe 1 - Résultats d'analyse XRD sur la fraction < 2µm pour le sol E. Issus du rapport d'analyse d'ERM	221
Annexe 2 - Résultats d'analyse XRD sur la fraction < 2µm pour le sol H. Issus du rapport d'analyse d'ERM	221
Annexe 3 - Résultats d'analyse XRD sur la fraction < 2µm pour le sol S. Issus du rapport d'analyse d'ERM	222
Annexe 4 - Diffraction de rayons X; diagramme de poudre désorientée de la fraction <2µm de l'échantillon issue du sol E	223
Annexe 5 - Diffraction de rayons X; diagrammes de lame orientée de la fraction <2µm de l'échantillon issue du sol E	223
Annexe 6 - Diffraction de rayons X; diagramme de poudre désorientée de la fraction <2µm de l'échantillon. Issus du sol H.....	224
Annexe 7 - Diffraction de rayons X; diagrammes de lame orientée de la fraction <2µm de l'échantillon issue du sol H.....	224
Annexe 8 - Diffraction de rayons X; diagramme de poudre désorientée de la fraction <2µm de l'échantillon issue du sol S.....	225
Annexe 9 - Diffraction de rayons X; diagrammes de lame orientée de la fraction <2µm de l'échantillon issue du sol S.....	225
Annexe 10 - Flux d'eau évaporée pour les RHIZOsols au cours de l'expérimentation....	226
Annexe 11 – Résultats de modélisation de la distribution des cations sur les différents sites de sorption avant contamination calculés avec les données DRX.....	227
Annexe 12 - Résultats de modélisation de la distribution des cations sur les différents sites de sorption après contamination (T=0) calculés avec les données DRX.....	228
Annexe 13 - Résultats de modélisation de la distribution des cations sur les différents sites de sorption en fin d'expérience (T=21) calculés avec les données DRX.....	229
Annexe 14 - Distributions des cations sur les différents sites au cours de l'expérience RHIZOsol modélisées avec les paramètres obtenus à la suite de l'ajustement CEC_{MAX}	230
Annexe 15 - Distributions des cations sur les différents sites au cours de l'expérience RHIZOsol modélisée avec les paramètres obtenus à la suite de l'ajustement M_{max}	231
Annexe 16 – Etude de l'influence des paramètres débit (Q_w ; L/s), volume d'eau porale (V_w ; L) et M_{sol} la masse de sol dans le RHIZOtest (g) sur les concentrations du Cs et des cations majeurs dans l'eau porale prises en compte dans le modèle, pour le sol E. Les valeurs de départ du change ratio étant $Q_w = 1,42 \times 10^{-7}$, $V_w = 7,69 \times 10^{-3}$ et $M_{sol} = 19,29g$	232
Annexe 17 - Etude de l'influence des paramètres débit (Q_w ; L/s), volume d'eau porale (V_w ; L) et M_{sol} la masse de sol dans le RHIZOtest (g) sur les concentrations du Cs et des cations majeurs dans l'eau porale prises en compte dans le modèle, pour le sol H.	

Les valeurs de départ du change ratio étant $Q_w = 1,87 \times 10^{-7}$, $V_w = 8,11 \times 10^{-3}$ et $M_{sol} = 12,35g$	233
Annexe 18 - Etude de l'influence des paramètres débit (Q_w ; L/s), volume d'eau porale (V_w ; L) et M_{sol} la masse de sol dans le RHIZOtest (g) sur les concentrations du Cs et des cations majeurs dans l'eau porale prises en compte dans le modèle, pour le sol S. Les valeurs de départ du change ratio étant $Q_w = 1,26 \times 10^{-7}$, $V_w = 5,71 \times 10^{-3}$ L et $M_{sol} = 21,49g$	234
Annexe 19 - Indicateurs de performances pour la modélisation des différents cations en solution lors de la modélisation avec les paramètres K_{m2}	235
Annexe 20 - Comparaisons modèle-mesure de l'évolution de la concentration du Cs dans la plante pour l'ajustement représentant les temps courts. Les points représentent les données expérimentales, les traits les résultats de simulation	236
Annexe 21 - Comparaisons modèle-mesure de l'évolution de la concentration du Cs en solution pour les ajustements représentant les temps courts. Les points représentent les données expérimentales, les traits les résultats de simulation.	237
Annexe 22 - Biais relatifs calculés à la suite de la modélisation des RHIZOplantes en utilisant les paramètres K_{m1}	238
Annexe 23 - Indicateurs de performance du modèle obtenus sur la représentation du Cs en solution après réajustement des paramètres.	239
Annexe 24 - Indicateurs de performance obtenus pour les simulations de la concentration du Cs dans la solution porale pour l'ajustement représentant les temps courts.....	239
Annexe 25 - Paramètres utilisés pour la modélisation du Cs représentant les temps courts	239
Annexe 26 - Indicateurs de performance pour la modélisation des différents cations en solution, après réajustement des paramètres représentant l'absorption du Cs par la plante.....	240
Annexe 27 - Script PHREEQC utilisé pour modéliser l'expériences RHIZOplante Sol E millet.....	241

Introduction

À la suite d'un accident nucléaire, plusieurs éléments radioactifs sont relargués dans l'environnement. La majorité de l'activité radioactive issue d'un tel évènement est due à l' ^{131}I et au ^{137}Cs (Chino et al., 2011; Hu et al., 2010; Völkle et al., 1989). Ces éléments radioactifs sont dispersés dans l'environnement via la déposition d'un nuage radioactif créé à la suite de l'accident. Du fait d'une demi-vie de 8 jours pour ^{131}I , et de 30 ans pour ^{137}Cs , la plupart de la radioactivité présente dans l'environnement sur le long terme est représentée par le ^{137}Cs (Chino et al., 2011)

Le dépôt au sol du ^{137}Cs après un accident va grandement dépendre du type de végétation présent dans la région. En effet, Kato et al. 2017 ont montré que pour une forêt, située aux alentours de Fukushima, 50% à 90% des dépôts étaient interceptés par la végétation au moment du dépôt. De même, en zone agricole cultivée, la couverture végétale peut être très variable du fait de l'âge et du type de culture. Par exemple, une culture de maïs juvénile couvrira moins le sol qu'une culture de maïs mature ; une prairie, quant à elle, aura une meilleure couverture que le maïs et ce même quand celui-ci est à maturité. De ce fait, suivant la couverture de sol que la culture offre, le dépôt se fera majoritairement sur le sol ou la végétation (Yamaguchi et al., 2016). Après dépôt, du fait de sa forte réactivité avec le sol, le ^{137}Cs est majoritairement retrouvé dans les premiers centimètres du sol (Burger & Lichtscheidl, 2018; Fujii et al., 2014; Jagercikova et al., 2015; Takahashi et al., 2019). Ces premiers centimètres étant la zone d'interaction sol-racine, elle représente la zone de transfert du ^{137}Cs dans la chaîne trophique et l'environnement via l'absorption racinaire (Fesenko et al., 2013; IAEA, 2009). Les plantes, éléments de base de la plupart des chaînes trophiques, vont alors entraîner la contamination de toute la chaîne alimentaire. Ainsi, la consommation de produits agricoles contaminés par des radionucléides (RN) représente la principale voie de contamination interne chez l'homme, suite à un accident (Handl et al., 2003). Il est donc important de connaître la capacité des plantes à absorber le césium afin d'éviter une possible contamination de la chaîne alimentaire.

Après dépôt sur le sol, la mobilité du césium entre le sol et l'eau porale va dépendre des caractéristiques physico-chimiques du sol. Le césium est un alcalin qui en solution se retrouve sous une forme mono-ionique (Cs^+) et possède une faible sphère d'hydratation. Ces propriétés lui permettent d'être adsorbé principalement sur les argiles présentes dans le sol. La sorption du césium dans le sol va donc dépendre de la quantité et du type d'argile présent dans le sol, mais aussi d'autres propriétés physico-chimiques du sol, comme sa teneur en matière organique ou la présence de certains éléments dans l'eau porale qui peuvent moduler la capacité du sol à retenir le césium. Cette capacité de rétention du Cs va contrôler la disponibilité du césium pour la plante.

Le césium n'est pas un élément essentiel à la plante. De ce fait, la plante ne possède pas de transporteurs spécifiques à son absorption. Présent en solution sous la forme Cs^+ tout comme le potassium (K^+), le césium est régi par les mêmes systèmes d'absorption que les

autres alcalins présents en solution. Différentes études montrent que le césium semble emprunter les mêmes transporteurs que ceux dédiés à l'absorption du potassium (Genies et al., 2017; Lai & Luo, 2019; Middleton et al., 1960). Une compétition entre ces deux ions pour le même transporteur semble vraisemblable ; compétition qui sera dépendante des besoins en potassium de la plante.

Plusieurs facteurs influencent donc la mobilité du Cs dans le continuum sol-solution-plante étudié, rendant sa modélisation dans le temps complexe.

A ce jour, l'évaluation de la mobilité des radionucléides du sol vers la plante se base sur le modèle de facteur de transfert (F_T). Ce modèle repose sur une représentation simple et suppose que l'intégralité de l'élément présent dans le sol est accessible à la plante. Cette hypothèse forte permet à ce modèle d'être très opérationnel par sa facilité d'utilisation. Cependant, cette simplification induit une forte variabilité du F_T (Nisbet & Woodman, 2000). Cette variabilité du F_T est due au fait que 1) la totalité du ^{137}Cs dans le sol n'est pas disponible à la plante (Alexander, 2000; Harmsen, 2007), 2) chaque sol ne possède pas la même capacité de rétention du ^{137}Cs et 3) l'absorption du ^{137}Cs par la plante est dépendante des ions en solution, de leur concentration et de l'état physiologique de la plante. Ainsi, le Cs va avoir une mobilité différente suivant les caractéristiques des différents compartiments sol-solution-plante.

Afin de prédire la mobilité du césium de façon précise et opérationnelle, il est donc primordial de caractériser les paramètres principaux influençant le transfert du césium dans le continuum sol-solution-plante. Cette caractérisation permettra une modélisation simple ne prenant en compte que les paramètres majeurs influençant la mobilité du Cs.

Ce travail de thèse a pour objectif d'apporter les éléments permettant de répondre à cette problématique. Dans un premier temps, une revue bibliographique résumant les connaissances et lacunes scientifiques actuelles sur les mécanismes régulant la mobilité du Cs dans le continuum sol-solution-plante a permis de déterminer les axes principaux de ce travail de recherche. À la suite de cette analyse, les objectifs détaillés seront présentés ainsi que les résultats produits et leurs analyses. Ce travail mêlant expériences et modélisation, les données issues des expériences seront analysées dans un premier temps puis, dans une seconde phase, confrontées aux résultats simulés dans la partie modélisation.

1 Comportement du césium dans le continuum sol-solution-plante : synthèse bibliographique

Diverses études ont démontré qu'à la suite d'une contamination du sol, la quantité de contaminant absorbée par la plante n'est pas reliée uniquement à la concentration totale du polluant (e.g. Alexander 2000). Afin de traduire cet effet, le concept de biodisponibilité a été introduit (Ghazi and Millette 1964; Bruemmer et al., 1986). Le terme de biodisponibilité, bien que largement utilisé, n'a été que très récemment défini de façon précise. C'est dans cet objectif que le groupe de travail ISO (Organisation International de Standardisation) « ISO/TC 190 » a été formé. A la suite de ce travail de réflexion, un rapport a été publié définissant et clarifiant le concept de biodisponibilité (Harmsen, 2007; ISO, 2008). Dans cette norme, la biodisponibilité peut être divisée en trois parties, 1) la disponibilité d'un élément dans le sol appelée disponibilité environnementale, 2) la disponibilité liée à l'absorption d'un élément par un organisme (ici la plante) appelée « biodisponibilité environnementale » et 3) la disponibilité liée à l'accumulation et l'effet toxique de cet élément dans l'organisme ou « biodisponibilité toxicologique ».

La disponibilité environnementale (que l'on appellera par la suite disponibilité) est définie comme la totalité de la fraction disponible présente dans le sol au moment de la mesure. Celle-ci comprend, la fraction disponible dans l'eau porale et la fraction potentiellement disponible encore fixée sur le sol. La fraction potentiellement disponible peut être définie comme « la fraction pouvant être désorbée du sol dans des conditions prédéfinies comme « pire scénario » ou sur la durée d'exposition (ex. durée de vie de la plante) » (Bruemmer et al., 1986). Cette fraction va donc dépendre de la composition physique du sol (texture, minéralogie) et chimique (pH, éléments en solution).

La biodisponibilité environnementale (que l'on appellera par la suite biodisponibilité) est définie comme étant la fraction dissoute dans l'eau porale pouvant être directement absorbée par la plante. Cette fraction va alors être directement liée aux réponses physiologiques de la plante (capacité de prélèvement racinaire) et intègre également les effets rhizosphériques (exsudation racinaire, activité microbienne) (Figure 1-1).

Enfin la biodisponibilité toxicologique est définie comme étant l'accumulation du contaminant dans la plante ayant un effet toxique ou phytotoxique. Le césium ayant une phytotoxicité faible aux concentrations retrouvées dans l'environnement, cette dernière partie ne sera pas développée.

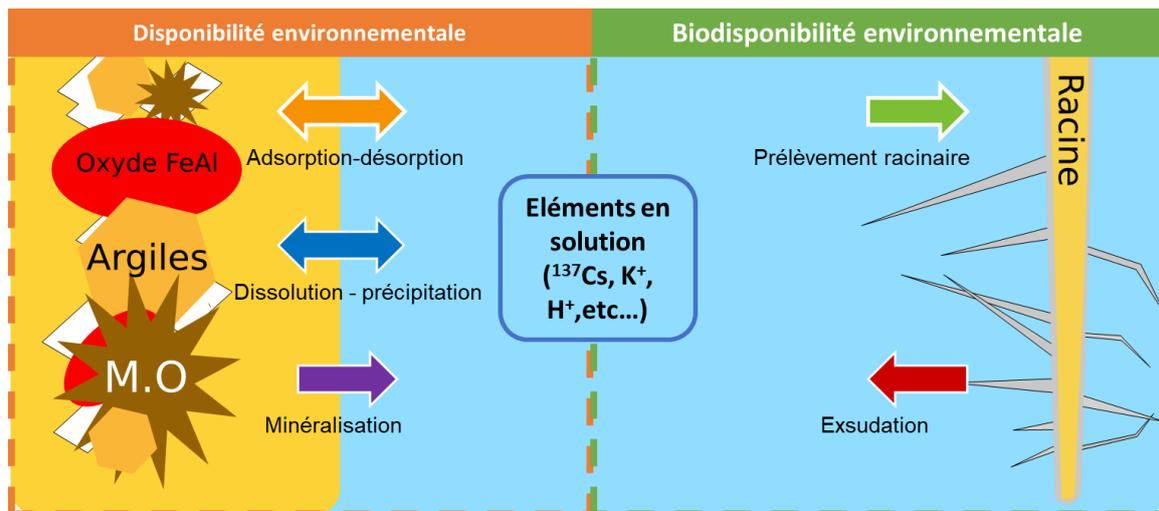


Figure 1-1 - Identification et conceptualisation des processus affectant la mobilité du césium aux interfaces sol-solution-plante

De cette définition de la biodisponibilité, découlent deux interfaces importantes susceptibles de contrôler la mobilité du ^{137}Cs dans le système sol-solution-plante : d'un côté l'interface sol-solution, qui est régie par les propriétés physico-chimiques du sol et de l'autre l'interface solution-plante, qui est influencée par les propriétés biologiques de la plante. C'est pourquoi cette synthèse bibliographique se focalise sur le comportement du Cs à ces deux interfaces.

1.1 Mobilité du ^{137}Cs à l'interface sol-solution

Comme précédemment définie, la fraction disponible du Cs correspond à une fraction plus ou moins grande de la totalité de cet élément dans le sol. Suivant la capacité du sol à retenir le Cs et la concentration de celui-ci, les quantités disponibles seront différentes (Giannakopoulou et al., 2007; Söderlund et al., 2011). Or la capacité du sol à retenir le césium est principalement due à des phases porteuses assez bien identifiées à ce jour. En effet, la sorption (adsorption/désorption) par les minéraux argileux est considérée comme le processus qui contrôle principalement la disponibilité du Cs dans les sols (Qin et al., 2012). Une grande variété d'études montrent que le Cs est essentiellement fixé sur les phases argileuses du sol, fixation pouvant être nuancée par l'influence de la matière organique formant le complexe argilo-humique (Wauters et al., 1994; Fuller et al., 2015; Marmier et al., 1999; Lofts et al., 2002; Park et al., 2019; Uematsu et al., 2015). Il est donc essentiel pour notre étude de caractériser au mieux ces phases afin de comprendre leur effet sur la disponibilité du Cs.

1.1.1 Sorption du Cs sur les argiles minéralogiques

1.1.1.1 Les différents types d'argiles minéralogiques

Le terme « argile » dans son sens minéralogique fait référence à la famille des phyllosilicates. Une grande diversité d'argiles est rencontrée dans l'environnement, toutefois les kaolinites, les illites et les smectites sont les trois principaux groupes d'argiles rencontrés dans l'environnement (Sposito, 2008). Les caractéristiques principales qui définissent les argiles sont les types de couches qui définissent un feuillet, le nombre de feuillets et l'espace interfoliaire. Cette construction en feuillets permet aux argiles d'avoir une surface spécifique (SSA) élevée (Macht et al., 2011) et une capacité d'échange cationique (CEC) importante (Zhang et al., 2012; Benedicto et al., 2014). Ainsi, suivant les propriétés précédemment citées, chaque type d'argile possède des valeurs qui lui sont propres (Tableau 1-1).

Tableau 1-1 - Liste de différentes argiles minéralogiques avec leur SSA et CEC

Argile minéralogique	SSA (m ² /g)	CEC (meq/kg)	Références
Le Puy-en-Velay Illite, Fr*	97	225 - 900	Benedicto et al. (2014)
Rojo Carbonero Illite, Esp*	129	127	Poinssot et al. (1999)
Morris Illite, USA	77	190	Benedicto (2014)
Swy montmorillonite, USA	62	200	Missana et al. (2014)
Kga-1-b Kaolinite, USA	-	940	Staunton and Roubaud (1997)
Sigma Kaolinite, synth*	740	838	Gorgeon (1994)
Kga-1-b Kaolinite, USA	10	20	Missana et al. (2014)
Sigma Kaolinite, synth*	13.2	28	Gorgeon (1994)

* Fr = France, Esp = Espagne, synth = synthétique

La CEC et la SSA peuvent varier de plusieurs ordres de grandeurs en fonction du type d'argile (Tableau 1-1). Du fait de cette variabilité, les argiles possèdent des capacités d'adsorption différentes. En effet, une SSA élevée signifie que l'argile va avoir une grande surface de contact et ainsi maximiser le contact avec les éléments qui l'entourent (solution, autres éléments du sol). La CEC quant à elle représente la capacité d'adsorption/désorption des cations disponibles. Une grande CEC traduit donc une forte capacité à interagir avec les cations présents dans le sol. Généralement la CEC est corrélée positivement à la SSA. Ainsi, une argile avec une SSA élevée et une grande CEC va présenter une plus grande capacité de sorption vis-à-vis des cations disponibles dans le sol. Cette variabilité de capacité de rétention des différentes argiles va avoir un impact majeur sur la distribution solide-liquide du Cs.

Une meilleure compréhension des propriétés physico-chimiques et de leur variabilité en fonction des types d'argile est essentielle. Les phyllosilicates présentés dans le Tableau 1-1 peuvent être classés suivant l'organisation de leurs feuillets.

- **Les minéraux de type 1 :1**

Il s'agit de la famille de la kaolinite. C'est l'argile minéralogique ayant les plus petites CEC (20 meq/kg) et SSA. Cette argile est composée de feuillets à deux couches, chaque couche étant composée d'un plan tétraédrique SiO_4^{4-} (T) et d'un plan octaédrique $\text{Al}(\text{OH})_6$ (Figure 1-2).

Au niveau de la couche tétraédrique, des substitutions isomorphiques des éléments Si^{4+} par Al^{3+} peuvent subvenir créant ainsi des charges négatives dans cette couche. Sur la couche octaédrique, des radicaux hydroxyles sont présents à chaque extrémité des octaèdres. Ainsi, quand deux feuillets de kaolinite se superposent, les H^+ présents sur la face octaédrique et les O^- de la surface tétraédrique de l'autre feuillet créent une liaison hydrogène O-H. Cette liaison forte entre les feuillets crée un agencement ordonné avec un espace interfoliaire de 7 Å. Du fait de cette espace interfoliaire faible, seule la surface extérieure et de bordure de la kaolinite est accessible à l'eau et aux ions en solution.

Ceci explique les faibles CEC et SSA présentées dans le Tableau 1-1 et donc une faible capacité de rétention pour les ions en solution dont le ^{137}Cs (Willms et al., 2004).

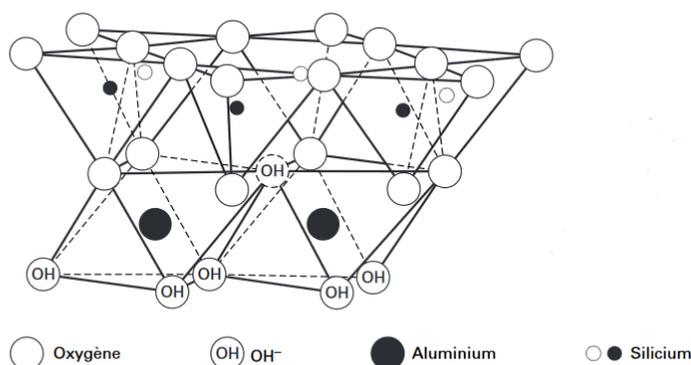


Figure 1-2 - Schéma d'une kaolinite

- **Les minéraux de type 2 :1**

Ce type d'argile est composé de feuillets de type (T-O-T), ce qui correspond à un feuillet composé d'une couche octaédrique enveloppée d'une couche tétraédrique de chaque côté (Figure 1-3 & Figure 1-4). Chaque feuillet possède un espace interfoliaire fixe de 10Å (soit 1nm). Les argiles composant cette famille peuvent être classées en deux sous-groupes, les argiles gonflantes (smectite, montmorillonite) et les argiles non-gonflantes (illite). Les argiles non-gonflantes, comme l'illite, sont des argiles dont les feuillets TOT sont généralement liés entre eux par des ions K^+ (Figure 1-3). Du fait de cette liaison forte avec l'ion K^+ et de la faible capacité d'hydratation de cet ion, l'augmentation de l'espace interfoliaire liée à l'hydratation du minéral reste faible. En outre, du fait d'altérations physico-chimiques répétées, il peut être observé un agrandissement de l'espace en bordure de l'espace interfoliaire permettant ainsi à certains ions de se fixer dans cette zone. Les sites d'adsorption de cette zone sont appelés « Frayed Edge Sites » (FES).

Par sa composition chimique et sa structure en feuillets, la CEC de l'illite est d'environ un ordre de grandeur supérieur à celle de la kaolinite, soit 225 meq/kg. Cette capacité à peu s'hydrater confère à l'illite une forte affinité pour les ions de faible hydratation comme le Na^+ ou le Cs^+ (Kerisit et al., 2016; Strawn, 2021; Young & Smith, 2000), leur permettant d'être adsorbés aux niveaux des feuillets altérés de manière irréversible pour une certaine partie d'entre eux.

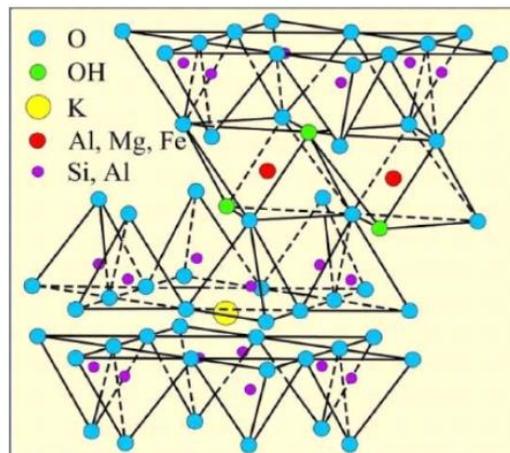


Figure 1-3 - Schéma d'une illite

Les argiles gonflantes de type smectite, dont la montmorillonite fait partie (Figure 1-4), possèdent la même structure de feuillet (T-O-T) que l'illite. Cependant, contrairement à l'illite, les feuillets sont liés par des ions ayant un plus fort degré d'hydratation, tel que Ca^{2+} , ce qui crée des liaisons plus faibles en comparaison à des liaisons hydrogène ou avec le K. L'absence de liaisons fortes entre les feuillets permet une hydratation importante de la montmorillonite. En effet, la montmorillonite non hydratée possède un espace interfoliaire d'environ 10\AA alors qu'une fois hydraté celui-ci peut atteindre jusqu'à 18\AA (Young & Smith, 2000). Cette forte capacité d'hydratation est en grande partie due à des échanges d'ions dans la zone interfoliaire, ce qui lui procure une CEC élevée (885 meq/kg).

Ces caractéristiques confèrent à la montmorillonite une capacité à adsorber une grande quantité d'ions et/ou particules en solution. Cependant, du fait même de ces propriétés, elle apparaît peu susceptible de pouvoir retenir de façon irréversible les éléments adsorbés.

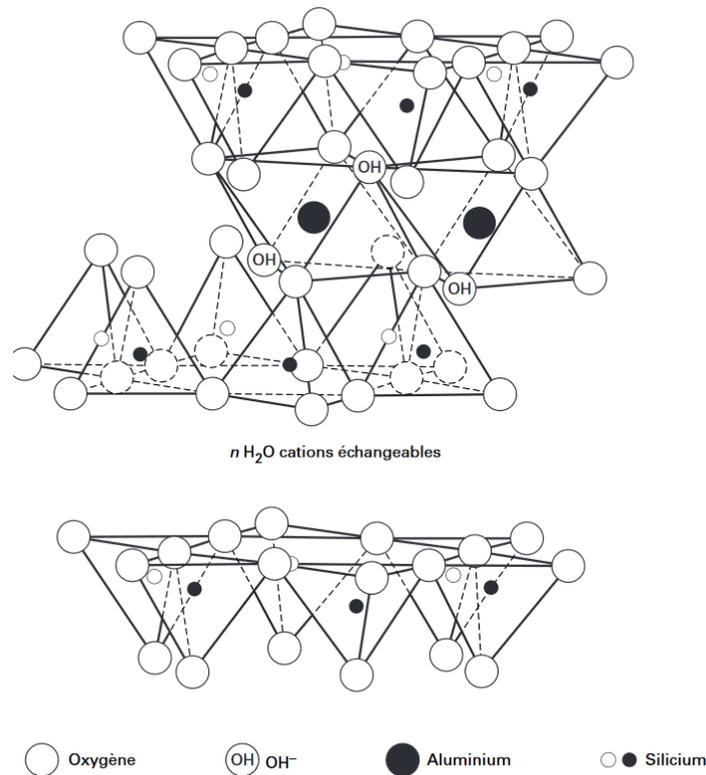


Figure 1-4 - Schéma d'une montmorillonite

Enfin, un dernier type de minéral appelé minéral interstratifié peut être observé. Ces minéraux se caractérisent par leur hétérogénéité car composés de feuillets de différentes natures. Les interstratifiés les plus souvent rencontrés dans la nature sont du genre illite/smectite (I/S) ou mica/chlorite (M/C). Le comportement de rétention de ce type d'argile est assez complexe et dépend de la proportion de chaque phase pure présente. La capacité de sorption d'un interstratifié pour un élément lui est donc propre, ce qui la rend impossible à généraliser.

1.1.1.2 Mécanismes de sorption du Cs sur les différents sites des argiles minéralogiques

La fixation du césium sur les argiles peut se faire de deux façons différentes (Kim et al., 1996; Anna Rigol et al., 1999; Fan et al., 2014) :

- soit par l'association d'un atome de césium hydraté avec une charge négative présente à la surface, donnant ainsi un complexe de sphère externe (CSE),
- soit par liaison électronique d'un atome de césium déshydraté avec une charge négative créant ainsi un complexe de sphère interne (CSI) (Figure 1-5).

Suivant le mécanisme mis en place, l'énergie de sorption sera plus ou moins forte. En effet Qin et al. (2012) ont montré que les complexations du Cs de type CSE représentent en

grande partie la fraction disponible du Cs, alors que celles de type CSI représentent pour la majorité la fraction non disponible. De plus Strawn et al. (2021) ont montré que les complexes de type CSI se forment préférentiellement avec des groupes hydroxyles et les CSE avec des charges permanentes liées à des substitutions isomorphiques.

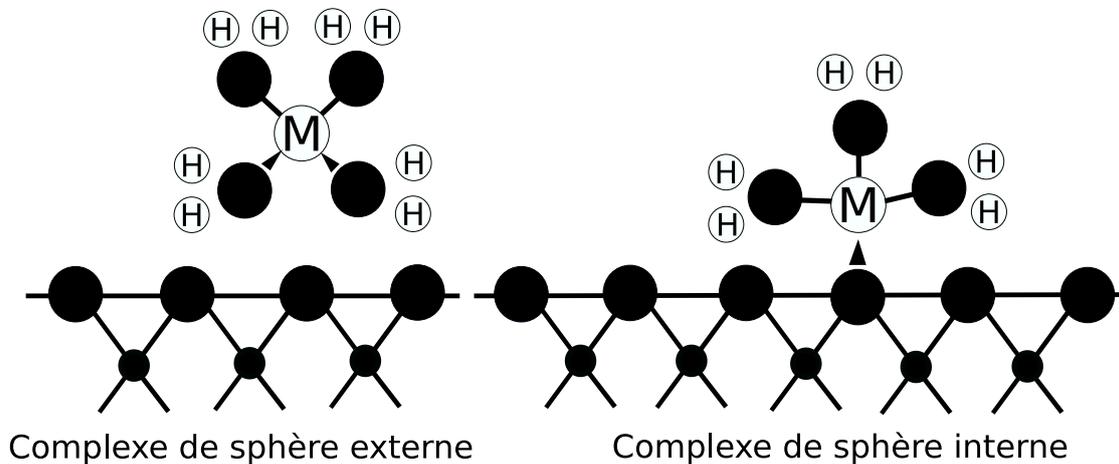


Figure 1-5 - Schématisation général des deux types de complexation, d'après Sposito (1989)

Suivant le type de site rencontré le Cs va se fixer de façon différente influençant sa disponibilité. Par leurs propriétés physico-chimiques présentées précédemment, les minéraux argileux possèdent une grande variété de sites pouvant influencer le type de complexation du Cs. En effet, les minéraux argileux possèdent cinq zones de sorption différentes (Fuller et al., 2015; Hormann & Fischer, 2013), chacune possédant des capacités de fixation différentes (Figure 1-6).

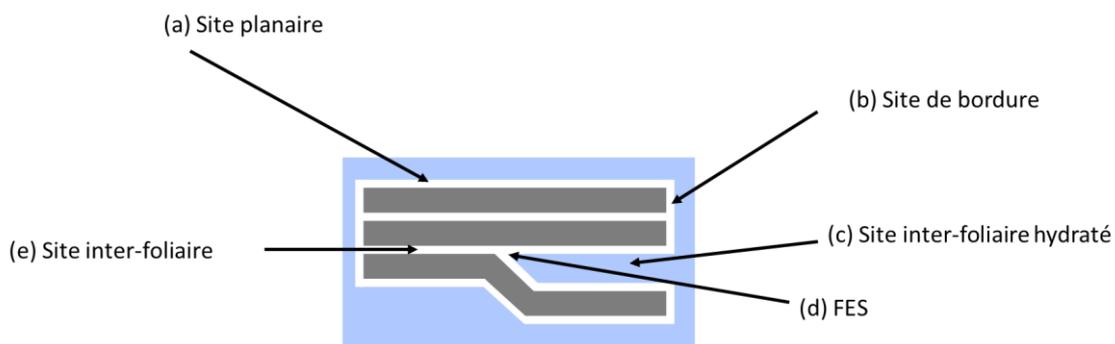


Figure 1-6 - Schéma conceptuel des différents sites de sorption d'une argile (Okumura et al., 2019)

- **Sorption sur les sites planaires**

Les sites planaires possèdent des charges négatives dues à la substitution isomorphique du cation Al^{3+} par Mg^{2+} et Fe^{2+} sur la couche octaédrique et/ou de Si^{4+} par Al^{3+} sur la couche tétraédrique. Ces charges négatives permettent ainsi une fixation des cations en solution par compensation de charge (Okumura et al., 2019). Cependant, la désorption sur ces sites semble réversible. En effet, la plupart du césium fixé sur les sites planaires l'est

par complexation de sphère externe. Le césium fixé sur les sites planaires sera donc majoritairement désorbé en solution durant une phase de désorption.

- **Sorption sur les sites de bordure**

Les sites de bordure sont composés de groupe silanol (Si-OH) et aluminol (Al-OH) qui suivant le pH vont se déprotoner/protoner et ainsi permettre l'apparition de charges négatives permettant aux cations en solution de se fixer par complexation de type CSI sur ces sites (Bolland et al., 1980; Tournassat et al., 2016). Les sites de bordure peuvent également impacter l'ouverture de l'espace interfoliaire et ainsi créer des espaces interfoliaires hydratés ou des FES (Okumura et al., 2019).

- **Sorption sur les FES**

Les FES sont des sites de sorption propres aux argiles non gonflantes comme l'illite. Ces sites jouent un rôle déterminant dans la fixation sélective du Cs (Cornell 1992; Staunton & Roubaud 1997; Bostick et al., 2002). Ils possèdent une grande affinité vis à vis du césium mais sont présents en faible densité (Fuller et al., 2014; Benedicto et al., 2014; Cherif et al., 2017). Du fait de cette faible densité, les FES tendent à saturer. Fan et al. (2014) ont montré que la sorption du césium au niveau des FES semble être régie par des cinétiques de sorption longues de l'ordre de 1 an pour les illites. Cette cinétique de sorption peut être expliquée par une sorption en deux phases, une rapide au niveau même des FES et une deuxième phase bien plus lente où le césium semblerait pénétrer dans l'espace interfoliaire non hydraté (Comans et al., 1991; Park et al., 2019).

- **Sorption sur les sites interfoliaires hydratés**

Les sites interfoliaires hydratés sont des sites retrouvés dans les espaces situés entre les feuillets des argiles hydratées de type smectite. Dans cette zone interfoliaire, le césium se complexe majoritairement par une complexation de type CSE au niveau des couches tétraédriques (Bostick et al., 2002). Du fait de leur capacité de gonflement, l'écartement interfoliaire de ces argiles est plus important que pour les illites. L'eau porale peut alors pénétrer plus facilement dans cet espace créant ainsi une remise en solution plus importante du césium fixé sur ces sites (Dumat & Staunton, 1999; Durrant et al., 2018).

- **Sorption sur les sites interfoliaires non hydratés**

Les sites interfoliaires non hydratés peuvent également piéger le césium de manière irréversible (Comans et al., 1991; Fuller et al., 2015). Deux hypothèses ont été émises pour décrire cette sorption :

- Une diffusion, à la suite d'une sorption au niveau des FES sur les argiles non gonflantes. Comme présenté plus haut, une fraction du césium adsorbé au niveau des FES peut diffuser vers ces inter-feuillets.
- Un effondrement aux niveaux des FES ou des inter-feuillets hydratés sur les argiles gonflantes. Plusieurs études montrent que des phénomènes d'irréversibilité de la sorption au niveau des FES seraient dus à l'effondrement de cet espace interfoliaire causé par la fixation de césium non hydraté (Ikeda et al., 2015; Durrant et al., 2018). La même chose a pu être observée sur des espaces interfoliaires d'argile gonflante à de fortes concentrations en césium ($> 1 \times 10^{-5}$ M) (Kikuchi et al., 2015).

Parmi les cinq sites présentés dans la Figure 1-6, certains peuvent être regroupés, comme les sites planaires et de bordure (Cornell 1992; Poinssot et al., 1999; Willms et al., 2004) car ils possèdent des caractéristiques de sorption similaires (Okumura et al., 2019; Park et al., 2019). Ces deux types de site seront donc référencés comme des « sites planaires ».

Pour les argiles non-gonflantes (illite), les sites interfoliaires hydratés et les FES peuvent être englobés dans le même groupe de site de sorption. En effet pour cette argile, l'espace interfoliaire hydraté ne dépasse pas les 14 Å ce qui limite les interactions interfoliaires trop importantes. De plus, l'adsorption d'ions dans les FES amène *in fine* à une fixation du césium dans l'espace interfoliaire hydraté.

Pour les argiles gonflantes de types smectite, les FES n'étant pas présents, seuls les sites de type interfoliaire, interfoliaire hydraté et planaire sont présents pour cette argile.

En résumé, pour chaque argile étudiée différents sites peuvent être rencontrés :

- Pour les kaolinites, seul des sites planaires sont présents.
- Pour l'illite, des sites planaires, interfoliaires et FES peuvent être rencontrés
- Pour les smectites, des sites de type planaire, interfoliaire et interfoliaire hydraté sont présents.

D'autres composantes du sol peuvent présenter des sites d'échanges où le césium pourra venir s'adsorber de manière non spécifique et réversible, comme la matière organique.

1.1.2 Rôle de la matière organique du sol

1.1.2.1 Définition et type de matière organique rencontré dans le sol

La matière organique (MO) est constituée d'une grande variété de composés carbonés formés par la dégradation de végétaux dans le profil du sol. La quantité de MO retrouvée dans un sol dépend d'un équilibre entre la quantité de matière fraîche déposée (chute de litière, déjections, activités racinaires, etc.) et la vitesse de décomposition (minéralisation) de cette matière. Du fait de la variété des apports et de leur cinétique de dégradation, la MO peut être subdivisée en 2 fractions :

- La MO fraîche, fraîchement déposée sur le sol.
- L'humus qui représente la fraction minéralisée ou en cours de minéralisation. Dans cette fraction minéralisée sont retrouvées des substances humiques (SH) et non-humiques (acides-aminés, éléments non dégradables...).

Les SH sont des molécules organiques complexes et variées, difficilement classifiables. La classification la plus opérationnelle à ce jour est de classer les SH suivant leur solubilité en fonction du pH. On distingue ainsi trois fractions différentes.

- Les acides fulviques (AF) qui constituent la fraction soluble quel que soit le pH.
- Les acides humiques (AH) qui constituent la fraction insoluble à pH acide.
- L'humine qui constitue la fraction insoluble à n'importe quel pH.

Les SH constituent entre 40 et 60% du carbone organique présent dans le sol et représentent la fraction réactive de la matière organique. Ces molécules sont essentiellement composées de groupes fonctionnels oxygénés (carboxyles, phénols et alcools). Leurs réactivités est généralement associée aux groupes carboxyliques et phénoliques. Du fait de leur composition, les SH ont une charge de surface négative qui varie en fonction du pH et de la force ionique de la solution (Janot, 2011). Cette variation de la charge négative des SH a pu être illustrée par (Helling et al., 1964). Dans leur travail de recherche il a été observé que pour un $\text{pH} < 3$, la CEC de la matière organique présente dans le sol est environ égale à $600 \text{ mmol}(+)/\text{kg}$, alors qu'à $\text{pH} 8$ celle-ci est d'environ $3500 \text{ mmol}(+)/\text{kg}$. Ce changement de CEC peut être donc interprété comme une évolution des charges présentes sur les SH en fonction du pH

La capacité d'échange cationique des SH peut intervenir de manière non négligeable dans les processus de rétention des cations en solution (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , etc.), soit de manière directe, soit de manière indirecte. Selon leur CEC, les SH vont ainsi, pouvoir adsorber plus ou moins de cations présents en solution. De plus, plusieurs études montrent que les SH peuvent se complexer avec les argiles afin de donner des complexes argilo-humiques (Chen et al., 2017; Mortland, 1970; Tan, 1976; Tombácz et al., 2004; Zhang et al., 2012). Différents mécanismes de sorption peuvent être mis en place pour la formation du complexe argilo-humique. Cependant, deux types de complexations semblent être majoritaires :

- Des complexations par échange d'ions souvent mises en place par des ponts cationiques utilisant des cations divalents ou trivalents (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+}). Une concentration élevée de ces cations en solution va ainsi augmenter la complexation SH-argile (Tombácz et al., 2004)
- Des réactions électrostatiques liées à la protonation des groupes carboxyles pour des pH faibles permettant une liaison avec les oxydes présents sur les argiles. Une meilleure sorption des SH sur les argiles sera donc observée à des pH faibles (Feng et al., 2005).

La formation de complexes argilo-humiques peut modifier les propriétés des phases pures et leur capacité de rétention et ainsi impacter la distribution solide-liquide du Cs.

1.1.2.2 Influence de la matière organique sur la distribution solide-liquide du Cs

Les SH vont essentiellement modifier la sorption du Cs sur les phases argileuses en créant un complexe argilo-humique. Dans leur étude, Fan et al. (2014) ont montré que suivant le pH de la solution, les AH sont plus ou moins adsorbés sur des phases pures d'illite et de vermiculite, avec une sorption maximale aux pH acides ($\text{pH} < 3$). Dans cette même étude, ils ont montré que les AH réduisent la sorption du Cs sur des phases pures d'illite et de vermiculite. De plus, l'impact n'est pas le même en fonction des deux phases. Ainsi, la vermiculite est plus impactée que l'illite avec une plus grande réduction de sa capacité de sorption.

Pour l'illite, les AH semblent affecter les sites de type FES et de « type II » (site de bordure), réduisant ainsi les complexations de type CSI. Du fait du masquage de ces sites, une augmentation du Cs adsorbé sur les sites planaires est également observée influençant sa disponibilité.

Pour la smectite, les AH influencent aussi les FES en les masquant. Cependant, il a été démontré que la capacité de sorption sur les sites de type II ne semble que peu impactée. Ceci est dû à la plus grande surface spécifique de la smectite qui va nécessiter une plus grande concentration d'AH complexés pour les masquer. Ainsi, pour la smectite la quantité de Cs adsorbé est réduite mais le type de complexation n'est pas impacté.

Cette étude a donc démontré que les AH 1) sont adsorbés préférentiellement à pH acide sur les phases argileuses, 2) sont plus adsorbés sur la smectite que sur l'illite pour une même concentration, 3) à faible concentration, impactent la capacité de sorption des phases argileuses faiblement hydratées (illite) et 4) ils influencent le type de complexation des cations à la surface des phases argileuses (en favorisant les CSE pour l'illite).

Les AH peuvent donc modifier la densité de sites « visibles » pour le Cs mais également influencer le type de complexation qui *in fine* va influencer sa disponibilité.

Outre son influence sur les phases argileuses, la matière organique peut elle-même être une phase pouvant adsorber le Cs notamment dans les sols fortement chargés en MO comme les sols tourbeux. Rigol et al. (2002) ont montré que pour des sols ayant des teneurs en matières organiques supérieures à 95%, la sorption du Cs se fait majoritairement sur cette phase influençant ainsi sa distribution solide-liquide. D'après cette même étude, en dessous de cette teneur, les expériences mises en place ne permettent pas de montrer avec exactitude que la MO adsorbe de façon majoritaire le Cs. Une influence directe de la MO à faible concentration sur la distribution du Cs ne semble donc pas avoir été identifiée.

1.1.3 Distribution solide-liquide du Cs dans les sols

Le sol représente un mélange complexe de différentes phases porteuses présentées précédemment, mais également d'autres phases pouvant influencer de manière indirecte la disponibilité du Cs.

Afin de représenter de manière globale la disponibilité du Cs pour un sol donné, le coefficient de distribution liquide/solide (K_D) est le paramètre le plus souvent utilisé. En effet, le coefficient K_D représente le ratio entre la concentration de Cs adsorbé par le sol et le césium présent en solution. Une importante base de données recensant les K_D du Cs a été mise en place par l'Agence International de l'Energie Atomique (AIEA). Dans cette base, les K_D sont distingués selon une classification texturale des sols (Tableau 1-2).

Tableau 1-2 - Variation du K_D en fonction du type de sol (IAEA, 2009)

	N	Moyenne	GSD	Min	Max
Totalité des sols	469	$1,2 \times 10^3$	7	4,3	$3,8 \times 10^5$
Sol sableux	114	$5,3 \times 10^2$	6	$1,0 \times 10^1$	$3,5 \times 10^4$
Sol limoneux	191	$3,5 \times 10^3$	4	$3,9 \times 10^1$	$5,5 \times 10^4$
Argileux	36	$5,4 \times 10^3$	4	$5,7 \times 10^2$	$3,8 \times 10^5$
Sol organique	108	$2,7 \times 10^2$	7	4.3	$9,5 \times 10^4$

De manière générale, les valeurs de K_D les plus élevées sont observées pour les sols argileux et limoneux, ce qui semble cohérent avec ce qui a été présenté précédemment sur la sorption du Cs. Cependant, pour une même catégorie, le K_D peut varier de cinq ordres de grandeur. Cette grande variation du K_D met en évidence le fait que la texture seule ne peut expliquer la distribution solide-liquide du Cs dans le sol et que d'autres paramètres jouent également un rôle dans la capacité de sorption du Cs d'un sol.

Les principales phases porteuses du césium dans le sol sont les argiles (Wauters et al., 1996; de Koning et al., 2007). Or, les argiles possèdent une forte affinité pour les cations à faible degré d'hydratation comme K, Rb, Cs, Na (Brouwer et al., 1983; Fujii et al., 2014). De ce fait, les cations présents dans l'eau porale ont un impact sur la sorption du Cs dans le sol. En effet, Cherif et al. (2017) ont montré que suivant la concentration et le type de cation en solution, le K_D peut varier de plusieurs ordres de grandeur suivant le type d'argile. Ainsi, plus la force ionique de la solution est faible plus la quantité de césium adsorbé par le sol sera importante. Ces observations mettent donc en évidence une compétition des différents cations en solution pour les mêmes sites de sorption qui peuvent donc moduler la capacité de rétention d'un sol.

La sorption du césium dans le sol va donc être influencée par l'élément saturant les argiles minéralogiques avant contamination. Missana et al. (2014) ont montré que la capacité de rétention des argiles étudiées varie selon l'élément saturant l'argile. Par exemple, pour une même concentration de césium, le K_D est plus élevé pour des illites chargées en sodium (Na-Illite) que celles en potassium (K-Illite). Ceci est dû à la faible énergie d'hydratation du potassium qui permet une liaison à l'illite plus forte par rapport au sodium. Le Cs en solution sera ainsi plus difficilement adsorbé par la K-Illite impactant alors la valeur du K_D .

Enfin, la concentration de Cs en solution peut également être un facteur modulant la capacité de rétention du sol. En effet, différentes études montrent que le K_D mesuré dépend fortement de la concentration de césium en solution (Staunton & Roubaud 1997; Goto et al., 2008; Missana et al., 2014). Cette dépendance du K_D en fonction de la concentration du Cs peut être expliquée par l'hétérogénéité des sites présents sur les argiles. En effet, si les sites de forte affinité (FES) présents en faible quantité sont rapidement saturés par le césium en solution, les sites de plus faible affinité (sites interfoliaires, sites planaires) présents en plus grande quantité seront moins vite saturés mais ne permettront pas une aussi bonne fixation du Cs en solution. C'est pourquoi il est

intéressant d'effectuer des isothermes de sorption pour un sol donné afin d'évaluer sa capacité de rétention pour une gamme de concentration de Cs.

Pour conclure, la capacité de sorption d'un sol va donc être modulée par différents paramètres physico-chimiques :

- Le type d'argile minéralogique
- La teneur en MO
- La force ionique et les cations présents dans l'eau porale
- L'élément saturant l'argile avant contamination.

Tous ces facteurs ont donc des effets plus ou moins importants sur la capacité du sol à retenir le Cs ce qui *in fine* va impacter la disponibilité et la biodisponibilité du Cs dans l'environnement. La biodisponibilité du Cs pour une plante est elle-même contrôlée par différents facteurs (concentration du K en solution, affinité pour le Cs) propres qui, pour ce travail, sont importants de comprendre.

1.2 Comportement du ^{137}Cs à l'interface solution-plante

1.2.1 Mécanismes d'absorption d'ions par la racine

Afin de comprendre l'absorption du césium par la plante via les racines, une vision générale des mécanismes d'absorption des ions en solution semble essentielle. Le cheminement général du Cs en solution est représenté dans la (Figure 1-7).

Les ions en solution sont absorbés principalement au niveau des poils absorbants. Leur absorption en solution suivie de leur migration dans la plante via le xylème se fait en deux étapes.

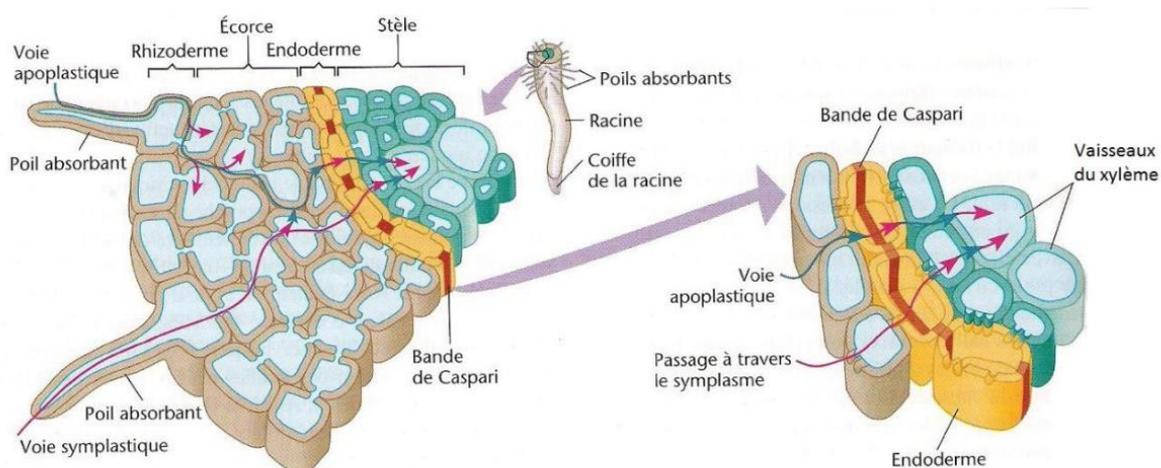


Figure 1-7 - Voies d'absorption des sels minéraux et de transport de l'eau dans les racines, d'après Nabors (2008)

Dans un premier temps, les ions en solution sont absorbés par voie apoplastique. Dans cette première partie, l'eau et les solutés passent par diffusion passive entre les espaces vides des cellules végétales (apoplasme) du rhizoderme puis de l'écorce racinaire jusqu'à l'endoderme. Au niveau de l'endoderme, les ions en solution sont confrontés à la bande de Caspari. Cette dernière empêche toutes solutions et solutés de passer entre les cellules. Ainsi, l'eau et les solutés doivent utiliser la voie symplastique. Cette voie permet de passer par l'intérieur des cellules de l'endoderme pour accéder aux vaisseaux du xylème (White & Broadley, 2000).

Dans un second temps, une fois les éléments dans le xylème, ces derniers vont se déplacer des racines vers les parties aériennes de la plante. Ce déplacement appelé translocation est essentiellement causé par une différence de pression dans le xylème entre une faible pression au niveau des feuilles où l'eau s'évapore, et une pression élevée au niveau des racines où arrive l'eau.

La voie symplastique permettant le passage des ions de l'endoderme vers le xylème peut être active ou passive. L'activation du système actif ou passif de la voie symplastique pour un ion dépend de la différence de potentiel électrochimique $\Delta\mu$ entre le milieu extra et intracellulaire. On peut illustrer ce phénomène par l'équation suivante :

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = RT \ln \left(\frac{C_{ext}}{C_{int}} \right) - zF(E_{ext} - E_{int}) \quad (1)$$

Avec :

R : constante des gaz parfaits

T : température (°C)

C_{ext}, *C_{int}* : concentration de l'ion dans le milieu extérieur, intracellulaire respectivement

z : valence de l'ion considéré

F : constante de Faraday

E_{ext} - E_{int} : différence de potentiel membranaire

On peut comprendre alors que si $\Delta\mu < 0$, l'influx de l'ion extérieur vers le xylème se fait passivement en suivant le gradient électrochimique, et si $\Delta\mu > 0$, l'influx de l'ion vers le xylème se fait activement contre le gradient électrochimique. Deux mécanismes possibles sont observés au franchissement de l'endoderme s'exprimant suivant le potentiel électrochimique interne et externe de la cellule.

Trois grands types de systèmes de transport membranaire peuvent s'exprimer selon le gradient électrochimique présent au niveau de la racine (Figure 1-8).

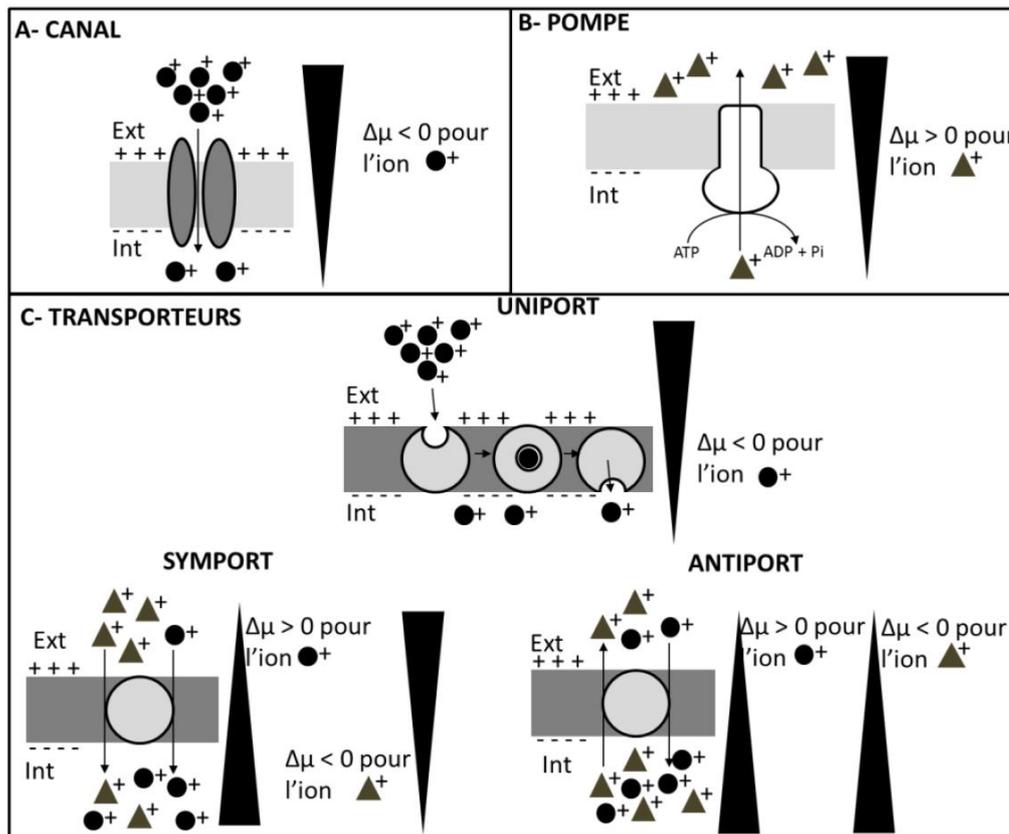


Figure 1-8 - Les trois grands types de mécanismes d'absorption au niveau de la racine. A) Les canaux transportent les ions suivant le gradient électrochimique. B) Les pompes ioniques permettent un transport des ions contre le gradient électrochimique. C) Les transporteurs, protéines, facilitent le transport des ions dans le sens du gradient électrochimique (transporteurs uniports) ou à l'encontre du gradient électrochimique (transporteurs symports et antiports). (d'après Jabnour, 2009)

- Les canaux (A-Figure 1-8) sont des transporteurs passifs d'ions, c'est-à-dire qu'ils permettent un flux d'ions dans le sens du gradient électrochimique ($\Delta\mu < 0$). Ils se caractérisent par un pore qui, lorsqu'il est ouvert, laisse passer les ions par diffusion, sans consommation d'énergie. Ce type de transporteur, de par son mécanisme, aura une vitesse d'absorption plus élevée que les pompes ioniques.
- Les pompes ioniques (B-Figure 1-8) transportent leurs substrats contre le gradient électrochimique par une consommation d'énergie (ex. consommation d'adénosine triphosphate (ATP)). Les pompes ioniques ont une vitesse d'absorption plus faible comparée aux canaux du fait du mécanisme cellulaire qui les anime.
- Les transporteurs (C-Figure 1-8) peuvent être divisés en deux classes. Les uniports, sont des transporteurs passifs facilitant le flux d'ions dans le sens du gradient électrochimique. Les transporteurs symports et antiports sont des transporteurs qui permettent les transports des ions à l'encontre du gradient grâce au couplage d'autres ions avec le transporteur.

Chacun des différents transporteurs présentés possède une capacité d'absorption maximale (saturation). Cette dernière est définie par la concentration maximale extérieure à partir de laquelle le flux d'absorption n'est plus augmenté au niveau du transporteur. Différentes études ont étudié les phénomènes de saturation des

transporteurs afin de les caractériser (Epstein et al., 1963; Claassen & Barber, 1974; Shaw & Bell, 1989; Van Rees, 1994; Roca-Jove & Vallejo-Calzada, 2000; Šimůnek & Hopmans, 2009; Fujimura et al., 2014). Epstein et al. (1963) ont caractérisé la saturation de deux types de transporteurs du potassium de l'orge. Pour la première fois, une double cinétique d'absorption a été observée en fonction de la concentration en potassium dans le milieu extérieur (Figure 1-9). Cette double cinétique est décrite comme étant la représentation de deux types de transporteurs :

- Le premier système, dit de « haute-affinité », actif pour des concentrations en K relativement faibles (μM - ηM) (type pompe à ions),
- Le deuxième système, dit de « basse-affinité », qui fonctionne lorsque la concentration en K dans le milieu est élevée ($\approx \text{mM}$) (type canaux). La cinétique d'absorption est soit quasi linéaire en fonction de la concentration en K, soit décrite par une cinétique tendant vers une saturation.

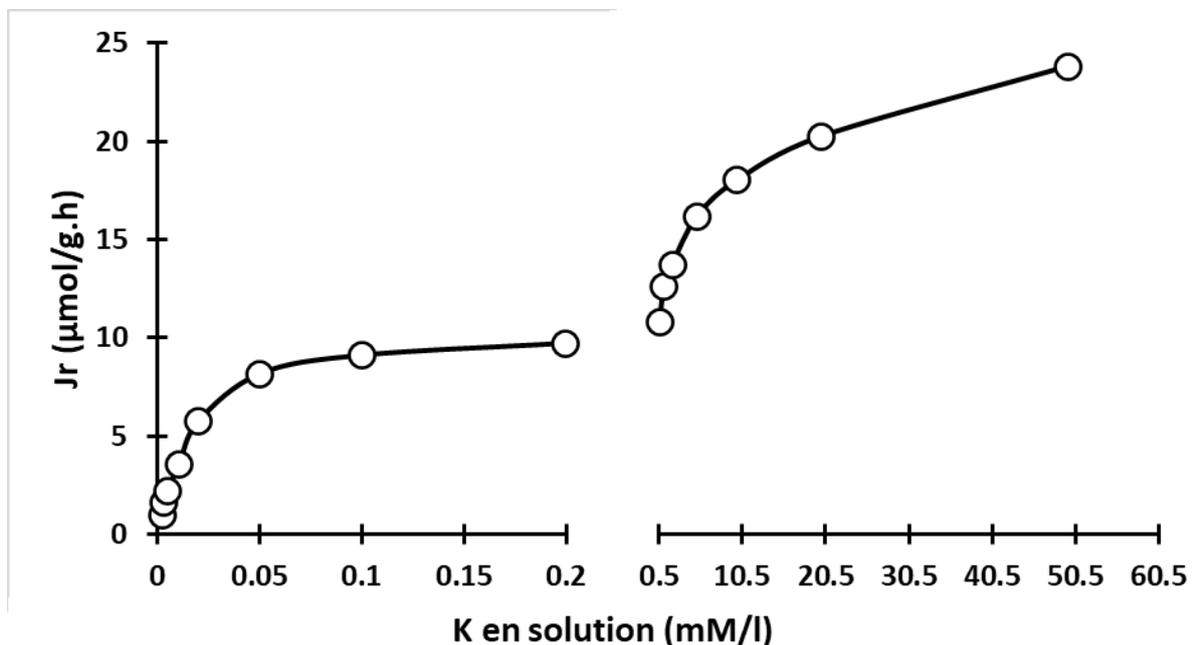


Figure 1-9 - Absorption du K en fonction de sa concentration (Epstein et al., 1963).

Ainsi, les mécanismes de l'absorption racinaire sont dépendants de la concentration en solution de l'élément absorbé, avec des cinétiques d'absorption pouvant être non linéaires et à plusieurs vitesses selon le type de transporteurs.

1.2.2 L'absorption du Cs par la plante

A ce jour, aucune étude n'a permis de mettre en évidence un rôle métabolique du Cs dans la physiologie de la plante. L'absence de ce rôle métabolique suggère que la plante absorbe le césium via des transporteurs normalement utilisés pour adsorber d'autres cations en solution. Le césium étant un élément alcalin et ayant des propriétés proches du potassium

(faible énergie d'hydratation), le césium emprunterait les transporteurs utilisés pour l'absorption du potassium. En effet, l'utilisation première du ^{137}Cs a été d'être un élément traceur pour mieux comprendre les mécanismes d'absorption des éléments alcalin comme le sodium et le potassium. Collander (1941) a observé que les espèces végétales qu'il étudiait absorbaient le potassium, le césium et le rubidium à des vitesses d'absorption équivalentes. Afin d'expliquer ce phénomène, il a émis l'hypothèse que ces trois éléments empruntaient les mêmes voies d'absorption. Cette hypothèse a été validée de façon indirecte par différentes recherches (Shaw et al., 1992; Shaw & Bell, 1991; Zhu et al., 2000) mettant en évidence la capacité du K^+ présent en solution à réduire fortement l'absorption du Cs^+ . Schachtman et al. (1992) le vérifièrent de façon directe en prouvant l'absorption de Cs^+ de façon efficace, avec un transporteur de K^+ issu d'une cellule de racine de blé.

1.2.2.1 Rôle du K dans l'absorption du Cs par la plante

De ces études découle l'observation que l'ajout de cations monovalents et notamment K^+ a pour effet de diminuer l'absorption par la plante du césium présent en solution. Cette discrimination contre le césium en faveur du K^+ par la plante peut être exprimée avec le facteur de discrimination DF, défini par l'équation suivante :

$$DF = \frac{(C^s/K)_{\text{plante}}}{(C^s/K)_{\text{ext}}} \quad (2)$$

Le DF permet ainsi de comparer les rapports de concentrations C^s/K de l'eau porale ($(C^s/K)_{\text{ext}}$) et celui de la plante ($(C^s/K)_{\text{plante}}$). L'équation (2) renvoie l'idée que plus le DF tend vers zéro plus la sélectivité du système d'absorption sera forte, ce qui correspond à une absorption préférentielle du K par rapport au Cs.

Dans leur étude bibliographique, Zhu & Smolders (2000) ont montré que le DF possède en général une valeur inférieure à 1 montrant ainsi une absorption préférentielle du potassium. Cependant, ce facteur inférieur à 1 est fortement lié à l'abondance de K^+ en solution, qui se positionne en compétiteur du Cs pour le même transporteur. Un appauvrissement de K^+ en solution influencera donc fortement l'augmentation de l'absorption du Cs par la plante (Cline & Hungate, 1960). Zhu & Smolders (2000) ont ainsi compilé différents travaux effectués sur l'influence du potassium sur l'absorption du Cs par la plante (Figure 1-10).

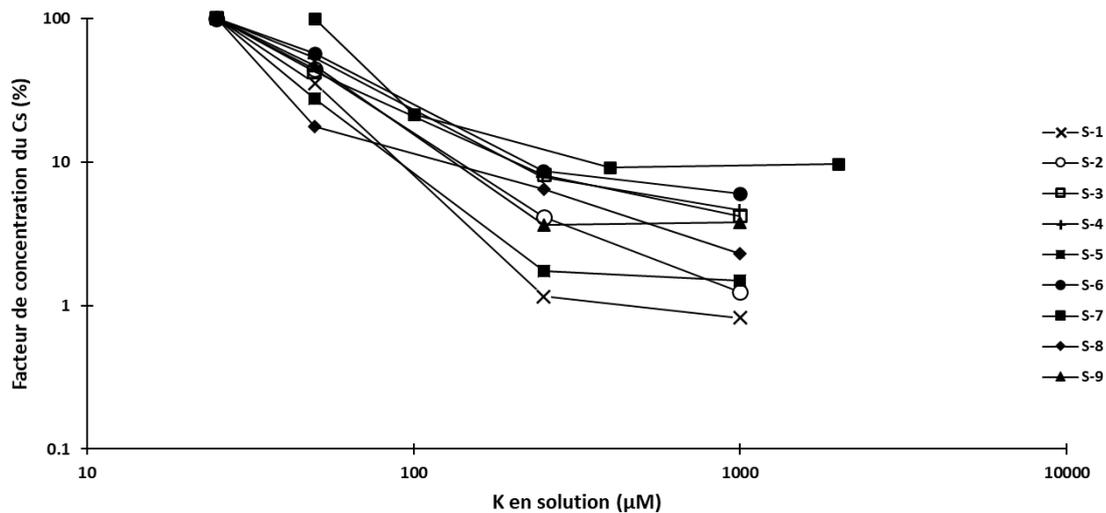


Figure 1-10 – Dépendance de la quantité de Cs absorbé par la plante en fonction de la concentration en potassium en solution pour différentes plantes données ; S1 : blé de printemps, S2 : orge d'hiver, S3 : raygrass, S4 : Agrostis, S5 : laitue, S6 : haricot, S7 : Saule, S8 : blé, S9 : fève. Le facteur de concentration (CF) représente le rapport de concentrations de Cs mesurées dans la plante et celui en solution, graphique issu de (Zhu & Smolders, 2000).

Dans cette figure, Zhu & Smolders (2000) montrent que l'impact du potassium présent en solution pour l'absorption du Cs n'est pas linéaire. En effet, pour des concentrations inférieures à 250 μM , le CF diminue avec l'augmentation du K en solution. Passé cette concentration, la concentration du K n'influence plus le CF qui a atteint sa valeur minimale. Cette non-linéarité met en évidence un effet compétitif entre Cs et K dû à différents types de mécanismes d'absorption suivant la concentration de K en solution. Au vu des différents types de transporteurs présentés précédemment (1.2.1), il semble logique que leurs activations soient dépendantes de la concentration de l'élément cible des transporteurs en solution. Plusieurs recherches ont ainsi permis de mettre en évidence différents mécanismes d'absorption du Cs en fonction du K en solution.

Maathuis & Sanders (1994) ont observé l'absorption du K par un système de transporteurs de type pompes à ions, actifs à des concentrations de K faibles ($< 300 \mu\text{M}$). Schachtman et al. (1992) ont mis en évidence la sélectivité de ce type de transporteur vis-à-vis des éléments en solution, c'est-à-dire l'absorption préférentielle d'un élément en comparaison à un autre (on parle aussi d'affinité pour cet élément). Cette affinité a été classée dans l'ordre suivant $\text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+$. Ce transporteur va ainsi absorber préférentiellement le K^+ présent en solution.

Sentenac et al. (1992) ont observé une absorption du K par un transporteur de type canal. Schachtman et al. (1992) ont défini l'affinité de ce type de transporteur pour le Cs avec un classement dans l'ordre suivant $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$. Cette étude met donc en évidence la faible affinité du transporteur pour le Cs en solution. Maathuis & Sanders (1997) ont montré quant à eux que ce type d'absorption par canaux s'active à des concentrations en K plus élevées (500 à 1000 μM) que pour les transporteurs de type pompe ionique.

Ces études mettent donc en évidence la compétition du Cs avec le K pour utiliser les mêmes transporteurs. L'absorption du Cs est donc modulée par la concentration du K en solution. D'autre part, le type de transporteurs actifs à un temps t est aussi dépendant de

la concentration en K (Pyo et al., 2010; Nieves-Cordones et al., 2016). Ce changement de type de transporteur va avoir un impact sur l'effet compétitif du K comme montré dans la Figure 1-10 mais aussi sur le flux d'absorption du Cs.

En effet, différentes études montrent que chaque type de transporteur possède des vitesses d'absorption qui leur sont propres (Bange & Overstreet, 1960; Roca-Jove & Vallejo-Calzada, 2000; Fujimura et al., 2014). Bange & Overstreet (1960) ont ainsi pu observer des changements de vitesse d'absorption en fonction de la concentration en Cs. Durant ce travail, deux mécanismes d'absorption distincts chez l'orge ont été observés. Le premier fonctionnant à faible concentration de Cs ayant une cinétique d'absorption élevée et pouvant arriver à saturation si la concentration en Cs est trop élevée. Un second fonctionnant à forte concentration de Cs et possédant une cinétique faible qui ne sature pas. Dans cette même étude, un impact de la température sur la vitesse d'absorption a été observé. En effet, Bange & Overstreet (1960) ont mis en évidence une chute de la vitesse d'absorption due à une baisse de la température en solution pour les concentrations faibles en Cs. Cette observation souligne le caractère actif du mécanisme de transport à faible concentration et passif du transporteur à forte concentration.

Pour résumer, ces différentes recherches ont permis de mettre en évidence deux mécanismes de transport :

- Un système de transport actif de type pompe à ions, allant à l'encontre du gradient de concentration, possédant une cinétique d'absorption forte, peu sélectif à l'encontre du Cs, et fonctionnant pour des concentrations faibles en K^+ ($K^+ < 1\text{mM}$; (Nieves-Cordones et al., 2016)).
- Un système de transport passif de type canal, allant dans le sens du gradient de concentration, possédant une cinétique d'absorption faible, plus sélectif à l'encontre du césium en comparaison des pompes ioniques, et fonctionnant pour des concentrations élevées en K^+ ($K^+ > 1\text{mM}$; (Nieves-Cordones et al., 2016)).

Cependant, il est à noter que des incertitudes sur la concentration du K^+ en solution influençant l'activation du transporteur actif ou passif persistent du fait d'une variabilité des conditions d'activation de ce transport en fonction de la plante étudiée. La quantité de Cs absorbée par une plante dépend également de la concentration en K dans la plante. Plusieurs études montrent l'impact de la concentration en K dans la plante sur la quantité de Cs absorbée (Handley & Overstreet 1961; Jones et al., 1991; Zhu et al., 2000; Staunton et al., 2003; Genies et al., 2017).

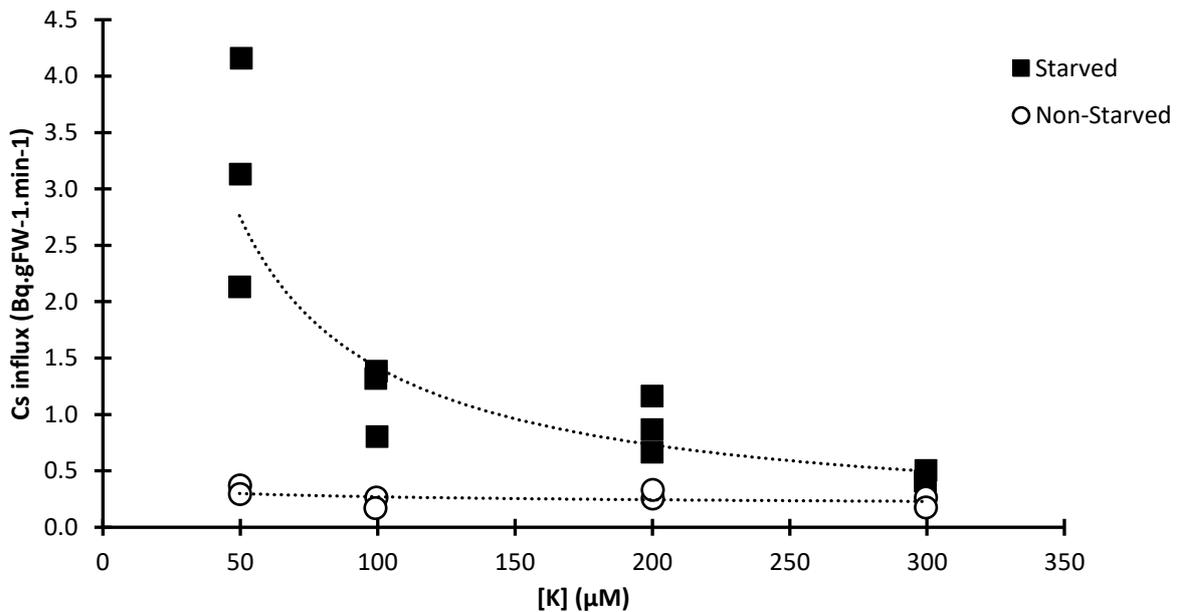


Figure 1-11 - Effet de la concentration en potassium sur l'absorption du césium (blé de printemps ; temps d'absorption 90 min). Starved = plante n'ayant plus de K dans la solution 3 jours avant exposition ; Non-Starved = plante ayant reçu une solution nutritive avant exposition (Zhu et al., 2000).

La Figure 1-11 montre ainsi que la plante privée de K (3g/100g.MS) avant exposition a une forte tendance à absorber le Cs avec une cinétique plus rapide que celle non carencée en K (5g/100g.MS). Le flux net de Cs est donc stress dépendant au regard de sa demande en K. Wang et al. (1998) ont émis l'hypothèse qu'une plante en carence potassique augmente l'activité de ses pompes à ions, qui ont une faible discrimination entre le K et le Cs. Cette hypothèse a été confirmée par Zhu et al. (2000) (Figure 1-11). Cette augmentation de l'activité des transporteurs de type pompe à ions quand la plante ne trouve pas de K en solution est mise en place du fait de l'augmentation de la différence électrochimique entre la solution et l'intérieur de la plante.

Bien que l'influence du K^+ sur l'absorption du Cs^+ soit majeure, d'autres cations présents en solution peuvent influencer l'absorption du Cs avec un impact moins marqué suivant l'ordre $K^+ \geq Rb^+ > NH_4^+ > Na^+ > Li^+$ (Bange & Overstreet, 1960; Handley & Overstreet, 1961; Shaw & Bell, 1991). Certains cations divalents ont aussi pour effet d'impacter l'absorption du césium avec une influence plus ou moins marquée $Ba^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+}$ (Handley & Overstreet, 1961). Cette diminution de l'absorption par des éléments autres que K semble aussi dépendante de leurs concentrations. En effet, Handley & Overstreet (1961) montrent que Na^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} et Ca^{2+} n'ont pas, ou peu, d'effet à faible concentration (< 0.1 mM). L'impact de ces ions sur l'absorption du Cs à fortes concentrations est dû à une compétition des ions pour les transporteurs de type canaux, qui sont très sélectifs. Pour Rb^+ et NH_4^+ , un effet a été observé même à faible concentration. Cet impact suggère la mise en place d'autres pompes à ions pouvant transporter le Cs, notamment des pompes à ions mises en place pour NH_4^+ .

Une fois le Cs absorbé, sa distribution dans la plante peut impacter la contamination de la chaîne trophique. Plusieurs études montrent que la plupart du césium absorbé par la plante est principalement retrouvé dans les racines (Cline & Hungate, 1960; Smolders et al., 1996; Soudek et al., 2006). Cette distribution semble être due au fait que les

transporteurs permettant d'atteindre les organes de la partie aérienne de la plante sont moins perméables au Cs (Buysse et al., 1995). En effet, la plupart des transporteurs permettant au K de rejoindre les organes de la partie supérieure de la plante sont essentiellement des canaux qui, comme dit précédemment, sont très sélectifs (Hedrich & Dietrich, 1996). Toutefois, une carence en K semble augmenter la quantité de Cs retrouvée dans la partie aérienne de la plante (Buysse et al., 1996).

On peut ainsi voir que différents paramètres comme la concentration et le type d'ions en solution ainsi que dans la plante influencent l'absorption du Cs par les plantes. De plus, il semblerait que la quantité de Cs absorbé dépendrait aussi du type de plante.

1.2.2.2 Impact du phénotype de la plante sur l'absorption du Cs.

Différentes études (Claassen & Barber 1974; Buysse et al., 1996; Broadley & Willey, 1997; Broadley et al., 1999; White et al., 2003; Willey et al., 2005) montrent que la capacité d'absorption du césium diffère d'une plante à une autre. Broadley & Willey (1997) ont montré que la quantité de Cs absorbée n'est pas la même pour une même concentration initiale en solution de Cs, selon le taxon de la plante. Cependant, certaines plantes provenant de la même famille ont tendance à absorber plus de Cs que d'autres, réduisant les différences entre taxons. Du fait de l'existence d'un biais dans leur étude précédente (proportions différentes dans le nombre de plantes pour chaque taxon présenté), Broadley et al. (1999) ont mis en place un travail supplémentaire pour confirmer la différence d'absorption du Cs suivant le clade de la plante. Dans ce travail, la comparaison des concentrations de Cs dans les parties aériennes de 136 plantes issues de différentes expériences a mis en évidence que les plantes de type dicotylédone absorbaient plus de Cs que les plantes de type monocotylédone. Willey et al. (2005) complèterent cette étude en incluant plus de plantes (273) et une nouvelle taxonomie (basée sur la phylogénie moléculaire) (Figure 1-12).

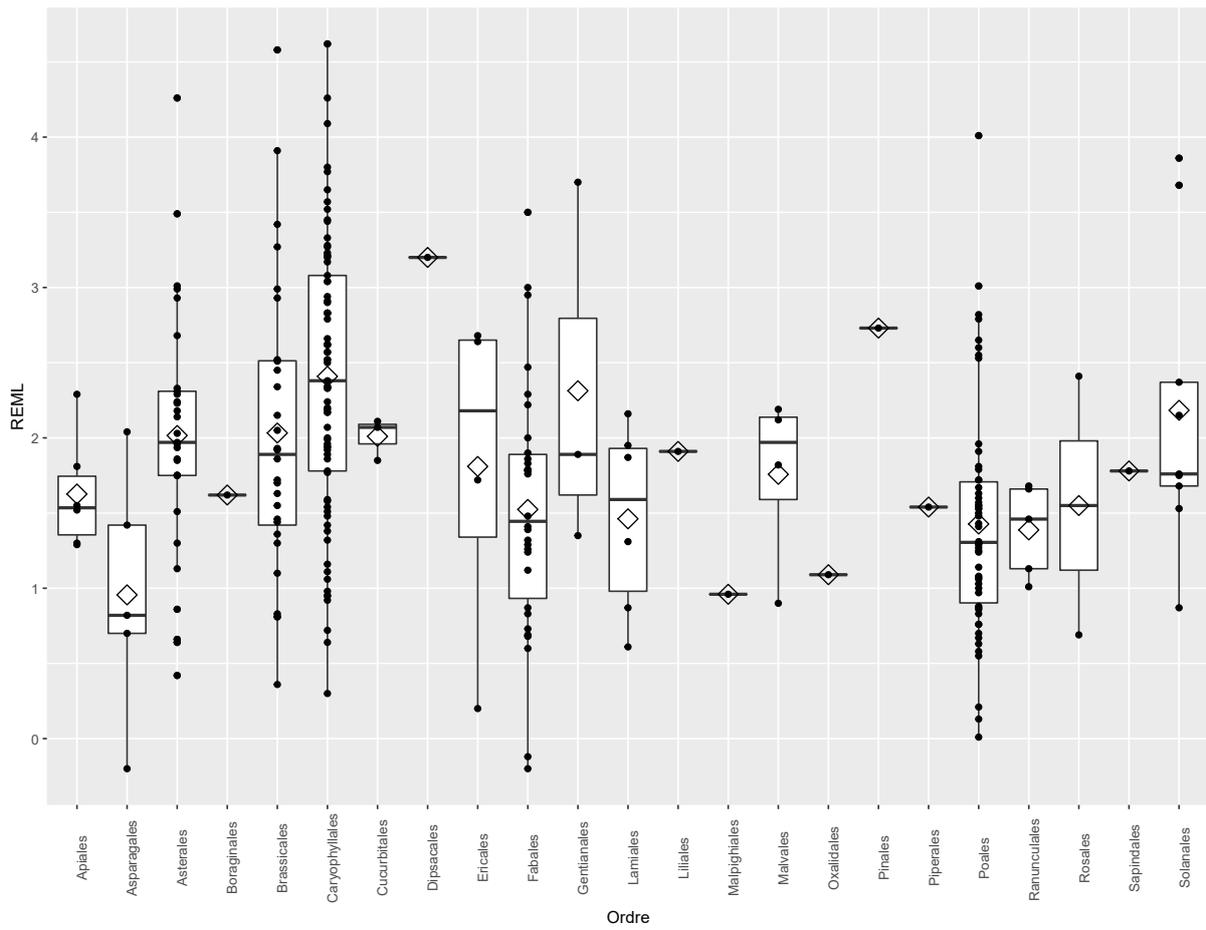


Figure 1-12 - Cs \log_e residual maximum likelihood (REML) des différentes plantes étudiées (N= 273). Le trait représente la médiane, le diamant représente la moyenne. Données issues de Willey et al. (2005).

Les données d'accumulation du Cs ont été analysées par un modèle de régression linéaire mixte, ajusté par la méthode du maximum de vraisemblance restreint (modèle REML). La Figure 1-12 montre que, suivant le taxon, la concentration relative de Cs dans les parties aériennes des plantes, représentée par le REML, peut varier de plusieurs ordres de grandeur, avec des différences significatives entre taxons. Le travail de Willey et al. (2005) a ainsi mis en évidence une corrélation entre la concentration moyenne de Cs dans les parties aériennes d'une plante et sa classification phylogénétique. Cependant, une grande variation est observée dans chaque taxon représenté. Plus il y a de plantes au sein d'un même taxon, plus l'écart type de ce taxon est grand. Cela signifie que la capacité d'accumulation de deux plantes au sein d'un même taxon peut être très variable. En effet, dans la Figure 1-13, une grande variabilité du REML est observée dans la famille des Brassicacées avec une variation allant de 0,5 à 4,5.

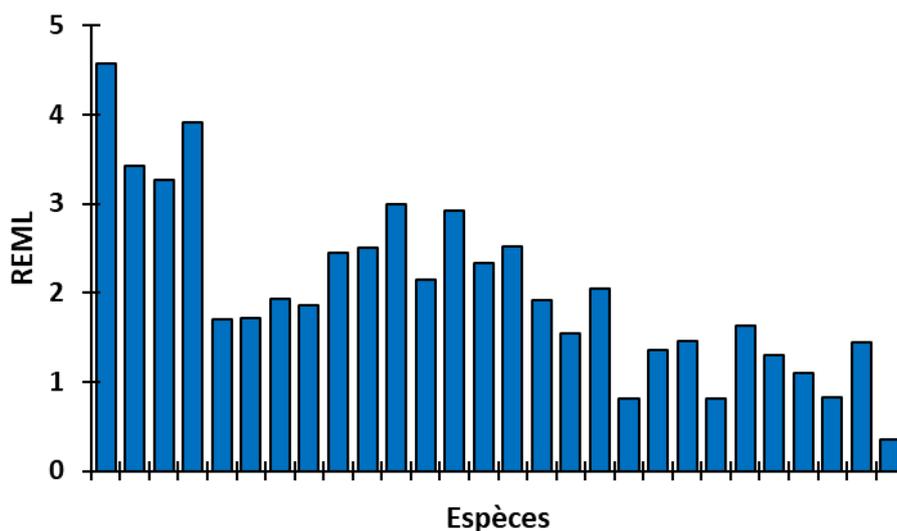


Figure 1-13 - Variation de la concentration relative en césium pour différentes espèces de la famille des Brassicacées. Données issues de la base de données de Willey et al. (2005).

D'après les auteurs, les différentes capacités d'absorption du Cs dans les différents taxons s'expliquent non pas par la nature des mécanismes mis en jeu (qui semblent identiques pour toutes les plantes étudiées), mais par le fait que les plantes pouvant absorber plus de Cs auraient des mécanismes d'absorption de cations moins sélectifs. Ceci pourrait notamment expliquer le fait que les Chénopodiacées (famille possédant de nombreuses espèces halophytes) absorbent en général plus de Cs (Figure 1-12), puisque la capacité des halophytes à vivre dans des milieux à pression osmotique importante résulte de la présence de transporteurs moins sélectifs (Marschner, 1995).

Cette variation due à la physiologie de la plante semble souvent plus grande entre différentes espèces placées sur un même sol que pour une même espèce placée sur différents sols (Willey et al., 2005). En d'autres termes, cela signifie que pour deux plantes ayant respectivement des capacités d'absorption forte et faible, la différence de Cs absorbé par ces deux plantes sera plus marquée si les deux plantes poussent sur le même sol.

Dans les chapitres précédents, différents facteurs affectent la mobilité du Cs dans le continuum sol-solution-plante ont été présentés. Ces facteurs, qu'ils soient liés à la physico-chimie du sol ou la physiologie de la plante, exercent une influence plus ou moins grande sur le transfert du Cs. A ce jour, les différents modèles utilisés à la suite d'un rejet accidentel de radiocésium ne prennent pas en compte l'ensemble de ces particularités.

1.3 Modélisation de la mobilité du Cs dans le continuum sol-solution-plante

1.3.1 Modélisations opérationnelles en radioécologie : le modèle de facteur de transfert (F_T).

À la suite d'un accident, l'évaluation d'une contamination et son évolution dans le temps se fait, à ce jour, à l'aide de modèles opérationnels reposant sur une approche simplifiée des processus de transfert. Cette simplification amène des hypothèses fortes communes à tous :

- Une linéarité de la distribution selon la concentration du contaminant entre deux compartiments afin de faciliter l'extrapolation de données sur une large gamme de concentrations.
- Une mobilité totale entre deux compartiments ; facilitant ainsi l'évolution de la contamination dans le temps.

Dans ces modèles dits « simplistes », les transferts de contaminants d'un compartiment à l'autre sont donc quantifiés par un paramètre unique représentant un facteur de transfert entre les deux compartiments étudiés.

Le modèle de facteur de transfert F_T prédit l'accumulation d'un élément dans la plante à partir de la concentration dans le sol, le F_T étant le ratio entre la concentration de l'élément dans la partie aérienne de la plante C_P (mol/g de matière sèche (g.MS)) et la concentration de l'élément dans le sol C_S (mol/g) :

$$F_T = \frac{C_P}{C_S} \quad (3)$$

L'avantage de ce modèle est qu'il est facile à mettre en œuvre après un accident puisqu'il ne nécessite pas d'analyse complexe sur le terrain. Il est facilement applicable du fait des larges bases de données mises à disposition par l'Agence International de l'Energie Atomic (AIEA) permettant ainsi de répondre à un large panel de conditions (IAEA, 2010). Des valeurs de F_T en fonction du type de plantes et de sols pour un contaminant donné sont proposées.

Cependant, ce modèle suppose que la désorption de l'élément depuis les phases solides vers la solution du sol dans laquelle la plante va puiser l'élément se fait de façon linéaire, instantanée et totale. Cette hypothèse de modélisation est une approche simpliste ne décrivant pas les mécanismes du sol pouvant limiter le transfert vers la solution de l'ion fixé sur le sol. De plus, ce modèle suppose que le sol et la plante exercent une influence

égale sur le facteur de transfert quelle que soit la situation plante/sol, ce qui comme expliqué précédemment ne semble pas représenter la réalité.

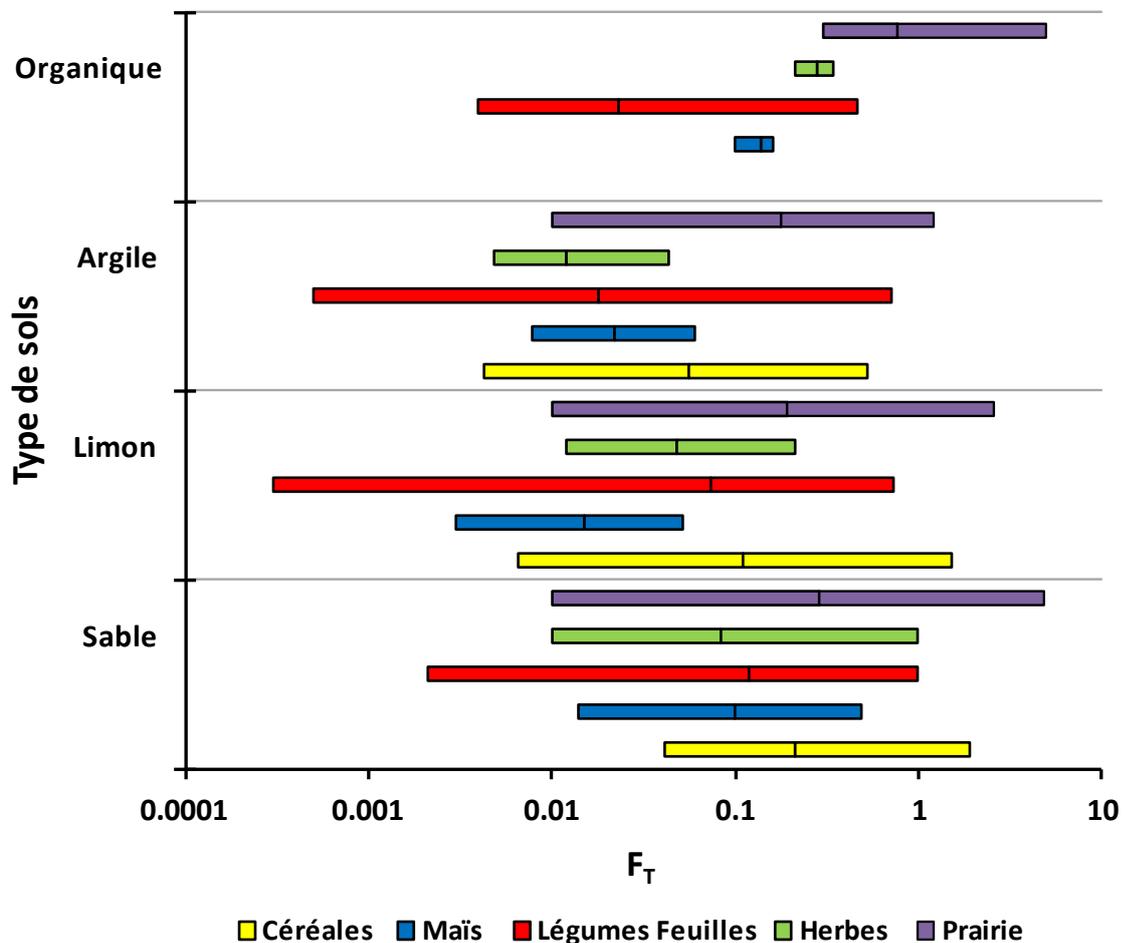


Figure 1-14 - Variation du F_T du Cs en fonction du type de plante et de sol (IAEA, 2010). Le trait central de chaque barre représentant la valeur moyenne du F_T .

Dans la Figure 1-14, une grande variabilité du F_T en fonction du type de plante mais aussi du type de sol est observée. Par exemple, une variation de deux ordres de grandeur pour les céréales sur sol sableux est observée, ainsi qu'une variation de trois ordres de grandeur en fonction des sols. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette variabilité. La classification en fonction de la texture du sol et non de sa minéralogie peut ainsi impacter la variabilité du F_T du fait de la possible présence d'argiles pouvant adsorber le Cs dans des sols classés comme sableux ou limoneux. Ainsi, Nisbet & Woodman (2000) ont montré que 30% de la variabilité du F_T pour les céréales sont dus au type de sol.

La composition de l'eau porale peut aussi fortement influencer la quantité de Cs absorbée par la plante. En effet, les ordres de grandeur des concentrations dans l'eau porale du sol sont de l'ordre de 1×10^{-3} M pour les éléments majeurs (Ca, K, Na, Mg) alors que celles de Cs classiquement utilisées dans les expériences visant à déterminer des F_T sont aux alentours de 1×10^{-8} à 1×10^{-5} M. Cette différence d'ordres de grandeur importante va influencer fortement la mobilité du Cs entre le sol et la plante. Suivant les cations en solution, la plante va mettre en place différentes stratégies d'absorption. Ainsi, suivant la

concentration en potassium dans l'eau porale une même plante sur un même type de sol n'absorbera pas la même quantité de Cs.

Le protocole utilisé pour calculer les F_T peut aussi expliquer une partie de cette variabilité. En effet, si les mesures ont été faites en laboratoire ou sur le terrain, différents paramètres vont dégrader la représentativité de cette mesure. Par exemple, pour les mesures faites en extérieur, la météo va exercer une influence sur l'absorption racinaire de la plante. L'absorption racinaire étant directement reliée à l'activité végétative et l'évapotranspiration, pour une même plante sur un même sol un climat aride ou tempéré ne donnera pas le même facteur de transfert de Cs.

Le modèle F_T ne permet pas une vision précise de la distribution du Cs dans le continuum sol-solution-plante à moyen et long terme bien qu'il ait des avantages en termes de facilité d'utilisation. C'est pourquoi d'autres modèles prenant en compte plus de paramètres ont été développés.

1.3.2 Modélisations semi-mécanistes ou mécanistes

Plusieurs modèles dit mécanistes ou semi-mécanistes ont été développés afin de mieux représenter la dynamique du Cs (Almahayni et al., 2019). La dénomination mécaniste ou semi-mécaniste est utilisée pour parler de modèles se basant sur des constantes permettant de représenter l'influence de différents paramètres sur la mobilité du Cs et sa dynamique dans le temps. Les paramètres utilisés dans ce genre de modèle représentent des processus physico-chimiques précis permettant ainsi une meilleure compréhension des paramètres influençant la mobilité du Cs.

1.3.2.1 Modèle d'Absalom

Ce modèle développé par Absalom et al. (1999) est un modèle semi-mécaniste qui prend en compte plusieurs paramètres influençant la mobilité du Cs à une échelle macroscopique (Figure 1-15). Cette approche permet d'améliorer la modélisation du transfert du Cs en comparaison avec le F_T tout en permettant une mise en place simplifiée grâce à la facilité d'acquisition sur le terrain des paramètres nécessaires au modèle.

La concentration de césium dans la plante $C_{S_{plant}}$ (Bq/kg) est exprimée comme suit :

$$C_{S_{plant}} = CF \times C_{solution} \quad (4)$$

Avec :

CF le rapport de concentration du Cs dans la plante (Bq/kg) et la concentration de césium en solution (Bq/l), $C_{S_{solution}}$ la concentration de Cs dans l'eau porale (Bq/l).

Le modèle permet de prédire la quantité de Cs absorbée par la plante en prenant en compte la non-réversibilité du Cs adsorbé par le sol et l'influence du potassium en solution sur l'absorption du Cs.

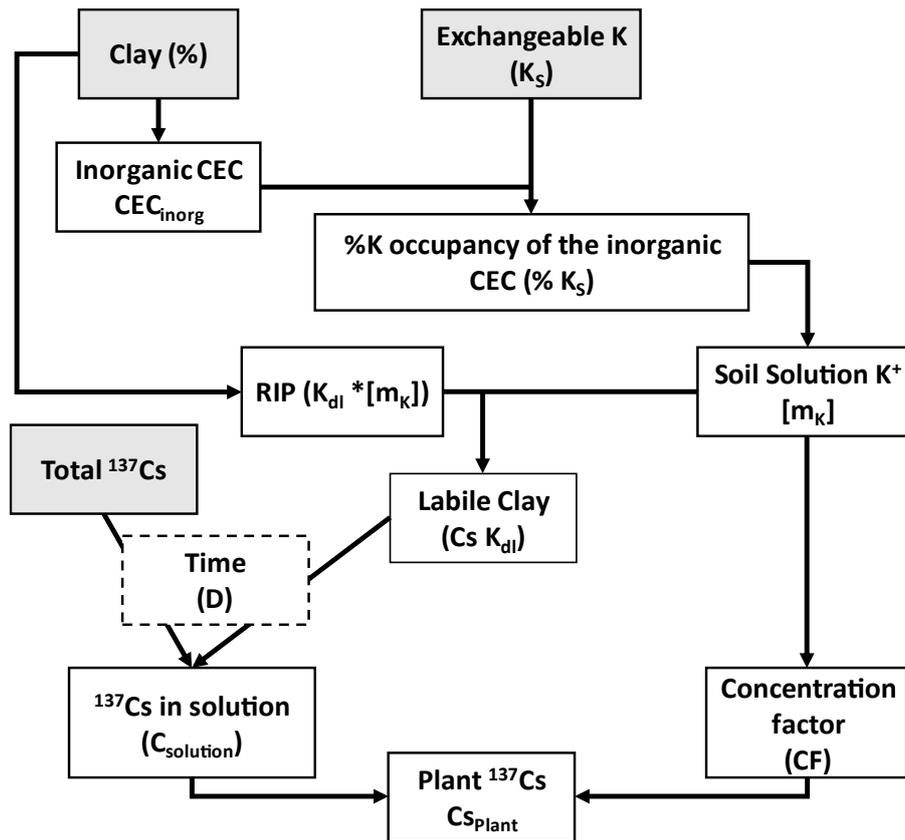


Figure 1-15 - Schéma conceptuel du modèle d'Absalom 1999, d'après Absalom et al. (1999)

D'après la Figure 1-15, les deux paramètres précédemment cités (C_{solution} et CF) sont tous deux dépendants de la concentration en potassium dans l'eau porale (m_K). De plus C_{sol} est dépendant de deux paramètres :

- K_{dl} , représentant la fraction de Cs fixé de façon réversible dans le sol. Celle-ci est calculée en se basant sur l'équation suivante :

$$K_{dl} = \frac{RIP}{m_K} \quad (5)$$

où RIP pour « Radiocesium interception potential » est un paramètre permettant d'exprimer la sélectivité du sol vis-à-vis de la sorption du Cs, en prenant en compte notamment le pourcentage d'argile textural présent dans le sol (Smolders et al., 1997).

- D , la dynamique de sorption du Cs sur le solide. Ce paramètre représente la réduction de la disponibilité du Cs dans le temps, qui pour ce modèle est expliquée par la diffusion lente des ions Cs au sein des particules du sol jusqu'aux FES présents sur les illites

Le modèle permet donc d'améliorer le modèle F_T en représentant une fraction non disponible du Cs ainsi qu'une dynamique de sorption du Cs en fonction de la concentration totale de Cs au moment de la contamination du sol. CF quant à lui est dépendant de la quantité de potassium en solution $[m_K]$ qui est calculée en fonction du potassium échangeable et du pourcentage d'argile texturale mesuré dans le sol. Le modèle a ainsi

permis de bien représenter des transferts de Cs pour le raygrass grâce aux données texturales et de potassium échangeable mesurées sur les sols étudiés.

Ce modèle a été amélioré en 2001 par le même auteur en prenant en compte la fraction dite « organique du sol » (Absalom et al., 2001). Dans cette amélioration du modèle les paramètres, K_{dl} , CF et C_{sol} , permettent toujours de calculer la quantité de Cs absorbé par la plante. Cependant ceux-ci sont déduits de cinq paramètres : % argile, % MO, K échangeable, NH_4 en solution et le pH (Figure 1-16).

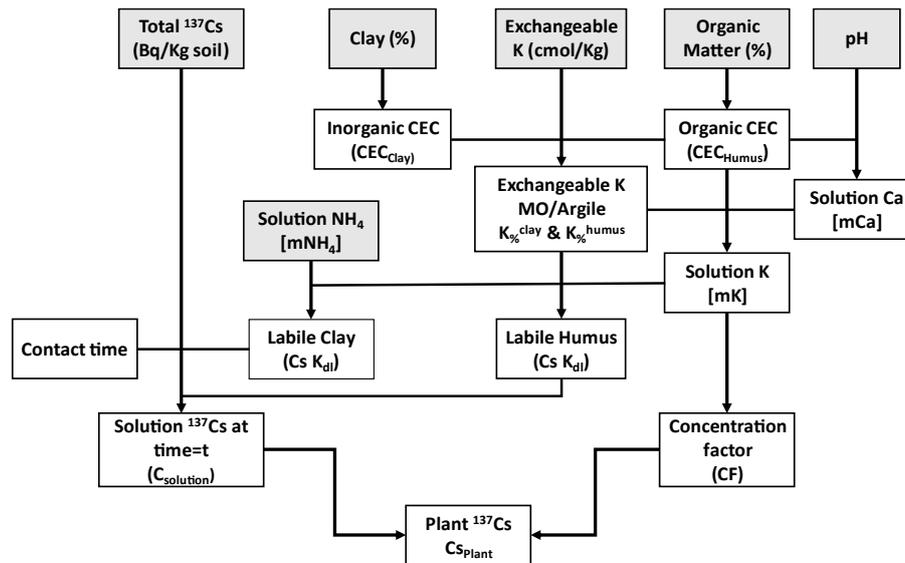


Figure 1-16 - Schéma conceptuel du modèle développé par Absalom et al. (2001). Les boîtes grisées sont les données d'entrée du modèle présentées dans la publication.

Ce nouveau modèle permet une meilleure représentation de la distribution du Cs dans le système sol-plante en prenant en compte plusieurs paramètres pouvant influencer la dynamique du Cs notamment la quantité de Cs adsorbée par le solide (MO, pH et NH_4^+). Il en découle un grand nombre de variables d'ajustement (9 paramètres) propres à chaque condition à modéliser. De plus, la paramétrisation des différents coefficients de distribution (K_{dl} , CF) se base sur des hypothèses de linéarité du transfert entre chaque compartiment en fonction de la concentration en Cs. Toutefois, une vision cinétique de l'évolution de la sorption du Cs sur le sol représentant une absorption lente du Cs dans les FES est représentée dans le modèle, offrant une vision dynamique de l'évolution du K_{dl} .

Les paramètres amont permettent ainsi de réajuster les valeurs de K_{dl} et CF en fonction des données mesurées sur le terrain à un temps t, mais ne permettent pas d'apporter une vision dynamique et non linéaire de l'absorption du Cs par la plante du fait de l'utilisation du CF. Cette approche ne pourra pas bien représenter l'évolution de la distribution du Cs dans le temps. De plus, certains paramètres étant fortement variables spatialement, comme la concentration en NH_4 ou le potassium échangeable, il semble assez compliqué d'utiliser ce modèle sur une zone contaminée étendue.

Enfin, ce modèle n'a été validé que sur des sols européens notamment par le fait de l'utilisation du RIP pour caractériser la capacité de rétention du sol vis-à-vis du Cs. La

mauvaise calibration du RIP pour des sols autres qu'europeens a pu être observée à la suite de l'accident de Fukushima. En effet, les sols japonais sont constitués d'argiles possédant des capacités de sorption moindres (argiles de type biotite). L'application du RIP à ces sols a conduit à une surestimation de leur capacité de rétention du Cs et ainsi une sous-estimation de la mobilité du Cs (Uematsu et al., 2016).

1.3.2.2 Modèle de Barber-Cushman

Le modèle de Barber Cushman est un modèle semi-mécaniste, qui se base sur une décomposition schématique du continuum sol-solution-plante en trois parties.

- **partie sol-solution**

La désorption depuis les phases solides du sol est décrite par un « facteur tampon b » pour l'élément étudié qui traduit la capacité de remise à l'équilibre permanente de l'élément adsorbé sur le sol (∂C_{sol}) avec l'élément en solution (∂C_w) :

$$\partial C_{sol} = \partial C_w * b \quad (6)$$

- **partie transport des solutés entre le sol et la racine**

Cette fraction est liée à la fraction précédente, car elle permet de représenter le déplacement de l'élément modélisé depuis la phase solide jusqu'à la racine de la plante. Le modèle décrit le flux de l'élément du sol vers la plante via un gradient de concentration. Ce gradient entraîne ainsi une désorption de l'élément fixé sur le sol, qui par une remise à l'équilibre va alimenter ce flux. Le flux à la racine est formulé de la manière suivante.

$$J_r = D_e \frac{\partial C_{sol}}{\partial r} + v_0 C_w \quad (7)$$

Avec :

J_r le flux à la racine (mol/L.s), D_e (cm²/s) la diffusion efficace, v_0 (cm/s) flux d'eau à la racine, C_{sol} (mol/g) concentration de l'ion dans le solide, C_w (mol/L) concentration de l'ion dans l'eau porale en équilibre avec C_s , et r (cm) distance radiale autour de la racine.

Ainsi, la combinaison des équations (6) et (7) donne :

$$J_r = D_e \frac{\partial C_w b}{\partial r} + v_0 C_w \quad (8)$$

Du fait des mécanismes de diffusion D_e et de convection v_0 , le modèle prend en compte des gradients de concentrations de l'élément étudié en fonction de sa vitesse de déplacement dans l'eau porale. La distance sol-racine a été prise en compte dans le modèle. Le modèle représente la racine par un cylindre unique. C'est donc la distance radiale (r) entre le solide et le cylindre qui va influencer le flux vers la racine J_r :

$$\frac{\partial 2\pi J_r}{\partial r} = \frac{2\pi \partial C_{sol}}{\partial t} \quad (9)$$

Ainsi la combinaison des équations (9) et (8) prend en compte la capacité de rétention du sol vis-à-vis de l'élément étudié ainsi que l'effet de la distance entre le solide et la racine :

$$\frac{\partial C_w b}{\partial t} = \frac{1}{r} \times \frac{\partial}{\partial r} (r D_e \frac{\partial C_w b}{\partial r} + r_0 v_0 C_w) \quad (10)$$

Avec :

$r_0 v_0 = r v$ au niveau de la racine.

Au vu de son formalisme comme pour le F_T , la modélisation de la mobilité sol-solution utilisée dans le modèle de Barber-Cushman repose sur trois hypothèses :

- Hypothèse de linéarité : L'isotherme est linéaire entre concentration soluble (C_w) et concentration adsorbée (C_{sol}).
- Hypothèse d'instantanéité : La réaction de sorption-désorption est équilibrée à chaque instant. Le paramètre $b = \frac{\partial C_{sol}}{\partial C_w}$ s'interprète alors comme un coefficient de distribution.
- Hypothèse de réversibilité : La réaction de sorption est réversible, c'est-à-dire que la contamination adsorbée est toujours remobilisable sous forme soluble.

• **partie solution-plante**

L'absorption du nutriment par la racine est décrite par une relation de type « Michaëlis-Menten »(M-M). Elle relie la vitesse d'absorption d'un élément par la plante à la concentration de cet élément dans l'eau porale *via* des paramètres constants.

$$J_r = \frac{I_{max}[S]}{K_m + [S]} \quad (11)$$

Avec :

J_r ($mol/g_{DW}.s^{-1}$) le flux à la racine d'un élément en fonction de sa concentration $[S]$, I_{max} l'influx maximal mesuré pour une concentration en solution non limitante ($mol/g_{DW}.s^{-1}$), et K_m la concentration de l'élément dans l'eau porale pour laquelle l'influx de l'élément est la moitié de I_{max} (M).

Ce formalisme d'équation, qui peut être retrouvé dans les équations de type Monod ou de Langmuir, permet de représenter un mécanisme d'absorption prenant en compte un effet de saturation représenté ici par I_{max} et une affinité d'absorption pour l'élément avec le paramètre K_m en fonction d'une concentration en solution $[S]$ (Figure 1-17).

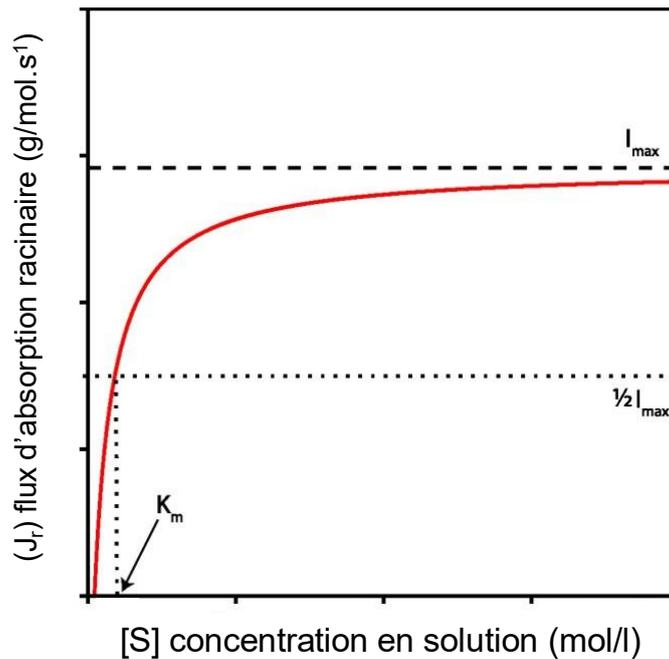


Figure 1-17 – Représentation de l'équation de Michaelis-Menten et de ses paramètres (Griffiths & York, 2020)

Le modèle M-M permet de bien représenter la tendance physiologique de l'absorption racinaire d'une plante (cf-1.2.2). Précédemment dans cette partie bibliographique il a été reporté que chaque type de transporteur a une cinétique et une saturation d'absorption propre. I_{max} représente cette saturation. K_m quant à lui, représente l'affinité du transporteur pour cet élément. Ainsi, plusieurs études ont utilisé l'équation de type M-M pour modéliser la cinétique d'absorption racinaire d'un élément en solution dans des systèmes hydroponiques (Claassen et al., 1986; Shaw & Bell, 1989; Silberbush & Ben-Asher, 2001; Ayub et al., 2008; Fujimura et al., 2014).

Dans le modèle de Barber-Cushman, ce type d'équation est utilisé car il représente bien le mécanisme général de l'absorption racinaire mais n'a pas, dans un premier temps, vocation à décrire la réponse physiologique.

Par cette approche, deux façons d'acquérir et d'utiliser l'équation de Michaelis Menten peuvent être observées avec des optiques de recherche différentes :

- une modélisation utilisant des paramètres issus d'expériences en hydroponie, qui caractérisent les types de transporteurs activés (Itoh & Barber, 1983; Mullins & Edwards, 1989; Lu & Miller, 1994; Perriguet, 2006; Reginato et al., 2000). Dans ces études, les auteurs ont utilisé des paramètres I_{max} et K_m issus de la bibliographie et/ou d'expériences effectuées au préalable pour caractériser les flux d'absorption mis en place par la plante en fonction de la concentration en solution de l'élément étudié. Cette approche permet de discuter de manière précise de l'influence de la physiologie de la plante sur l'absorption de l'élément. Cependant, le modèle surestime l'absorption de l'élément dans un sol, surestimation corrigée par une modification des paramètres de transports (D_e , v_0).

- une modélisation utilisant les données mesurées pendant des expériences en pot. Les paramètres I_{max} et K_m sont ajustés pour représenter les données expérimentales. Dans un premier temps, c'est la représentativité des données expérimentales qui est cherchée. La discussion sur la physiologie de la plante est alors plus basée sur des hypothèses car les types de transporteurs ne sont pas caractérisés (Roca-Jove & Vallejo-Calzada, 2000; Adhikari & Rattan, 2000; Macariola-See et al., 2003).

Plus récemment, des modèles plus complexes représentant de façon explicite le développement racinaire en 3D ainsi que leur senescence ont été développés. Cependant, la représentation de l'absorption racinaire est toujours représentée par une équation de type M-M (Schnepf et al., 2012).

L'approche de type Michaelis-Menten semble donc permettre de représenter la tendance générale du flux d'absorption racinaire. De plus, des paramètres caractérisés grâce à des expériences en hydroponie permettent de représenter l'absorption racinaire de manière mécanistique avec une représentation moléculaire de l'activation des transporteurs. En revanche, cela nécessite une très bonne caractérisation du transport réactif mis en place autour de la racine.

La modélisation de l'interface sol-solution du modèle de Barber-Cushman pourrait être améliorée afin de rendre compte des mécanismes de désorption et/ou de l'irréversibilité partielle de l'adsorption du Cs dans le sol. L'utilisation de modèles explicitant les réactions géochimiques à l'interface sol-solution pourrait être intéressante.

1.3.3 Modélisations thermodynamiques de l'interface sol-solution.

Différents modèles mécanistes de la distribution solide-liquide avec une approche à l'équilibre ont été développés depuis le milieu du 19^{ème} siècle. Ces différents modèles peuvent être divisés en deux types.

1.3.3.1 Les modèles de type échange d'ions

Ce modèle développé par Bolt (1982) repose sur les hypothèses suivantes :

- Les sites de surface sont toujours chargés par un ion qui peut à la suite d'un échange ionique passé en solution.
- Le nombre de sites d'échange possibles reste constant. Il en découle ainsi une charge constante.

Ce type d'échangeur est représenté par l'échange d'un ion fixé sur le solide par un autre (e.g. $\equiv X - H + Na^+ \leftrightarrow \equiv X - Na + H^+$). Cette vision est dite macroscopique car elle ne caractérise pas les mécanismes de sorption au niveau atomique de l'échangeur. Le nombre de sites présents sur le solide peut être caractérisé par sa CEC, représentant la valeur de saturation des sites sur le solide.

Ce type de modèle représente bien les sites possédant des charges permanentes comme les sites situés sur la surface basale des argiles et les sites situés dans les inter-feuillets qui, comme présentés précédemment, sont chargés négativement de manière permanente.

Les premières modélisations utilisant un formalisme d'échange ions pour le Cs ont été développées par Brouwer et al. (1983) afin d'estimer la réversibilité de la sorption du Cs sur des phases pures d'illite. Dans cette étude, il a été supposé trois sites d'échangeurs d'ions, avec pour chaque échangeur un coefficient de sélectivité et une capacité de rétention propre, permettant ainsi de décrire les trois principaux sites de sorption présentés précédemment (site planaire, site de bordure, FES, voir-1.1.1.2). Suite à cette étude plusieurs modèles ont été développés pour représenter la sorption du Cs sur différentes phases pures d'argile (Cornell, 1992; Poinssot et al., 1999; Bradbury & Baeyens, 2000; Savoye et al., 2012; Fuller et al., 2014b). Missana et al. (2014) ont notamment représenté avec cette approche l'effet compétitif d'autres cations ainsi que l'effet de la force ionique de la solution sur la sorption du Cs en solution avec une phase pure de smectite puis avec un mélange illite/smectite. Cependant, ce type de modèle ne prend pas en compte les changements de charges dus à un changement du pH en solution. C'est pourquoi il ne semble pas capable de représenter les groupes de surface possédant des groupes fonctionnels de type silanol ou aluminol retrouvés en bordure des feuillets. Un autre formalisme appelé modèle de complexation de surface permet entre-autre de prendre en compte cette influence du pH.

1.3.3.2 Les modèles de complexation de surface

Cette approche moléculaire a été développée par Schindler et al. (1976) pour simuler l'adsorption d'un cation sur une surface chargée négativement. Dzombak et Morel (1990) ont étendu la théorie de complexation de surface et se sont appuyés sur les concepts fondamentaux suivants :

- La fixation d'un ion est le résultat d'une réaction avec des groupements fonctionnels spécifiques de la surface,
- Les réactions de fixation sont décrites par le principe classique d'équilibre thermodynamique,
- La charge de surface est le résultat des réactions d'adsorption et du caractère acide-base 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).

Comme pour les complexations en solution, le modèle de complexation de surface définit des espèces de surface, des réactions chimiques, et des constantes d'équilibre propre pour chaque site, ainsi que leur bilan de masse et de charge. Deux différences notables entre ces différents modèles peuvent impacter la modélisation de l'élément étudié :

- La façon de représenter la distribution spatiale des éléments adsorbés autour du solide.

En effet, suivant le modèle considéré, un nombre de couches électriques va être défini autour du solide influençant la distribution et la distance des charges prises en compte autour du solide. Selon la Figure 1-18, la charge et la distance de la charge superficielle autour du solide changent. Dans l'approche à capacité constante (CCM), la couche diffuse n'est pas représentée. Seule l'évolution linéaire de la charge en fonction de la distance du solide est représentée. Pour le modèle à couche diffuse (DLM), une couche diffuse de charge autour du solide est prise en compte. Enfin, l'approche triple couche (TLM) représente deux couches de charge fixe sur le solide avec une couche diffuse. Ainsi, suivant l'approche, plusieurs paramètres seront utilisés ajoutant ainsi de la complexité au modèle.

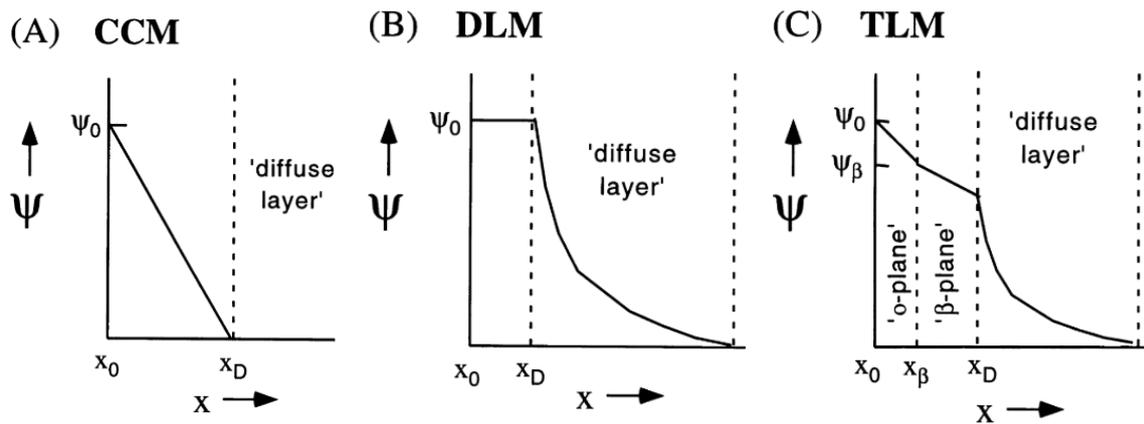


Figure 1-18 - Représentation de la couche diffuse en fonction du modèle utilisé (Koretsky, 2000).

- La représentation des réactions de protonation/déprotonation au niveau de la surface.

En effet, selon la représentation des sites de sorption, une approche à 1pK (pour une constante de dissociation) ou 2 pK (2 constantes) peut être employée (Figure 1-19).

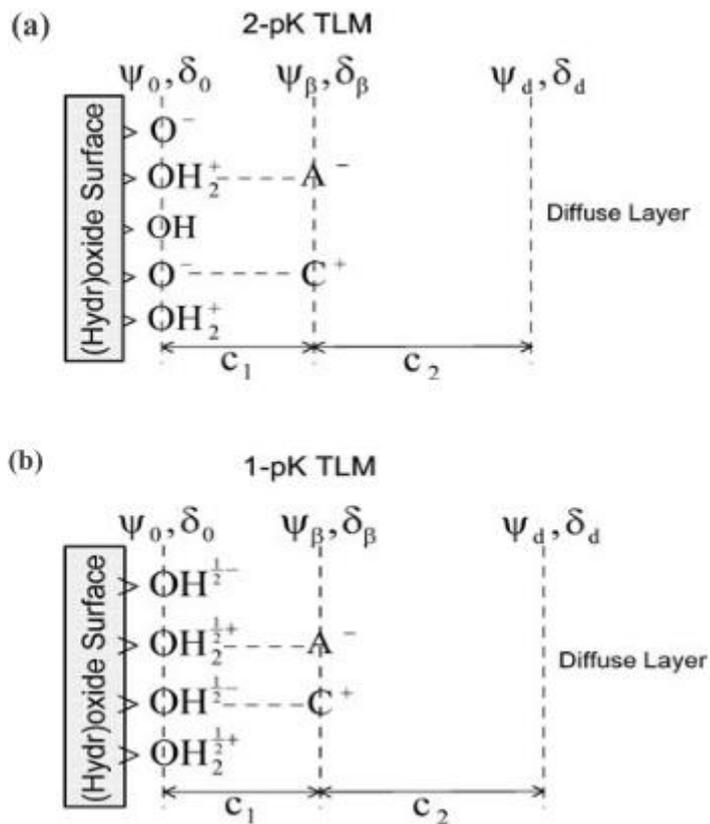


Figure 1-19 - Schéma représentant deux approches pour représenter les sites de surface. a) 2-pK, b) 1-pK. La modélisation utilisée pour représenter la couche diffuse est une approche TLM (Piasecki et al., 2010).

L'approche 1-pK est intéressante par le fait de sa simplicité avec un type de site de sorption variant en fonction des conditions acido-basiques. Cette approche permet ainsi de pouvoir caractériser la densité de site présent sur la surface en utilisant une mesure du point de charge nul du solide (PZC).

Du fait de la plasticité du modèle, une grande variété de formalisme décrivant la complexation de surface sur le solide a été développée pour divers cations. Silva et al. (1979) ont modélisé ainsi la sorption du Cs avec une approche utilisant la complexation de surface comprenant deux sites utilisant un modèle de type DLM avec une seule constante de complexation (1pK), le problème majeur de ce modèle est le grand nombre de paramètres (12) nécessaires à l'ajustement du modèle. Par la suite Gutierrez & Fuentes (1996) ont utilisé un formalisme de type TLM pour caractériser la sorption du Cs par une montmorillonite et les différents types de sites associés ainsi que l'influence du pH sur la distribution du Cs sur ses phases.

1.3.3.3 Les modèles « hybrides »

Par la suite, des modèles de type « hybride » utilisant les deux systèmes d'approche (échange d'ions et sites de surface) ont été utilisés. Montavon et al. (2006) ont notamment représenté l'adsorption du Cs par une MX80 Bentonite, en s'appuyant sur l'approche de

Bradbury & Baeyens (1997), en combinant un modèle échangeur d'ions et de complexation de surface (2-pk) pour représenter la sorption du Cs et Ni. Cette utilisation des deux approches permet ainsi de prendre en compte l'influence du pH sur les bordures de feuillets via des réactions de surface, ainsi que les échanges cationiques sur les surfaces planaires et interfoliaires avec les échangeurs d'ions. Cependant, ce modèle est composé de quatre sites de surface différents ainsi que de deux types d'échangeur d'ions. De ce fait, le modèle est difficile à paramétrer et à généraliser pour d'autres expériences.

Il apparaît donc que les modèles mécanistes présentés précédemment sont généralement assez limités à des domaines et à des conditions physico-chimiques particuliers, restreignant leur application à d'autres conditions que celles pour lesquelles ils ont été développés. Plus récemment, Cherif et al. (2017) ont développé, par le biais de modélisation d'isothermes de sorption issues de la littérature, un nouveau modèle thermodynamique permettant de rendre compte de l'adsorption du Cs sur trois phases pures argileuses pour un large panel de conditions physico-chimiques (force ionique, concentration en Cs et cations compétiteurs). Ce modèle, robuste et parcimonieux, combine deux modèles d'adsorption basés sur une description mécaniste :

- i) Le modèle à couche diffuse (DLM) avec une approche 1-pK (réaction à un seul type de site de fixation), pour rendre compte des réactions de surface responsables de l'adsorption des cations au niveau des sites hydroxyles situés en bordure des feuillets (FES).
- ii) Un modèle d'échange d'ions pour l'adsorption des cations au niveau des sites de charges permanentes (les surfaces planes).

Ce modèle permet d'avoir un nombre de paramètres restreint (un site de surface et un site de complexation propre à chaque phase pure), tout en permettant une prise en compte de l'influence de la force ionique et du pH sur la sorption du Cs.

La base de données associée à ce modèle (i.e. ensemble des constantes thermodynamiques gouvernant l'adsorption et l'échange du Cs, mais également des cations compétiteurs, à la surface des argiles) a été construite à partir d'une analyse exhaustive de la bibliographie et de confrontations de modèles – mesures pour trois phases minérales pures (l'illite, la montmorillonite et la kaolinite). Celle-ci est présentée dans le Tableau 1-3.

Tableau 1-3 - Paramètres du modèle d'addition des sites de surface (Cherif et al., 2017)

Caractéristiques physico-chimiques	Illite	Smectite	Kaolinite
Capacité des sites $\equiv X -$ (meq/Kg)	225	870	20
Densité des sites $\equiv SOH$ (sites/nm ²)	2,7*10 ⁻³	3,6*10 ⁻⁵	1,5*10 ⁻⁴
Surface spécifique (m ² /g)	97	800	10
Constantes des sites de réaction de surfaces $\equiv SOH$		LogK _{sc}	
$SO^{-0.5} + H^+ \leftrightarrow SOH^{0.5}$	3.46	3.4	5
$SO^{-0.5} + Cs^+ \leftrightarrow SOCs^{0.5} + H^+$	5.2	4.3	3
$SO^{-0.5} + Na^+ \leftrightarrow SONa^{0.5} + H^+$	-1.8	-1.3	-3.6
$SO^{-0.5} + K^+ \leftrightarrow SOK^{0.5} + H^+$	0.6	0.1	-1.75
$SO^{-0.5} + NH_4^+ \leftrightarrow SONH_4^{0.5} + H^+$	1.5		-1.75
$SO^{-0.5} + Ca^{2+} \leftrightarrow SOCa^{1.5} + H^+$	-5	-1.4	-5.9
$SO^{-0.5} + Mg^{2+} \leftrightarrow SOMg^{1.5} + H^+$	-5	-1.4	-5.9
$SO^{-0.5} + Sr^{2+} \leftrightarrow SOSr^{1.5} + H^+$	-5	-1.4	-5.9
Constantes des sites d'échangeur cationique $\equiv X -$		LogK _c	
$XNa + Cs^+ \leftrightarrow XCs + Na^+$	2.45	1.39	2.1
$XK + Cs^+ \leftrightarrow XCs + K^+$	0.95	0.8	2.1
$XNH_4 + Cs^+ \leftrightarrow XCs + NH_4^+$	1.6	0.8	2.1
$X_2Ca + 2Cs^+ \leftrightarrow XCs + Ca^{2+}$	5.2	1.7	4.49
$X_2Sr + 2Cs^+ \leftrightarrow XCs + Sr^{2+}$	5.2	2.37	
$X_2Mg + 2Cs^+ \leftrightarrow XCs + Mg^{2+}$	5.2	2.45	

L'approche d'addition de phases pures d'argile présente dans le sol permet d'avoir une bonne adaptabilité en fonction du sol modélisé. En effet, suivant le sol, seules les proportions de phases pures d'argile vont changer ce qui limite le nombre de paramètres d'ajustement en comparaison aux autres modèles mécanistes présentés précédemment.

Ce modèle a pour but de représenter la distribution solide-liquide du Cs pour un sol naturel. Cependant la faisabilité de représentation d'un sol naturel par l'additivité des phases pures minéralogiques n'a pu être validée car des essais n'ont été fait que sur un seul sol au cours de ce travail (Cherif, 2017).

Cette analyse bibliographique a permis de mettre en avant des verrous, menant aux différents objectifs de thèse décrits dans le chapitre suivant.

2 Objectifs du travail de thèse

Comme présenté précédemment, l'identification et la compréhension des phénomènes influençant la mobilité et la dynamique du Cs dans le continuum sol-solution-plante est essentielle pour la gestion des zones contaminées. Ainsi l'identification des phénomènes majeurs influençant la mobilité du Cs et leur caractérisation permettra une modélisation juste et robuste de l'évolution de la distribution du Cs dans le continuum étudié. Notre revue bibliographique a permis de montrer que la mobilité du Cs dans le continuum sol-solution-plante est influencée par différentes propriétés propres à chaque fraction du continuum :

- le sol : Sa capacité à adsorber/ désorber le Cs va fortement dépendre de la minéralogie et notamment du type d'argiles et de leur quantité. L'autre élément principal est la teneur en K fixé sur le solide et notamment le K échangeable qui va définir la quantité de K en solution.
- la solution : Elle représente la zone où les effets de compétitions de sorption (sol-solution, solution-plante) des autres cations (principalement le K) se met en place.
- la plante : Sa capacité à absorber le Cs dépend de la phylogénie et de la concentration en K dans l'eau porale.

Pour prendre en compte ces processus, différents modèles ont été conceptualisés. Il découle de l'étude bibliographique que l'équation de Michaelis-Menten permet de représenter l'évolution du flux racinaire en fonction de la concentration de l'élément en solution, que ce soit pour des temps courts, avec une vision mécanistique et moléculaire de la représentation des transporteurs racinaires, ou pour des temps longs pour représenter de façon macroscopique la dynamique du flux d'absorption. Il apparaît aussi que la fraction sol-solution doit être mieux représentée, notamment l'évolution de la disponibilité du Cs en fonction de sa quantité fixée sur le solide. En effet, la non prise en compte d'une fraction de Cs non-disponible (paramètre « b » de Barber-Cushman) ne permet pas de bien représenter la mobilité du Cs avec le modèle de Barber-Cushman. Pour le modèle d'Absalom et al. (2001), prenant en compte cette non-disponibilité, sa paramétrisation essentiellement sur un panel de sol restreint a montré ses limites sur des sols avec des propriétés physico-chimiques différentes, notamment sur les sols japonais après l'accident de Fukushima.

Dans ce contexte, le travail de recherche mené durant cette thèse a pour objectif général de contribuer à l'amélioration de la caractérisation de la mobilité du Cs dans le continuum sol-solution-plante avec un modèle qui permette de prendre en compte l'effet de la spéciation du Cs dans le sol (quantité adsorbée, fraction non disponible, prise en compte des cations compétitifs fixés sur le solide) sur les quantités de Cs transférables à la plante, tout en conservant un jeu de paramètres restreints.

Le premier axe concerne des expériences réalisées sur trois sols et deux plantes contrastés. Le choix des sols a été basé sur les caractéristiques physico-chimiques connues pour influencer la distribution du Cs entre le sol et la solution du sol (CEC, % argile, pH, MO). Le choix des plantes a été basé sur une revue bibliographique mettant en avant l'impact des traits phylogénétiques de la plante sur sa capacité à adsorber le Cs. Ces expériences ont été menées à l'aide d'un dispositif expérimental facilement répliquable (RHIZOtest) permettant de mesurer l'évolution temporelle des concentrations du Cs dans les différents compartiments du système : sol, solution et plante. À la suite de ces expériences, les quantités de Cs transférées aux plantes ont été interprétées au regard des propriétés minéralogiques et chimiques des sols ainsi que du type de plantes choisies dans le but d'évaluer l'influence des différentes composantes du système sur la mobilité du Cs.

Le deuxième axe consiste à proposer un modèle de transfert sol-solution-plante testé sur la base du jeu de données acquis. Ce modèle couple une approche thermodynamique pour simuler la spéciation du Cs à l'interface sol-solution et une approche type Michaelis-Menten pour l'absorption racinaire. Le but de cet axe de travail est d'évaluer la capacité du modèle à représenter les différents systèmes expérimentaux étudiés avec une seule et même base de données. Dans un premier temps, la validation du modèle sol-solution a été effectuée pour des systèmes expérimentaux statiques (réacteurs fermés) et pour des systèmes dynamiques simples (RHIZOtests contrôles sans plantes). L'objectif de cette première modélisation est double 1) valider la base de données thermodynamique sol-solution pour représenter la distribution solide-liquide du Cs dans des sols naturels et 2) évaluer la capacité du modèle à représenter le Cs et les différents cations en solution dans le dispositif RHIZOtest afin de les prendre en compte pour la modélisation sol-solution-plante. Dans un second temps, le modèle sol-solution a été couplé au modèle solution-plante afin de représenter la dynamique du Cs dans les différentes expériences en RHIZOtest.

Ce travail permettra de mieux comprendre les paramètres influençant la mobilité du Cs dans le continuum sol-solution-plante et de proposer un nouveau modèle pouvant simuler la dynamique du Cs et des cations compétiteurs dans le système étudié.

3 Matériels et méthodes

Le travail expérimental effectué pendant cette thèse peut être divisé en 2 parties majeures, selon les deux axes principaux des objectifs :

- une partie expérimentale permettant d'observer et de quantifier la mobilité du césium dans le continuum sol-solution-plante,
- une partie modélisation de l'expérimentation.

Ainsi, seront détaillés les matériels et méthodes pour l'expérimentation, suivis d'une description complète du modèle utilisé pour la phase de modélisation.

3.1 Sols étudiés

Pour cette étude, 3 sols ont été sélectionnés (Sol E, Sol H, Sol S) sur la base des caractéristiques suivantes :

- leur composition granulométrique, minéralogique et physico-chimique, afin d'obtenir un panel de sols aux propriétés physico-chimiques variées,
- leurs réactivités connues ou supposées vis-à-vis du Cs (certains de ces sols ayant déjà été utilisés dans le cadre d'autres travaux),
- la quantité de sol à disposition.

Les sols E et H ont été précédemment étudiés dans le cadre d'un projet ANR auquel collabore le laboratoire et pour lequel des expériences de sorption du Cs ont été réalisées lors d'une thèse précédente (Siroux, 2017). Le sol S quant à lui a été utilisé dans le cadre d'une thèse réalisée en parallèle à celle-ci au laboratoire (Chaif, 2021).

3.1.1 Caractéristiques physico-chimiques des sols étudiés

Le Tableau 3-1 représente les différentes propriétés physico-chimiques des trois sols étudiés. Chaque sol a été séché, puis tamisé à 2mm et envoyé au laboratoire d'analyses des sols de l'INRA d'Arras afin de caractériser leurs paramètres physico-chimiques. La caractérisation des proportions granulométriques de chaque sol a été effectuée sans décarbonation en suivant la norme « NFX 30-107 ». La mesure du pH pour chaque sol a été mesurée à l'eau en suivant la norme « NF ISO 10390 ». La capacité d'échange cationique (CEC) et les cations échangeables ont été mesurés en suivant le protocole (NFX 31-130) basé sur une mesure à l'acétate d'ammonium. Le dosage de la matière organique et de l'azote total a été effectué par combustion à sec (ISO 10694: 1995 et ISO 13878: 1998). Le dosage du CaCO_3 présent dans le sol a été mesuré en utilisant la méthode volumétrique (ISO 10693: 1995). La mesure du stock total en cations pour chaque sol a été effectuée par digestion à l'acide fluorhydrique en utilisant la norme (NF ISO 22036).

Les cations échangeables à l'eau ont été mesurés au sein du laboratoire par une mise en suspension de 3 g de sol dans $1,5 \times 10^{-2}$ L d'eau ultrapure pour une durée de 48h.

Tableau 3-1 : Données physico-chimiques des sols étudiés

	Sol E	Sol H	Sol S
Argile (g/kg)	182,2	131,3	31,0
Limon (g/kg)	473,1	540,5	7,0
Sable (g/kg)	344,6	328,2	962,0
Matière Organique (g/kg)	20,3	49,4	1,44
pH (H ₂ O)	7,5	5,5	9,32
CEC Metson (eq/kg)	$9,89 \times 10^{-2}$	$7,64 \times 10^{-2}$	$1,11 \times 10^{-2}$
Cations échangeables			
K ⁺ (g/kg)	$1,5 \times 10^{-1}$	$1,26 \times 10^{-1}$	$8,91 \times 10^{-2}$
Na ⁺ (g/kg)	$1,43 \times 10^{-2}$	$4,64 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-2}$
Ca ²⁺ (g/kg)	27,51	2,59	25,02
Mg ²⁺ (g/kg)	$2,27 \times 10^{-1}$	$2,91 \times 10^{-1}$	$3,48 \times 10^{-1}$
Cations désorbables à l'eau			
K _{H2O} (g/kg)	$8,6 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-2}$	$7,3 \times 10^{-3}$
Na _{H2O} (g/kg)	$2,67 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-2}$	$2,96 \times 10^{-2}$
Ca _{H2O} (g/kg)	$1,71 \times 10^{-1}$	$5,37 \times 10^{-2}$	$2,42 \times 10^{-2}$
Mg _{H2O} (g/kg)	$2,68 \times 10^{-3}$	$8,58 \times 10^{-3}$	342×10^{-3}
Eléments totaux (HF)			
K (g/kg)	13,25	14,65	8,6
Na (g/kg)	8,05	5,30	3,61
Ca (g/kg)	18,75	2,30	55,7
Mg (g/kg)	4,10	2,10	1,95
Cs (g/kg)	$3,61 \times 10^{-3}$	$3,16 \times 10^{-3}$	$9,21 \times 10^{-4}$

Placés sur un triangle de texture (Figure 3-1), ces sols se retrouvent dans trois zones texturales différentes, avec :

- Un sol S de type sableux,
- Un sol H de type limoneux sableux,
- Un sol E limoneux argileux sableux.

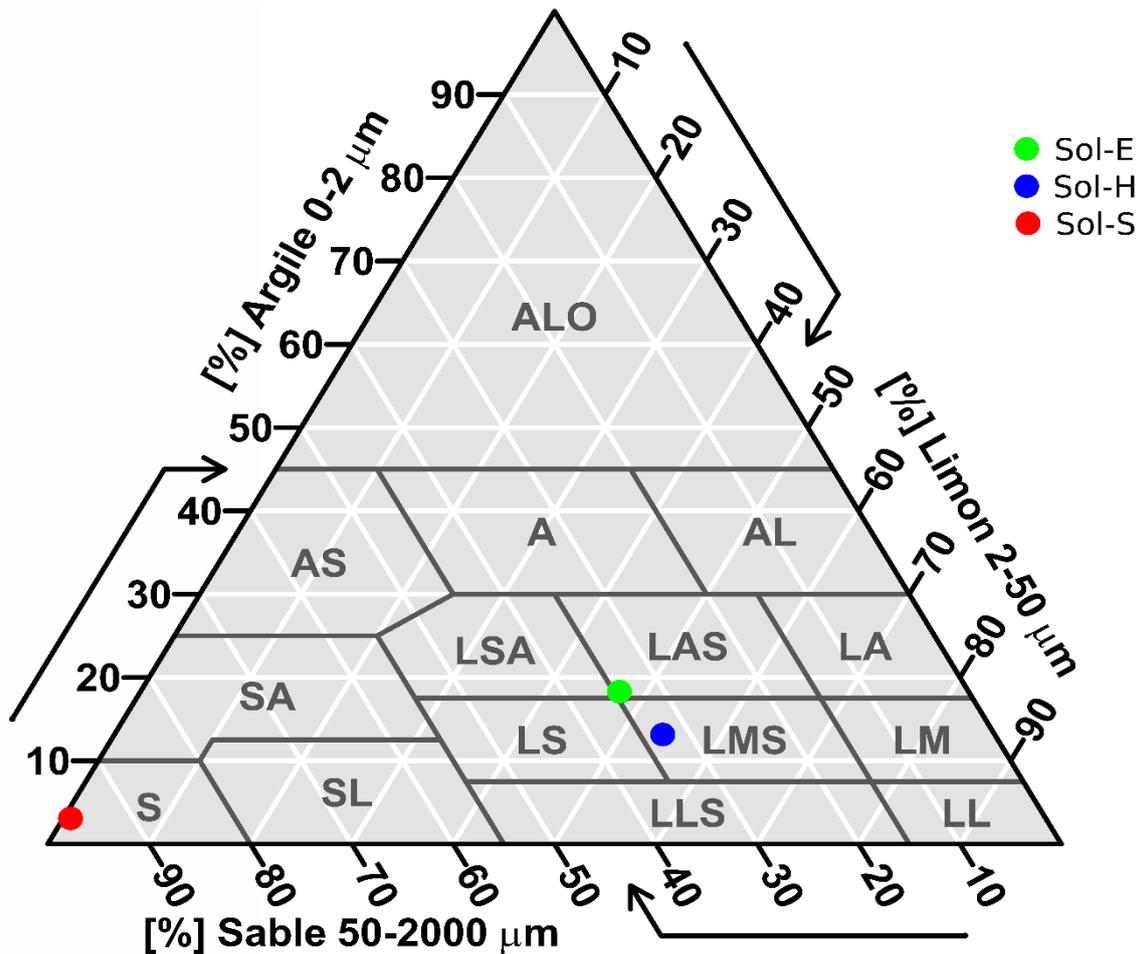


Figure 3-1 - Distribution des sols selon leur texture

D'autres paramètres physico-chimiques permettent de différencier plus précisément ces trois sols. En effet, outre la granulométrie, la teneur en matière organique (MO) est à prendre en compte puisqu'elle peut influencer la capacité de sorption en C_s du sol. Le Tableau 3-1 présente les différentes teneurs en MO de ces trois sols. Le sol H possède environ 2,5 fois plus de MO que le sol E et 34 fois plus que le sol S. En se basant sur le Tableau 3-2, le Sol H est considéré comme un sol ayant une teneur élevée en MO alors que le sol E se trouve à la limite entre les sols bien pourvus et pauvres en MO et le sol S est très pauvre en MO.

Tableau 3-2 - Table d'interprétation de la teneur en matière organique en fonction de leur teneur en argile (programme LANO/Chambre d'agriculture de Normandie)

Teneur en MO	Interprétation	
MO < 14 g/kg	pour n'importe quel sol	Sol très pauvre en MO
14 < MO < 20 g/kg	pour n'importe quel sol	Sol pauvre en MO
20 < MO < 30 g/kg	Argile < 22% 22% < Argile < 30% Argile > 30%	Sol bien pourvu en MO Sol moyennement pourvu en MO Sol pauvre en MO
30 < MO < 40 g/kg	pour n'importe quel sol	Sol bien pourvu en MO
40 g/kg > MO	pour n'importe quel sol	Teneur élevée en MO

Ces différentes teneurs en MO peuvent être aussi observées dans la Figure 3-2. Dans cette figure issue de Saby et al. (2019), le sol H est situé au-dessus de la moyenne des sols français pour la quantité en MO alors que le sol S est au contraire dans les limites basses des sols français.

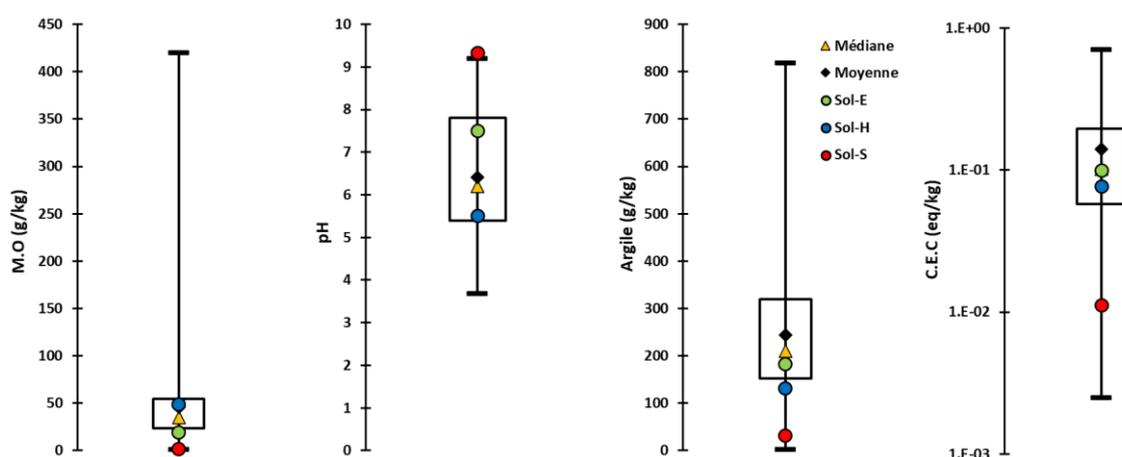


Figure 3-2 - Distribution des 3 sols étudiés en fonction de la base de données RMQS. N.B les mesures de CEC dans cette étude ont été effectuées par chlorure de cobaltihexammine (NF X 31-30). Méta analyse de sol effectuée sur N = 1899 pour les données MO, et N = 2144 pour argile, pH, CEC (Saby et al., 2019).

Un autre paramètre qui différencie les trois sols est leur pH. Le sol H est acide (5,5), le sol E est proche de la neutralité (7,5) et le sol S est très basique avec un pH de 9,3 ce qui est assez rare pour un sol classique. En effet, dans la figure ci-dessus, le sol S se retrouve dans les valeurs extrêmes de pH des sols français, alors que les pH mesurés pour les deux autres sols semblent être plus souvent rencontrés.

Enfin, la Figure 3-2 montre que les teneurs en argiles et les CEC mesurées dans les sols étudiés sont plutôt situées en dessous de la moyenne des sols français (Saby et al., 2019). Le sol E possède la plus grande CEC avec $9,89 \times 10^{-2}$ eq/kg, suivi par le sol H ($7,64 \times 10^{-2}$ eq/kg) et le sol S ($1,11 \times 10^{-2}$ eq/kg). Cette dernière valeur classe le sol S parmi les sols ayant la plus faible CEC du territoire français.

Outre la valeur de CEC, la nature et la quantité de cations échangeables sont également importantes vis-à-vis de la sorption du Cs sur le sol et l'absorption par la plante (notamment K^+ et Na^+). La différence au niveau du K et du Na échangeable ne semble pas importante entre les 3 sols. En revanche, pour les cations désorbables à l'eau, une plus grande proportion de K est désorbée par le sol H (9,85%), suivi du sol S (8,18%) et du sol E (0,76%). Pour le Na, le sol S désorbe le plus avec 3.34%, suivi du sol H (1,89%) et du sol E (1,51%). Ces données mettent donc en évidence que le sol E semble posséder une plus grande irréversibilité de sorption pour les cations majeurs à faible hydratation, par rapport aux 2 autres sols.

3.1.2 Quantification des argiles minéralogiques des sols étudiés

Afin de caractériser les phases porteuses du Cs dans chaque sol, une identification des argiles minéralogiques a été effectuée par la SARL Etudes Recherche Matériaux (ERM) à Poitiers, par une analyse de la diffraction des rayons X (DRX) d'un échantillon de sol inférieur à 2 μm .

L'acquisition des diffractogrammes de rayons X a été réalisée sur un diffractomètre Bruker D8 Advance A25 équipé d'un goniomètre vertical et muni d'un détecteur rapide de type LynxEye. Le tube de rayons X est à anode de cuivre (radiation $Cu K\alpha$) avec des conditions d'analyse de 40 kV et 40 mA. A partir de l'échantillon, un diffractogramme de poudre désorientée de l'échantillon $<2\mu m$ séché a été enregistré afin de déterminer les phases cristallisées présentes en quantités supérieures à leur seuil de détection. Cette identification a été effectuée avec le logiciel EVA (DIFFRACplus BASIC, BRUKER). Pour l'étude spécifique des minéraux argileux, une préparation orientée a été utilisée. Deux diffractogrammes ont été enregistrés : un diffractogramme de lame naturelle (c'est-à-dire enregistré à l'air ambiant) et un diffractogramme de lame saturée à l'éthylène glycol afin d'identifier avec précision les différents minéraux argileux. Les spectres issus de ces mesures sont présentés en annexe (Annexe 1 et Annexe 9). Ces analyses ont permis une quantification semi quantitative des phases minéralogiques présentes dans le sol (Tableau 3-3).

Tableau 3-3 - Estimation semi-quantitative des proportions de minéraux argileux dans la fraction <math> <2\mu\text{m}</math> des sols étudiés. (*) Données issues de Siroux (2017)

Type de phase pure	Sol E (*)	Sol H (*)	Sol S
CEC <math> <2\ \mu\text{m}</math> (eq/kg)	$4,97 \times 10^{-1}$	$2,0 \times 10^{-1}$	$1,87 \times 10^{-1}$
Mica-Illite (%)	14 - 25	11 - 22	> 0 - 2
Smectite (%)	-	-	23 - 27
I/S R= 1 ; G/S R= 1 (%)	40 - 50	43 - 56	-
I/S R= 0 ; G/S R= 0 (%)	-	-	-
Kaolinite (%)	9 - 12	14 - 23	4 - 9
Chlorite (%)	>0 - 4	> 0 - 7	1 - 4
Quartz (%)	2 - 6	3 - 9	5 - 9
Feldsp. K (%)	0 - 2	> 0 - 1	0 - 1
Plagioclases (%)	0 - 1	0 - 1	0 - 1
Minéraux ferrifères (%)	15 - 22	3 - 7	0 - 4
Gypse (%)	0 - 1	0 - 1	0 - 0.8
TiO ₂ (%)	0 - 0.4	0 - 0.9	0 - 0.3

Chaque sol possède des proportions de phases pures différentes en termes de quantité et d'organisation minéralogique. En effet, les sols E et H possèdent des interstratifiés Illite/Smectite (I/S) et Glauconite/Smectite (G/S) de type ordonné (R=1) ou désordonné (R=0), alors que le sol S possède une majorité de phases pures simples et en particulier de la smectite. Pour le sol E, la phase principale est un mix d'interstratifiés I/S ordonnés et désordonnés. Pour le sol H, les phases pures principales sont des interstratifiés I/S ordonnés. Par ailleurs, le sol H possède plus d'interstratifiés alors que le sol E possède plus d'illite.

3.1.3 Propriétés connues de rétention du Cs des sols étudiés : présentation des isothermes de sorption.

Des isothermes de sorption du Cs par les sols E, H et S ont été effectuées au cours de deux thèses différentes : celles des sols E et H sont issues de la thèse de Siroux (2017), alors que celle du sol S a été obtenue par Chaif (2021).

3.1.3.1 Protocoles d'obtention des isothermes

Les isothermes ont été effectuées en suivant une méthode par batch, réalisée à température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$).

Pour les sols E et H, 0,35g de sol sec tamisé à $150\mu\text{m}$ ont été mélangés avec 7mL de solution électrolytique dans des tubes de centrifugation de 10 mL en polycarbonate (Nalgene centrifuge tube 3138-0010, Thermo Scientific) afin d'obtenir un ratio solide liquide de 50g/L. La solution électrolytique est composée du cation échangeable majeur.

Ici, le CaCl_2 a été utilisé comme sel de fond à une concentration de 0,033 mol/L pour les deux sols. Après 24 heures de mise en équilibre avec la solution électrolytique, du Cs stable marqué avec du ^{137}Cs a été ajouté à la solution afin d'atteindre des concentrations de Cs allant de 10^{-10} à 10^{-2} mol/L. À la suite de cette étape de contamination, les batchs ont été agités pendant 5 jours. A la fin de ce temps d'agitation, les tubes ont été centrifugés pendant 45 minutes à 20000g (70.1 Ti Rotor, Optima LE-80R, Beckman). 1 mL du surnageant a été prélevé puis mesuré par gammamétrie.

Pour le sol S, 3g de sol sec tamisé à 2 mm ont été mélangés avec 15 mL de solution électrolytique dans des tubes de centrifugation de 50 mL en polycarbonate (Nalgene centrifuge tube 3138-0050, Thermo Scientific) afin d'obtenir un ratio solide liquide de 200 g/L. La solution électrolytique est composée de CaCO_3 à saturation (équivalent à une concentration en solution de 1×10^{-3} mol/L de HCO_3^- et 5×10^{-4} mol/L de Ca^{2+}) et de NaCl 5×10^{-3} mol/L. Après 24 heures de mise en équilibre avec la solution électrolytique, du Cs stable marqué avec du ^{137}Cs a été ajouté à la solution afin d'atteindre des concentrations de Cs allant de 10^{-9} à 10^{-3} mol/L. À la suite de cette étape de contamination, les batchs ont été agités pendant 2 jours. A la fin de ce temps d'agitation, les tubes ont été centrifugés pendant 20 minutes à 10000g et la fraction liquide a été séparée du culot de sol, puis filtrée à $0,2\mu\text{m}$ (PALL acrodisc Sybringe Filter, Polyethersulfone) avant analyse par spectrométrie gamma.

3.1.3.2 Isothermes obtenues

Trois isothermes de sorption ont été obtenues et sont présentées sur la Figure 3-3. Sur cette figure, le R_D représente le coefficient de distribution solide-liquide ($[\text{Cs}]_{\text{adsorbé}}/[\text{Cs}]_{\text{solution}}$) et C_{seq} la concentration de Cs en solution à la fin du temps d'agitation. Le sol E possède la plus forte capacité de rétention du Cs et se caractérise donc par un R_D plus élevé que les deux autres sols quelle que soit la concentration de Cs en solution. Il est aussi à noter une faible différence entre les sols H et S au niveau du plateau à faible concentration de Cs en comparaison avec le sol E. En effet, pour une concentration à l'équilibre de 1×10^{-10} (mol/L) de C_{seq} , la valeur du R_D est d'environ 1×10^4 (L/kg) pour le sol E et de 1×10^3 (L/kg) pour le sol H et 5×10^2 (L/kg) pour le sol S. Il y a ainsi une différence d'un facteur 10 entre le sol E et H, et d'un facteur 2 entre les sols H et S, malgré une CEC du sol H 6,8 fois supérieure à celle du sol S et 1,2 fois inférieure à celle du sol E.

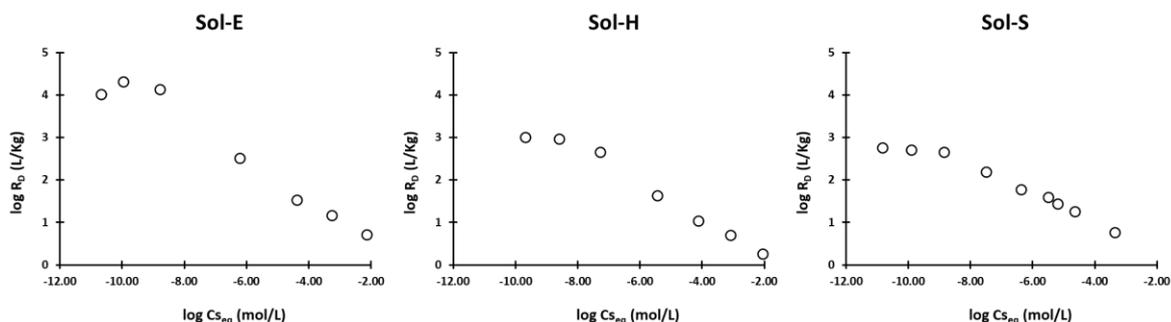


Figure 3-3 - Isothermes de sorption des trois sols utilisés

3.2 Plantes

3.2.1 Choix des plantes utilisées

Le choix des plantes a été fait de façon à avoir des plantes exprimant différentes capacités d'absorption racinaire du Cs tout en respectant les contraintes imposées par le système expérimental choisi (ie : nécessité d'avoir des racines non pivotantes, cf-3.2.2).

Ainsi, le résultat d'études menées depuis une dizaine d'année sur le lien entre « phylogénie » et « teneur en Cs dans les feuilles suite à une absorption racinaire » a été pris en compte. Comme rappelé dans l'étude bibliographique (cf-1.2.2.2), Willey et al. (2005) ont mis en évidence un lien entre la teneur en Cs dans les feuilles et la phylogénie des plantes ainsi que leur stratégie de croissance. Dans cette étude, une analyse par clusterisation des données a été effectuée (Figure 3-4).

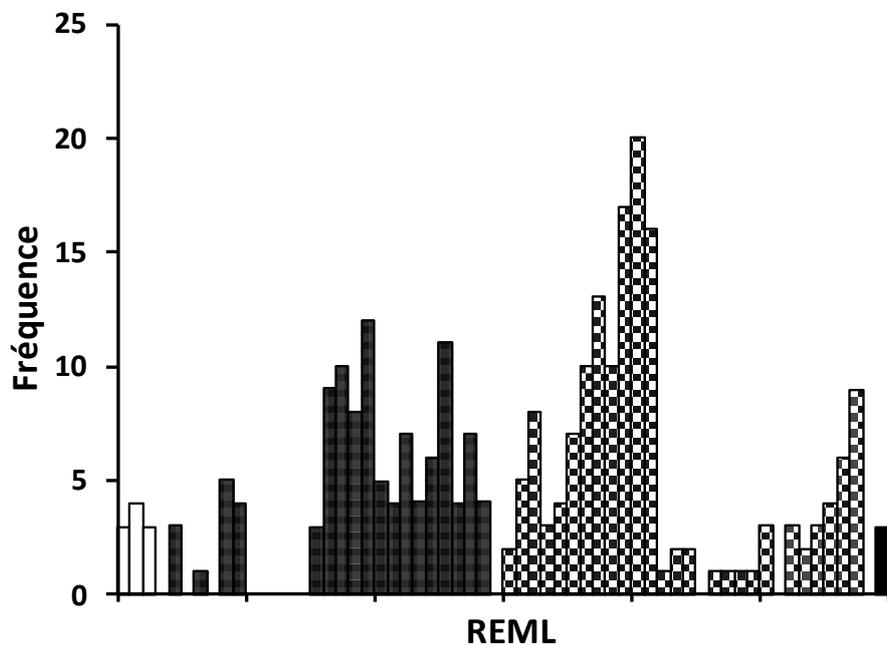


Figure 3-4 - Fréquence de distribution des valeurs de REML représentant la quantité de Cs adsorbé par les plantes. Les différentes zébrures représentent les cinq groupes significativement différents après analyse de clusterisation avec une distance Euclidienne de 7,5. Le groupe 1 est représenté par les histogrammes blancs et le groupe 5 par l'histogramme en noir.

Cinq groupes sont significativement différents dans leur capacité à absorber le Cs. Cependant, seuls les groupes 2 et 3 possèdent une distribution normale. Ainsi, par leur distribution une transposition d'une plante à une autre dans le même groupe semble être plus facile. C'est pourquoi des plantes au sein de ces deux groupes ont été choisies (Figure 3-5).

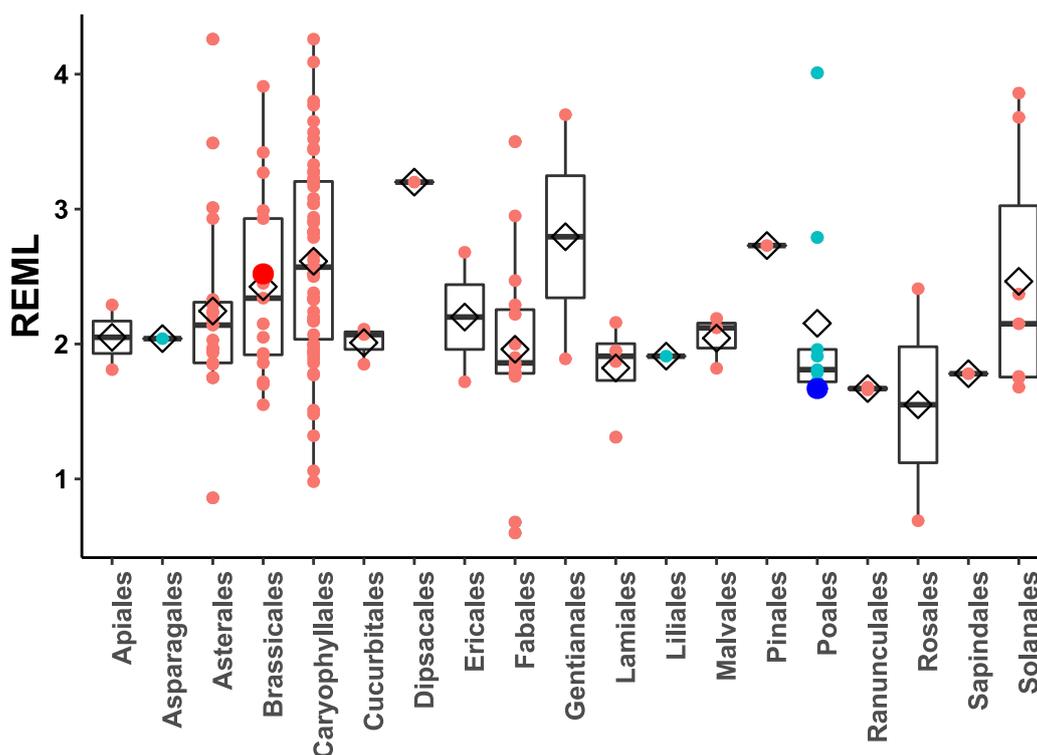


Figure 3-5 - Analyse des données des groupes 2 et 3 issues de Willey et al. (2005). Les points rouges représentent les dicotylédones et les points bleus les monocotylédones, le point rouge grossi représente la moutarde brune et le point bleu le millet.

Une monocotylédone et une dicotylédone ont été choisies, une plante de type monocotylédone devant potentiellement absorber moins de Cs que les dicotylédones (cf-1.2.2.2).

Pour les dicotylédones, l'ordre des Caryophyllales est l'ordre ayant la plus forte capacité d'absorption du Cs. Cependant, il a été mis à l'écart de notre sélection car il présente une très forte variabilité intra-ordre et aucune étude avec des Caryophyllales n'a été effectuée avec le dispositif expérimental utilisé dans cette étude (RHIZOtest), leur racine tendant à être de type pivotant en majorité. Le choix s'est donc porté sur une plante appartenant à l'ordre des Brassicales qui lui aussi présente de bonnes capacités à absorber le Cs. La plante choisie est la moutarde brune (*Brassica juncea* (L.) Czern) car elle possède une capacité d'absorption du Cs assez élevée par rapport à d'autres plantes de la base de données (Figure 1-12) et semble adaptée au RHIZOtest car déjà utilisée sur ce dispositif.

Pour les monocotylédones nous avons choisi une Poales car c'est dans cet ordre que la majorité des données sont présentes. Nous avons choisi le millet (*Panicum milleaceum*) car c'est une des plantes ayant le plus faible taux d'absorption du Cs issues des groupe 2 et 3 parmi les monocotylédones présentes dans la base de données (Figure 3-5) (Willey et al., 2005)

Les graines utilisées pour les expériences ont été achetées à l'entreprise « Les semences du Puy » (le Puy en Velay, 43) pour les deux plantes.

3.2.2 Le dispositif RHIZOtest

Le RHIZOtest est un dispositif normalisé comme biotest permettant d'évaluer la phyto-disponibilité racinaire d'éléments présents dans le sol (ISO 16198). Cet outil est basé sur la mise en contact (séparation physique via un mesh en nylon perméable) d'un système racinaire, sous forme de tapis, avec une couche de sol. Déployé sur plusieurs sols, il permet d'établir une comparaison de la biodisponibilité des éléments contenus dans ces sols par mesure des quantités d'éléments accumulés dans la plante.

Le RHIZOtest est constitué de deux parties (Figure 3-6) :

- la partie supérieure du RHIZOtest, située au-dessus du mesh de séparation : cette partie représente le compartiment plante du continuum étudié.
- la partie inférieure du RHIZOtest, située en-dessous du mesh de séparation : cette partie représente le compartiment sol et solution du continuum.

Durant l'expérience, la plante est alimentée en solution nutritive via un réservoir situé en dessous de la partie inférieure du RHIZOtest et relié à celle-ci par un mesh en papier filtre (Whatman filter papers Cat No 1001-185). Cela permet à la solution nutritive d'accéder à la couche de sol et aux racines par capillarité, amorcée par un flux d'eau créé par l'évaporation et/ou évapotranspiration engendrées par la plante.

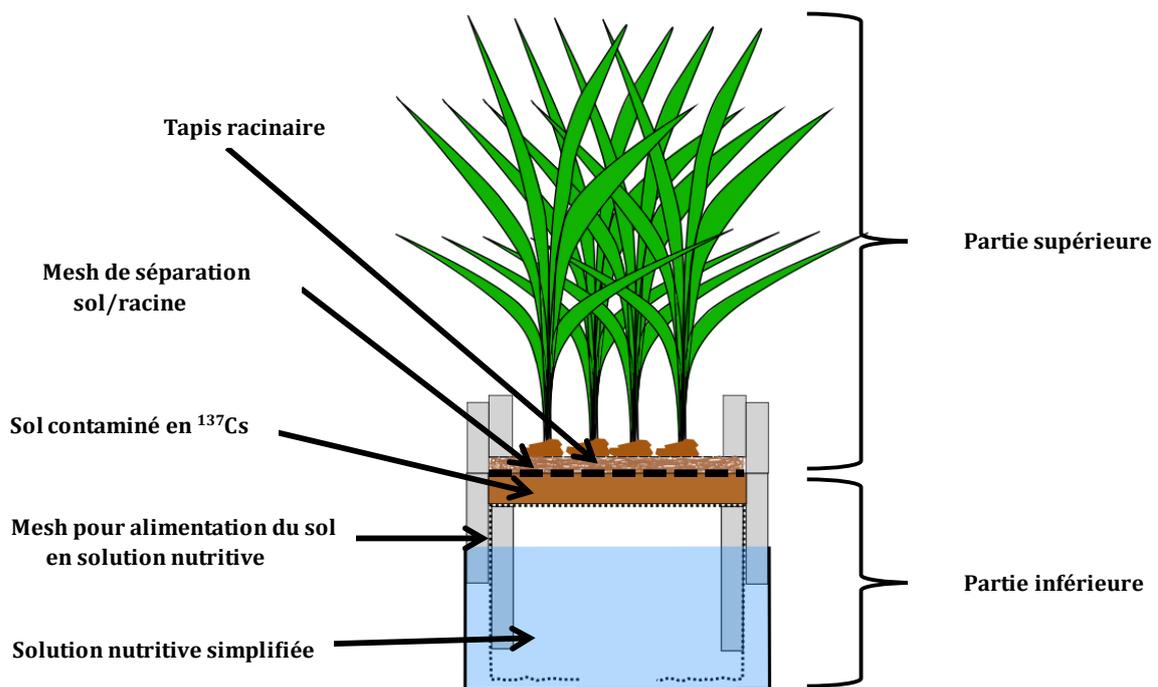


Figure 3-6 - Schéma conceptuel du dispositif RHIZOtest

Ce dispositif met en contact une couche mince de sol (35 mm) et un tapis racinaire. Du fait de la faible épaisseur de sol et de la grande surface du tapis racinaire (37,39 cm²), ce dispositif permet de représenter les interactions sol/racine au niveau rhizosphérique en minimisant au maximum les effets de gradient de concentration des différents nutriments entre le sol et la plante et ainsi de simplifier l'analyse des résultats. De plus, la grande surface racinaire mise en contact avec la faible quantité de sol le RHIZOtest permet i) d'accentuer l'effet des plantes sur le sol (prélèvement, exsudation) et ii) d'analyser les

racines sans risque de pollution particulière du sol. Cependant, ce dispositif a également quelques limites. La surface de tapis racinaire ne va pas évoluer dans le temps contrairement à des racines de plantes dans le sol. De plus, la géométrie plane et homogène du tapis racinaire du RHIZOtest surestime l'influence rhizosphérique sur le sol contaminé. Enfin, le dispositif ne permet pas de différencier l'effet de la sénescence des racines sur le flux racinaire. En effet, la géométrie du tapis racinaire rend impossible la distinction de la zone apicale du chevelu racinaire.

Le RHIZOtest est un outil particulièrement performant pour un déploiement systématique sur un grand nombre de substrats, mais impose plusieurs contraintes : i) le type de plantes utilisables, celles-ci devant présenter un système racinaire non pivotant pour obtenir un tapis de racines, ii) l'utilisation de sol ayant des pH compris entre ≈ 5 et 9, gamme permettant la culture d'une plante sur un substrat.

3.3 Expériences de transfert sol-plante du Cs

L'objectif de cette série d'expérimentation est i) d'étudier le flux du Cs entre un sol et une plante, et ii) d'observer l'évolution de la disponibilité du Cs en fonction des sols et plantes étudiés. Afin de mettre en évidence un effet de la plante sur la modification de la disponibilité du Cs dans le sol, différentes expériences ont été mises en place (Figure 3-7) :

- des expériences de transfert du Cs du sol à la plante, pendant 21 jours, appelées RHIZOplantes.
- des expériences sur la même durée avec des dispositifs sans plante permettant de renseigner sur la mobilité du Cs à l'interface sol-solution sans intervention de la plante, nommées RHIZOsols.

Ainsi, pour un couple sol/plante une expérience RHIZOsol et RHIZOplante sont effectuées en parallèle dans les mêmes conditions expérimentales en chambre de culture.

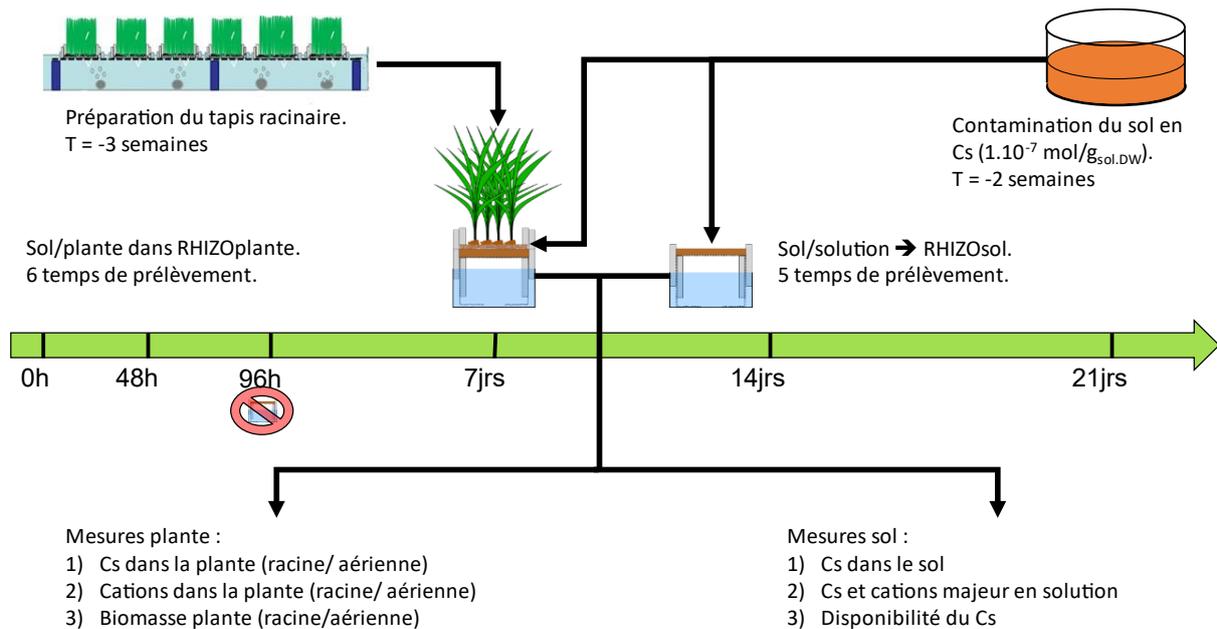


Figure 3-7 - Schéma conceptuel des expériences

L'expérience présente 2 parties distinctes :

- Préparation du matériel biologique (millet ou moutarde) et du sol (sol E, H ou S) utilisés pendant l'expérience. La préparation des plantes consiste en une phase de préculture permettant de développer le tapis racinaire des plantes utilisées pour le RHIZOtest. La préparation du sol consiste à contaminer la quantité de sol nécessaire à l'expérience de façon homogène et à laisser incuber le sol contaminé pour que la distribution sol-solution du Cs soit stabilisée avant exposition aux plantes,
- Expérience de transfert sol-plante en elle-même.

3.3.1 Mise en place du dispositif RHIZOtest

3.3.1.1 Développement des plantes sur la partie supérieure du RHIZOtest

La mise en place de la partie supérieure du RHIZOtest se déroule en deux temps, i) une phase de germination et ii) une phase de développement des racines en hydroponie permettant de créer un tapis racinaire dense et homogène afin d'avoir un bon contact sol/racines au moment de la mise en place des plantes dans le RHIZOtest.

- **Phase de germination**

Environ 30 graines de millet ou 40 graines moutarde ont été déposées dans chacune des parties supérieures de 24 RHIZOtests. Celles-ci ont été déposées dans des bacs contenant du papier (benchcoat) imprégné d'une solution de germination ($600 \mu\text{M CaCl}_2$ and $2\mu\text{M H}_3\text{BO}_3$) et maintenues dans une chambre climatique dans le noir à une température de 20°C et une hygrométrie de 80% pendant 4 jours. A la fin de cette période de germination,

ces parties supérieures de RHIZOtest ont été transférées dans un système de préculture afin de développer la biomasse et le tapis racinaire des plantules.

- **Phase de préculture**

La phase de préculture consiste à développer les systèmes racinaire et aérien des plantes germées dans la partie supérieure des RHIZOtests. Les parties supérieures des RHIZOtests sont installées dans un système hydroponique (Figure 3-8 et Figure 3-9) pour une durée de 3 semaines, dans une chambre de culture permettant une alternance jour/nuit (16h/8h). Cette même alternance jour/nuit est mise en place pour la gestion de l'hygrométrie à 70/75% et de la température à 20/25°C. Les plantes sont alimentées en solution nutritive complète (10 μM H_3BO_3 , 2000 μM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 2000 μM KNO_3 , 1000 μM MgSO_4 , 500 μM KH_2PO_4 , 100 μM $\text{NaFe}(\text{III})\text{EDTA}$, 0.2 μM CuCl_2 , 2 μM MnCl_2 , 1 μM ZnSO_4 , 0.05 μM Na_2MoO_4 .) avec un renouvellement journalier de la solution

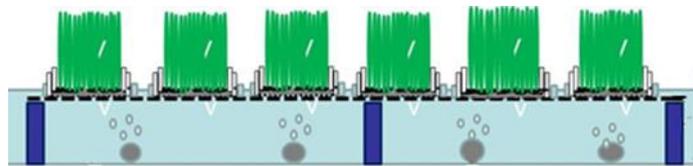


Figure 3-8 - Schéma de l'hydroponie permettant la préculture des parties supérieures du RHIZOplante



Figure 3-9 - Photo de l'hydroponie dans la chambre de culture.

A la fin de la période de préculture, des tapis racinaires comme celui présenté dans la Figure 3-10 peuvent être observés.



Figure 3-10 - Tapis racinaire après période de préculture

Parmi la totalité des parties supérieures ayant été préparées, 21 sont sélectionnées pour l'expérience de transfert et sont mises en contact avec la partie inférieure du RHIZOtest (cf-3.3.2).

3.3.1.2 Préparation du sol et remplissage de la partie inférieure du RHIZOtest

- **Contamination du sol**

Le sol est contaminé par dopage avec une solution de Cs stable contenant du ^{137}Cs comme traceur. La solution de contamination utilise comme solution électrolytique une solution nutritive minimale ($10\ \mu\text{M KCl}$, $50\ \mu\text{M H}_3\text{PO}_4$ and $75\ \mu\text{M MgSO}_4$) identique à celle utilisée pour alimenter les RHIZOtests pendant les expériences. A cette solution sont ajoutés $3 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}$ de Cs stable et $7 \times 10^6\ \text{Bq/L}$ de ^{137}Cs afin d'obtenir une concentration de $\approx 1 \times 10^7\ \text{mol/g}_{\text{solDW}}$. La solution est ensuite ajustée au pH du sol.

La contamination du sol consiste à déposer une fine couche de sol ($\approx 1\text{cm}$) dans un cristalliseur, à la saturer avec la solution nutritive minimale, puis à déposer la solution de contamination goutte par goutte de façon homogène sur toute la surface du sol. L'opération est répétée de la même façon pour chaque couche avec un même volume de solution de contamination jusqu'à obtention de la quantité de sol contaminé voulue.

À la suite de la contamination, le sol contaminé est saturé avec la solution nutritive minimale et incubé à température ambiante pendant 2 semaines tout en maintenant la saturation du sol à 100%.

- **Mise en place du sol dans la partie inférieure du RHIZOtest**

A la fin de la période d'incubation, le sol contaminé est séché afin d'atteindre une teneur en eau d'environ 30%. Une fois la teneur en eau obtenue, le sol est mélangé pour assurer une contamination homogène.

Environ 20g de sol sont ensuite transférés dans chacune des 36 parties inférieures des RHIZOtests utilisés. Chaque partie inférieure est ensuite connectée à un récipient contenant 800 ml de solution nutritive minimale. Les parties inférieures sont alors incubées pendant 3 jours dans le noir en chambre de culture à une température de 20°C et à une hygrométrie de 70%. Cette période d'incubation permet de mettre en place le flux d'eau entre la solution nutritive minimale du réservoir et le sol contaminé afin d'avoir une

humidité homogène dans les parties basses du RHIZOtest avant mise en contact avec les plantes (parties supérieures du RHIZOtest).

3.3.2 Déroutement de l'expérience RHIZOtest

Le début de l'expérimentation (T0) fait suite aux trois jours d'incubation des 36 parties inférieures du RHIZOtest. Au même temps, 18 des parties supérieures des RHIZOtests placées en hydroponie pendant 3 semaines sont mises en contact avec les parties inférieures afin d'obtenir des RHIZOplantes (RHIZOtests plantés). Les autres 18 parties inférieures ne sont donc pas en contact avec une plante et jouent le rôle de « contrôles sans plante » ou RHIZOsol (non planté). La totalité de ces RHIZOtests (plantés ou non) sont installés en chambre de culture avec les mêmes paramètres climatiques que ceux utilisés durant la phase de préculture (Figure 3-11).



Figure 3-11 - Dispositif RHIZOtest dans la chambre de culture. RHIZOplante à gauche, RHIZOsol à droite

Tout au long de l'expérimentation, la quantité de solution nutritive minimale évaporée et/ou évapotranspirée est mesurée par pesée, et complétée par de la solution nutritive minimale fraîche.

A différents temps de l'expérimentation (2, 3, 4, 7, 14, 21 jours), trois RHIZOplantes sont prélevées et analysées afin d'évaluer la distribution du Cs dans le continuum sol-solution-plante. La même chose a été faite pour les RHIZOsols aux temps 2, 4, 7, 14 et 21 jours afin de caractériser la distribution sol-solution du Cs en absence de plante (Figure 3-7).

Enfin, à T0 (date du début de l'expérimentation), trois parties supérieures non mises en contact avec le sol sont utilisées pour caractériser l'état initial des plantes, et 3 RHIZOsols sont utilisés pour caractériser l'état initial du sol.

3.3.3 Analyses et mesures effectuées au cours de l'expérience

3.3.3.1 Evaluation de la disponibilité du Cs au cours de l'expérience

La quantification de la disponibilité du césium pour chaque sol a été effectuée en utilisant une méthode de désorptions successives en batch, interprétée par un modèle théorique, dit « modèle k'_d », selon la méthodologie proposée par Teramage et al (2018).

- **Désorptions successives**

Cette mesure a été effectuée à chaque temps de prélèvement à l'exception du temps 3 jours.

Pour chaque RHIZOtest (sol nu ou avec plante) environ $1g_{dw}$ de sol a été prélevé et inséré dans un sac à dialyse (Medicell Membrane Ltd, Size2 inf dia 18/32"-12.-14000 Daltons) rincé préalablement à l'eau ultrapure. Le sac est ensuite rempli avec 10mL de solution nutritive minimale et fermé. Le sac à dialyse ainsi constitué est alors inséré dans un tube de centrifugation en polycarbonate de 50 mL contenant 40mL de solution minimale permettant ainsi d'atteindre un ratio liquide/solide de 1/50. Le batch ainsi formé est agité par un système de type « end-over » durant 24h. A la fin du temps d'agitation, le sac à dialyse est enlevé du tube en polycarbonate. Le sac à dialyse est alors mis dans un nouveau tube du même type contenant 40 mL de solution nutritive minimale et ainsi de suite 4 fois. Après chaque désorption, le ^{137}Cs présent dans la solution externe au sac est dosé après avoir été acidifié à 2% v:v avec une solution de HNO_3 à 60%.

Le calcul de la fraction disponible se base sur le modèle dit k'_d . Ce modèle repose sur l'hypothèse que le Cs adsorbé par le sol est composé de deux fractions :

- une fraction fixe, ne participant pas à la réalimentation du Cs en solution (S_{fix}),
- une fraction dite disponible, participant à la remise en équilibre du Cs en solution (S_{av}) (Teramage et al 2018 ; Coppin et al, in prep).

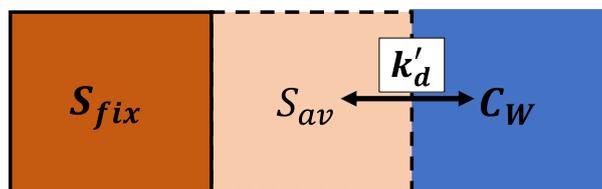


Figure 3-12 - Schéma représentant le modèle k'_d , avec C_W la concentration de l'élément en solution

D'après ce modèle, le Cs adsorbé sur le sol (C_{solid} ; mol/kg) à chaque extraction peut être exprimé en fonction du Cs présent en solution (C_W ; mol/L) car $C_{S_{solide_available}} = k'_d * C_W$ et du Cs fixé sur le solide (C_{fix} ; mol/kg).

$$C_{solid} = k'_d \times C_W + C_{fix} \quad (12)$$

Ainsi, k'_d ($L.kg^{-1}$) représente le coefficient de distribution solide-liquide entre le Cs dans le pool disponible $C_{solide_available}$ (mol/kg) et le Cs en solution C_w . D'après le formalisme de l'équation (12), k'_d est la pente de la fonction $C_{sol} = f(C_w)$ issue des 4 désorptions successives et C_{fix} est l'ordonnée à l'origine de cette même fonction.

Ainsi $C_{solid_available}$ peut être déduit grâce à l'équation suivante :

$$C_{solid_available} = C_{sol_ini} - C_{fix} \quad (13)$$

Avec :

C_{sol_ini} la concentration en Cs sur le solide (mol/kg) au moment du prélèvement du sol dans le RHIZOtest avant les désorptions successives.

Ainsi les équations (12) et (13) permettent de calculer la quantité de Cs disponible dans le sol du RHIZOtest au moment du prélèvement $C_{soil_available}$ (mol), fraction qui est calculée de la façon suivante:

$$C_{soil_available} = mC_{solid_available} + VC_{pw} \quad (14)$$

Avec :

C_{pw} (mol/L) la concentration en Cs dans l'eau porale du RHIZOtest au moment du prélèvement, m (kg) la masse sèche de sol du RHIZOtest et V (L) le volume d'eau porale mesuré dans le RHIZOtest.

3.3.3.2 Quantification du Cs et des cations majeurs dans l'eau porale au cours des expériences

Pour chaque RHIZOtest, à chaque démontage, l'eau porale est récupérée en centrifugeant la totalité du sol restant après le prélèvement pour les désorptions successives à 100 000 g pendant une heure et en filtrant à $0,2 \mu m$ (PALL acrodisc Sybringe Filter) le surnageant issu de la centrifugation. Le culot de sol quant à lui est séché afin d'estimer la teneur en eau du sol présent dans le RHIZOtest.

L'eau porale est alors analysée par spectrométrie gamma afin de quantifier la quantité de ^{137}Cs présente dans l'eau porale. Par la suite, elle est analysée par ICP-AES afin de doser les cations majeurs (K^+ , Na^+ , Mg^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+}) présents en solution.

3.3.3.3 Quantification du Cs et des autres cations dans la plante.

Au moment du démontage du RHIZOtest, la plante est déposée dans 10 mL de solution nutritive minimale pendant 1 minute afin de désorber le Cs fixé à la surface de l'endoderme. Puis, la plante est séparée en deux parties : la partie racinaire et la partie aérienne. Chaque partie est pesée afin de déterminer sa masse fraîche, puis séchée pendant 1 semaine à $60^\circ C$. A la suite du séchage, les échantillons sont pesés afin de déterminer leurs masses sèches. Ils sont ensuite minéralisés à $120^\circ C$ dans un mélange

65% HNO₃ + 30% H₂O₂. A la fin de la minéralisation, la solution est ensuite évaporée et le culot restant est remis en suspension dans 20 mL de solution à 2% de HNO₃. Le ¹³⁷Cs contenu dans le minéralisât est mesuré par spectrométrie gamma et les cations majeurs par ICP-AES (après une dilution appropriée de la solution).

3.3.4 Interprétations des différentes mesures effectuées

La quantification du Cs et du K dans le sol, l'eau porale et la plante permettent de calculer différents paramètres permettant d'interpréter les expériences de transfert sol-plante.

3.3.4.1 Le ratio de concentration : C_R

Le ratio de concentration C_R est défini par le rapport de la concentration de Cs mesurée dans la partie aérienne de la plante ($[Cs]_{shoot}$, mol/g) par la concentration de Cs présente dans le sol au moment de la mise en contact sol/plante dans les expériences RHIZOtest ($[Cs]_{soil,t=0}$, mol/g).

$$C_R = \frac{[Cs]_{shoot}}{[Cs]_{soil,t=0}} \quad (15)$$

Ce ratio de concentration permet d'évaluer la capacité de la plante à absorber du Cs du sol vers les parties aériennes à un temps donné et donc de comparer la capacité d'absorption des deux plantes étudiées.

3.3.4.2 Flux de Cs à la plante

Le flux à la plante F_{plant} (mol/g*jrs) est calculé de la manière suivante :

$$F_{plant} = C_{plant} \times \frac{1}{t} \quad (16)$$

où C_{plant} (mol/g) est la concentration de Cs absorbée dans la plante entière et t le temps (jours).

Le flux de Cs à la plante permet d'observer l'évolution du flux de césium entre le sol et la plante pendant le temps de l'expérience, et donc d'évaluer les vitesses d'absorption du césium entre les deux plantes.

3.4 Modélisation des résultats expérimentaux

Deux types de données ont été modélisés au cours de ce travail :

- des données issues d'études de distribution solide-liquide du Cs en système statique représentées par des isothermes des sorptions mesurées en batch. Ces données sont issues des thèse de Siroux (2017) et (Chaif, 2021).
- des données générées pendant cette thèse sur un système dynamique sol/plante dans un dispositif RHIZOtest. Les données modélisées sont l'évolution de la

concentration en Cs dans les compartiments sol-solution-plante ainsi que celles des cations majeurs (K, Na, Ca, Mg).

Le modèle utilisé est un modèle couplé permettant de représenter le continuum sol-solution-plante, où l'interface solution-plante suit un formalisme de Michaelis-Menten, alors que l'interface sol-solution est décrite par un modèle thermodynamique chimique permettant de rendre compte de la spéciation de la solution aqueuse et solide. Le modèle a été implémenté à l'aide du logiciel PHREEQC (Ph Redox Equilibrium in C language) (Parkhurst & Appelo, 2013)

3.4.1 Modélisation sol-solution

3.4.1.1 Le modèle thermodynamique à l'équilibre

Le modèle permettant de représenter la distribution solide-liquide du césium dans le continuum sol-solution est issu d'un travail de thèse effectué par Cherif (2017). Ce modèle a été développé dans l'objectif d'obtenir un modèle opérationnel permettant de simuler la distribution solide-liquide du Cs pour une large gamme de sols et de conditions expérimentales. Ce modèle repose sur l'idée qu'un sol peut être représenté par une somme de composés réactifs. Dans le modèle choisi, les composés réactifs considérés sont les argiles minéralogiques du sol, au nombre de trois (illite, smectite, kaolinite). L'adsorption du Cs sur chacune de ces argiles est modélisée par :

- des réactions de complexation de surface (selon un modèle à couche diffuse (DLM) à un site (1-pK)) représentant l'adsorption du Cs sur les sites de type hydroxyle situés en bordure de feuillets et dans les FES
- des réactions d'échange d'ions (IE) représentant les sites de sorption dit à charge permanente situés sur les surfaces planaire et interfoliaire.

Une base de données thermodynamiques associées à chacune de ces réactions a été proposée et validée par Cherif et al. (2017) et a été utilisée ici sans modification (Tableau 1-3). Elle comprend :

- les caractéristiques physico-chimiques des argiles simulées, où chaque argile possède une CEC, une densité de site et une surface spécifique propre. Cette partie permet ainsi de calculer les quantités de sites présents dans le sol en fonction des proportions d'argiles minéralogiques mesurées.
- les constantes d'équilibres des échangeurs de surface pour chaque argile, à la fois pour le Cs mais également pour les autres cations majeurs.
- les constantes d'équilibres des échangeurs d'ions pour chaque argile, pour le Cs et les autres cations majeurs.

3.4.1.2 Détermination des paramètres d'entrée du modèle

Les paramètres d'entrée nécessaires au modèle sont les quantités ($g_{\text{argile}}/g_{\text{sol}}$) et les types d'argiles minéralogiques (illite, smectite, kaolinite) présentes dans le sol à modéliser. La

détermination de ces concentrations repose sur la connaissance des quantités de chaque argile minéralogique dans le sol et de la capacité d'échanges cationiques, comme présenté ci-dessous.

- **Quantité de sites de surface**

La quantité de sites de surface présents dans le sol pour chaque phase pure argileuse [$\equiv SOH$] (mol/g) est calculée en fonction de la proportion d'argile présente dans le sol étudié ($\% Argile_{sol}$), et de deux paramètres renseignés dans la base de données (Tableau 3-4), qui sont la densité de sites propre à chaque argile ($D_{\equiv SOH}$; site/m²) et leur surface spécifique (SSA ; m²/g).

$$[\equiv SOH] = \frac{D_{\equiv SOH}}{N_A} \times SSA \times \% Argile_{sol} \quad (17)$$

Avec :

N_A la constante d'Avogadro ($6,022\ 140\ 76 \times 10^{23}$ site/mol⁻¹).

- **Calcul de la quantité de sites d'échangeur d'ions**

Pour les échangeurs d'ions la quantité de sites pour chaque argile présente dans le sol [$\equiv X -$] ($\frac{eq}{g}$) est calculée en fonction de la proportion d'argile $\% Argile_{sol}$ (%) et de la CEC propre à chaque phase pure $CEC_{\equiv X-}$ (eq/g) de la base de données (Tableau 3-4).

$$[\equiv X -] = CEC_{\equiv X-} \times \% Argile_{sol} \quad (18)$$

3.4.2 Modélisation Solution-Plante

L'absorption du Cs par la plante a été modélisée par une approche de type Michaelis-Menten. L'absorption racinaire a été modélisée pour les différents cations considérés dans les expériences (Cs, K, Na, Ca, Mg) selon l'équation (11).

- **Paramètres utilisés**

Dans un premier temps, une modélisation avec des paramètres issus de la bibliographie a été effectuée. Cette première approche permet d'évaluer la faisabilité de l'utilisation de données expérimentales essentiellement déterminées sur des temps courts (durée inférieure à 2h ; (Shaw & Bell, 1989, 1991; Fu & Luan, 1998; Genies et al., 2017), avec une vocation de description moléculaire des transporteurs pour la plante étudiée, sur des expériences avec des temps plus longs comme ceux utilisés dans ce travail.

Lorsque ces paramètres n'ont pas permis de représenter les données expérimentales de façon satisfaisante, une deuxième approche consistant à caler les paramètres du modèle pour avoir un bon ajustement entre les données simulées et les données expérimentales a été effectuée.

3.4.3 Indicateurs de performance du modèle

Les indicateurs de performances permettent d'évaluer la fidélité, la justesse et l'exactitude d'un modèle en comparant la simulation issue du modèle aux données expérimentales (Figure 3-13).



Figure 3-13 - Illustration des concepts fidélité, exactitude, justesse (GRAIE, 2018).

3.4.3.1 Indicateurs de fidélité

Les indicateurs de fidélité sont des indicateurs permettant d'évaluer si le modèle surestime ou sous-estime les valeurs expérimentales.

L'écart entre observations et mesures, appelé biais, est calculé de la façon suivante :

$$biais = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_{obsi} - X_{simi}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \quad (19)$$

Avec :

n le nombre d'observations, X_{obsi} la i -ème valeur observée, X_{simi} la i -ème valeur simulée, ε_i l'écart entre la valeur observée i et simulée i pour chaque mesure expérimentale.

Le biais exprime la somme des différences entre la valeur observée et la valeur modélisée. Un biais proche de zéro exprime une bonne fidélité. La valeur du biais est dépendante de la grandeur de la valeur évaluée. Cette dépendance peut être palliée via un indicateur, le critère d'erreur de volume relatif (RVE), où la somme des écarts entre les valeurs observées et simulées ε_i est normalisée par la somme des valeurs observées X_{obsi} :

$$RVE = \frac{\sum_{i=1}^n \varepsilon_i}{\sum_{i=1}^n X_{obsi}} \quad (20)$$

Cet indicateur permet également de mesurer la sur ou sous-estimation des données par le modèle. En effet, la normalisation permet de pouvoir comparer différents estimateurs entre eux. Plus le RVE tend vers 0 plus la fidélité du modèle aux valeurs observées est bonne.

3.4.3.2 Indicateurs d'exactitude

Les indicateurs d'exactitude expriment l'amplitude des erreurs du modèle en fonction des points expérimentaux. Ces indicateurs peuvent être calculés par le Root Mean Square Error (RMSE) ou le Mean Square Error (MSE)

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\varepsilon_i)^2} \quad (21)$$

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\varepsilon_i)^2 \quad (22)$$

L'expression au carré du MSE le rend plus pénalisant que le RMSE. Pour ces deux indicateurs, plus leur valeur tend vers 0, meilleur est le modèle en termes d'exactitude.

Comme pour les indicateurs de fidélité, des indicateurs d'exactitude normalisés existent. Ainsi, les indicateurs Nash-Sutcliffe (N-S) et le RMSE standard déviation ratio (RSR) peuvent être calculés.

$$NS = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\varepsilon_i)^2}{\sum_{i=1}^n (X_{obsi} - \bar{X}_{obs})^2} \quad (23)$$

Plus la valeur est proche de 1, plus la simulation est en adéquation avec les valeurs observées. Il est ainsi admis que si NS est supérieur à 0,7, alors le modèle est considéré comme « exact ». En d'autres termes, pour une valeur supérieure à 0,7, cela signifie que le modèle permet de rendre compte à plus de 70% la variance des valeurs observées.

$$RSR = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\varepsilon_i)^2}{\sum_{i=1}^n (X_{obsi} - \bar{X}_{obs})^2}} \quad (24)$$

Plus la valeur du RSR tend vers 0, plus le modèle est en adéquation avec les valeurs observées. Ainsi, un RSR inférieur à 0,2 indique une simulation acceptable. Un RSR de 0,2 signifie que 20% de la variance des valeurs observées ne sont pas expliqués par le modèle.

3.4.3.3 Indicateur de justesse

La justesse σ_ε^2 de la modélisation se définit comme étant la variance du terme ε_i sur tout l'intervalle de simulation (ex. gamme de concentrations). Elle peut être calculée comme suit (Gy, 1998) :

$$\begin{aligned} \sigma_\varepsilon^2 &= RMSE^2 - biais^2 \rightarrow RMSE = \sqrt{\sigma_\varepsilon^2 + biais^2} \rightarrow \sigma_\varepsilon^2 \\ &= biais^2 - MSE \end{aligned} \quad (25)$$

Cette équation traduit la relation entre le RMSE, le MSE et le biais pour l'expression de la justesse du modèle. En effet, le RMSE et le MSE, en tant que représentation de l'exactitude du modèle, prennent en compte à la fois le biais (fidélité) et sa variance (justesse). Ainsi, un modèle jugé fidèle avec un biais proche de 0 peut être très inexact avec des valeurs de RMSE et MSE élevées. Ceci s'explique par une grande variabilité des écarts entre les données expérimentales et celles du modèle. Pour que la justesse du modèle soit bonne, les valeurs de RMSE (ou MSE) ainsi que le biais doivent tendre vers 0.

4 Etude expérimentale du transfert sol- plante du Cs en RHIZOtest

4.1.1 Résumé étendu de l'article

La mobilité du Cs dans le continuum sol-solution-plante est liée à la capacité de sorption et désorption du Cs par le sol, ainsi qu'à la capacité d'absorption de la plante. Ces capacités sont elles-mêmes dépendantes des propriétés de la fraction solide (teneur et nature des argiles minéralogiques, pourcentage de MO) ou liquide (concentration des différents cations majeurs en solution) du continuum sol-solution-plante.

L'objectif des expériences RHIZOtests est d'acquérir un jeu de données expérimentales permettant de quantifier le transfert du Cs depuis un sol contaminé vers la plante dans les différents compartiments (sol, solution et plante) pour différents couples sol/plante présentés dans le « matériels et méthodes » (cf-3).

Le choix des sols a été effectué en fonction de leur capacité de sorption du Cs (mesurée au préalable par des isothermes) et de leurs caractéristiques physico-chimiques comme la teneur en argile, la CEC ou la MO. Brièvement, les sols-E et H sont des sols limoneux argileux se distinguant par leur teneur en MO (2 fois plus importantes dans le sol H par rapport au sol E), leur valeur de $CEC < 2 \mu m$ (plus importante pour le sol E que pour le sol H) et leur pH (sol E plutôt basique et sol H acide). Le sol S est un sol sableux, très basique avec une faible CEC et une faible teneur en MO (cf-3.1). Selon les données de chaque sol, la capacité de rétention de Cs des sols utilisés devrait suivre l'ordre suivant : sol E > sol H > sol S.

Les deux plantes choisies sont le millet et la moutarde. Ce choix est basé sur l'étude de Willey et al (2005) qui ont mis en évidence un lien entre les concentrations de Cs absorbé dans les plantes et leur classification phylogénétique (cf-1.2.2.2). D'après cette étude, la moutarde a une capacité d'exportation du Cs jusqu'à ses parties aériennes plus importante que le millet.

Six expériences (3 sols x 2 plantes), permettant de suivre le transfert du Cs à la plante pendant 21 jours, ont été effectuées au cours de ce travail, à l'aide d'un dispositif RHIZOtest présenté dans le « matériels et méthodes » (cf-3.2.2). Durant les 21 jours, différentes mesures ont été régulièrement effectuées afin de caractériser (cf-3.3) :

- la distribution du stock initial de Cs dans les compartiments sol, solution et plante,
- la disponibilité environnementale du Cs adsorbé sur le sol,
- la concentration des cations majeurs (K, Na, Ca, Mg) dans l'eau porale,
- le flux d'évapotranspiration,
- la biomasse fraîche et sèche de la plante.

Les résultats obtenus au cours de ces expérimentations sont présentés dans l'article qui suit. Ils montrent dans un premier temps que, conformément aux hypothèses de départ, le sol E sorbe plus de Cs que le sol H et le sol S. En effet, les concentrations retrouvées en début d'expérience dans l'eau porale des RHIZOtests sans plante sont de 1×10^{-8} , 1×10^{-6} et 8×10^{-6} (mol/L) pour le sol E, H et S respectivement (Figure 4-1 de l'article). Ce résultat est aussi observé sur la Figure 4-3 de l'article qui montre que la fraction de Cs fixée dans le sol est plus importante pour le sol E ($\approx 99\%$) que pour les sols-H ($\approx 90\%$) et S ($\approx 65\%$).

L'hypothèse selon laquelle des concentrations en Cs plus importantes devraient être retrouvées dans la moutarde en comparaison avec le millet, quel que soit le type de sol, n'est pas vérifiée. (Figure 4-4). En effet, les résultats obtenus montrent une plus grande concentration de Cs dans le millet ($1,16 \times 10^{-6} \pm 1,68 \times 10^{-7}$ mol/g) que dans la moutarde ($5,67 \times 10^{-7} \pm 5,23 \times 10^{-8}$ mol/g) pour le sol S, une concentration quasi-identique dans les deux plantes pour le sol H. Cette tendance se retrouve sur les valeurs de CR (équivalent du F_T) pour le sol S, le CR pour le millet (10) étant supérieur à celui de la moutarde (5) (Figure 4-5). En revanche, une concentration plus grande dans la moutarde que dans le millet pour le sol E.

Une comparaison avec les valeurs de CR recensées par l'AIEA (IAEA, 2010) a montré que les valeurs de CR de la moutarde pour les différents sols sont dans la gamme de valeurs recensées par l'AIEA. Ces gammes de valeurs sont néanmoins très larges et couvrent trois ordres de grandeur pour une même plante. De plus, le CR calculé pour le millet sur le sol S est six fois supérieur aux valeurs tabulées par l'AIEA, suggérant une réponse inattendue du millet sur le sol S vis-à-vis de l'absorption du Cs.

Différents facteurs pouvant expliquer ces résultats (larges gammes de variation du CR pour une même plante et comportement relatif de la moutarde et du millet différent selon les sols) ont été discutés. Le premier d'entre eux est la prise en compte de la disponibilité environnementale du Cs dans le sol. Un nouveau CR (CR_{avail}) basé sur la fraction disponible mesurée au début de l'expérimentation a été calculé (Figure 4-6). Cette nouvelle approche a permis une meilleure évaluation du transfert du Cs pour une même plante sur différents sols. Les CR_{avail} calculés pour la moutarde pour le sol E (14) et S (15) sont ainsi du même ordre de grandeur. Cependant, un écart de valeur d'un facteur 10 subsiste entre le sol H et les deux autres sols pour cette plante. Avec des valeurs calculées de 6, 1,5 et 30 pour les sols E, H et S respectivement l'utilisation du CR_{avail} pour le millet n'a pas permis d'obtenir une valeur unique. Cette approche a néanmoins permis de réduire d'un facteur 10 de la variabilité en comparaison du CR.

La prise en compte de la disponibilité environnementale du Cs dans le sol ne permettant pas d'expliquer entièrement les différences relatives de comportement de la moutarde et du millet en fonction des sols, d'autres facteurs liés à la physiologie des plantes pendant l'expérience ont été analysés. Un effet lié à l'emploi du dispositif RHIZOtest a été recherché. Dans ce dispositif, le développement de la surface racinaire est très contraint, ce qui peut créer un stress à la plante. Différents paramètres ont été suivis au cours des expériences, comme l'évolution de la biomasse, sa teneur en eau ou l'évapotranspiration, pour évaluer l'état de la plante. Aucun résultat tranché issu de ce suivi n'a permis de mettre en évidence un effet du dispositif RHIZOtest sur l'état physiologique du millet ou de la moutarde.

Un autre paramètre pouvant affecter l'absorption du Cs par la plante est la concentration de K en solution et le statut nutritionnel potassique de la plante. Selon la concentration de K en solution, la plante peut activer différents types de transporteurs racinaires, rendant la plante plus ou moins encline à absorber le Cs présent en solution par ces mêmes transporteurs. Comme montré dans la Figure 4-1 de l'article, les concentrations en K dans l'eau porale se situent au niveau du milli molaire. Dans ces concentrations, les transporteurs les plus actifs semblent être ceux qui sont les plus discriminants envers le Cs. Cependant, en présence de moutarde, sur certains sols, notamment le sol H et S, une diminution du K est observée dans l'eau porale au cours du temps. Cette diminution du K dans le temps peut être due à un flux d'absorption racinaire du K plus élevé que la capacité de remise en équilibre du K par le sol. Ainsi, par cette absorption en K plus forte, il est possible que le type de transporteur prédominant chez la moutarde soit différent de celui du millet. D'après l'étude bibliographique (cf-1.2.1), le flux d'absorption est dépendant du transporteur activé. Un flux plus important du K pourrait être signe d'une activation majoritaire d'un transporteur de haute affinité. Ce transporteur ayant une forte discrimination envers le Cs cela pourrait expliquer une absorption plus faible du Cs pour la moutarde, notamment pour le sol S.

Cette différence de comportement des transporteurs des deux plantes pourrait donc exercer une influence sur les différences observées entre les plantes sur les différents sols.

4.1.2 Article en anglais

Cesium transfer to millet and mustard as a function of Cs availability in soils

Alexandre Flouret, Pascale Henner, Frederic Coppin, Sylvie Pierrisnard, Loic Carasco, Laureline Février

Submitted to Journal of Environmental Radioactivity

Highlights

- Soil/plant Cs transfer experiments on RHIZOtests with three soils and two plants
- Cs CR of mustard is not always the highest, contrary to plants phylogeny prediction
- Unexpected high CR of millet on sandy soil
- Calculating CR based on Cs available pool in soils reduced the range of CR variation

Keywords

Concentration Ratio, Soil/plant transfer, phylogeny, bioavailability, RHIZOtest

Abstract

^{137}Cs is one of the most persistent radioactive contaminant in soil after a nuclear accident. It can be taken up by plants and enter the human food chain generating a potential hazard for population health. Although a huge literature has highlighted the role of different processes involved in Cs uptake by plants, there is still no simple way to predict its transfer for a specific plant from a particular soil. Based on the assumption that concentration ratio (CR) of Cs can be predicted from one plant taxon knowing the CR of another taxon taken as reference whatever the soils on which plants are grown, a series of plant/soil Cs transfer experiments were performed on RHIZOtest during 21 days using three soils with different textures, clay and organic matter contents and two plants (millet and mustard) with potential contrasted Cs uptake capacity based on their phylogeny. CRs of each plant varied on 2 to 3 orders of magnitude depending on the soils and contrary to what expected based on phylogeny analysis, the CRs of mustard were either higher (on clay soil), equal (on clay-loam soil) or lower (on sandy soil) than the one of millet. Considering Cs availability in soils and defining a new CR based on the amount of Cs available in the soil (CR_{avail}) permit to decrease by one order of magnitude the range of variation of CR between the soils for a given plant. No other explanation either linked to plant physiology (growth, water use efficiency, potassium (K) uptake and distribution in planta) or K level in soil solution could explain the relative behaviour of millet compared to mustard as a function of soils. Given the low number of plants/soils tested, our results do not question the methodology to derive CR values based on phylogeny. However, it highlights the need to increase the datasets that support the establishment of such an approach, by including more soils with different Cs availability for a given plant.

I. Introduction

After a nuclear accident like Chernobyl or Fukushima, soil is one of the compartments that receives a great fraction of radioactive material during the fallout. From all the radionuclides discharged into the environment, radiocesium (^{137}Cs) is one of the longest half-life radio-isotope released (Völkle et al., 1989; Hu et al., 2010; Chino et al. 2011). After fallout and due to its high ability to accumulate in soils and sediments (IAEA 2010), ^{137}Cs is mostly found in the soil surface layer which represents the soil-root interaction zone (Fujii et al. 2014; Jagercikova et al. 2015; Burger and Lichtscheidl 2018; Takahashi et al. 2018). Thus, soil is considered as a key compartment for the transfer of ^{137}Cs in the trophic chain (IAEA 2010; Fesenko et al. 2013). There is no known role for Cs in plants, but because of this similarity with potassium (K), Cs can be absorbed from the soil pore water by the roots through the same pathway as K (Middleton et al., 1960; White and Broadley 2000; Zhu and Smolders 2000; Qi et al., 2008). As ingestion of contaminated agricultural products is one of the main component of human exposure (Rosén et al., 1995; Okuda et al., 2013; Guillén et al., 2017), it is essential to predict the fate of ^{137}Cs throughout the soil-plant continuum.

In a contaminated soil, transfer of Cs to plants depends on both the capacity of the soil to provide Cs to the soil solution from where plants can take it up and on the capacity of the plants to absorb it. Cs has been shown to be strongly adsorbed at the surface of soil mineral or organic constituents (Absalom et al., 1995; McKinley et al. 2001; Kruglov et al. 2008). Clays are generally considered as the main sorbent of Cs in soils (Shenber, 1993; Qin et al., 2012; Hirose et al., 2015), through the involvement of several sorption sites, such as « Frayed Edge Sites » (FES) or other cationic exchange sites (Sawhney, 1972; Brouwer et al., 1983; Poinssot et al., 1999; Bradbury and Baeyens, 2000; Zachara et al., 2002; Missana et al., 2014a; Cherif et al., 2017; Okumura et al., 2018). The role of organic matter in the adsorption of Cs in soils is still debatable. Whereas it can play the role of sorbent in soils with high (>80%) organic matter content (Valcke and Cremers, 1994; Rigol et al., 2002; Lofts et al. 2002), Valcke and Cremers (1994) showed that for soils containing less than 40 % of organic matter, the FES are the main sorption sites for Cs. Furthermore, a low quantity of fulvic acid (2%) could decrease the sorption of Cs in soils due to the coating of the clay surface by fulvic acid impeding the sorption of Cs on the FES (Staunton and Roubaud, 1997). Same results were observed with humic acid (Dumat and Staunton, 1999; Fan et al., 2014). Cs sorption at soil solid surface can also be modified due to competitive interaction with other monovalent cations found in the soil solution. In particular potassium (K) can reduce adsorption of Cs on clays (Staunton and Roubaud, 1997; Missana et al., 2014b), thus increasing its mobility and availability in soils.

When Cs is depleted from the soil solution (as it can locally happen around plant roots taking Cs up), the re-supply of the soil solution in Cs is driven by desorption processes from the soil solid phases. Desorption of Cs from soil solid phases (clays or others...) depends mainly on the surface on which Cs is adsorbed and on the strength of the sorption. As a consequence, Rigol et al. (1999) showed that for different soils the yield of

extractable ^{137}Cs with $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COONH}_4$ varied from very few percent to 100% depending on soil nature and number of extractions. In the same way, Teramage et al. (2018) observed that around 50% of ^{137}Cs in a fresh contaminated soil was extractable with $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COONH}_4$ whereas few tenths of percent was extractable with ultra-pure water. Moreover, Valcke and Cremers (1994) observed a decrease of ^{137}Cs extraction yield with the time used for desorption. Recently successive desorption in batch experiments has been proposed as a method to estimate the pool of Cs irreversibly bound to the soil and the one that can be transferred to the soil solution (Teramage et al., 2018; Coppin et al., in prep). This method offers the opportunity to quantify the fraction of Cs in the soil that is available for re-supplying the soil solution, as well as the strength of its binding within the soil independently of the mass/volume ratio used for the extraction process.

Plant uptake of Cs by roots occurs by several pathways, not all currently identified. However, as analog of K, it has been shown that Cs may enter the plants through some of the K^+ transporter and K^+ channel pathways. Uptake of Cs is thus impacted by K homeostasis (ie. plants ability to regulate their internal K concentrations at a steady level), and is submitted to regulations that are linked to external K concentration in the soil solution for root uptake strictly speaking and to K in the plant (root and shoot stocks). All regulatory processes are not already known, in planta in particular. Yet, as for other nutrients, sensing of concentration at the solution/root interface and complex balance between plant demand for growth and state of internal stocks result in a permanent adaptation of nature and number of active K transporters, that result also in a permanent variation of Cs transfer capacities. Transfer through K^+ transporters is the preferred pathway at low external concentration of K^+ (below $100\text{-}300 \mu\text{mol.L}^{-1}$ depending the plant) whereas uptake through K^+ channel dominates at high external concentration of K^+ . However, it should be noted that the latter is very specific to K^+ (and show high discrimination against cesium) while the first transport pathway show little specificity for K or Cs (Zhu and Smolders, 2000).

Therefore, increasing the level of K^+ in a soil with initially low K content can reduce Cs uptake by plants, despite at the same time it will also favors Cs desorption from soil solid phases.

In radioecology, a simple and empirical approach that relates the concentration of Cs into the plant (shoot or consumed organ, depending on the database) to the one in soil through an aggregated parameter, either called transfer factor - TF or concentration ratio - CR- depending on the authors, is often used to predict plant uptake of Cs (Almahayni et al., 2019). Due to differences in plants ability to uptake Cs and differences in soils to sorb more or less strongly Cs, early efforts have been done to propose TF values classified by plants types and soil textures, with underlying hypothesis that radionuclide availability is in particular connected to the nature of soil solid phases, imperfectly taken into account by soil texture classification. With this approach, Nisbet and Woodman 2000 showed that TF values for brassicas and cereals were higher for a sandy soil than for a clayed one. This classification is still the one proposed by the IAEA to predict radionuclide transfer in terrestrial environments (IAEA, 2010). Other authors have tried to link the TF to the concentration of exchangeable K in soils (Frissel et al., 2002, Kondo et al., 2014) and finally

a complex model that account for clays content, amount of organic matter and amount of K in soils have been proposed to predict Cs uptake by plants (Absalom et al., 2001; Tarsitano et al., 2011).

More recently, a new method based on plant phylogeny has been proposed, that could in particular help to derive TF/CR for plants on all soil textures without having to perform experiments. This method assumes that Cs plant absorption capacity is in part driven by plant phylogeny (Willey et al. 2005) and proposes a relationship between Cs plant concentration and plant phylogeny. As example, Eudicots were shown to exhibit significant higher Cs concentration (especially in the Caryophyllales, Asterales and Brassicales) than Monocots (with Poales the lowest), independently of the studied soils. The method initially proposed by Willey (2010) implies that the relative differences of TF/CR for two plants belonging to two significantly different taxa towards Cs uptake might, on average, be detectable across contrasting soil types. Assuming that taxonomic position could be used to refine prediction of Cs CRs, Beresford and Willey (2019) and Beresford et al. (2020) developed the concept of a “benchmark-taxon” that allows to calculate CR values for plants taxa for which no data are available, based on the CR of a reference taxon and the output of the Residual Maximum Likelihood (REML) analysis (REMLmeans) provided in Beresford and Wiley (2019). The method relies on the assumption that on average the ratio between the CR of two taxons is equal to the ratio of the REMLmean of these two taxons whatever the studied sites.

Therefore, the goal of our study was to check if plants taken within two taxa chosen for their potential differential ability for Cs transfer and grown on soils chosen to provide different Cs availability can give valuable insights on how plant-soil interactions may influence the extent of the Cs transfer. Experiments were performed on a monocot and a dicot (from the Poaceae and Brassicaceae family respectively), with three soils having different clays, organic matter, and pH levels. Experiments were performed on a RHIZOtest which is a tool specifically design to assess phytoavailability of contaminants in soils through roots uptake (Chaignon and Hinsinger 2003; Bravin et al. 2010; Mihalik et al., 2012). In addition to plant uptake of Cs, availability of Cs in soils, concentration of K in the soil-solution and within the plants were also assessed. The dynamics of all these parameters was followed during 21 days of exposure.

II. Material and methods

II.1 Soils and plants studied

II.1.1 Soils properties

Three soils were selected for their contrasted physicochemical and mineralogical properties (Table 1). Soil samples were air-dried and sieved to 2mm before analysis. Soil physicochemical analyses were performed by INRA LAS laboratory (Arras, France). Exchangeable cations and CEC were measured using ammonium acetate extractant method (NFX 31-130). N and organic matter content were measured using dry combustion protocol (ISO 13878: 1998 and ISO 10694: 1995 respectively) whereas CaCO₃ content was measured by volumetric method (ISO 10693: 1995). Soil mineralogy of the

fraction below 2 μ m was determined by ERM laboratory (Poitiers, France) using powder X-ray diffractometer (Bruker D8 Advance A25) with CuK α radiation at 40kV and 40 mA on oriented mounts. CEC of the 2 μ m fraction was measured by BRGM laboratory (Orléans, France) with the same technique as for CEC of the bulk soil.

Table 1: Physicochemical characteristics of the used soils

	Soil-E	Soil-H	Soil-S
Clay (%)	18.2	13.1	3.1
Silt (%)	47.3	54.1	0.7
Sand (%)	34.5	32.8	96.2
pH (H ₂ O)	7.5	5.5	9.3
Organic matter (g/kg)	20.3	49.4	1.4
N (g/kg)	1.1	2.6	0.04
CaCO ₃ total (g/kg)	49	14	118
Exchangeable cations (cmol+/kg)			
CEC	9.89	7.64	1.11
K ⁺	0.383	0.321	0.228
Na ⁺	0.062	0.202	0.139*
Ca ²⁺	34.3	3.23	31.2
Mg ²⁺	0.466	0.598	0.715
Mineralogy**			
CEC <2 μ m (cmol+/kg)	49.7	20.0	18.7
Illite (%)	33.5	37.9	1
Montmorillonite (%)	25.25	11.11	20
Kaolinite (%)	10.3	20	6.5

*exchangeable Na⁺ on soil S was measured by cobaltihexamine extraction

**analyses performed on the soil fraction below 2 μ m

II.1.2 Plants

Two plants were chosen based on their potential differential Cs uptake capacities as pointed out by the phylogenetic analysis of Willey et al. (2005): mustard (*Brassica Juncea*,

var.), belonging to the Brassicaceae family, and millet (*Panicum Millaceum*, var.), belonging to the Poaceae family according to the AGP III taxonomic classification. Plants were purchased from “Les Semences du Puy”, Le Puy-en-Velay, France.

II.2 Soil-plant transfer experiment in RHIZOtest

II.2.1 Experimental set up

Plants were exposed to Cs contaminated soils in a RHIZOtest design (Mihalik et al., 2012; Henner et al., 2018); which has been inspired from the RHIZOtest developed as a normative experimental tool to measure trace element bioavailability (ISO 16198:2015). This device (Figure 3-6) is composed of 2 parts: the upper one, closed at its base by a 30- μm permeable nylon mesh membrane, on which plant develops a root mat during a growing hydroponic step, and the bottom one, receiving a fine contaminated soil layer (\approx 5 mm tick). Both are put into close contact during the exposure step. The mesh permits a physical permeable barrier to avoid roots contamination by soil particles, and thus facilitate their clean collection at the end of the experiment.

Each experiment lasted 46 days and could be subdivided in two steps:

- the growing step (25 days), plants develop on the upper part of the dispositive in hydroponic conditions on complete nutrient solution.
- the soil exposure step (21 days).

The experimental set up was composed of 3 soils (E, H and S), 2 plants (mustard or millet) vs bare soil modalities, 7 sampling dates for planted RHIZOtests (day 0 for plant only, then days 2, 3, 4, 7, 14 and 21 for plant and soil) and 6 sampling dates for non-planted RHIZOtests (0, 2, 4, 7, 14, 21 days).

Each modality (soil/plant/date) was conducted in triplicate. Therefore, each study (i.e. each combination of one soil and one plant + associated non-planted control) required the preparation of 36 bottom parts with soil and 21 upper parts with plant (3 to be sampled at t_0 and 18 to be displayed on bottom parts containing soils). The studies were successively conducted.

The experiment was conducted in a growth chamber (Fitotron SGC 120, Weiss) with the following program: 16 h/8 h light/night cycle, $25/20 \pm 1$ °C day/night temperature, $70 \pm 5\%$ relative air humidity and light intensity of $200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. RHIZOtests were randomly placed in the growth chamber and their position were randomly moved each day to avoid any bias due to their physical location and potential non-uniform growing condition in the growth chamber.

Soil contamination and incubation

Prior exposure to plants, soils were spiked with stable Cs and ^{137}Cs . The spiking solution was made by adding 1×10^{-4} mol of stable Cs and 2×10^6 Bq of ^{137}Cs into the minimal solution used to “feed” the plants during the soil exposure step (see below) adjusted to the soil pH. The Cs concentration in the spiking solution was chosen based on results of Cs sorption isotherm experiments on these soils (data not shown). A thin slice of soil (\sim 10 mm) was placed in a beaker, saturated with the minimal solution and contaminated uniformly by dripping the Cs spiking solution onto the whole soil surface. The soil layer was then covered by another thin layer of soil and contaminated in the same

way. This protocol was repeated until all the soil and spiking solution were used. At the end of the spiking procedure, contaminated soil reached a ^{137}Cs activity of about $2 \times 10^3 \text{ Bq.g}^{-1}_{\text{dw}}$ and a total concentration of added cesium (stable + radioactive) of $1 \times 10^{-7} \text{ mol.g}^{-1}_{\text{dw}}$. Contaminated soil was then incubated for two weeks to allow the establishment of a chemical equilibrium for Cs retention process within the soil. Prior to experiments, contaminated soils were air-dried until a final moisture content of about 30%, well-mixed to homogenize the contamination and transferred into the bottom part of the RHIZOtests. About 20 g dried soils were placed in 36 RHIZOtest bottom part devices, corresponding to a 5 mm soil layer. Each RHIZOtest bottom part was connected to a tank containing 800 ml of the minimal solution. RHIZOtest were incubated for three days in a growth chamber in the dark at 20°C and 70 % of relative humidity before experiments. The end of this incubated time was considered as time 0 (t_0) of the experiment.

II.2.2 Growing step

For each RHIZOtest, about 40 seeds of mustard and 30 of millet were deposited on RHIZOtest upper part to comply with the recommended plant density of the ISO 1698 norm (ISO 16198:2015). 24 RHIZOtests upper parts were prepared for each plants. The latter were put on filter paper moistened with $600 \mu\text{mol.L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ and $2 \mu\text{mol.L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ to activate germination. Germination was set in growth chamber for 4 days in the dark with a relative humidity of 80%. Seedlings were then transferred in a hydroponic device for three weeks where the hydroponic solution was a full nutritive solution composed by $10 \mu\text{mol.L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$, $2000 \mu\text{mol.L}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$, $2000 \mu\text{mol.L}^{-1} \text{ KNO}_3$, $1000 \mu\text{mol.L}^{-1} \text{ MgSO}_4$, $500 \mu\text{mol.L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$, $100 \mu\text{mol.L}^{-1} \text{ NaFe}(\text{III})\text{EDTA}$, $0.2 \mu\text{mol.L}^{-1} \text{ CuCl}_2$, $2 \mu\text{mol.L}^{-1} \text{ MnCl}_2$, $1 \mu\text{mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$, $0.05 \mu\text{mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4$. At the end of the hydroponic step, 21 plants were selected on the basis of their biomass aspect and used for experimentation with contaminated soils.

II.2.3 Soil exposure step

At the end of the soil incubation time, 18 RHIZOtests bottom parts were kept bare to be used as non-planted control and 18 others randomly received their corresponding upper part with pre-grown mustard or millet respectively. RHIZOtests were connected to the reservoir of the minimal solution used to provide some nutrients to the plants during the test. Its composition ($10 \mu\text{mol.L}^{-1} \text{ KCl}$, $50 \mu\text{mol.L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ and $750 \mu\text{mol.L}^{-1} \text{ MgSO}_4$) was voluntary reduced to exclude nutrients susceptible to compete with Cs either for sorption in soils or for uptake by plants. Evapotranspiration was followed during the whole experiment every day by weighing the minimal solution reservoir. The loss of volume was compensated by new solution.

II.3 Soils and plants sampling and measurements at the end of each exposure time

Planted RHIZOtest were sampled at t_2 , t_3 , t_4 , t_7 , t_{14} and t_{21} whereas non-planted RHIZOtest were sampled from t_0 (for the characterization of the Cs contamination distribution in the soil at the beginning of exposure) to t_{21} except at t_3 .

II.3.1 Roots and shoots sampling

Plants were removed from the RHIZOtest and then put into a beaker with 20 mL of minimal solution for 1 minute to remove non-adsorbed cesium on roots and blotted dry on absorbent paper. Then shoots and root mats were separately sampled and air-dried into an oven at 60°C for 1 week until constant weight. Dry biomass of roots and shoots were digested in a 65% HNO₃ and 30% H₂O₂ mixture at 120°C, then evaporated to dryness and dissolved in 20 ml 2% v:v HNO₃, before analysis.

II.3.2 Soil solution sampling

At dismantling, soil solution of each RHIZOtest soils was extracted by centrifuging about 15 g_{dw} of contaminated soils at 100 000 g and 20°C for 1 hour (Beckman Avanti J30i). At the end of the centrifugation, supernatant was collected as soil solution, and then filtered with PES 0.8/0.2µm filter (PALL acrodisc Syringe Filter). The soil pellet was then dried and used to estimate the water content of the soil during the experiment in RHIZOtest.

II.3.3 Successive extraction experiment

Four-stage batch successive extractions were performed on each soil used in RHIZOtest (bare or “planted” soil) at each time except at day 3. About 1 g_{dw} was put into previously washed dialysis bag (Medicell Membrane Ltd, Size 2 inf dia 18/32”-12.-14000 Daltons). Then the dialysis bag was filled with 10 ml of the minimal solution, closed and put into a sealing screw-cap polypropylene centrifugation tube filled with 40 ml of minimal solution to reach 1/50 soil/solution ratio. Batches were then agitated with an end-over shaker at room temperature. After 24h of agitation (time enabling to reach a steady state determined from previous study, results not shown), dialysis bag with contaminated soil were removed from the polypropylene tube and put in a new one with 40ml of minimal solution for the next 24h and so on for four times. At each 24h-step, an aliquot of solution was taken to quantify the ¹³⁷Cs desorbed from the contaminated soils.

II.3.4 Chemical analyses

Major cations in both dry plant biomass and pore water were analyzed by induced coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES, OPTIMA 4300 DV, Perkin Elmer, quantification limit = 10 µg.L⁻¹ for each elements). ¹³⁷Cs was measured using pure germanium gamma spectrometer (Cambera EGPC 42.190.R and GC-3018-7500). All activity measurement were decay-corrected back to reference date of the source used. Stable Cs concentrations were calculated from ¹³⁷Cs measurements using the specific activity of the solution used to contaminate the soils.

II.4 Data analysis

II.4.1 Calculation of ¹³⁷Cs available fraction

A theoretical model that assumes that ¹³⁷Cs in the soil is composed of two pools, one available and in equilibrium with the solution and another one that remains fixed on the solid and does not participate in the soil-solution equilibrium process, was used to interpret the results of the four step extraction experiments in batch (Teramage et al.,

2018; Coppin et al, in prep). At each step of the extraction, the concentration of Cs sorbed on the soil solid phase ($[Cs]$, mol.kg⁻¹) can be expressed as a function of the concentrations of Cs in water ($[Cs]_{cw}$, mol.L⁻¹) and of the Cs fixed on the solid ($[Cs]_{fix}$, mol.kg⁻¹) and modeled based on the following equation:

$$[Cs]_{solid} = k_d' \times [Cs]_{cw} + [Cs]_{fix} \quad (1)$$

where k_d' (L.kg⁻¹) is the partition coefficient of Cs between the solid available pool and the batch solution. By plotting $[Cs]_{solid}$ against $[Cs]_{cw}$ for the 4 steps of the extraction, we can deduce k_d' as the slope of the linear regression and $[Cs]_{fix}$ as the y-intercept.

The concentration of Cs in the solid available pool ($[Cs]_{solid_avail}$, mol.kg⁻¹) of the soil is deduced from (1) by:

$$[Cs]_{solid_avail} = [Cs]_{soil_ti} - [Cs]_{fix} \quad (2)$$

where $[Cs]_{soil_ti}$ (mol.kg⁻¹) is the total concentration of Cs in the soil used to perform the 4 step extraction experiments in batch (it corresponds to the concentration of Cs in the soil of the RHIZOtest at the time of sampling).

The total content of Cs that remains available in the RHIZOtest at the time of sampling (Cs_{soil_avail} , mol) was defined as the sum of the Cs available pool and Cs the pore water fraction. It is then calculated by

$$Cs_{soil_avail} = [Cs]_{solid_avail} + V[Cs]_{pw} \quad (3)$$

where $[Cs]_{pw}$ (mol L⁻¹) is the concentration of Cs in the pore water of the RHIZOtest at the time of sampling,

m (kg) the dry mass of soil in the RHIZOtest and V (L) the volume of pore water in the soil of the RHIZOtest.

II.4.2 Calculation of concentration ratio (CR)

CR is usually defined as the ratio between concentration in plant and concentration in the bulk soil (which

acts as an infinite reservoir). Since in the RHIZOtest plants may create a huge depletion of Cs in soils in case of high plant uptake, CR has been calculated for each experiment using the following equation

$$CR = \frac{[Cs]_{shoot}}{[Cs]_{soil,t=0}} \quad (4)$$

Where $[Cs]_{shoot}$ is the concentration (mol.g⁻¹_{dw}) of cesium into the shoot and $[Cs]_{soil,t=0}$ is the concentration (mol.g⁻¹_{dw}) of cesium in the soil at the beginning of the experiment.

II.4.3 Statistical analysis

All statistical analyses were performed with R software (R Development Core Team, 2011). Results were subjected to one-way analysis of variance (ANOVA) with Tukey posthoc tests. Absence of auto-correlation was checked by a Durbin-Watson test on residuals. Normality of the distributions and homogeneity of variance were verified by a Shapiro-Wilk and a Levene test respectively. Results of posthoc tests are displayed through use of different letters. Displayed values are generally means of 3 RHIZOtests with their corresponding standard error (\pm s.e.).

III. Results

III.1 Plant growth and evapotranspiration rate in RHIZOtests.

Plant physiological state regarding growth conditions and hydric status were assessed through careful following assessment of mean evapotranspiration, plant dry biomass and fresh biomass water content.

Initial biomass for a given plant was not equivalent for all conditions (Figure S1). However, plant dry biomass globally increased with time in all RHIZOtests. For all soil/plant conditions except millet on soil H, this increase concerns mainly the shoots. Finally, in all cases mustard had higher biomass than millet.

The water content of biomass upon time of exposure (Figure S2) was more or less stable for roots and shoots of millet on the three soils, except for shoot on soil E where a 20% decrease was observed after 7 days of exposure. The same trend was observed for mustard on soil E, both for shoots and roots, as well as for shoots on soil H. Thus, mustard seems to be limited hydrologically on soil E and H and millet partly on soil E.

In all condition dry biomass remained well correlated with the cumulative amount of water evaporated for the same time (Figure S3) as expected. Mustard exhibited higher biomass than millet, thus higher evapotranspiration capacity. It should be noted that the correlation is a bit weaker for mustard on soil H and E, in agreement with the observations recorded regarding the loss of water content in fresh biomass for these two conditions.

III.2 Concentration of K in soil solution

Concentration of K in the soil solution of each RHIZOtest is presented below (Figure 4-1). Due to the very low water content of the soil S, extraction of soil solution was often too limited to measure K concentrations in the case of millet in particular.

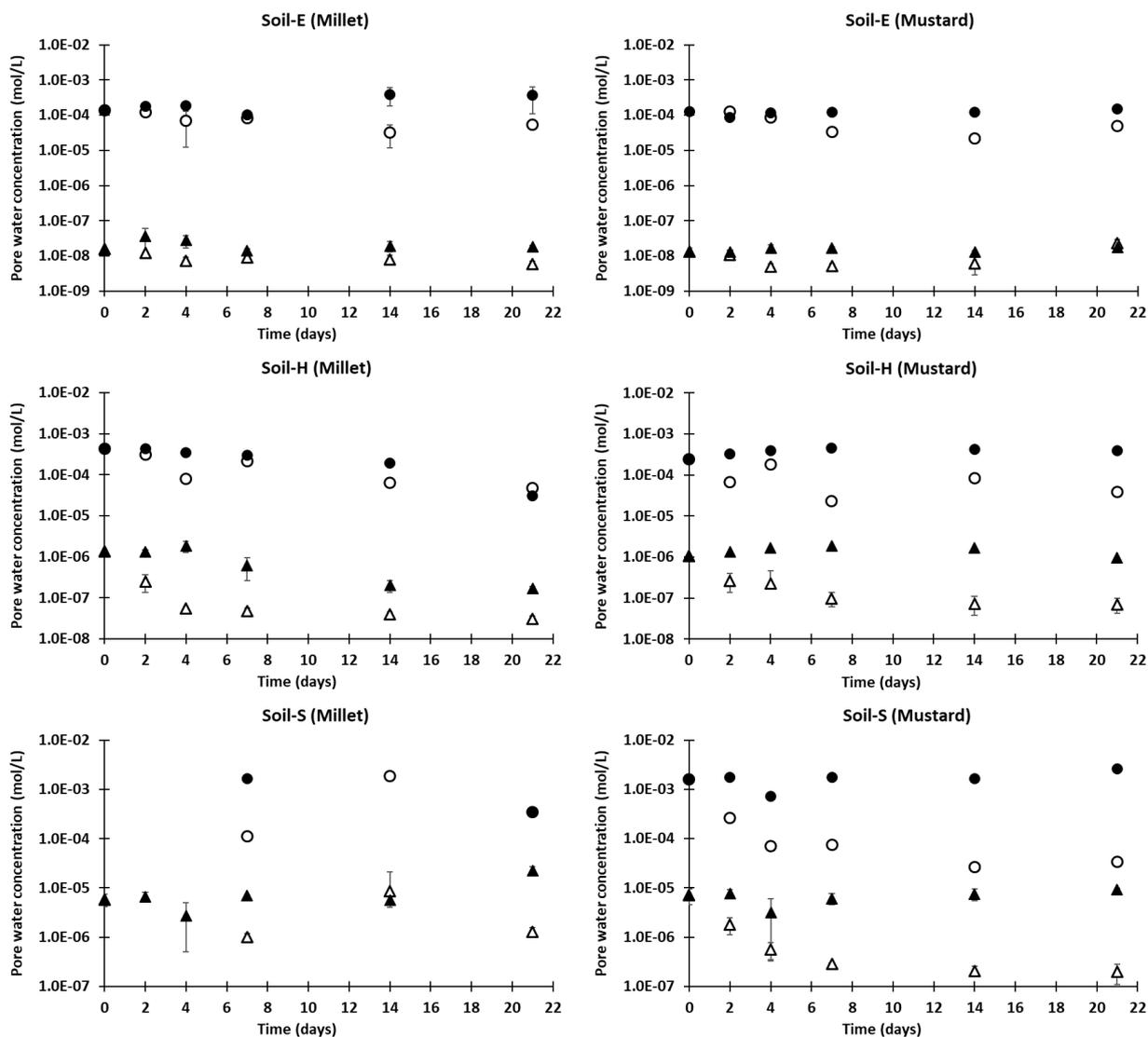


Figure 4-1 : Potassium (dot) and cesium (triangle) pore water concentration (n=3). Filled point represents non-planted RHIZOtest data experiment. Unfilled represent planted RHIZOtest experiment. Log scale have been used on the Y scale

In non-planted RHIZOtests, concentration of K remained nearly constant during the time-frame of experiments, except a small decrease with time in the experiment with millet on soil H. The three soils exhibited different concentration of K in soil solution, with values below or upper the threshold of 250-300 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ that drives the involvement of the different K^+ transport pathways in plants. Concentration of K in the soil solution of soil S was always above this threshold, around 1 mmol.L^{-1} suggesting that uptake of Cs through K^+ channel dominates. At the opposite, concentration of K in soil H is the lowest of the three soils, with values around 100 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ indicates that transfer of Cs could occur mainly through K^+ transporters. Concentration of K in soil E was intermediate, around 200 - 500 $\mu\text{mol.L}^{-1}$.

Generally, plants had no effect on the concentration of K in soil solution; except for experiment with mustard on soil S where a depletion of the concentration of K in soil

solution of more than 1 order of magnitude compared to controls was recorded after 4 days of exposure to plants.

III.3 K into the plants

K concentrations are represented as supplementary material in Figure S4. Accounting for the plant biomass dynamics, these concentrations led to more than 75 % of the total K in plants being in the shoots in all conditions (except at day 21 for millet, for which this value decreased to 50%) (Figure 4-2). K stock in plants were more or less stable in all experiments, except on soil E. After 14 days of exposure, stock of K tended to decrease, however it is significant only for millet at day 21. This corresponds to concentration of K which falls from values between 0.5 and 2 mmol.g⁻¹ for both plants at the beginning of the experiment to final concentration around ten times lower.

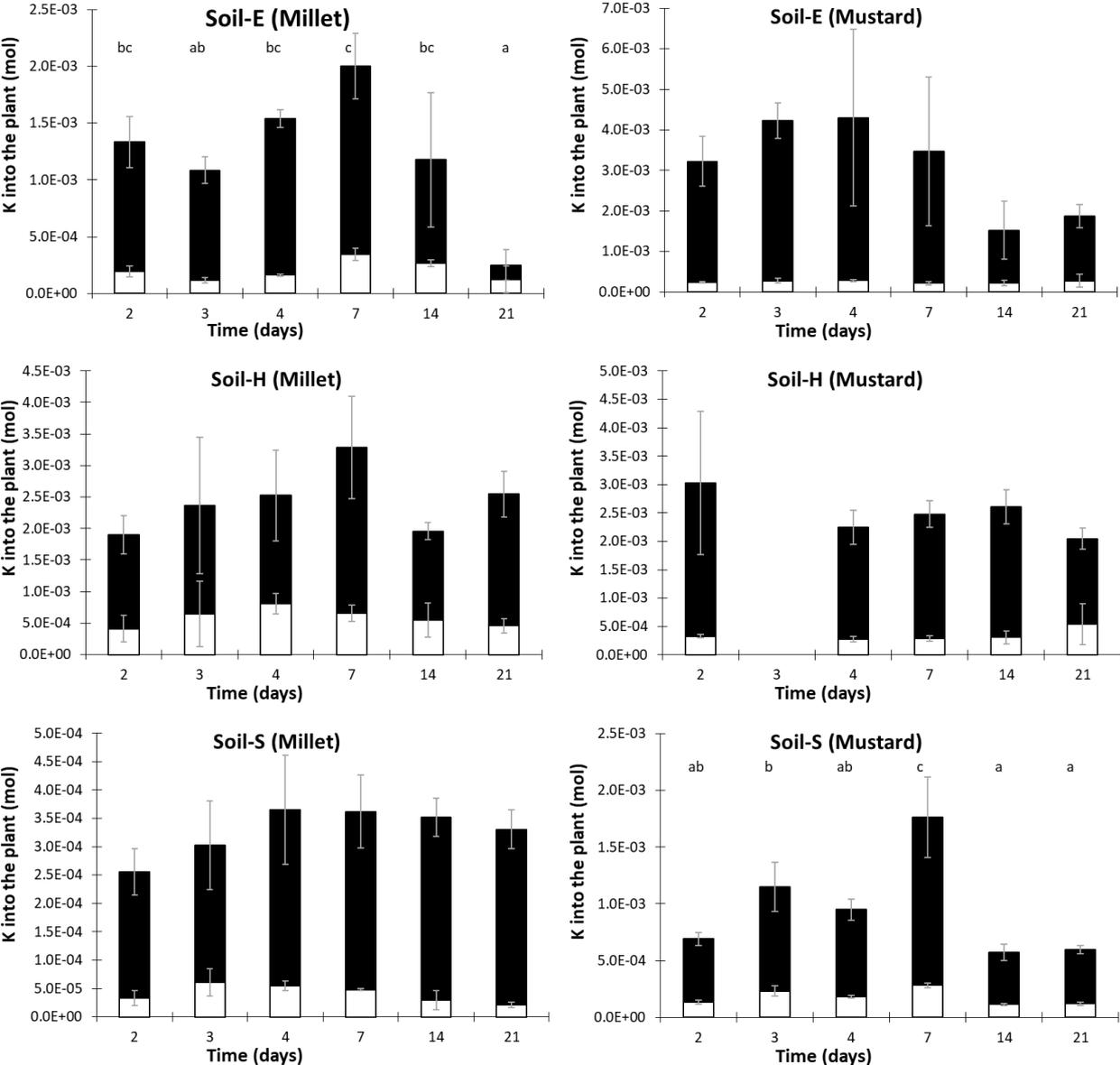


Figure 4-2 : Potassium stock into the plant and its distribution. Black fraction represents potassium into the shoot, white fraction represents potassium into the root. K stock into the plant that do not share a common letter are significantly different ($p < 0.05$)

III.4 Concentration of Cs in soil solution and availability of Cs in soils

Concentration of Cs in the soil solution of each RHIZOtest is presented on Figure 4-1. As for K, it was sometimes impossible to extract enough solution from soil S to measure Cs concentrations. Marked differences appeared between soils; with values covering a range of three orders of magnitude.

As for K, concentration of Cs in soil solution remained stable in non-planted RHIZOtest during the whole time of experiment; suggesting the achievement of a steady state between soil and solution. Soil E exhibited a very small amount of Cs in soil solution (around $0.01 \mu\text{mol.L}^{-1}$), whereas the concentration of Cs in soil solution reached $1 \mu\text{mol.L}^{-1}$ in soil H and nearly $10 \mu\text{mol.L}^{-1}$ in soil S. This reflects the difference in Cs availability (Figure S5), assessed through the desorption method described in section 2.4.1. Cs available fractions in soils E and H are low (around 1-10 % of the Cs added in soils) and contrastingly higher on soil S ($35 \pm 10 \%$).

Contrary to K, effects of plants uptake on the evolution of Cs concentration in soil solution with time could be observed for mustard on soil H and S. As K, the decrease was sharpest during the four first days of experiments, and then the concentration of Cs in soil solution stabilized until the end of the experiment, suggesting the establishment of a new steady state between soil and solution. Final concentration of Cs in soil solution was lower, from 1 to 2 order of magnitude compared to controls. Quantity of Cs in the fixed fraction of soil S for millet and mustard and of soil E for mustard seemed to decrease with time (Figure 4-3). However, the large uncertainty around the calculated fixed Cs pool did not allow us to confirm this finding.

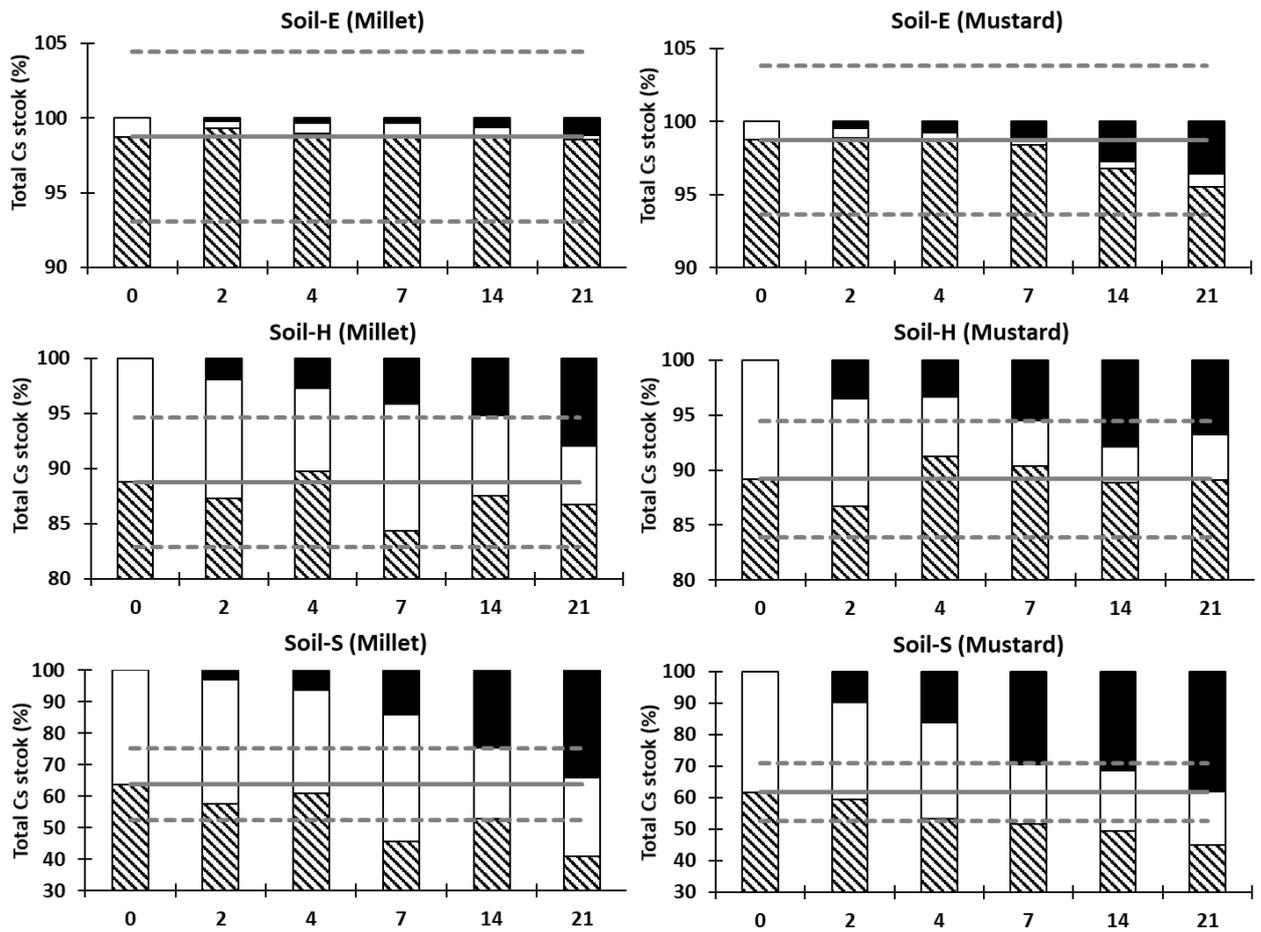


Figure 4-3 : Evolution of cesium quantity, expressed as percentage of the initial cesium added to the soil, in the plants (in black), in the available fraction (in blank) and in the fix fraction (hatched) of the soils during the experiment in RHIZOtest. Line represents the Cs fix fraction at time 0 and hatched line the uncertainty around this value.

III.5 Cs uptake by plants

Cs results are displayed on Figure 4-3 for repartition within the different compartment of RHIZOtest (plant, fixed and available fraction in soil), on Figure 4-4 for root/shoot repartition of Cs stock and Figure 4-5 for calculated CRs. As a complement, Cs plant uptake rates and plant Cs concentrations are shown as supplementary material on Figure S6 and Figure S7 respectively.

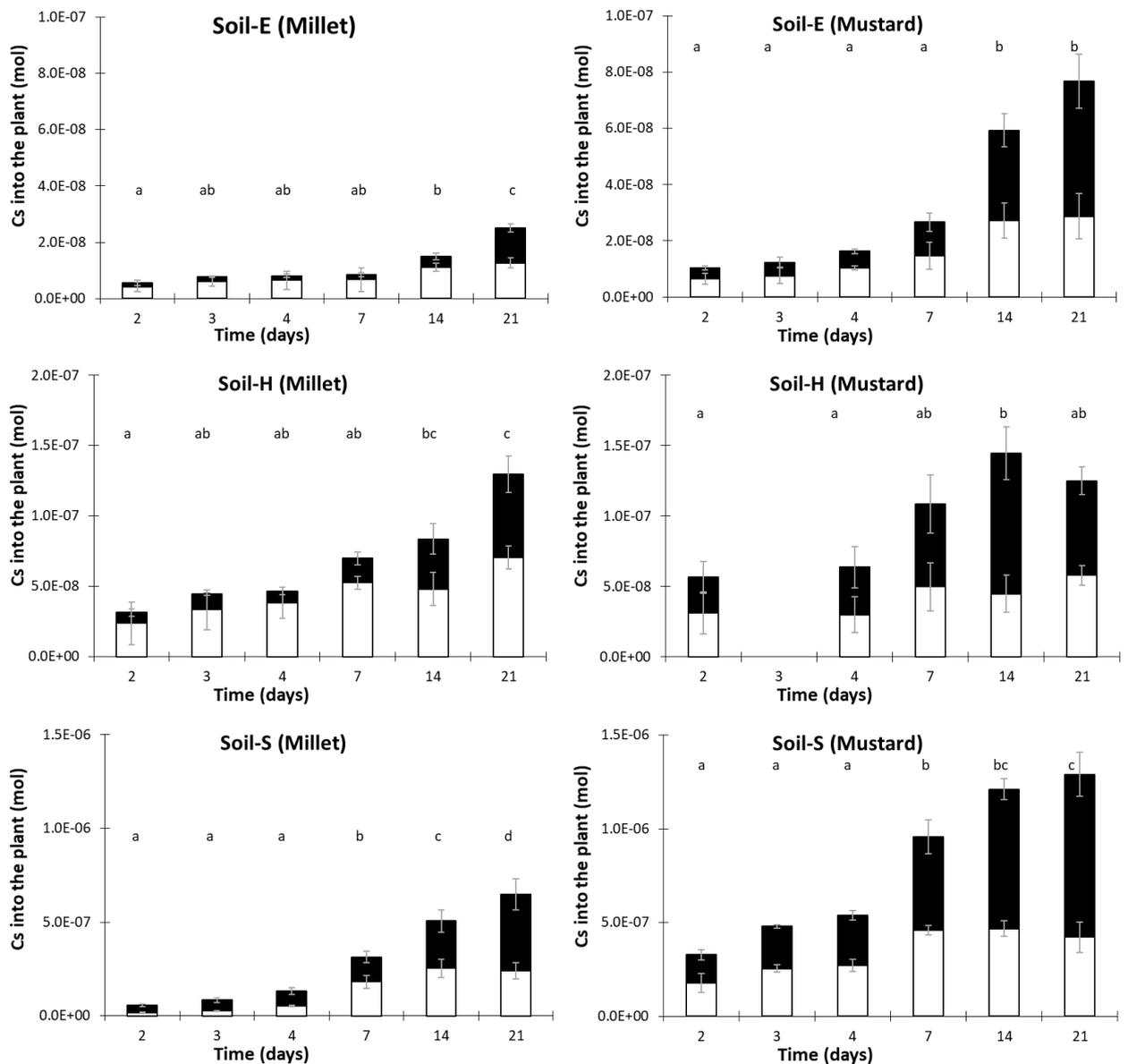


Figure 4-4 : Cesium stock into the plant and its distribution. Black fraction represents cesium into the shoot, white fraction represent cesium into the root. Cs stock into the plant that do not share a common letter are significantly different ($p < 0.05$).

Quantity of Cs taken up increased continuously with time during the 21 days of exposure, for both plants and for the three soils. However, the maximal quantities accumulated differed between plants and soils. Both plants accumulated more Cs when grown on soil S (about 30-35 % of the initial Cs added in the soils) than on soil E and H, for which accumulation stayed between 1-5 % and 8 % of the initial Cs added in the soils, respectively. Regarding plants, mustard accumulated more Cs than millet after 21 days (3 to four times more, when expressed in moles), except when grown on soil H. Yet the uptake rate of Cs decreased with time for all soil/plant combinations (Figure S6).

Distribution between roots and shoots depends on the type of plants and the duration of the experiments. Whereas at short time of exposure roots were the main compartment for Cs (except for millet on soil S), accumulation in shoots prevailed at longer exposure

time. Distribution in mustard was nearly the same whatever the soil on which plants were grown, with a distribution of about 40 % of Cs in roots and 60 % in shoots after 21 days of exposure. The same trend was recorded for millet grown on soil S. However, when grown on soil E and H, roots remained the main compartment for Cs accumulation in millet.

CR of Cs (Figure 4-5) globally increased with the exposure time for both plants and for the three soils, which reflects the dynamics of element uptake by plants driven by growth during the time course of experiment. The magnitude of this increase depended on both soil and plant types. After 21 days of exposure, CR of plants grown on soil E and S were about 3 to 6 times higher than CR after 2 days of exposure; whereas on soil H CRs remained nearly the same CR during the whole experiment. Whatever the exposure time, the three soils distinguished by the absolute values of CR. Whereas CR values of soil E are more or less equivalent to values obtained on soil H for the two plants, CRs on soil S were 230 and 36 times superior to that on soil E for millet and mustard respectively at 21 days.

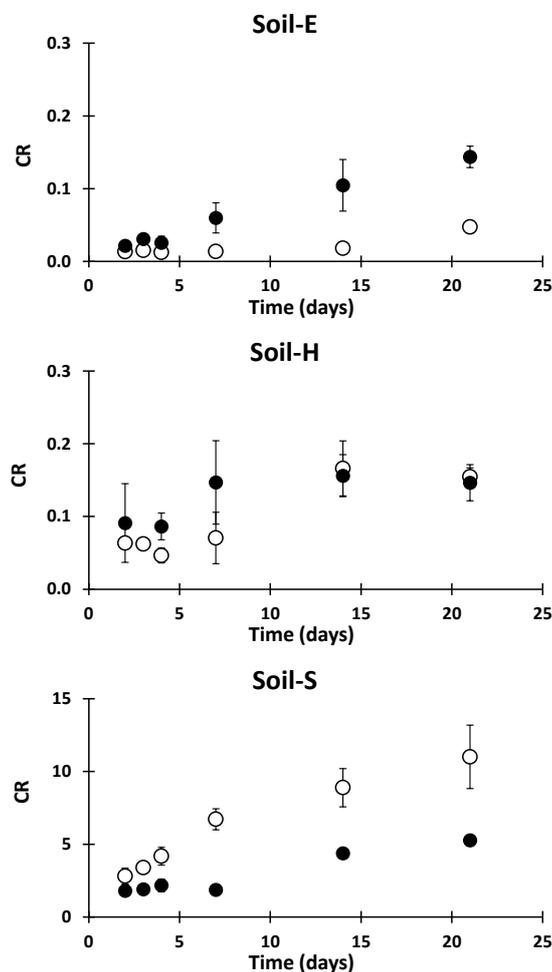


Figure 4-5 : Concentration ratio of Cs for all experiments. Concentration ratio for mustard are represented by filled dot, concentration ratio for millet are represented with unfilled dot.

Regarding the hypothesis and associated experimental choices that define this study, Cs accumulation in both plants was as expected higher on soil S than on soils E/H, with differences between soil E and H that have to be addressed further in the discussion

section. However, the relative accumulation behavior of Cs between mustard and millet depends on soil types, with millet exhibiting an unexpected higher CR than mustard on soil S, which shows that soil/plant interactions shape the plant response in a given soil.

IV. Discussion

Although a huge literature has highlighted the role of different processes involved in Cs uptake by plants, there is still no simple way to predict the transfer of Cs for a specific plant from a particular soil. Based on the phylogenetic analysis of Willey (2010) and the concept of a “benchmark-taxon” of Beresford and Wiley (2019) that allows to calculate CR values for plants taxa for which no data are available, we studied the soil-to-plant transfer of Cs in two plants, millet and mustard belonging respectively to the Poales and Brassicales order (respectively from the Monocot and Eudicot clades) and three soils exhibiting different physico-chemical properties (pH, clays and organic matter content) known to impact Cs sorption and availability in soils. Experiments performed in RHIZOtest led to unexpected results based on phylogeny, with $CR_{\text{mustard}} > CR_{\text{millet}}$ on soil E as expected, no differences of CR on soil H and $CR_{\text{millet}} > CR_{\text{mustard}}$ on soil S.

By definition, the soil-to-plant transfer factors concept implies equilibrium or quasi-equilibrium conditions in the soil-plant system. As demonstrated by the measurements of Cs concentration in soil solution and the quantification of Cs available fraction in non-planted RHIZOtests, the 2 weeks incubation period of the contaminated soils before exposure to plants was successful to achieve Cs sorption equilibrium in the three soils. However, since plants accumulate Cs during their whole vegetation growth period, it is not surprising to measure higher CR after 21 days of exposure than at the start of the experiment. That’s why in radioecology it is recommended to use transfer factors determined at the end of the growth period (IAEA, 2010). Therefore, CRs obtained after 21 days of exposure may be compared to the plant transfer factors of TRS472 (IAEA, 2010). This document provides a plant transfer factors database classified according to soil and plant types. Regarding this classification, soil S relates to the “sand” class, soil H to the “loam” class (based on its pH, organic matter and CEC contents) and soil E stands between the “loam” and “clay” classes (loamy texture with organic matter content in accordance, but pH and CEC more related to the “clay” class). Regarding plants, millet belongs to the cereal classes whereas mustard belongs to the “herbs” plant class which is a kind of “all kind included” class. As few values are reported for the latter, CRs are not discriminated among soils. Given the wide range of CRs values in the TRS472 database, CR of mustard stands within the IAEA range for the “herbs” class for the three soils (Table 2). For millet, CRs are in accordance with tabulated values for soil E and H. However, for soil S CR of millet is 6 times higher than the maximum CR values recorded for sandy soils.

Table 2: Comparison of CR values from the IAEA (2010) handbook with those acquired in this study after 21 days of exposure

	Soil E		Soil H		Soil S	
	Millet	Mustard	Millet	Mustard	Millet	Mustard
Soil category	clay		Loam		sand	
Plant category/organ	cereals/stems shoots	herbs	cereals/stems shoots	herbs	cereals/stems shoots	herbs
Mean CR¹	$5,6 \times 10^{-2}$	$6,6 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-1}$	$6,6 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-1}$	$6,6 \times 10^{-2}$
GSD/SD²	3,7	14,9	4,5	14,9	3,3	14,9
min	$4,3 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-2}$	$4,8 \times 10^{-3}$
max	$5,3 \times 10^{-1}$	2,8	1,5	2,8	1,9	2,8
Observed CR 21 days	$4,8 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-1}$	$1,5 \times 10^{-1}$	$1,5 \times 10^{-1}$	11	5,3

1 CR: Soil to plant transfer factors (referenced F_v in IAEA (2010))

2 GSD: Geometric standard deviation/standard deviation

The high CR of millet compared to mustard in soil S is in apparent contradiction with the expected CRs based on phylogeny analysis. Indeed, Brassicales order have the tendency to absorb more cesium than the Poales order (Frissel et al. 2002; White et al. 2003; Willey et al., 2005; Willey, 2010; Ogura et al., 2014). Yet, as discussed by Willey et al. (2005), a particular species within a given order may exhibit a contrasting behaviour compared to the majority of other species of the same order. Looking at the dataset from Willey et al. (2005), we see that millet has a particularly high CR within its class. REML analysis considers plant species as the fix factor and study (aggregating, soil, availability, experimental conditions...) as random factor. Yet a problem of interaction between these two factors is highly probable. Beresford et al (2020) observed also that measured values of Cs concentration in several crops grown on a clay loam soil differed from the ones predicted by the phylogeny and “benchmark-taxon” approach. Datasets when relating to radionuclides are sometimes unbalanced regarding soil types, Cs availability, plant taxa diversity, study types or conditions of steady-state or not. For example, there are only 6 data for millet (*Panicum Millaceum*) among the 972 data used by Beresford and Wiley (2019) to derive REMLmean. Thus, as a result, the ranking between two species may not always be verified, and it may be updated if additional data is added to the dataset.

Cs uptake by plants depends on different processes that interact together: the soil offer, the buffer capacity, the exploitation extent of the offer by the roots and the plant need. The soil offer, or environmental availability, corresponds to the level of Cs in soil solution and in the solid available pool. The buffer effect is the capacity of solid phase to feed again the soil solution when it is depleted. Clays content, CEC, organic matter are physico-chemical parameters known to play a role in Cs retention and availability in soils (Burger and Lichtscheidl, 2018). Concentration of Cs in soil solution (Figure 4-1) and fraction of available Cs (Figure 4-2) increased in the order soil E < soil H < soil S. This order follows exactly the one that could have been predicted based on the clay content and the CEC of the three soils. The highest the clay content and the CEC, the lower Cs availability. When explaining Cs retention in soils, the nature of the clays is also important. Here, clays of

both soils E and H are mainly constituted by illite, which is a mineral known for its high capacity to sorb Cs (Cherif et al., 2017). It should be noted that the higher level of organic matter and the lower pH of soil H (which could have favoured more Cs retention in this soil) did not compensate its lower clays content and CEC when compared to soil E.

When comparing plants uptake to the pool of Cs available in soils, two specificities can be discussed. Firstly on soil E, it seems that mustard was able to uptake more Cs than the quantity present in the pool available at the beginning of the experiment (Figure 4-2). Secondly on soil S, it seems that at the end of the experiments the pool of available Cs has been re-supplied by the soil “fixed” pool of Cs. Even if due to the very low level of Cs in the experiments and the high uncertainty around the quantification of the available and fixed pools, this finding must be interpreted with caution, one can argue that in the RHIZOtest the soil is directly affected by the action of plant roots. Roots exudation may have created local condition chemically more favourable to Cs desorption, creating new condition for the establishment of a new equilibrium between Cs in soil solution, in the available pool and in the fixed pool. Guivarch et al. (1999) found that exudation of plants can alter the exchange capacity of the soils just below the root mat in a RHIZOtest device with consequence on the soil-solution partitioning of Cs. As demonstrated by Teramage et al. (2018) the quantification of available and fixed pools of Cs in soils with the 4 successive desorption method is highly affected by the nature of the extractant (ammonium acetate predicting less fixed Cs than water). Thus, quantification of the Cs available pools for plant uptake could be improved by using a soil solution that accounts for the chemical changes induced by root exudation.

A lot of studies have tried to correlate CR with soil physico-chemical parameters, but with a lack of success (Smolders et al., 1997; Frissel et al., 2000; Nisbet and Woodman, 2000; Massas et al., 2002). If plant uptake of Cs is directly correlated to the availability of Cs in the soil, then using a transfer factor based on the available fraction of Cs in place of the total concentration of Cs in soil would give a concentration ratio specific only of the plant studied and independent of the nature of soils. Application to our data, with $CR_{avail} = \frac{[Cs]_{shoot}}{[Cs]_{soil_avail,t=0}}$, where $[Cs]_{shoot}$ is the concentration (mol.g⁻¹_{dw}) of cesium into the shoot and $[Cs]_{soil_avail,t=0}$ is the concentration (mol.g⁻¹_{dw}) of cesium available in the soil at the beginning of the experiment, showed that, even though some differences between soils in the order of magnitude of CR_{avail} still exist for both plants (Figure 4-6), using this parameter reconciles the results obtained on the two soils exhibiting the lower (soil E) and the higher (soil S) Cs availability. It is especially true for mustard, for which a unique value of CR_{avail} may depict its capacity to uptake Cs on soils E and S at 21 days. On soil H this value is a bit less than 10 times lower. For millet, no single value may depict its Cs uptake capacity on the three soils. However, the difference between the highest and the lowest CR_{avail} for millet is only a factor 20 (compared to 200 for CR). Globally compared to CR, CR_{avail} reduced the difference in Cs uptake capacity of plants due to the different nature of soils.

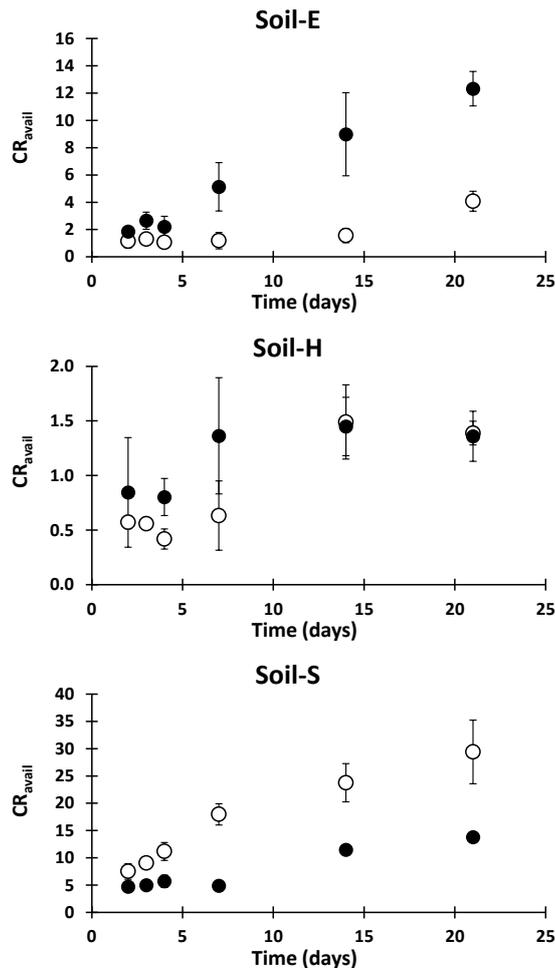


Figure 4-6 : Concentration ratio of Cs based on Cs available pool in soils for all experiments. Concentration ratio for mustard are represented by filled dot, concentration ratio for millet are represented with unfilled dot.

However, the relative capacity of millet compared to mustard to take Cs up did not change by the use of CR_{avail}. As previously, mustard appears to be more efficient than millet on soil E in agreement with the expected higher transfer of Cs in Brassicales compared to Poales, equivalent on soil H and less efficient on soil S. The relative lower efficiency of CR_{avail} to reconcile results of millet on the three soils compared to mustard suggest that other parameters specific to plant may explain the Cs transfer in our experiments.

Roots uptake Cs despite there is no real plant Cs need, as Cs has no known physiological role within plant. As Cs is acquired through the K system, it is thus the K need to sustain growth that drives Cs uptake indirectly. Mechanisms that plant use to satisfy its demand (for example varying nature and number of active K transport at root cell plasma membrane) would pilot the accidental uptake of Cs. Thus, main results of Cs uptake may be interpreted according to plant physiology parameters (fresh and dry biomass dynamics, K stocks and distribution, K in porewater, evapotranspiration).

RHIZOtest experiments were performed during 21 days, which can be perceived as a long time in regards to the constraints imposed on the plant root development in such a design. Even if roots growth is positive, and new active root apices are produced, the

system is constrained by the surface of contact between roots and soil that is the surface of the RHIZOtest. That means that as soon as this surface is completely covered, the maximum mean capacity of root uptake is already reached at the beginning of exposure. Besides, the use of a minimal solution to feed the plants during the experiments have forced them to find the nutrients excluded from the minimal solution in the soils. Therefore, effect of the experimental set-up on plant physiology, with consequences on plant Cs uptake capacities, may not be ruled out. However, no phenotypic traits related to either hydric stress or nutrients starvation were observed during the experiments.

A different efficiency of water use for biomass production (amount of dry matter production per ml of evaporated water) was recorded between the plants. Whereas it remained constant on the three soils (around $0.0018 \text{ g}_{\text{dw}}.\text{mL}^{-1}$) for mustard, it differed strongly between the soils for millet. Millet is a plant mostly cultivated in Asia and Africa and is well known for its robustness over dry climate (Habiyaemye et al., 2017). It has a shallow root architecture and low need in nitrogen, phosphorus, and potassium and can be cultivated in harsh condition (Amadou et al., 2013). Mustard is a plant cultivated all around the world, which has a deep root architecture and can be considered has a plant with low resistance to drought. Therefore, millet would have had lower water needs than mustard or higher water use efficiency (Adak et al., 2013; Nielsen and Vigil 2017). This was the case on soil E, but not on soil H and S where the efficiency of water use of millet decreased by a factor around 5. The reason of such behaviour is not evident, so as an eventual drawback of placing the 2 plants in the same conditions, not totally in line with their optimal parameters of functioning regarding temperature, humidity, water feeding or nutrient status of soils among others. Yet the most important observation is that the lower water use efficiency of millet on soil S and H did not seem to have any impact on Cs uptake efficiency; which is the higher on soil S. Thus, despite a reduction of its water use efficiency, millet may have developed specific physiological activities in response to its exposure on soil-S that have had, as indirect consequences, an increase in its Cs uptake efficiency.

Since plant uptake of Cs occurs through K uptake pathways, any change in Cs accumulation may be related to changes in K uptake and use in plants. Data of K physiology for millet are scarce thus, those of other cereals, even not tropical, may be alternatively used (wheat, barley...; Smolders et al., 1996). For mustard, values for *Arabidopsis*, another Brassicales species can be used, such as those in Genies et al. (2017).

Plant Cs stocks increased with contact time in both roots and shoots, meaning that conditions for uptake and translocation are stable throughout the experiments and that decreases, in particular after 14 days, of water fluxes, water status or K concentrations in plant, which are all interrelated processes (Okasabe et al., 2013; Smith et al., 2019) did probably not result in a significant impact on Cs uptake capacities of plants.

Whatever the conditions (plant, soil, time), the ratio between K and Cs concentrations within the soil solution was more than 10^3 which means that competition between the 2 ions *per se* has been negligible. For all species, major transporters involved at mmol.L^{-1} K concentrations (as for example in soil S) are Cs-discriminant (e.g. AtAKT1 in *Arabidopsis thaliana*). Low K sensing at the root surface can rapidly result in a change in K

transporters with production of high affinity transporters of K at the root surface, like AtHAK 5 in *Arabidopsis* (Qi et al., 2008) or OSHAK1 in rice (Nieves-Cordones et al., 2017) and homologous transporters in all other plant species (e.g. SlHAK5 in tomato, Nieves-Cordones et al., 2020). These are not Cs-discriminant and Cs fluxes are several times higher in low K environment than in intermediate-high K one (Genies et al., 2017; Nieves-Cordones et al., 2020). The threshold below which high-affinity transporters co-exist with channels (intermediate K physiology) seems to depend on species (250-350 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ K). In this experiment, all soils exhibited K levels higher than those where high affinity transporters are major (e.g. 10-50 $\mu\text{mol.L}^{-1}$). As shown on Figure 4-1, K concentrations in soil solution stay most of the time within this intermediate K range conditions for soil E and H meaning that K dynamics in soil solution during the time-lapse of experiment would not have resulted in substantially variation of Cs uptake conditions. K level was lower on soil H (100 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) than on soil E (200-500 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) and a decrease of K with time was recorded for mustard on soil H but not for millet. Part of the difference could thus be related to differential level of high affinity transporters functioning in both plants. On soil S, the initial level of K was sufficient but for mustard, the K level at the end of the experiment reached typical low-K values. This was not followed by an increase in Cs flux (also for mustard on soil H), showing that other regulating factors were also active and/or that conditions of massive induction of high-affinity K transporters were not reached. Other physiological indices such as the *in planta* Cs or K balance ($[\text{K}]_{\text{shoot}} / [\text{K}]_{\text{root}}$, $[\text{Cs}]_{\text{shoot}} / [\text{Cs}]_{\text{root}}$, data not shown) or discrimination factors ($\text{DF} = [\text{Cs}] / [\text{K}]$ between plant and solution or shoot and root) are in adequacy with these statements as related to literature (Smolders et al., 1996; Genies et al., 2017). DF increased through time for all experiment, but remained largely inferior to 1 confirming that Cs enter plants through pathways that favours K uptake over Cs one in all condition and whatever the time.

V. Conclusion

CR values derived from RHIZOtest soil-to-plant Cs transfer experiments with millet and mustard and three soils during 21 days highlighted a high variability among soils and plants. For millet, CR varied upon two orders of magnitude between the three soils, whereas the variation of CR for mustard was only one order of magnitude, in agreement with the CR compiled in the IAEA database and classically used in radioecology model to assess impact of Cs release in the terrestrial environments. More interesting, results showed a differential behavior of millet compared to mustard as a function of soils, with CR of mustard higher than the one of millet on soil E, equal on soil H and lower on soil S.

Accounting for Cs availability in the soils, and defining a new CR based on the amount of Cs available in the soil and called CR_{avail} , permits to decrease the range of variation of CR for a given plant between the soils, by one order of magnitude. In our study the amount of Cs available was determined through a 4-successive step desorption method in batch, which is easily applicable and not time-consuming. Other methods may also exist that could be compared to this one. As an interesting alternative to the use of CR, the robustness of this approach should be further tested, on different plants and soils.

Regarding the relative behaviour of millet compared to mustard as a function of soils, accounting for Cs availability in soils was not sufficient to explain our results. However, different parameters linked to plant physiology, including growth, water use efficiency and K uptake and distribution in planta in relation to K level in soil solution, failed also to explain the behaviour of millet on soil S. It is possible that, as a species adapted to arid environment and light soil, millet developed specific physiological activities in response to its exposure on soil S. This points out the needs of further research to better understand the functioning of plants on different soils.

Given the low number of plants/soils tested, our results do not question the methodology to derive CR values based on phylogeny. However, it certainly highlights the need to increase the numbers of soils considered for a given plant in the databases that support the establishment of such an approach.

Acknowledgment

The authors would like to thank the “Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire” for providing a PhD grant to A. Flouret and Daniel Orjollet (from IRSN/SRTE/LR2T) for the measurement of ¹³⁷Cs.

Reference

- 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 (3): 461–469.
- Absalom J.P., Young S.D., Crout N.M.J., Sanchez A., Wright S.M., Smolders E., Nisbet A., Gillett A.G. 2011 Predicting the transfer of radiocaesium from organic soils to plants using soil characteristics. *Journal of Environmental Radioactivity* 52: 31-43.
- Adak T., Kumar G., Chakravarty N.V.K., Katiyar R.K., Deshmukh P.S., Joshi H.C. 2013. Biomass and biomass water use efficiency in oilseed crop (*Brassica juncea L.*) under semi-arid microenvironments. *Biomass and Bioenergy* 51: 154-162.
- Amadou I., Gounga M.E., Le G.-W. 2013. Millets: Nutritional composition, some health benefits and processing - A review. *Emirates Journal of Food and Agriculture* 25: 501-508.
- Aung H.P., Djedidi S., Yokoyama T., Suzuki S., Bellingrath-Kimura S. D. 2015. Transfer of radiocesium to four cruciferous vegetables as influenced by organic amendment under different field conditions in Fukushima Prefecture. *Journal of Environmental Radioactivity* 140: 148-155.
- Beresford N.A., Willey N. 2019. Moving radiation protection on from the limitations of empirical concentration ratios. *Journal of Environmental Radioactivity* 208-209: 106020.
- Beresford N.A., Barnett C.L., Guillén J. 2020. Can models based on phylogeny be used to predict radionuclide activity concentrations in crops? *Journal of Environmental Radioactivity* 218: 106263.

- Bradbury M.H. and Baeyens B. 2000. A generalised sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *Journal of Contaminant Hydrology* 42: 141-163.
- Brouwer E., Baeyens B., Maes A., Cremers A. 1983. Cesium and rubidium ion equilibrium on illite clays. *The Journal of Physical Chemistry* 87: 1213-1219.
- Bravin M.N., Michaud A.M., Larabi B., Hinsinger P. 2010. RHIZOtest: a plant-based biotest to account for rhizosphere processes when assessing copper bioavailability. *Environmental Pollution* 158: 3330-3337.
- Burger A. and Lichtscheidl I. 2018. Stable and radioactive cesium: a review about distribution in the environment, uptake and translocation in plants, plant reactions and plants' potential for bioremediation. *Science of the Total Environment* 618: 1459-1485.
- Butkus D., Lukšienė B., Konstantinova M. 2009. Evaluation of ^{137}Cs soil-to-plant transfer: Natural and model experiments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 279: 411-416.
- Chaignon V. and Hinsinger P. 2003. A biotest for evaluating copper bioavailability to plants in a contaminated soil. *Journal of Environmental Quality* 32: 824-833.
- Cherif M.A., Martin-Garin A., Gérard F., Bildstein O. 2017. A robust and parsimonious model for caesium sorption on clays minerals and natural clay materials. *Applied Geochemistry* 87: 22-37.
- Chino M., Nakayama H., Nagai H., Terada H., Katata G., Yamazawa H. 2011. Preliminary estimation of release amounts of ^{131}I and ^{137}Cs accidentally discharged from the Fukushima Daiichi nuclear power plant into the atmosphere. *Journal of Nuclear Science and Technology* 48 (7): 1129-1134.
- Coppin F. An operational method to reconcile researcher community working on soil/solution contaminant partitioning at laboratory and field scales using equilibrium or availability approaches. In prep
- Dumat C., Staunton S. 1999. Reduced adsorption of caesium on clay minerals caused by various humic substances. *Journal of Environmental Radioactivity* 46: 187-200.
- Fan Q.H., Tanaka M., Tanaka K., Sakaguchi A., Takahashi Y. 2014. An EXAFS study on the effects of natural organic matter and the expandability of clay minerals on cesium adsorption and mobility. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 135: 49-65.
- Fesenko S., Jacob P., Ulanovsky A., Chupov A., Bogdevich I., Sanzharova N., Kashparov V., Panov A., Zhuchenka Y. 2013. Justification of remediation strategies in the long term after the Chernobyl accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 119: 39-47.
- Frissel M.J., Deb D.L., Fathony M., Lin Y.M., Mollah A.S., Ngo N.T., Othman I., Robison W.L., Skarlou-Alexiou V., Topcuoğlu S., Twining J.R., Uchida S., Wasserman M.A. 2002. Generic values for soil-to-plant transfer factors of radiocesium. *Journal of Environmental Radioactivity* 58: 113-128.

- Fujii K., Ikeda S., Akama A., Komatsu M., Takahashi M., Kaneko S. 2014. Vertical migration of radiocesium and clay mineral composition in five forest soils contaminated by the Fukushima nuclear accident. *Soil Science and Plant Nutrition* 60: 751–764.
- Genies L., Orjolle D., Carasco L., Camilleri V., Frelon S., Vavasseur A., Leonhardt N., Henner P. 2017. Uptake and translocation of cesium by *Arabidopsis thaliana* in hydroponics conditions: links between kinetics and molecular mechanisms. *Environmental and Experimental Botany* 138: 164–172.
- Guillén J., Baeza A., Salas A. 2017. Factors influencing the soil to plant transfer of radiocaesium. In “Impact of Cesium on Plants and the Environment” Gupta D. and Walther C. eds, Springer.
- Guivarch A., Hinsinger P., Staunton S. 1999. Root uptake and distribution of radiocaesium from contaminated soils and the enhancement of Cs adsorption in the rhizosphere. *Plant and Soil* 211: 131138.
- Habiyaremye C., Barth V., Highet K., Coffey T., Murphy K.M. 2017. Phenotypic responses of twenty diverse proso millet (*Panicum miliaceum L.*) accessions to irrigation. *Sustainability* 9: 389.
- Henner P., Brédoire F., Tailliez A., Coppin F., Pierrisnard S., Camilleri V., Keller C. 2018. Influence of root exudation of white lupine (*Lupinus albus L.*) on uranium phytoavailability in a naturally uranium-rich soil. *Journal of Environmental Radioactivity* 190–191: 39-50.
- Hirose M., Kikawada Y., Tsukamoto A., Oi T., Honda T., Hirose K., Takahashi H. 2015. Chemical forms of radioactive Cs in soils originated from Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident studied by extraction experiments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 303(2): 1357-1359.
- Hu Q.-H., Weng J.-Q., Wang J.-S. 2010. Sources of Anthropogenic Radionuclides in the Environment: A Review. *Journal of Environmental Radioactivity* 101: 426–437.
- IAEA (International Atomic Energy Agency). 2010. Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments. 978-92-0-113009-9 Technical Reports Series No. 472.
- ISO 10693: 1995. Soil quality — Determination of carbonate content — Volumetric method
- ISO 10694: 1995. Soil quality — Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis)
- ISO 13878: 1998. Soil quality — Determination of total nitrogen content by dry combustion ("elemental analysis")
- ISO 16198: 2015. Soil quality — Plant-based test to assess the environmental bioavailability of trace elements to plants
- Jagercikova M., Cornu S., Le Bas C., Evrard O. 2015. Vertical distributions of ¹³⁷Cs in soils: a meta-analysis. *Journal of Soils and Sediments* 15: 81–95.

- Kondo M., Maeda H., Goto A., Nakano H., Kiho N., Makino T., Sato M., Fujimura S., Eguchi T., Hachinohe M., Hamamatsu S., Ihara H., Takai T., Arai-Sanoh Y., Kimura T. 2014. Exchangeable Cs/K ratio in soil is an index to estimate accumulation of radioactive and stable Cs in rice plant. *Soil Science and Plant Nutrition* 61:133-143.
- Kruglov S.V., Anisimov V.S., Anisimova L.N., Aleksakhin R.M. 2008. Specific ^{137}Cs -sorption capacity parameters of soils and mineral sorbents. *Eurasian Soil Science* 41: 608–617.
- 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.
- Massas I., Skarlou V., Haidouti C. 2002. Plant uptake of ^{134}Cs in relation to soil properties and time. *Journal of Environmental Radioactivity* 59: 245–255.
- McKinley J.P., Zeissler C.J., Zachara J.M., Serne R.J., Lindstrom R.M., Schaef H.T., Orr R.D. 2001. Distribution and retention of ^{137}Cs in sediments at the Hanford site, Washington. *Environmental Science & Technology* 35: 3433–3441.
- Middleton L. J., Handley R., Overstreet R. 1960. Relative uptake and translocation of potassium and cesium in barley. *Plant Physiology* 35: 913–918.
- Mihalík J., Henner P., Frelon S., Camilleri V., Février L. 2012. Citrate assisted phytoextraction of uranium by sunflowers: Study of fluxes in soils and plants and resulting intra-planta distribution of Fe and U. *Environmental and Experimental Botany* 77: 249-258.
- Missana T., García-Gutiérrez M., Benedicto A., Ayora C., De-Pourcq K. 2014a. Modeling of Cs sorption in natural mixed-clays and the effects of ion competition. *Applied Geochemistry* 49: 95-102.
- Missana T., Benedicto A., García-Gutiérrez M., Alonso U. 2014b. 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.
- NFX 31-130. Qualité des sols - Méthodes chimiques - Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles.
- Nielsen D.C., Vigil M.F. 2017. Water use and environmental parameters influence proso millet yield. *Field Crops Research* 212: 34-44.
- Nieves-Cordones M., Mohamed S., Tanoi K., Kobayashi N.I., Takagi K., Vernet A., Guiderdoni E., Périn C., Sentenac H., Véry A.-A. 2017. Production of low-Cs⁺ rice plants by inactivation of the K⁺ transporter OSHAK1 with the CRISPR-Cas system. *Plant Journal* 92: pp. 43-56.
- Nieves-Cordones M., Lara A., Silva M., Amo J., Rodriguez-Sepulveda P., Rivero R.M., Martínez V., Botella M.A., Rubio F. 2020. Root high-affinity K⁺ and Cs⁺ uptake and plant fertility in tomato plants are dependent on the activity of the high-affinity K⁺ transporter SHAK5. *Plant Cell and Environment* 43: 1707-1721.

- Nisbet A.F. and Woodman R.F.M. 2000. Soil-to-plant transfer factors for radiocesium and radiostrontium in agricultural systems. *Health Physics* 78: 279–88.
- Ogura S.I., Suzuki T., Saito M. 2014. Distribution of radioactive cesium in soil and its uptake by herbaceous plants in temperate pastures with different management after the Fukushima Dai-Ichi nuclear power station accident. *Soil Science and Plant Nutrition* 60: 790–800.
- Osakabe Y., Arinaga N., Umezawa T., Katsura S., Nagamachi K., Tanaka H., Ohiraki H., Yamada K., Seo S.U., Abo M., Yoshimura E., Shinozaki K., Yamaguchi-Shinozaki K. 2013. Osmotic Stress Responses and Plant Growth Controlled by Potassium Transporters in *Arabidopsis*. *The Plant Cell* 25: 609–624.
- Okuda M., Hashiguchi T., Joyo M., Tsukamoto K., Endo M., Matsumaru K., Goto-Yamamoto N., Yamaoka H., Suzuki K., Shimoi H. 2013. The transfer of radioactive cesium and potassium from rice to sake. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 116 (3): 340–46.
- Okumura M., Kerisit S., Bourg I.C., Lammers L.N., Ikeda T., Sassi M., Rosso K.M., Machida M. 2018 Radiocesium interaction with clay minerals: Theory and simulation advances Post-Fukushima. *Journal of Environmental Radioactivity* 189: 135-145.
- Poinssot C., Baeyens B., Bradbury M.H. 1999. Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 63: 3217-3227.
- Qi Z., Hampton C.R., Shin R., Barkla B.J., White P.J., Schachtman D.P. 2008. The high affinity K⁺ transporter AtHAK5 plays a physiological role *in planta* at very low K⁺ concentrations and provides a caesium uptake pathway in *Arabidopsis*. *Journal of Experimental Botany* 59 (3): 595–607.
- Qin H., Yokoyama Y., Fan Q., Iwatani H., Tanaka K. Sakaguchi A., Kanai Y., Zhu J., Onda Y., Takahashi Y. 2012. Investigation of cesium adsorption on soil and sediment samples from Fukushima prefecture by sequential extraction and EXAFS technique. *Geochemical Journal* 46: 297-302.
- R Development Core Team, 2011. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna. <http://www.R-project.org>
- Rigol A., Vidal M., Rauret G. 1999. Effect of the ionic status and drying on radiocesium adsorption and desorption in organic soils. *Environmental Science and Technology* 33(21): 3788-3794.
- 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.
- Rosén K., Andersson I., Lönsjö H. 1995. Transfer of radiocaesium from soil to vegetation and to grazing lambs in a mountain area in northern Sweden. *Journal of Environmental Radioactivity* 26 (3): 237–57.

- Sawhney B.L. 1972. Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: a review. *Clays and Clay Minerals* 20: 93-100.
- Shenber M.A., Eriksson Å. 1993. Sorption behaviour of caesium in various soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 19: 41-51.
- Smith M.R., Fuentes D., Merchant A. 2019. Chemical and isotopic markers detect water deficit and its influence on nutrient allocation in *Phaseolus vulgaris*. *Physiologia Plantarum* 167: 391–403.
- 2019 Smolders E., Kiebooms L., Buysse J., Merckx R. 1996. ^{137}Cs uptake in spring wheat (*Triticum aestivum* L. cv Tonic) at varying K supply: I. The effect in solution culture. *Plant and Soil* 181: 205-209.
- Smolders E., Van den Brande K., Merckx R. 1997. Concentrations of ^{137}Cs and K in soil solution predict the plant availability of ^{137}Cs in soils. *Environmental Science and Technology* 31: 3432-3438.
- Staunton S. and 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.
- Takahashi J., Onda Y., Hihara D., Tamura K. 2018. Six-year monitoring of the vertical distribution of radiocesium in three forest soils after the Fukushima Dai-Ichi nuclear power plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 192: 172-180.
- Tarsitano D., Young S.D., Crout N.M.J. 2011. Evaluating and reducing a model of radiocaesium soil-plant uptake. *Journal of Environmental Radioactivity* 102: 262-269.
- Teramage M.T., Carasco L., Orjollet D., Coppin F. 2018. The impact of radiocesium input forms on its extractability in Fukushima forest soils. *Journal of Hazardous Materials* 349: 205–214.
- Valcke E. and Cremers A. 1994. Sorption-desorption dynamics of radiocaesium in organic matter soils. *Science of the Total Environment* 157: 275–283.
- Völkle H., Murith C., Surbeck H. 1989. Fallout from atmospheric bomb tests and releases from nuclear installations. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* 34 (2): 261–77.
- White P.J. and Broadley M. R. 2000. Mechanisms of caesium uptake by plants. *New Phytologist* 147: 241– 256.
- White P.J., Swarup K., Escobar-Gutiérrez A.J., Bowen H.C., Willey N.J., Broadley M.R. 2003. Selecting plants to minimise radiocaesium in the food chain. *Plant and Soil* 249: 177–186.
- Willey N.J. 2010. Phylogeny can be used to make useful predictions of soil-to-plant transfer factors for radionuclides. *Radiation and Environmental Biophysics* 49: 613–23.
- Willey N.J., Tang S., Watt N.R. 2005. Predicting inter-taxa differences in plant uptake of cesium-134/137. *Journal of Environmental Quality* 34: 1478–89.

- 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 and Cosmochimica Acta* 66: 193-211.
- Zhu Y.G. and Smolders E. 2000. Plant uptake of radiocaesium: a review of mechanisms, regulation and application. *Journal of Experimental Botany* 51: 1635–1645.

Supplementary data

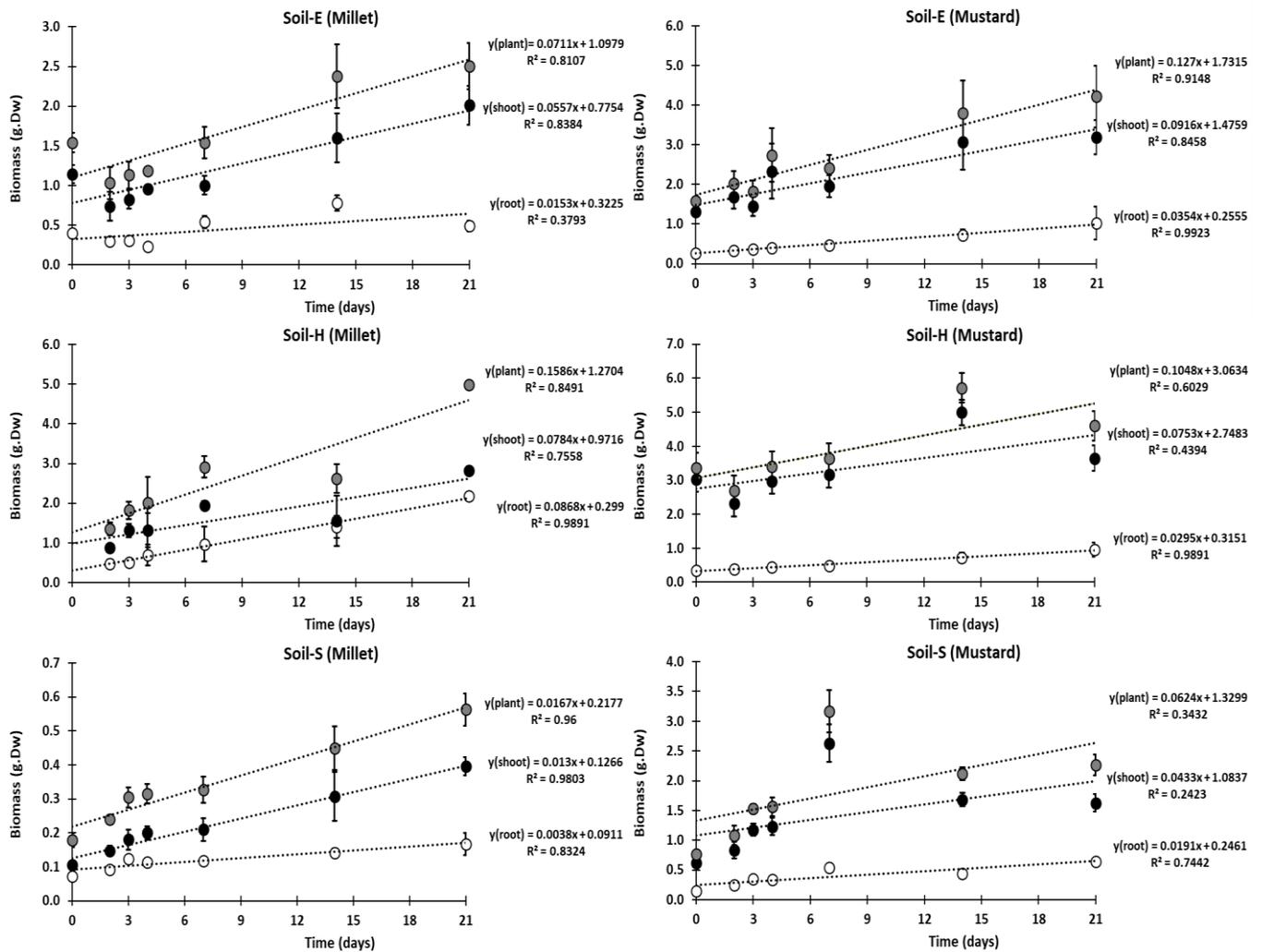


Figure S1 : Evolution of the average biomass into the RHIZOtest during the experiment. Blanc dot represents root dry-weight biomass, dark dot represents shoot dry-weight biomass and grey dot represents total dry-weight biomass of the plant.

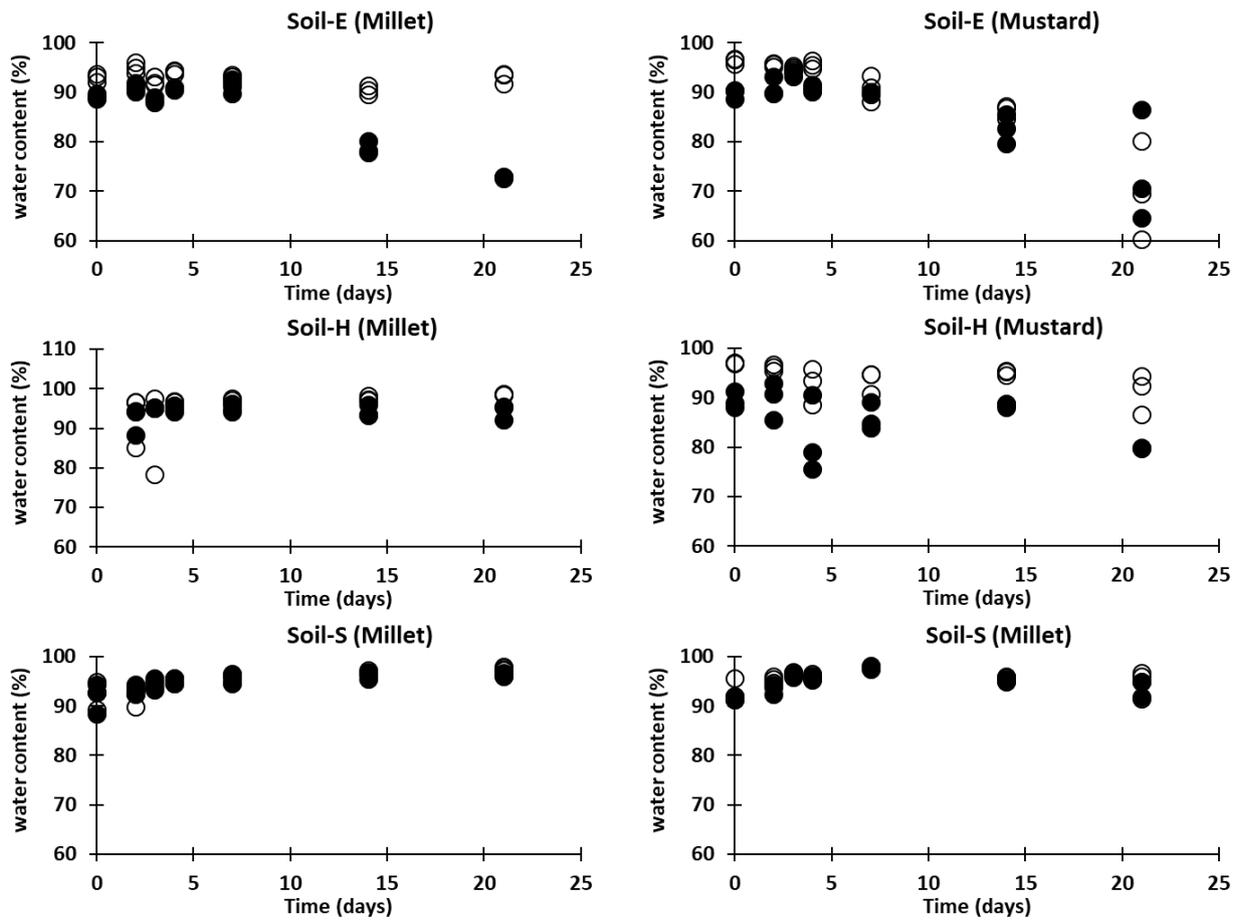


Figure S2 : Evolution of the water content of the biomass into the RHIZOtests during the experiments. Blanc dot represents water content in the roots, dark dot represents water content in the shoots

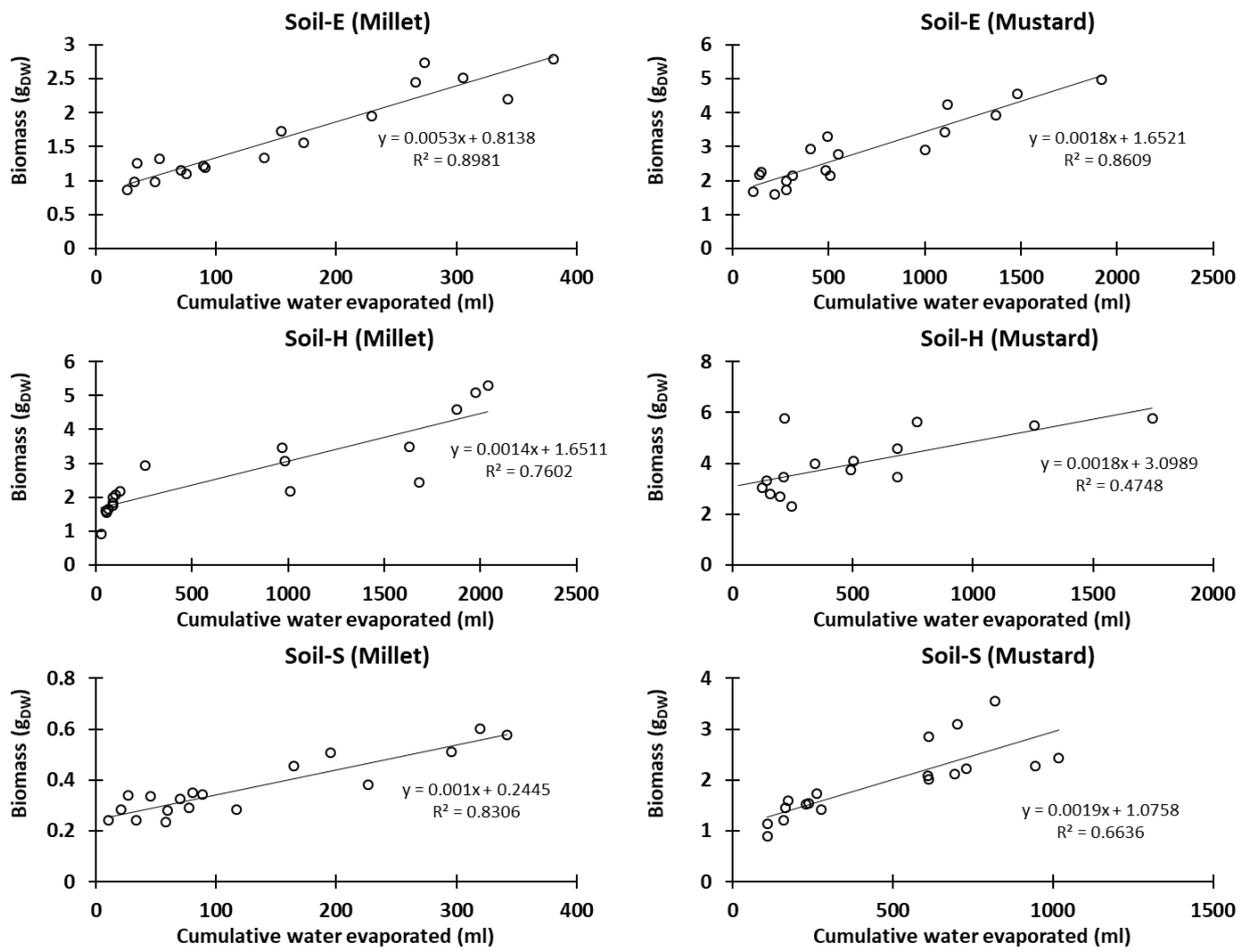


Figure S3 : Relationship between biomass and cumulative water evaporated in the planted RHIZOtests during the experiment

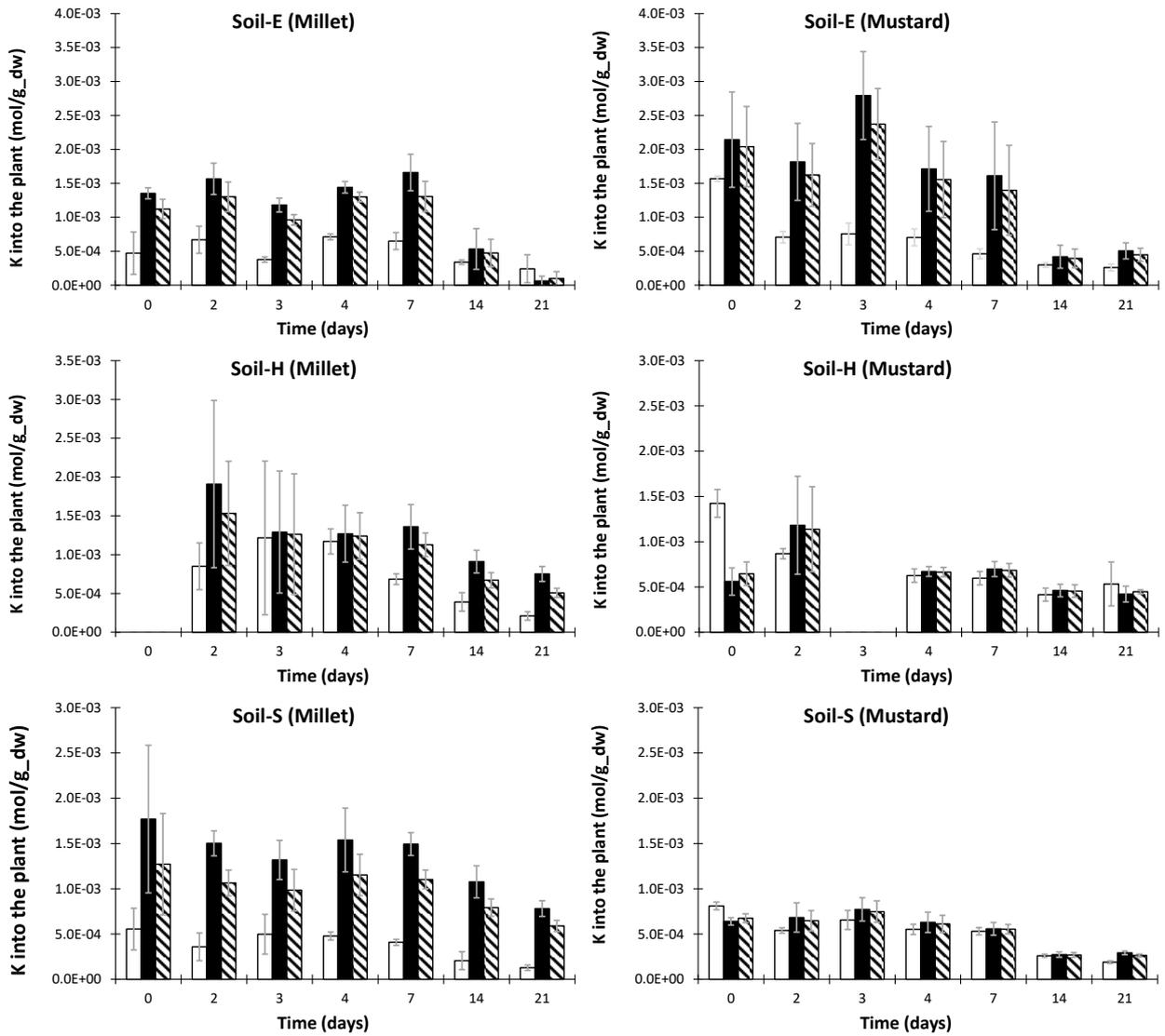


Figure S4 : Concentration of potassium into the plant and its repartition (blank: potassium concentration into the root, black: potassium concentration into the shoot, hatched: potassium concentration in the whole plant)

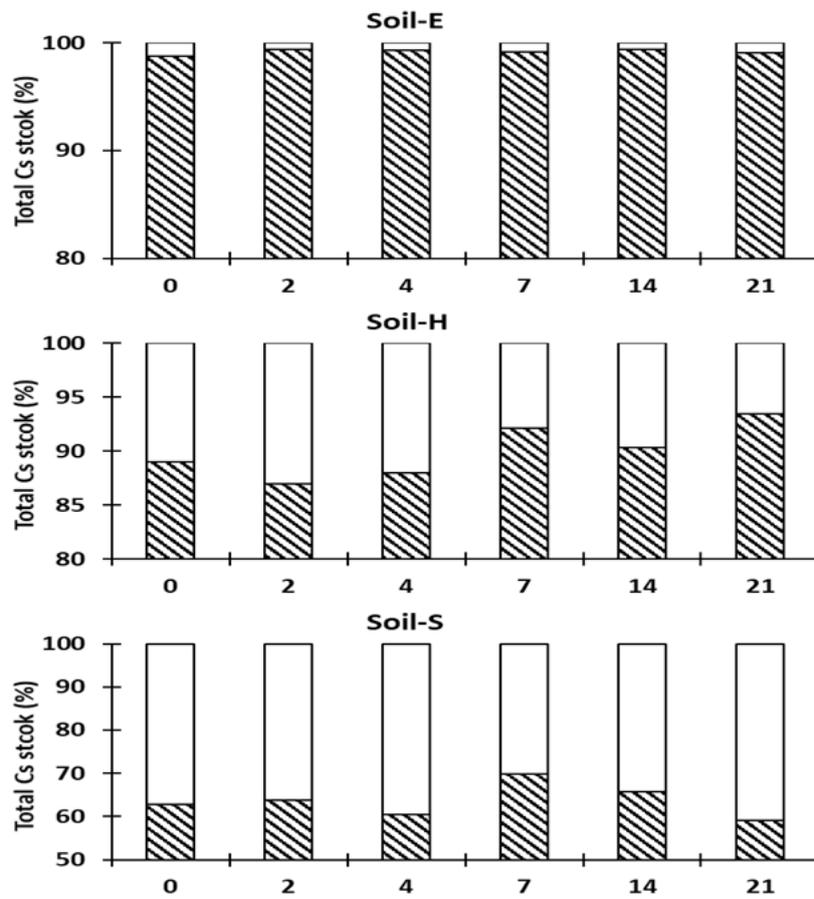


Figure S5 : Evolution of cesium quantity, expressed as percentage of the initial cesium added to the soil, in the available fraction (in blank) and in the fix fraction (hatched) of the soils during the experiment in non-planted RHIZOtest

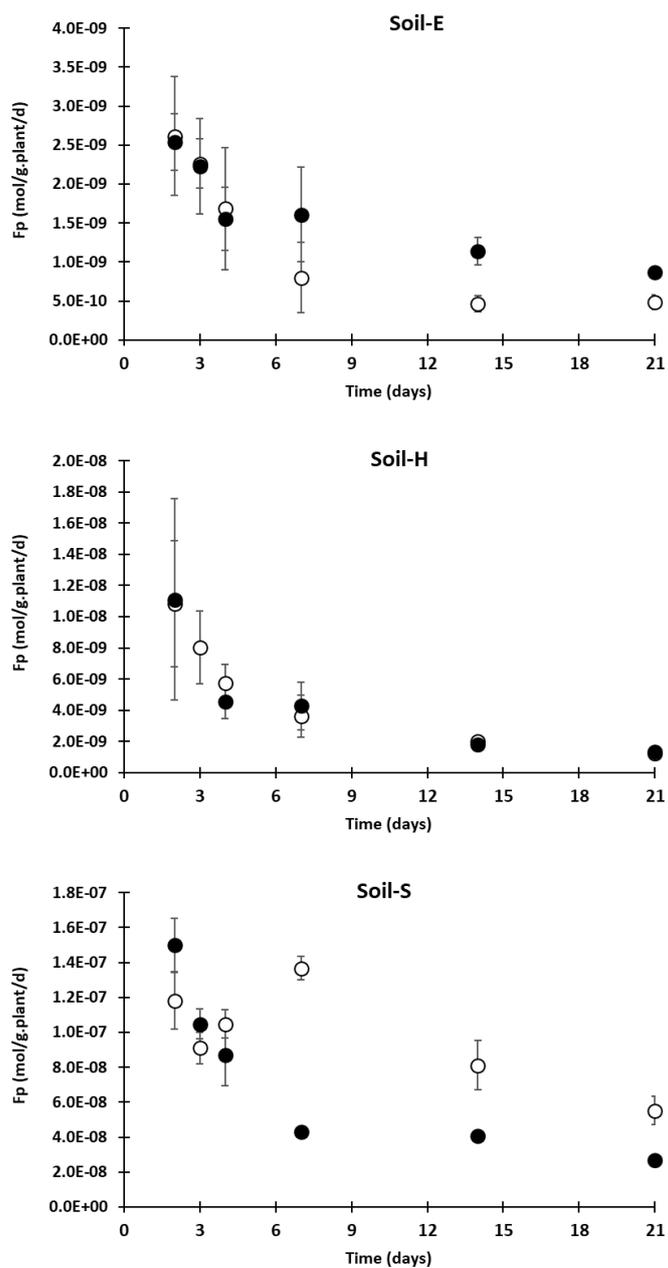


Figure S6 : Cesium plant uptake rate for each experiment. Unfilled point represents millet experiment and filled point represent mustard experiment

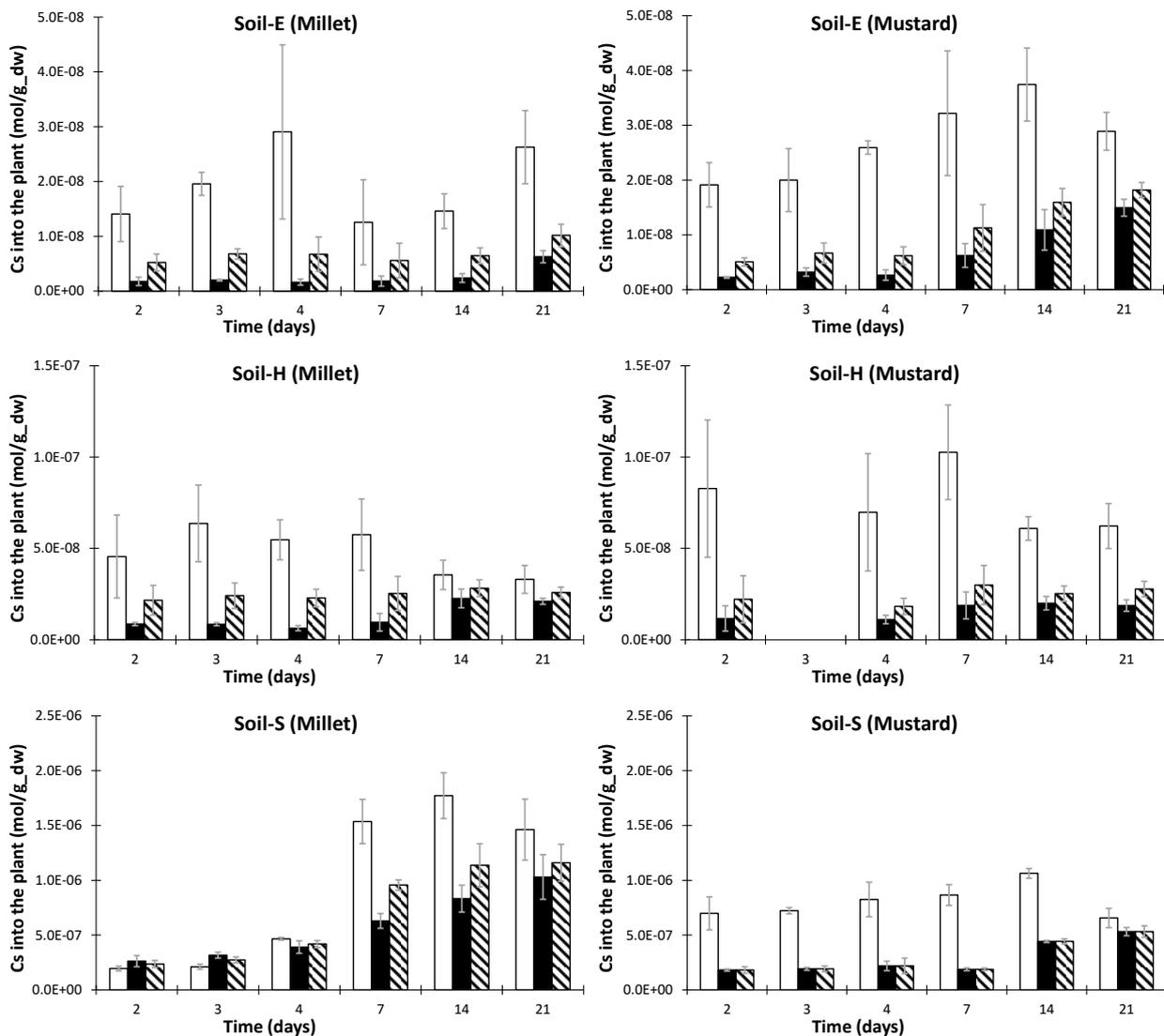


Figure S7 : Concentration of cesium into the plant (blank: cesium concentration into the root, black: cesium concentration into the shoot; hatched: cesium concentration in the whole plant)

4.1.3 Conclusion générale de l'article

Cet article a permis de valoriser l'acquisition expérimentale du jeu de données qui a été utilisé pour la modélisation couplée sol/solution/plante. Une première interprétation très opérationnelle des résultats obtenus a été effectuée. L'utilisation d'un nouveau CR (CR_{avail}) se basant sur la fraction disponible du Cs dans le sol a été proposée. Cette approche a permis de réduire d'un facteur 10 la gamme de variation du CR pour le millet et d'obtenir des valeurs du même ordre de grandeur pour la moutarde sur les sols E et S. Si cette approche constitue une évolution vers la prise en compte effective de la disponibilité du Cs dans le sol dans les modèles de transfert sol-plante, celle-ci nécessiterait une plus ample validation. Une validation sur un plus grand nombre de sols permettrait de voir la capacité de réponse de ce modèle. En l'état actuel, il est difficile de prédire des valeurs de CR_{avail} pour tous les types de sols et toutes les concentrations de Cs. De plus, cette méthode repose sur l'hypothèse forte que le Cs du sol peut se grouper en deux catégories : une partie retenue par des réactions de sorption à l'équilibre avec l'eau porale et une partie fixée qui ne se désorbe jamais. Ce modèle ne permet donc pas de rendre compte de réactions d'adsorption/désorption qui serait cinétiquement très lentes. Cependant, l'approche très opérationnelle pourrait permettre une évaluation plus fine du transfert du Cs dans le temps en comparaison avec le modèle F_T .

Au vu des résultats expérimentaux obtenus, il semble nécessaire de mieux spécifier l'influence du sol sur la disponibilité du Cs par la plante, mais aussi de prendre en compte l'influence d'autres paramètres comme la concentration des différents cations en solution, ainsi que la physiologie de la plante. En effet, bien qu'aucun des paramètres physiologiques mesurés pendant ce travail n'a permis d'expliquer les différences de Cs absorbé entre les deux plantes, des différences, notamment au niveau de la croissance et de l'évapotranspiration, ont été observées.

Une modélisation utilisant une approche thermodynamique pour décrire la distribution solide-liquide du Cs et des différents cations majeurs (K, Na, Ca, Mg) couplée à un modèle permettant de représenter les cinétiques d'absorption mises en place par la plante pour le Cs et ces mêmes cations a été effectuée, sur les données expérimentales présentées dans cette partie.

5 Modélisation de la distribution solide-liquide du Cs dans les sols utilisés

La rétention, et plus généralement la distribution solide-liquide du Cs dans les trois sols utilisés, a été modélisée à l'aide du modèle thermodynamique présenté au paragraphe 3.4.1.1. L'objectif de cette partie est d'évaluer la capacité du modèle à représenter la distribution liquide-solide du Cs mais aussi sa dynamique dans un système simplifié sans plante. Deux types de résultats expérimentaux ont été utilisés pour atteindre cet objectif :

- Des expériences en condition statique ; les isothermes de sorption acquises par Siroux (2017) et Chaif (2021) à l'aide d'expériences en batch,
- Des expériences en conditions dynamiques ; les essais RHIZOsols, dans lesquels la solution de sol est renouvelée régulièrement du fait de l'évapotranspiration des sols.

5.1 Données expérimentales servant à la modélisation

5.1.1 Les isothermes de sorption

La modélisation des isothermes de sorption a pour objectif de tester la capacité du modèle à représenter la distribution liquide-solide du Cs sur une large gamme de concentrations de Cs, pour des sols ayant des propriétés texturales et physico-chimiques variées (Tableau 3-1), en prenant en compte les cations compétiteurs du cation ciblé. L'objectif est de réaliser cette modélisation sans modifier les paramètres du modèle pour les trois sols utilisés dans ce travail (sol E, H et S). Les isothermes de sorption du Cs ont été effectuées avec des matrices différentes. Pour les sols-E et H, les isothermes ont été obtenues avec une matrice composée de $3,3 \times 10^{-2}$ mol/ de CaCl_2 et couvrent une gamme de concentrations de Cs allant de 10^{-8} à 10^{-2} mol/L (Siroux, 2017). Pour le sol S, l'isotherme a été effectuée avec une matrice composée de 10^{-3} mol/L de CaCO_3 et 5×10^{-3} mol/L de NaCl, pour des concentrations de Cs allant de 10^{-9} à 10^{-3} mol/L (Chaif, 2021).

5.1.2 Les expériences en RHIZOsol

Pour chaque sol (E, H et S), nous disposons de six répliqués de RHIZOsol pour chaque pas de temps (3 acquis en parallèle de l'essai « moutarde » et 3 en parallèle de l'essai « millet »). Comme présenté dans le « matériels et méthodes », chaque RHIZOsol est alimenté par une solution nutritive simplifiée composée de KCl et MgSO_4 à une concentration de 1×10^{-5} et $7,5 \times 10^{-4}$ (mol/L) respectivement. Cette alimentation

compense l'évaporation qui correspond à un renouvellement d'environ deux pourcents de la solution interstitielle pour chaque sol étudié avec un régime stable tout au long de l'expérience.

Comme pour les isothermes, l'objectif de la modélisation a été de représenter la concentration de Cs en solution, tout en tenant compte de manière explicite de la présence de cations compétiteurs dans la solution de sol. La réponse du modèle a été évaluée sur l'évolution des concentrations en Cs à chaque pas de temps de l'expérience, mais également sur celles en Ca, Mg, Na et K. Les résultats moyens pour les six RHIZOsols sont représentés ci-dessous (Figure 5-1).

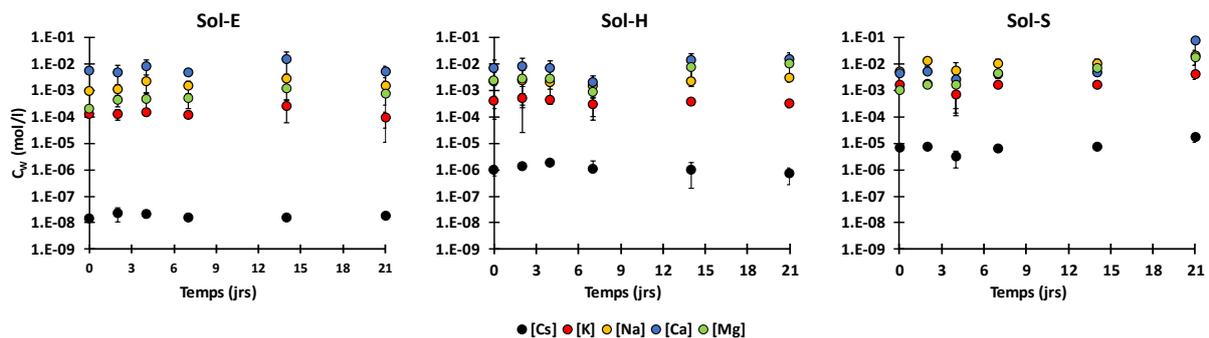


Figure 5-1 - Concentrations moyennes des cations en solution au cours du temps dans les expériences RHIZOsols pour les 3 sols étudiés (N=6)

Les trois sols ayant des capacités de rétention du Cs différentes, la distribution solide-liquide va être variable pour une même concentration de contamination en Cs en fonction des sols. Cette différence de distribution solide-liquide du Cs peut être observée dans la Figure 5-2. Cette figure présente les valeurs de distribution solide-liquide du Cs mesurées au cours des expériences RHIZOsols reportées sur les isothermes de sorption présentées précédemment. Suivant les sols, la distribution solide-liquide du Cs pour les différentes expériences RHIZOsols ne se situe pas dans la même zone de l'isotherme. De ce fait, il est fort probable que suivant les sols, la rétention du Cs dans les expériences RHIZOsols mette en jeu différents types de sites de sorption. Pour le sol E, les conditions des expériences en RHIZOsol se situent à la fin du premier plateau de l'isotherme de sorption, ce qui correspond à une zone où le Cs est principalement retenu par des sites de type FES retrouvés sur les illites et une partie des sites de bordures des feuilletts principalement présents sur les smectites (Poinssot et al., 1999; Bradbury & Baeyens 2000; Hormann & Fischer 2013). Pour le sol H, les conditions des expériences RHIZOsols se situent dans la zone inter-plateaux où la sorption du Cs se fait principalement sur les sites FES et de bordure. Enfin, les conditions des expériences des RHIZOsols sur le sol S se situent sur la zone du deuxième plateau, ce qui correspond à une zone où la sorption du Cs se fait également sur les sites planaires, tous les autres sites de sorption étant généralement saturés.

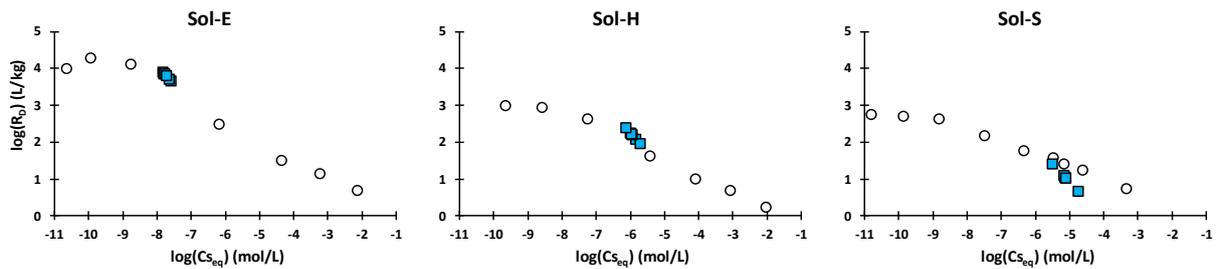


Figure 5-2 - R_D mesurés au cours du temps pour les expériences RHIZOsols et les isothermes de sorption. Les points blancs représentent les points expérimentaux des isothermes de sorption effectuées en batch. Les points bleus représentent les R_D expérimentaux au cours des expériences RHIZOsols.

Par ailleurs, dans cette même figure, on observe une évolution des R_D mesurés au cours des expériences RHIZOsols entraînant parfois un décalage par rapport à l'isotherme de sorption (cas du sol S par ex.). Ce décalage peut être dû au fait que les matrices utilisées dans les isothermes et les RHIZOsols ne sont pas les mêmes. Pour les isothermes, le cation majeur est Ca (sous forme CaCl_2 pour les sols E et H et CaCO_3 pour le sol S), alors que pour les expériences RHIZOsols les cations majeurs sont Mg et K (MgSO_4 et KCl).

La déviation des R_D RHIZOsol pour le sol E est faible en comparaison avec le sol S. Cela met en évidence une sensibilité au sel de fond moindre pour le sol E. Ce changement de sensibilité en fonction des cations présents en solution peut être lié à la CEC du sol. Comme la CEC représente la capacité du solide à adsorber des cations, plus celle-ci est élevée plus le sol pourra adsorber une grande quantité de cations. Ainsi, une plus grande CEC va réduire l'effet de compétition entre les cations en solution. Ceci est en accord avec les données physico-chimiques présentées précédemment (cf-3.1.1) où la CEC des sols étudiés est plus importante pour les sols E et H que pour le sol S.

5.2 Paramètres du modèle descriptif des systèmes sol-solution

En plus de la quantité et des types d'argiles présents dans le sol, d'autres paramètres dits descriptifs sont nécessaires à la bonne modélisation des expériences. Les premiers paramètres à prendre en compte, que ce soit pour les isothermes où les RHIZOsols sont la masse de sol et d'eau porale. Pour toutes les expériences, une masse de sol et un volume de solution porale moyens ont été utilisés pour représenter les réplicats.

5.2.1 Modélisation de l'hydrodynamique dans le RHIZOsol

Le RHIZOtest est un système dynamique où l'eau porale est renouvelée par une solution nutritive (cf-3.2.2). Ce renouvellement est représenté dans le modèle via la représentation d'un taux de renouvellement de la solution d'eau porale. Ce dernier a été déterminé par

une pesée journalière des RHIZOtests qui renseigne sur les quantités d'eau évaporée pendant 24h (Annexe 10). Pour les RHIZOsols, l'évaporation étant stable dans le temps, le taux de renouvellement de la solution d'eau porale a été calculé en prenant en compte la quantité totale de solution évaporée, divisée par le temps de l'expérimentation (21 jours).

5.2.2 Quantités d'argiles minéralogiques

Comme vu dans la partie « matériels et méthodes », l'application du modèle thermodynamique nécessite la connaissance du nombre de sites de surface et d'échanges de chaque argile minéralogique contenue dans le sol.

Cette quantité a été calculée en se basant sur les proportions d'argiles minéralogiques identifiées par DRX ($\% Argile_{<2\mu m}$), la connaissance de la CEC < 2 μm ($CEC_{<2\mu m}$) et de la CEC totale du sol (CEC_{sol}) telles que présentées dans les Tableau 3-1 & Tableau 3-3. En supposant que la totalité de la CEC du sol soit due aux trois argiles minéralogiques identifiées, les proportions d'argile minéralogique présentes dans la totalité du sol ($\% Argile_{sol}$) peuvent ainsi être déterminées par le calcul suivant :

$$\frac{CEC_{sol}}{CEC_{<2\mu m}} \times \% Argile_{<2\mu m} = \% Argile_{sol} \quad (26)$$

Les mesures DRX étant semi-quantitatives, elles ne permettent pas une quantification précise de la proportion des phases argileuses, mais une gamme de valeur possible. Du fait de cette incertitude, le calcul du pourcentage d'argiles dans le sol a été effectué pour chacune des bornes minimale et maximale de ces gammes de valeurs.

Les résultats pour chaque sol sont présentés dans le Tableau 5-1. Le sol H est le sol ayant la plus grande proportion d'argiles minéralogiques, avec une somme des phases argileuses allant de 26 à 38,6%. A l'opposé, le sol S est le sol ayant la plus petite proportion d'argiles, avec une somme des phases argileuse allant de 1,6 à 2,3%. Enfin, le sol E a une composition intermédiaire, avec une somme des phases argileuses allant de 12,5 à 17,3%. Les phases argileuses des sols étudiés sont donc plus ou moins complexes. En effet, pour les sols E et H des phases argileuses de type interstratifié illite/smectite sont présentes en majorité. En première approche, ces interstratifiés ont été considérés comme de la smectite.

Tableau 5-1 - Proportions des minéraux argileux présents dans le sol, calculées par rapport à la borne min et max des proportions d'argiles mesurées par DRX

	Sol E		Sol H		Sol S	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Bornes DRX						
Mica - Illite (%)	2,79	4,97	4,2	8,4	0	0,12
Smectite (%)	-	-	-	-	1,37	1,6
I/S R= 1 ; G/S R= 1 (%)			16,43	21,39	-	-
I/S R= 0 ; G/S R= 0 (%)	7,96	9,95	-	-	-	-
Kaolinite (%)	1,79	2,39	5,35	8,79	0,24	0,53
Site de surface (mol/g)	$1,6 \times 10^{-8}$	$2,65 \times 10^{-8}$	$2,63 \times 10^{-8}$	$4,7 \times 10^{-8}$	$6,61 \times 10^{-10}$	$1,30 \times 10^{-9}$
Site échangeur d'ions (eq/g)	$7,59 \times 10^{-5}$	$9,82 \times 10^{-5}$	$1,53 \times 10^{-4}$	$2,07 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^{-5}$
CEC sol (eq/g)	$9,89 \times 10^{-5}$		$7,64 \times 10^{-5}$		$1,11 \times 10^{-5}$	

Le tableau ci-dessus présente les quantités des deux types de sites pris en compte dans le modèle. Le sol H possède la plus grande densité de sites avec une densité totale allant de $1,98 \times 10^{-4}$ à $2,87 \times 10^{-4}$ eq/g pour les deux types de site pris en compte, suivi par le sol E ($7,59 \times 10^{-5}$ – $9,83 \times 10^{-5}$) et S ($1,19 \times 10^{-5}$ – $1,43 \times 10^{-5}$).

5.2.3 Charges de surface initiales des argiles

Un des points importants dans la modélisation effectuée est la détermination des conditions chimiques initiales prévalentes dans le sol, notamment la charge de surface des argiles. En effet, comme présenté dans le « matériels et méthodes », chaque surface argileuse modélisée a la capacité de se lier par complexation de surface ou échanges d'ions avec non seulement le Cs mais aussi d'autres cations tels que H, K, Na, Ca ou Mg. Cet état de charge initiale des surfaces argileuses du sol n'étant pas connu, il a été décidé d'utiliser les concentrations mesurées dans l'eau porale au T0 des expériences RHIZOsols pour équilibrer les phases argileuses du modèle avant contamination. Que ce soit pour les expériences en batch ou les expériences en RHIZOtest, une mise à l'équilibre des phases argileuses du sol avec les solutions présentées dans le Tableau 5-2 a été supposée, conduisant à définir la charge de surface initiale des argiles du sol.

Tableau 5-2 - Concentrations (mol/L) de l'eau porale à T0 utilisées pour équilibrer les phases argileuses avant contamination

	Sol E	Sol H	Sol S
Unité	mol/L	mol/L	mol/L
Na	$9,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$
K	$1,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-3}$
Ca	$5,0 \times 10^{-3}$	$7,0 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^{-3}$
Mg	$2,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
NO ₃	$1,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-3}$
Cl	$9,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$
SO ₄	$2,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
HCO ₃	$5,0 \times 10^{-3}$	$7,0 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^{-3}$

La répartition des cations sur les phases argileuses pour les différents sols lors de la mise en équilibre avec les solutions présentées dans le Tableau 5-2 a été modélisée en utilisant les bornes supérieures des mesures DRX (Figure 5-3). Dans la figure ci-dessous, les sites de surfaces sont principalement saturés par le K et le Ca pour les 3 types de sol. Sur les sites de surface, l'illite adsorbe en majorité le K, suivie par la smectite et la kaolinite. Pour ces mêmes sites, une proportion différente de charges négatives représentées par des sites composés de groupe O⁻ est observée en fonction des sols. Pour les trois sols, c'est la kaolinite qui possède le plus de charges négatives non complexées, suivie par la smectite et l'illite. Ces charges négatives sont signe d'une non-saturation des sites de surface après mise à l'équilibre avec la solution.

Les cations adsorbés sur les différents sites représentent le stock présent sur le solide et qui sera remis à l'équilibre à chaque pas de temps entre le sol et la solution tout au long de la modélisation. Dans le Tableau 5-1, les densités présentées permettent de mettre en évidence que le sol H possède le plus grand stock de cation adsorbé sur le solide pour cette modélisation (DRX_{max}). Ainsi, pour ces proportions d'argiles, le sol H possède la plus grande quantité de cations fixés sur ses sites de surface à l'exception du Ca qui est plus présent sur le sol E. De plus, le sol E présente la plus grande quantité de sites de surface restant chargés négativement. Pour les échangeurs d'ions, c'est le sol H qui grâce à sa grande densité de sites possède le plus grand stock de cations fixés, suivi par les sols E et S.

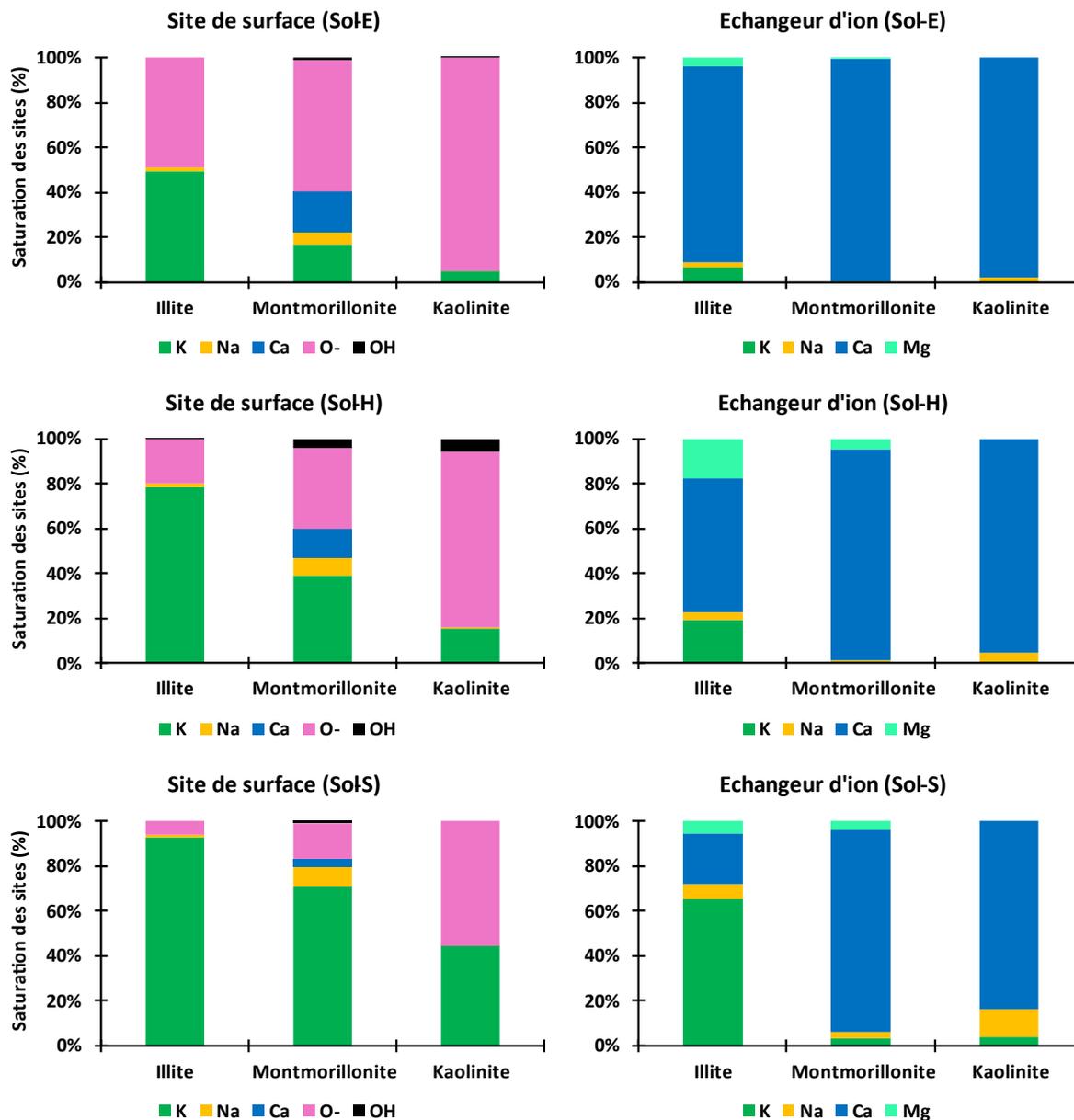


Figure 5-3 - Distributions des cations sur les surfaces des argiles avant contamination pour les 3 sols étudiés (calculée avec la borne supérieure des proportions d'argile mesurées en DRX)

5.3 Résultats de la modélisation

5.3.1 Modélisation des isothermes

La Figure 5-4 représente les résultats de cette modélisation pour deux scénarios différents quant à la teneur du sol en argiles :

- Courbe violette : Chacune des argiles minéralogiques est considérée à sa proportion d'argile minimale (DRXmin),

- Courbe rouge : Chacune des argiles minéralogiques est considérée à sa proportion d'argile maximale (DRXmax).

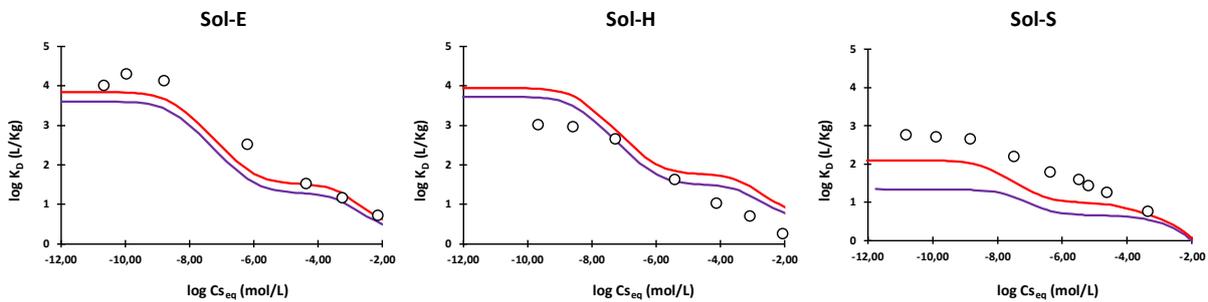


Figure 5-4 - Modélisation des isothermes à partir des proportions d'argiles minéralogiques déterminées par les analyses DRX, avec en abscisse la concentration de Cs en solution à l'équilibre $C_{s,eq}$ (mol/L) et en ordonnée la distribution solide-liquide R_D (L/kg). Les courbes rouge et violette représentent les résultats pour les scénarios où toutes les argiles minéralogiques sont présentes à leur proportion maximale (DRXmax) et minimale (DRXmin) respectivement. Les points représentent les données expérimentales.

La Figure 5-5 ci-dessous représente les écarts mesure-modèle normalisés par la mesure expérimentale (biais relatif - RVE) afin de pouvoir évaluer la fidélité des résultats modélisés. Une valeur positive exprime une sous-estimation en pourcentage de la valeur expérimentale et inversement pour les valeurs négatives.

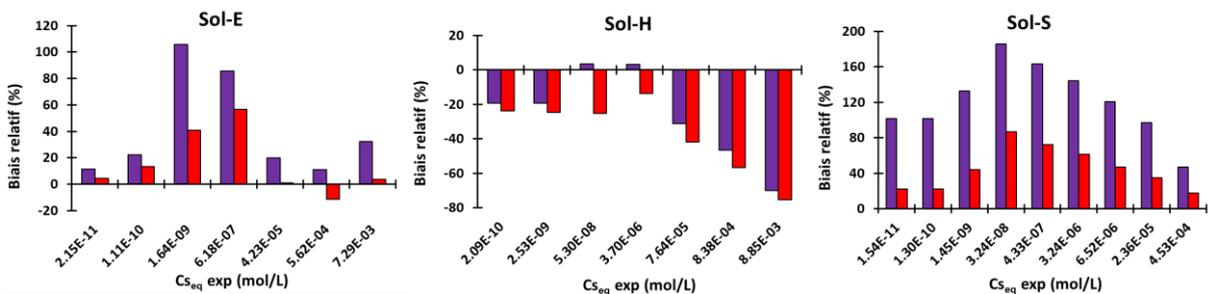


Figure 5-5 - Expression du biais relatif entre le R_D mesuré et celui modélisé en fonction du Cs en solution à l'équilibre. Les histogrammes rouges représentent le biais relatif pour le scénario où toutes les argiles minéralogiques sont présentes à leurs proportions maximales (DRXmax). Les histogrammes violets représentent le biais relatif pour le scénario où toutes les argiles minéralogiques sont présentes à leurs proportions minimales (DRXmin).

Cette figure montre une grande hétérogénéité de la représentation des points de l'isotherme avec des biais relatifs supérieurs à 50% de la valeur expérimentale. Ceux-ci traduisent le fait que les modélisations ne permettent pas une estimation correcte de la distribution solide-liquide du Cs sur l'ensemble de l'isotherme et ce pour tous les sols étudiés.

Pour le sol E, la modélisation à partir des proportions maximales de chacune des argiles minéralogiques permet de se rapprocher de la courbe de sorption expérimentale. Cependant, elle ne permet pas de représenter la partie transitoire et le début du plateau avec un biais supérieur à 20 % pour les points situés dans les concentrations allant de 1×10^{-9} à 10^{-7} mol/L de $C_{s,eq}$. Toutefois, pour les concentrations inférieures à 1×10^{-9} mol/L,

le plateau est bien représenté avec une faible sous-estimation (inférieure à 20%). Pour les concentrations fortes ($> 1 \times 10^{-4}$ mol/L de C_{seq}), de faibles sous-estimations peuvent être observées.

Pour le sol H, une surestimation de la distribution solide-liquide par le modèle est observée quelles que soient les proportions d'argiles minéralogiques considérées. Cette surestimation est particulièrement importante pour les concentrations supérieures à 1×10^{-5} mol/L de C_{seq} . Pour les concentrations inférieures à 1×10^{-5} mol/L, une faible surestimation ($< 10\%$) du modèle utilisant les proportions DRXmin dans la zone autour du point d'inflexion de l'isotherme (1×10^{-5} - 1×10^{-8} mol/L) est observée. Pour cette même modélisation, une sous-estimation d'environ 20% est observée pour les concentrations inférieures à 1×10^{-8} mol/L.

Pour le sol S, le modèle sous-estime de façon générale l'isotherme de sorption avec un biais relatif allant jusqu'à 160% de la valeur de R_D modélisée. Cette sous-estimation est variable en fonction du pourcentage d'argile considéré. Pour les proportions d'argile maximales (DRXmax), le biais relatif varie de 20 à 80%. Ce biais est plus important autour du point d'inflexion de l'isotherme entre 1×10^{-8} et 1×10^{-6} mol/L de C_s en solution. Pour les proportions d'argile minimales (DRXmin), la sous-estimation est accentuée avec un biais relatif allant de 40 à 180% pour une distribution de même allure.

Afin d'évaluer la performance du modèle à représenter les valeurs expérimentales, différents indicateurs de performance ont été calculés (Tableau 5-3).

Tableau 5-3 - Indicateurs de performance du modèle à représenter les isothermes en fonction des mesures DRX

	Sol E		Sol H		Sol S	
	DRXmin	DRXmax	DRXmin	DRXmax	DRXmin	DRXmax
Biais (l/kg)	0,715	0,381	-0,421	-0,782	1,338	0,724
RMSE (l/kg)	1,891	1,008	1,115	2,068	3,540	1,915
MSE (l/kg)²	3,575	1,016	1,242	4,278	12,535	3,668
Nash-Sutcliffe	0,521	0,818	0,747	0,400	-1,442	0,254
RSR	0,692	0,427	0,503	0,775	1,563	0,864
RVE	0,273	0,146	-0,242	-0,448	0,548	0,296

Les indicateurs de performance montrent qu'il est possible de modéliser de manière satisfaisante les isothermes uniquement pour les proportions d'argiles maximales (DRXmax) du sol E et pour les proportions d'argiles minimales (DRXmin) du sol H.

Pour ces deux modélisations, un Nash-Sutcliffe (NS) supérieur à 0,7 est observé indiquant que le modèle arrive à représenter plus de 70% de la variation du R_D de l'isotherme. Cependant, ces deux modélisations présentent un RSR supérieur à 0,2 mettant évidence que certains points du modèle s'écartent trop des valeurs expérimentales. Des RSR supérieurs à 0,5 signifient que 50% de la variance des valeurs observées n'est pas représentée par le modèle. Toutefois, le RVE montre que de manière globale le modèle

représente convenablement l'isotherme avec une sous-estimation pour la modélisation de l'isotherme du sol E avec les proportions d'argiles maximales et une surestimation du sol H avec les proportions d'argiles minimales. Les RVE sont à interpréter au regard des données présentées sur les figures. En effet, un RVE faible peut être dû à une compensation d'erreurs de sur et sous-estimation comme observé dans la Figure 5-5 pour le sol E.

5.3.2 Modélisation des RHIZOsols

Les résultats des modélisations sont présentés dans la Figure 5-6. Chaque graphique représente les concentrations des cations K, Na, Ca, Mg et Cs mesurées et simulées dans l'eau porale, en utilisant les proportions d'argiles minimales (DRXmin) et maximales (DRXmax) issues des mesures DRX. La capacité à simuler les différentes concentrations expérimentales en cations varie en fonction des sols et des cations considérés. En effet, le modèle permet de simuler correctement les concentrations en K et Ca mais pas en Mg, dont la concentration est surestimée par le modèle. Cette surestimation est d'un ordre de grandeur sur le sol E, avec une concentration moyenne de 1×10^{-2} mol/L et une concentration moyenne expérimentale aux alentours de 1×10^{-3} mol/L. Pour Na, une sous-estimation de la concentration présente en solution pour le sol S est observée avec une différence modèle-mesure d'environ un ordre de grandeur.

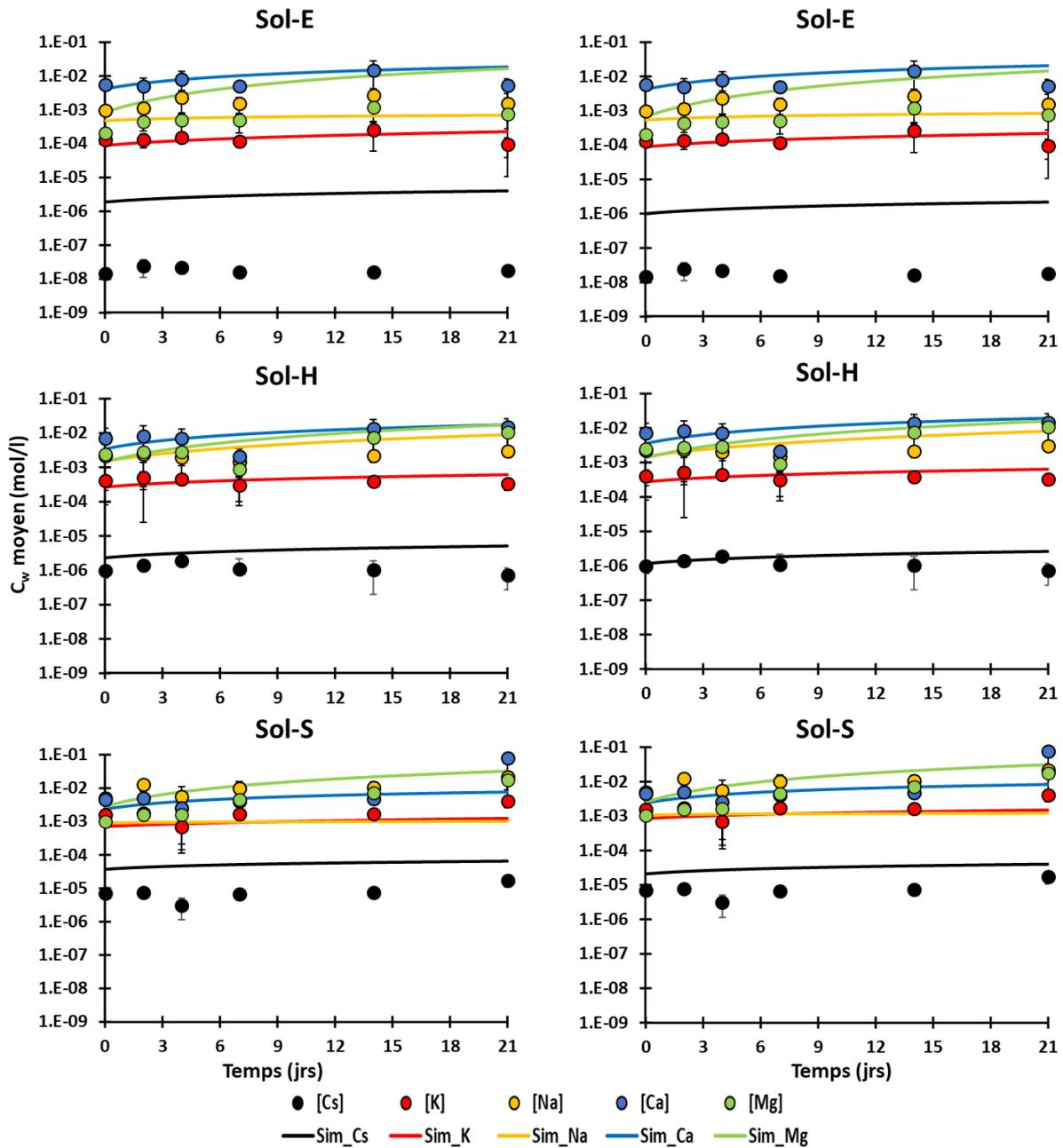


Figure 5-6 - Modélisations des RHIZOsols à partir des proportions d'argiles minéralogiques déterminées par les analyses DRX. Les graphiques représentent la modélisation des différents cations en fonction des proportions d'argiles minimales (DRXmin) à gauche et maximales (DRXmax).

Concernant le Cs, les simulations réalisées avec les proportions d'argiles maximales (DRXmax) permettent une modélisation satisfaisante des concentrations dans l'eau porale du sol H (Figure 5-6). Une concentration moyenne de $1,8 \times 10^{-6}$ (mol/L) est observée pour le modèle tandis qu'elle est de $1,2 \times 10^{-6}$ (mol/L) pour l'expérimentation. Cette différence modèle-mesure peut être quantifiée par le biais relatif, représenté dans la Figure 5-7. Pour les sols E et S, le biais relatif est supérieur à 80 %, engendrant ainsi une erreur modèle-mesure d'un et deux ordres de grandeur pour le sol S et le sol E, respectivement.

Pour le sol H, la modélisation utilisant les proportions d'argiles maximales permet une simulation assez satisfaisante du Cs en solution, avec un biais relatif variant entre 20 et 80% suivant les points expérimentaux.

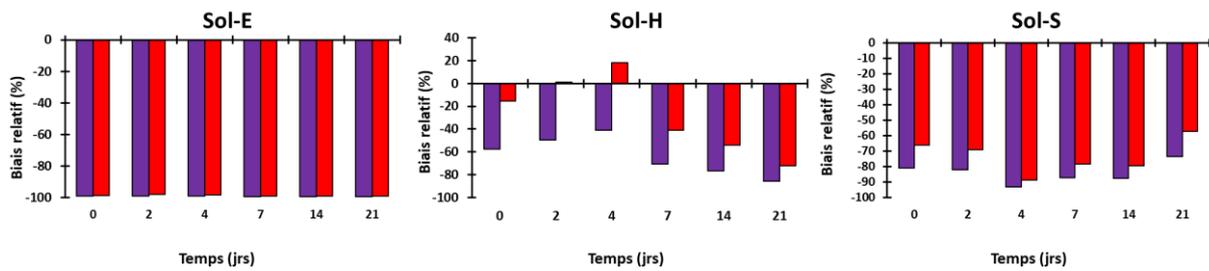


Figure 5-7 - Expression du biais relatif entre le Cs en solution expérimental et celui modélisé au cours du temps. Les histogrammes rouges représentent le biais relatif pour le scénario où toutes les argiles minéralogiques sont présentes à leur pourcentage maximal (DRXmax). Les histogrammes violets représentent le biais relatif pour le scénario où toutes les argiles minéralogiques sont présentes à leur pourcentage minimal (DRXmin).

Il semblerait donc que pour le sol H l'utilisation des proportions d'argiles maximales permet une bonne approximation de la concentration du Cs en solution, alors que la simulation de l'isotherme de sorption de ce même sol était meilleure en utilisant les proportions d'argiles minimales (Tableau 5-3). Cependant, les concentrations en solution ne représentent qu'une seule partie du système. Pourtant, il est aussi important de prendre en compte la partie adsorbée du Cs afin de représenter sa distribution dans tout le système. La Figure 5-8 montre une comparaison modèle-mesure de la distribution solide-liquide au cours des expériences RHIZOsols représentée par le R_D . Un fort décalage modèle-mesure est observé pour le sol E, signe d'une forte sous-estimation de la capacité de rétention de ce sol par le modèle. A l'inverse, le sol H présente une faible déviation. Cependant, dans ce cas précis, le modèle ne permet pas une bonne estimation de la distribution puisqu'il est éloigné de la droite représentant une adéquation modèle-mesure parfaite. Comme pour le sol E, la sous-estimation de la capacité de rétention pour le sol S est en adéquation avec l'isotherme modélisée avec les mêmes données DRX où une sous-estimation du R_D a déjà été montrée, pour les concentrations reportées pour les RHIZOsols (Figure 5-2). En conclusion, il est difficile d'obtenir des simulations satisfaisantes à la fois des isothermes et des expériences RHIZOsols, pour les trois sols. Une mauvaise évaluation des proportions d'argiles minéralogiques présentes dans les sols, notamment la proportion d'illite qui est l'argile possédant la plus forte capacité de rétention du Cs, pourrait expliquer cette difficulté.

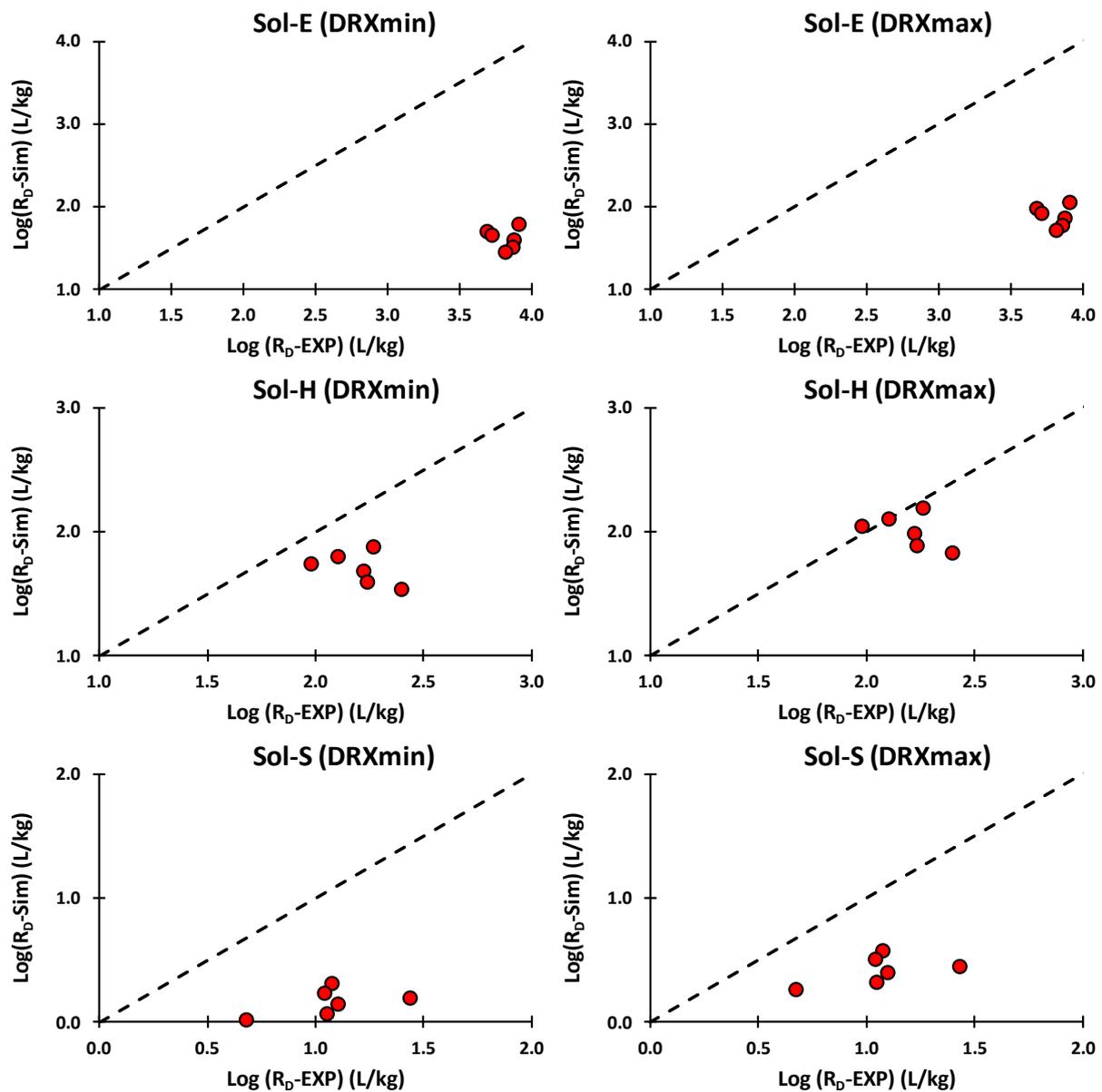


Figure 5-8 - Comparaisonn R_D expérimental et simulé pour les expériences RHIZOsols. La ligne en pointillés représente la droite où y=x.

De même manière que pour les isothermes, les résultats sont modélisés à l'aide de différents indicateurs de performance. Ces derniers ont été calculés et sont présentés dans le Tableau 5-4. Ils confirment l'analyse qualitative des simulations faites précédemment :

- Le modèle simule avec une meilleure fidélité et exactitude les concentrations en cations majeurs (K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) qu'en Cs. Cela est montré par un RVE proche de 0, signe d'une meilleure fidélité et d'un NS proche de 1 signe d'une meilleure exactitude.
- les paramètres de performance montrent que pour tous les sols utilisés, le modèle surestime la concentration en solution de Mg²⁺ et sous-estime celle de Na⁺ au vu des RVE

calculés. Pour les sols E et H, la concentration en solution des autres cations est surestimée. Pour le sol S, une légère sous-estimation des autres cations majeurs est observée.

De manière générale, la simulation des concentrations de cations en solution est meilleure pour le sol S, puis pour le sol H et enfin pour le sol E. De plus, suivant les proportions d'argiles utilisées, une légère amélioration de la modélisation des cations en solution est observée, selon les cations considérés. En effet, pour les sols E et H une meilleure modélisation des concentrations en K et Ca en solution est montrée avec la modélisation utilisant les proportions d'argile minimales et inversement pour les cations Mg et Na. Pour le sol S, une amélioration de la modélisation des concentrations de K, Ca et Mg est notable avec l'utilisation des proportions d'argile maximales et inversement pour Na⁺.

Tableau 5-4 - Paramètres de performance de la modélisation RHIZOsol

DRX		[Ca]		[K]		[Mg]		[Na]		[Cs]	
		Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Sol E	RVE	-0,41	-0,53	0,01	0,02	-9,25	-7,74	0,65	0,59	-153,95	-82,54
	N-S	-1,81	-2,75	-0,62	-0,53	-584,09	-425,08	-2,98	-2,39	-6,6 x10 ⁵	-1,9x10 ⁵
Sol H	RVE	-0,05	-0,06	-0,56	-0,94	-2,02	0,00	0,00	0,01	-2,02	-0,53
	N-S	0,30	0,10	-5,22	-5,90	-0,24	0,18	-48,48	-35,49	-51,08	-5,95
Sol S	RVE	0,71	0,69	0,51	0,41	-1,44	-1,35	0,91	0,89	1,00	1,00
	N-S	-0,09	-0,07	-0,66	-0,30	-1,76	-1,44	-3,40	-3,26	-4,06	-4,08

5.3.3 Conclusion et propositions pour améliorer les simulations

Des mesures DRX sur les sols étudiés ont permis de mesurer des proportions d'argiles minéralogiques présentes dans les sols étudiés. Des simulations ont été effectuées à partir des proportions afin de représenter la distribution solide-liquide expérimentale du Cs obtenue lors d'essais en batch (isothermes de sorption) et dans les expériences RHIZOsols. Pour ces dernières, la simulation a également porté sur la concentration en cations majeurs (K, Na, Ca, Mg) dans l'eau porale des RHIZOsols.

A partir des résultats de modélisation obtenus, il paraît difficile d'obtenir des simulations satisfaisantes à la fois des isothermes et des expériences RHIZOsols, pour les trois sols avec une seule paramétrisation. En effet, pour le sol E, les simulations permettent de bien représenter l'isotherme de sorption lorsqu'on utilise les proportions d'argile maximales déterminées par DRX (N-S supérieur à 0,8). Cependant, la modélisation du Cs dans le système RHIZOsol n'est pas convenable avec une surestimation de la concentration du Cs en solution d'environ deux ordres de grandeur. Cette mauvaise représentation de l'expérience RHIZOsol pour ce sol semble être due à une mauvaise représentation de la distribution solide-liquide à la concentration utilisée. D'après la Figure 5-2, le R_D du RHIZOsol pour le sol E se trouve dans la zone de l'isotherme la moins représentée par le modèle avec un biais relatif proche de 80% (Figure 5-5).

A l'inverse, pour le sol H, les indicateurs de performance ne permettent pas de valider le modèle sur les expériences isothermes, avec un N-S inférieur à 0,7, quelles que soient les proportions d'argiles considérées. Ils permettent toutefois de valider l'expérience RHIZOsol, notamment avec les proportions DRXmax (Figure 5-8). Ceci peut être expliqué par une bonne représentation de l'isotherme du sol H par le modèle à la concentration du RHIZOsol.

Enfin pour le sol S, quelles que soient les proportions d'argiles considérées, le modèle ne permet pas une simulation correcte de l'isotherme expérimentale et des expériences RHIZOsols.

Pour les différentes simulations effectuées, un des paramètres particulièrement sensibles pour expliquer la distribution solide-liquide du Cs est la teneur en argile et plus particulièrement les teneurs de chacune des trois argiles minéralogiques considérées. Une difficulté à évaluer les proportions d'argiles minéralogiques présentes dans les sols, notamment la proportion d'illite qui est l'argile possédant la plus forte capacité de rétention du Cs, pourrait en être la cause. Une étude de sensibilité du modèle vis-à-vis de ce paramètre a donc été effectuée.

5.3.3.1 Sensibilité du modèle aux teneurs en argiles

L'étude de sensibilité a porté sur la simulation de la concentration en Cs dans l'eau porale au T0 de l'expérience RHIZOsol (Figure 5-9). Dans cette figure est représentée l'évolution de la concentration du Cs en solution en fonction du change ratio. Le change ratio est défini comme le facteur de variation du paramètre en fonction d'une valeur de départ représentée par 1 sur l'axe X du graphique. Chaque paramètre varie donc indépendamment des autres (fixés à leur valeur initiale), permettant ainsi d'étudier l'influence du paramètre sur la distribution solide-liquide du Cs.

Les résultats présentés dans la Figure 5-9 montrent que l'influence de la nature et des teneurs en argiles n'est pas la même suivant les sols étudiés. Pour le sol S, la phase ayant le plus fort impact sur la variation de la concentration en Cs dans l'eau porale au début de l'expérimentation est la smectite ; alors que pour les deux autres sols, la phase ayant le plus d'impact est l'illite. Ceci peut être expliqué par le fait que pour le sol S, les proportions d'illite mesurées par les DRX sont assez faibles (0.1 à 2%) par rapport aux deux autres sols qui varient autour de 18%.

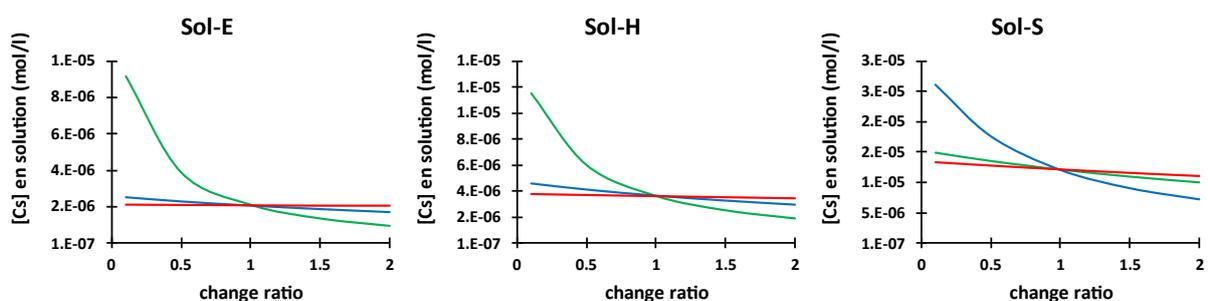


Figure 5-9 - Change ratio de l'illite (vert), smectite (bleu) et kaolinite (rouge). Les valeurs initiales sont les valeurs moyennes des proportions d'argiles mesurées par DRX pour chaque sol.

La Figure 5-10 permet de visualiser la contribution de chacune des argiles minéralogiques dans la rétention globale du Cs sur toute l'isotherme de sorption. Pour les trois sols, l'illite contribue le plus à la sorption du Cs, avec néanmoins un rôle notable également de la smectite pour le sol S, comme identifié lors de l'étude de sensibilité ci-dessus. Ainsi, un ajustement des proportions en illite dans chacun de ces sols permettrait de réduire les écarts modèle-mesure constatés précédemment.

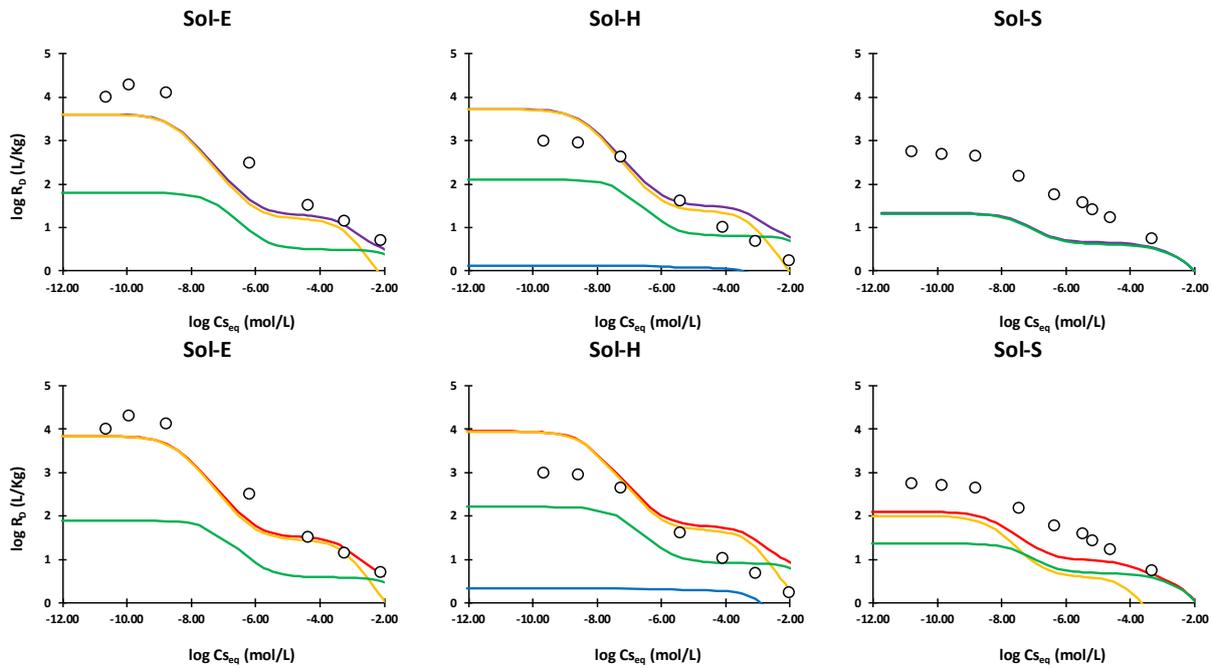


Figure 5-10 - Participations des phases porteuses en fonction des proportions DRX utilisées. Les graphiques situés dans la partie supérieure représentent les simulations effectuées avec les proportions minimales d'argile mesurées par DRX (DRXmin) et ceux situés dans la partie inférieure représentent les simulations effectuées avec les proportions maximales d'argile mesurées par DRX (DRXmax). Les courbes jaunes, vertes et bleues représentent l'illite, la smectite et la kaolinite respectivement. Les courbes violettes et rouges représentent l'addition des trois argiles représentées.

5.3.3.2 Limites de l'approche utilisée pour déterminer les quantités d'argiles minéralogiques

Outre le fait que le modèle utilisé ne s'est pas avéré capable de simuler correctement les différents jeux de données expérimentaux, l'approche utilisée pour déterminer les quantités d'argiles minéralogiques associées à chacun des sols peut être remise en question.

En effet, la base de données thermodynamiques, associées à l'adsorption de surface sur chacune des phases argileuses utilisées dans le modèle, a été déterminée à partir d'une CEC propre affectée à chacune de ces phases ($CEC_{\equiv X_i^-}$). De ce fait, à partir de cette CEC propre et des proportions d'argiles déterminées précédemment sur la base des analyses DRX ($\% Argile_{i,sol}$), il est donc possible de calculer une CEC simulée (CEC_{SIM}), selon l'équation (27) ci-dessous.

$$CEC_{SIM} = \sum_i \% Argile_{i,sol} \times CEC_{\equiv X_i^-} \quad i = (illite, mont, kao) \quad (27)$$

Cette valeur, qui en théorie doit être inférieure à la CEC totale du sol mesurée (CEC_{sol}), a été comparée à cette dernière dans le Tableau 5-5 ci-dessous.

Tableau 5-5 - Comparaisons de la CEC du sol mesurée (CEC_{sol}) et de la CEC recalculée sur la base du pourcentage de chaque argile (CEC_{SIM}).

	CEC_{sol} (eq/g)	CEC_{SIM}	
		DRXmin (eq/g)	DRXmax (eq/g)
Sol E	$9,89 \times 10^{-5}$	$7,59 \times 10^{-5}$	$9,82 \times 10^{-5}$
Sol H	$7,64 \times 10^{-5}$	$1,53 \times 10^{-5}$	$2,07 \times 10^{-4}$
Sol S	$1,11 \times 10^{-5}$	$1,19 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^{-5}$

La comparaison entre la CEC_{SIM} et la CEC du sol mesurée montre que, pour le sol E, les deux valeurs sont concordantes. Le ratio CEC_{SIM}/CEC_{sol} représente entre 76,76 et 99,33% de la CEC du sol suivant les proportions d'argiles considérées.

Pour le sol S, une légère surestimation apparaît avec un ratio de 107,45 à 128,98%. Ce résultat suggère que les quantités d'argiles déterminées pour ce sol à partir des analyses DRX sont surestimées. Les résultats des simulations pour le sol S indiquaient une sous-estimation des quantités de Cs adsorbé par le sol, et ce pour toute la gamme de concentrations testée. Si la modélisation a été effectuée avec une quantité d'argiles surestimée, il est peu probable que réduire cette quantité réduise cette sous-estimation. Aussi, ces résultats suggèrent une mauvaise estimation de la quantité des argiles présentes dans le sol S à partir des résultats de spectre DRX.

Enfin, pour le sol H, la CEC_{SIM} est deux fois supérieure à la CEC du sol. Cela peut expliquer la surestimation de l'isotherme expérimentale par le modèle, en particulier pour les faibles concentrations de Cs en solution. D'après la Figure 5-10, la phase principale influençant l'isotherme est l'illite pour le sol H. Il est donc possible qu'une surestimation de cette phase ait pu engendrer une surestimation de l'isotherme. Cependant, une diminution de la proportion d'illite dans le sol ne permettrait pas d'abaisser suffisamment la CEC_{SIM} . En effet, la fraction d'illite représente entre 6,16 et 9,14% de la CEC_{SIM} suivant les données DRX choisies. En comparaison, la smectite représente entre 93,14 et 90,01% de la CEC_{SIM} . Il apparaît donc un antagonisme entre la phase influençant principalement la sorption, l'illite, et celle représentant la CEC de la smectite. Ces résultats remettent donc également en cause les proportions d'argiles estimées, qui doivent être revues à la baisse pour espérer une bonne modélisation des données expérimentales.

Ces différents essais de modélisation de la capacité de rétention en Cs du sol mettent en évidence la nécessité de déterminer correctement les teneurs en composantes réactives du sol (ici l'illite, la smectite et la kaolinite) pour représenter la capacité d'un sol à adsorber le Cs sur la base d'un modèle d'additivité des composantes. Comme présenté dans l'analyse bibliographique, il est possible que d'autres phases (MO principalement) influent la capacité de sorption du sol. Une détermination précise des natures et quantités

d'argiles minéralogiques ne permettrait pas non plus la prise en compte de l'impact de ces phases sur la capacité de sorption du sol dans le modèle sans évolution de celui-ci.

Au vu des résultats précédents, une méthode d'ajustement des paramètres d'entrée du modèle (% phases argileuses dans le sol) a été employée afin améliorer la modélisation des isothermes.

5.4 Modélisation des isothermes en ajustant le pourcentage des phases argileuses des sols

5.4.1 Méthode d'ajustement

Afin de représenter correctement les isothermes expérimentales, une approche par ajustement du taux des différents minéraux argileux a été testée. Les proportions des phases argileuses (%_a) présentes dans le sol ont été ajustées en utilisant la méthode des moindres carrés. Cette approche consiste à utiliser les paramètres d'entrée (%_a) minimisant la somme $S_n(\%_a)$ des moindres carrés entre les données observées y_i et le modèle $f(x_i, \%_a)$ de la variable à ajuster y .

$$S_n(\%_a) = \sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i; \%_a))^2 \quad (28)$$

L'ajustement a été réalisé sur la grandeur $\log_{10}(R_D)$ afin d'homogénéiser les écarts sur l'ensemble du domaine de concentrations étudiées. Les proportions issues de cet ajustement permettent de calculer la quantité de sites de surface et échangeurs d'ions en utilisant les équations (17) & (18) présentées précédemment (cf-3.4.1.2).

Les proportions des phases porteuses ont été bornées afin que leurs contributions à la CEC représentent 100% de la CEC mesurée du sol ; ce qui traduit l'hypothèse selon laquelle seule la fraction inférieure à 2 μm et seules les trois argiles minéralogiques contenues dans cette fraction contribuent à la capacité d'échanges cationiques du sol. Ce bornage a été effectué en se basant sur la définition du calcul de la CEC simulée CEC_{SIM} (équation (27)) et l'hypothèse que la CEC du sol CEC_{sol} est égale à CEC_{SIM} . Ainsi, les proportions d'illite et de kaolinite sont ajustées par la méthode des moindres carrés, et la proportion de smectite pour chaque sol est déduite des proportions précédentes en utilisant les équations suivantes :

$$CEC_{sim_smectite} = CEC_{soil} - (CEC_{sim_illite} + CEC_{sim_kao}) \quad (29)$$

$$\%Argile_{smectite} = \frac{CEC_{sim_smectite}}{CEC_{\equiv smectite-}} \quad (30)$$

Le calcul de la proportion de smectite est donc dépendant des proportions d'illite et de kaolinite. Cette approche est appelée modèle CEC_{MAX} . La proportion de la smectite est calculée en fonction des deux autres proportions mais le calcul aurait pu être réalisé pour les autres fractions également.

5.4.2 Résultats de la modélisation par ajustement des teneurs en argiles minéralogiques

5.4.2.1 Isothermes de sorption

Les isothermes modélisées sont représentées dans la Figure 5-11 ci-dessous. Avec cette approche, le modèle représente de manière assez satisfaisante les données expérimentales pour les trois sols.

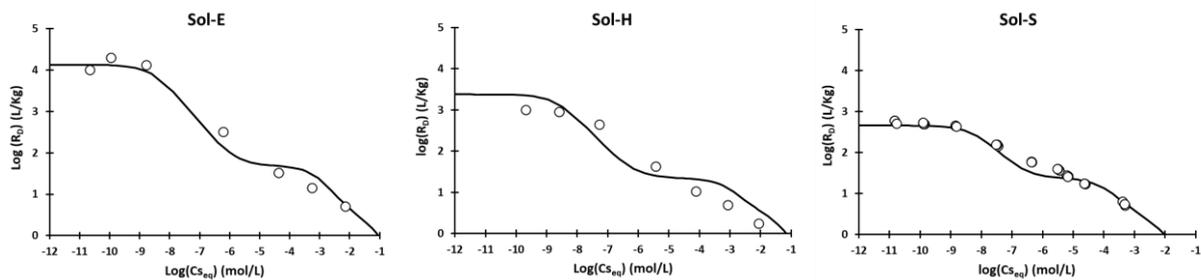


Figure 5-11 - Modélisations des isothermes expérimentales après ajustement des teneurs en argiles des sols. Les courbes en noir représentent le modèle ajusté avec CEC_{MAX} et les points les mesures expérimentales.

Les différences modèle-mesure peuvent être observées dans la Figure 5-12. Cette figure permet d'observer le biais relatif calculé entre les points expérimentaux et modélisés en fonction des concentrations de Cs en solution. Les biais relatifs obtenus lors des précédentes modélisations sont également présentés pour faciliter la comparaison avec la nouvelle simulation.

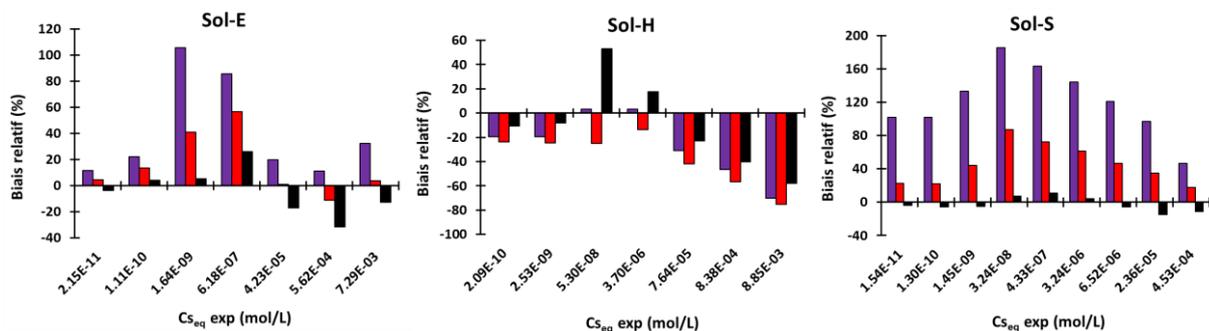


Figure 5-12 - Comparaisons du biais relatif entre l'isotherme expérimentale et celle modélisée pour les différentes modélisations. Les histogrammes violets et rouge représentent le biais relatif pour les modélisations précédentes (DRXmin et DRXmax respectivement) et les histogrammes noirs, le biais relatif pour le modèle CEC_{MAX} .

L'ajustement a permis une amélioration de la fidélité du modèle. En effet, pour le sol S, une forte amélioration de la fidélité est mise en évidence avec un biais relatif maximum de -15%. Pour ce sol, les écarts modèle-mesure semblent donc minimes sur l'ensemble de

l'isotherme avec une légère sous-estimation du R_D dans les concentrations moyennes autour du point d'inflexion de l'isotherme. Cette sous-estimation peut être due aux faibles nombres de points expérimentaux à ce niveau de l'isotherme.

Pour les sols E et H, des améliorations sont remarquées à certains endroits, notamment pour des concentrations de C_{Seq} inférieures à 1×10^{-8} mol/L. Pour le sol E, les écarts modèle-mesure sont plus importants que pour le sol S mais ceux-ci sont quasiment toujours inférieurs à 20% de la valeur expérimentale (2 points < à 30%). Pour le sol H, une perte de fidélité est observée dans la zone inter plateaux, au niveau de la zone 1×10^{-8} - 1×10^{-5} mol/L. Ainsi, une sous-estimation des points expérimentaux situés autour du point d'inflexion de l'isotherme est assez élevée (60%).

Les isothermes semblent donc être mieux modélisées par rapport aux résultats de la modélisation précédente. Les différents indicateurs de performances associés à ces nouveaux jeux de données d'entrée du modèle sont présentés ci-dessous (Tableau 5-6).

Tableau 5-6 - Indicateurs de performance des isothermes avec les données issues de la méthode d'ajustement CEC_{MAX}

	Sol E	Sol H	Sol S
Biais (l/kg)	-0,031	-0,083	-0,060
RMSE (l/kg)	0,083	0,218	0,160
MSE (l/kg)²	0,007	0,048	0,026
Nash-Sutcliffe	0,95	0,80	0,96
RSR	0,23	0,44	0,20
RVE (%)	-1,20%	-4,73%	-2,47%

Les données du Tableau 5-6 confirment l'amélioration des simulations des isothermes. En effet, pour tous les paramètres pris en compte une amélioration a été effectuée. Une amélioration du NS et du RVE est observée, signe d'une amélioration de la justesse et de la fidélité. Les valeurs de NS supérieures à 0,9 et de RSR aux alentours de 0,2 témoignent d'une bonne représentation de la forme de l'isotherme avec un faible décalage entre les points simulés et ceux observés. De plus, le RVE aux alentours de -1% valide la fiabilité du modèle pour représenter les valeurs observées avec une légère surestimation en moyenne de l'isotherme modélisée.

Pour le sol H, la valeur de NS de 0,8 montre une bonne capacité du modèle à représenter la variance des points observés sur toute l'isotherme. Cependant, avec un RSR associé de 0,44, l'indicateur montre l'incapacité du modèle à bien représenter la totalité des points de l'isotherme. Ceci pourrait s'expliquer par le RMSE élevé du sol H par rapport aux deux autres sols. Néanmoins, le biais calculé et le RVE permette d'affirmer que le modèle possède une bonne fiabilité.

Les indicateurs ci-dessus confirment donc l'amélioration observée qualitativement sur la Figure 5-12. L'amélioration de la modélisation de l'isotherme peut être classée dans l'ordre suivant, sol S>sol E>sol H. Cependant, des problèmes d'estimations plus ou moins

marqués persistent pour les trois sols étudiés, notamment des sous-estimations au niveau de la zone inter-plateau pour les trois sols. Toutefois, la méthode par ajustement semble permettre une meilleure modélisation générale de l'isotherme par rapport aux résultats utilisant les teneurs en argile calculées à partir des analyses DRX.

Pour conclure, la méthode d'ajustement CEC_{MAX} a permis une amélioration de la modélisation des isothermes avec des modélisations qui semblent représenter les isothermes de manière très satisfaisante pour le sol E et S et acceptable pour le sol H.

5.4.2.2 Valeurs des pourcentages d'argiles ajustées et contribution des différentes argiles à l'isotherme de sorption du Cs

Les valeurs des pourcentages d'argiles minéralogiques obtenus à la suite de l'ajustement du modèle aux isothermes expérimentales pour les trois sols sont présentées dans le Tableau 5-7. La comparaison avec les données du Tableau 5-1 montre que ces pourcentages ne correspondent pas aux estimations faites à partir des résultats des analyses DRX et ce pour aucun des sols.

Tableau 5-7 - Proportions des phases argileuses présentes dans le sol obtenu par ajustement du modèle CEC_{MAX} aux isothermes expérimentales

	Sol E			Sol H			Sol S		
	DRXmin	DRXmax	CEC _{MAX}	DRXmin	DRXmax	CEC _{MAX}	DRXmin	DRXmax	CEC _{MAX}
Illite (%)	2,79%	4,97%	11,42%	4,20%	8,40%	1,66%	0,00%	0,12%	0,77%
Smectite (%)	7,96%	9,95%	8,42%	16,43%	21,39%	7,34%	1,37%	1,60%	1,06%
Kaolinite (%)	1,79%	2,39%	0,00%	5,35%	8,79%	44,22%	0,24%	0,53%	0,97%

Les proportions d'illite et kaolinite obtenues par ajustement pour le sol S sont 7 et 2 fois supérieures aux proportions calculées à partir des quantités maximales des analyses DRX. En revanche, la teneur issue de l'ajustement, pour la smectite, est incluse dans l'intervalle des teneurs calculées à partir des analyses DRX. Les valeurs obtenues par ajustement semblent donc compatibles avec les caractéristiques minéralogiques de ce sol analysé en DRX.

Pour le sol E, le pourcentage d'illite est lui aussi supérieur au pourcentage calculé à partir des proportions maximales des analyses DRX. En comparaison avec le sol S, la proportion obtenue à la suite de l'ajustement est plus proche des proportions calculées à partir des analyses DRX (écart d'un facteur 2 environ). Le pourcentage de smectite est dans l'intervalle des pourcentages calculés à partir des analyses DRX. En revanche, la proportion estimée de kaolinite à la suite de l'ajustement est quasi nulle.

Pour le sol H, les proportions d'illite et de smectite issues de l'ajustement sont inférieures aux proportions calculées à partir des analyses DRX (3 et 2 fois inférieures aux valeurs calculées à partir de la borne minimale des mesures DRX). Pour la kaolinite, le pourcentage issu de l'ajustement est supérieur d'un facteur 5 à la borne maximale des mesures DRX. Cette quantité semble trop élevée pour être représentative de la proportion réelle de kaolinite présente dans le sol H. Cette surestimation du taux de kaolinite et la sous-estimation des teneurs des deux autres argiles peuvent être expliquées par la méthode d'ajustement. En effet, l'hypothèse de la méthode d'ajustement force les trois phases pures à représenter la totalité de la CEC du sol. Ainsi, le modèle utilise la kaolinite comme variable d'ajustement pour se rapprocher de la CEC du sol tout en limitant une augmentation de la capacité de rétention du sol. Au vu des contributions des différentes phases argileuses à la sorption du Cs sur l'ensemble de l'isotherme (Figure 5-13), la kaolinite ne semble pas prépondérante dans le système pour expliquer la sorption du Cs. Pour le sol H, la kaolinite devient une phase majeure pour la sorption du Cs à des concentrations supérieures à 10^{-4} mol/L de Cs_{eq} .

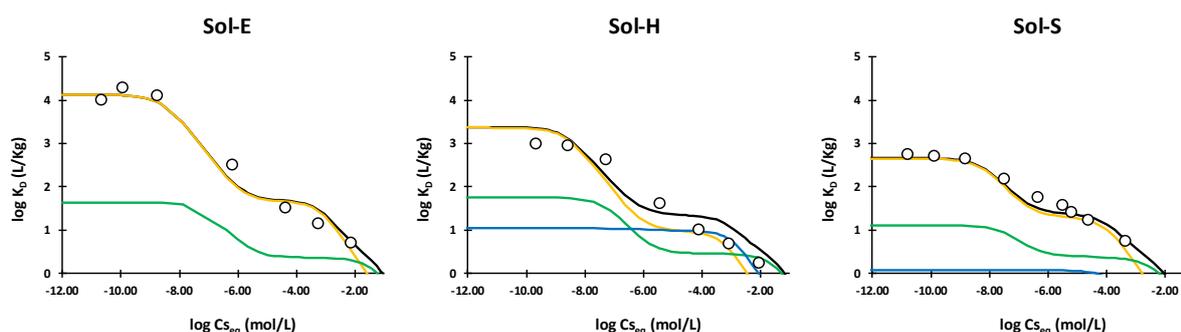


Figure 5-13 - Participations de chaque phase argileuse dans la modélisation de l'isotherme. En noir l'isotherme simulée, participation des phases argileuses par l'Illite (jaune), la smectite (vert), la kaolinite (bleu). Les points représentent les données expérimentales.

Dans cette même figure, l'illite est la phase prépondérante régulant l'adsorption du Cs sur la majeure partie de l'isotherme, ce qui est en adéquation avec les observations de Cherif et al. (2017). La deuxième phase influençant le R_D est la smectite suivie par la kaolinite. Cependant, pour le sol H, à des concentrations supérieures à 1×10^{-4} mol/L de C_{seq} , la phase argileuse régulant la sorption est la kaolinite du fait de la grande proportion de celle-ci dans ce sol. Ces différences de contribution sont directement liées aux 1) constantes de complexation et d'échanges ioniques pour chacune de ces phases et 2) aux propriétés physico-chimiques (CEC, surface spécifique et densité de site) associées à leur surface. D'après les constantes d'équilibre entre le Cs et chaque phase porteuse, la complexation du Cs sur les sites de surface se fera préférentiellement sur l'illite, puis la smectite et enfin la kaolinite. Pour les sites échangeurs d'ions, l'ordre est différent, comme suit, illite>kaolinite>smectite. L'illite apparaît donc bien comme la phase argileuse ayant les interactions les plus fortes avec le Cs, que ce soit par complexation de surface ou échanges ioniques. Toutefois, ce résultat doit aussi s'interpréter au regard du nombre de sites présents à la surface de chacune de ces argiles. La quantité de sites de surface en mol/g pour chaque phase argileuse peut être classée dans l'ordre suivant, illite>smectite>kaolinite, alors que pour les échangeurs d'ions l'ordre est le suivant, smectite>illite>kaolinite (Tableau 5-8). Ainsi, le rôle de la smectite dans les mécanismes de rétention par échanges d'ions peut dans certains cas être non négligeable.

Tableau 5-8 - Densités de sites pour chaque phase argileuse pour le sol H

	Sites de surface	Echangeurs d'ions
	mol/g	eq/g
Illite	$7,21 \times 10^{-9}$	$3,73 \times 10^{-6}$
Smectite	$3,51 \times 10^{-9}$	$6,38 \times 10^{-5}$
Kaolinite	$1,1 \times 10^{-9}$	$8,84 \times 10^{-6}$

5.4.2.3 Modélisations des RHIZOsols

À la suite de cet ajustement, une modélisation des RHIZOsols avec le modèle CEC_{MAX} a été réalisée. Le résultat de modélisation est observé dans la Figure 5-14. En comparaison avec la Figure 5-6, l'ajustement des pourcentages d'argiles présentes dans le sol a permis une

amélioration de la modélisation de la concentration en Cs pour le sol S et le sol E. Ainsi, la concentration moyenne de Cs en solution de $1,2 \times 10^{-5}$ mol/L pour le sol S et de $5,2 \times 10^{-7}$ mol/L pour le sol E permet de se rapprocher des concentrations expérimentales observées ($8,2 \times 10^{-6}$ mol/L pour le sol S et $1,8 \times 10^{-8}$ mol/L pour le sol E). Pour le sol H une baisse de la justesse du modèle est observée.

Pour les autres cations en solution et pour les trois sols, les simulations des concentrations en K et Ca sont en adéquation avec les concentrations mesurées en solution. Toutefois, le modèle surestime toujours les concentrations en Mg, avec des écarts modèle-mesure du même ordre de grandeur que pour les modélisations avec les pourcentages d'argiles issus des données DRX. Par ailleurs, les concentrations de Na en solution sont sous-estimées par le modèle pour le sol S comme précédemment, mais aussi pour le sol H où la sous-estimation n'était pas présente auparavant.

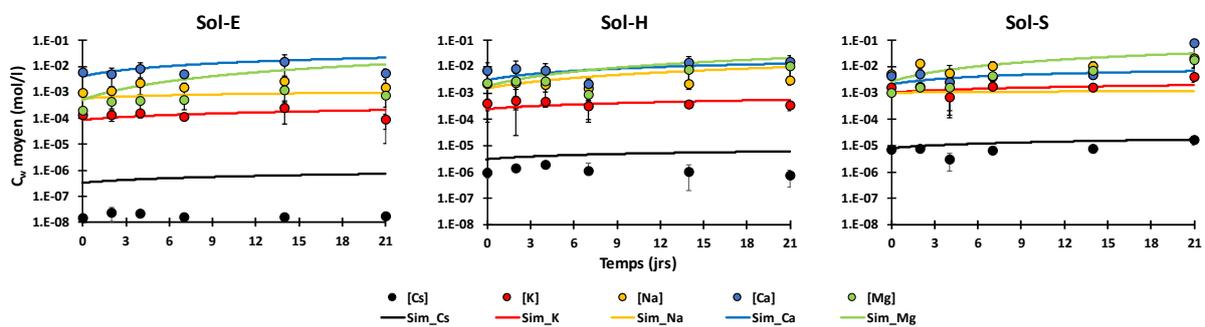


Figure 5-14 - Modélisations des concentrations en cations majeurs et Cs dans l'eau porale des RHIZOsols pour chaque sol avec les paramètres obtenus par la méthode d'ajustement CEC_{MAX} .

La modélisation des RHIZOsols pour le sol H est moins bonne que celle obtenue par la modélisation utilisant les pourcentages d'argiles maximums déterminés par DRX (DRX_{max}), malgré une amélioration de la modélisation de l'isotherme de sorption. Cette dégradation de la modélisation est observée dans la Figure 5-15.

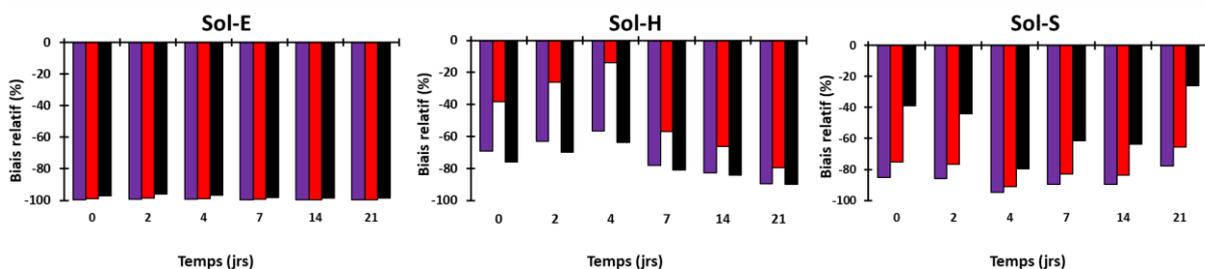


Figure 5-15 - Comparaisons du biais relatif pour les concentrations en Cs dans l'eau porale des RHIZOsols pour les différentes modélisations. Les histogrammes violets et rouges représentent le biais relatif pour les modélisations précédentes (DRX_{min} et DRX_{max} respectivement), les histogrammes noirs le biais relatif pour la modélisation CEC_{MAX} .

Cette figure nous permet de visualiser les écarts modèle-mesure représentés par le biais relatif. Une diminution de la capacité du modèle à représenter les concentrations de Cs en solution est observée seulement pour le sol H. Ainsi, une augmentation du biais relatif de l'ordre de 40% est observée pour certains points en comparaison avec la modélisation utilisant les proportions d'argiles minimales (DRX_{min}). Le biais relatif moyen sur le temps d'expérimentation passe de l'ordre de 30-60% avec le modèle utilisant le pourcentage

d'argiles issu des données DRXmin ou DRXmax à 70% avec le modèle utilisant le pourcentage d'argiles ajusté. Cette baisse de performance du modèle peut être due à une baisse de la fraction d'illite lors de l'ajustement en comparaison avec les pourcentages issus des données DRX. En effet, l'illite étant la phase principale de rétention du Cs dans le sol, une diminution de cette phase va engendrer une baisse de la capacité de rétention du sol. Pourtant, les proportions d'argiles issues de l'ajustement semblent modéliser l'isotherme de sorption de façon correcte. Cette différence peut être due à une non-accessibilité totale des sites de sorption. Au cours des expériences en batch, le sol est totalement dispersé dans la solution utilisée maximisant ainsi la surface de contact sol-solution. Dans le RHIZOtest, le sol est beaucoup moins dispersé que dans les expériences en batch réduisant ainsi la surface de sol en contact direct avec la solution. Cet impact peut être exacerbé dans le sol H du fait de sa grande quantité de MO. En effet, celle-ci va permettre la formation de gros agrégats argilo-humiques réduisant ainsi la surface de contact des phases argileuses avec l'eau porale.

Un autre paramètre à prendre en compte concernant la simulation des isothermes de sorption et des expériences RHIZOsols pour les trois sols, est le fait que le RHIZOsol est un système dynamique. En effet, la solution porale des RHIZOsols est renouvelée de façon permanente avec un taux de renouvellement inférieur à 15h. De ce fait, les cinétiques de désorption plus ou moins lentes en fonction des sols pourront avoir un impact majeur. Or, le modèle thermodynamique ne prend pas en compte explicitement de telles réactions. Cet impact semble néanmoins assez restreint. Il a été montré précédemment que le sol le plus impacté par la dynamique du RHIZOsol était le sol S. Dans le même temps, c'est sur ce sol que la meilleure concordance isotherme/RHIZOtest est observée (Tableau 5-6 et Tableau 5-9).

Tableau 5-9 - Indicateurs de performance pour la simulation des concentrations en cations majeurs et Cs dans l'eau porale des RHIZOsols avec le modèle CEC_{MAX}

		[Ca]	[K]	[Mg]	[Na]	[Cs]
Sol E	RVE	-0,62	0,02	-6,51	0,53	-27,73
	N-S	-3,64	-0,47	-314,34	-1,86	-2,2x10 ⁴
Sol H	RVE	0,16	0,03	-0,94	-1,06	-2,82
	N-S	0,35	-4,41	-1,94	-60,89	-91,71
Sol S	RVE	0,74	0,23	-1,46	0,90	-0,51
	N-S	-0,12	0,16	-1,85	-3,30	-0,50

En comparaison avec le modèle précédent, la modélisation des concentrations en K et Cs est améliorée. Ainsi, pour le Cs, le RVE est passé de -2,66 à -0,51 et le NS de -26,21 à -0,5. En ce qui concerne le Ca et le Na, les valeurs de performance restent identiques à celles du modèle précédent. Ceci peut être expliqué par le fait que les quantités de Ca et Na sur les phases porteuses en début de modélisation semblent être les mêmes avec les deux modèles. De plus, les concentrations simulées pour les autres cations en solution étant assez proches de celles modélisées précédemment, celles-ci ont peu affecté la distribution solide-liquide du Ca et Na. Enfin, pour le Mg, les indicateurs témoignent d'une moins bonne performance du modèle en comparaison avec le précédent. L'ajustement ayant

conduit à une quantité de smectite moindre dans le sol S, la surestimation des concentrations simulées de Mg par rapport au modèle précédent pourrait être une saturation des sites de rétention de la smectite, entraînant une diminution des quantités adsorbées à sa surface et une augmentation de la concentration de Mg en solution. Les quantités de Mg adsorbé sur chacun des sites au cours des expériences pour les différents modèles testés sont présentées dans les Annexe 11, Annexe 12, Annexe 13 et Annexe 14. Une diminution de la quantité de Mg adsorbé sur la smectite avec le modèle CEC_{MAX} est observée. Cette hypothèse peut aussi expliquer les résultats de modélisation du sol E pour lesquels une diminution de l'exactitude du modèle pour la modélisation des concentrations de Ca en solution est observée. Ainsi, comme sur le sol S, cela peut être dû à une augmentation de la proportion d'illite, qui n'est pas l'argile fixant majoritairement le Ca.

Cependant, malgré une perte de performance du modèle pour certains cations, une amélioration de la représentation de la distribution solide-liquide du Cs est obtenue (Figure 5-16).

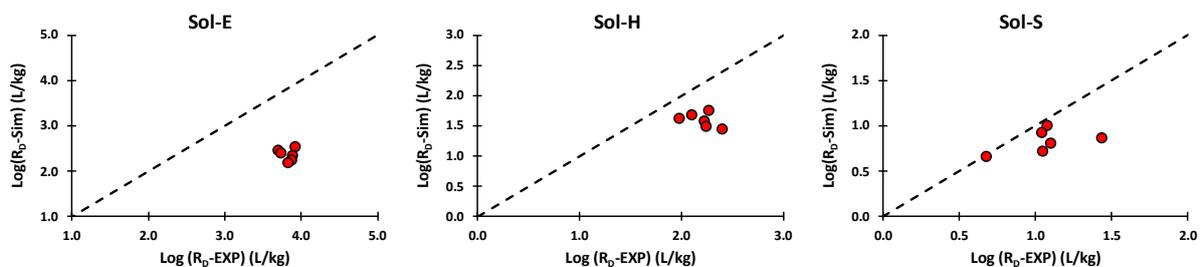


Figure 5-16 - Comparaisons RD expérimental et simulé par le modèle CEC_{MAX} pour les expériences RHIZOsols. La ligne en pointillé représente la droite où $y=x$.

Une amélioration du R_D simulé est observée pour les sols E et H en comparaison avec les simulations issues des modèles précédents. Cependant, les R_D simulés pour le sol E restent inférieurs aux R_D expérimentaux en comparaison avec les deux autres sols. Précédemment, une mauvaise prise en compte du Mg en solution a été mise en évidence pour ce sol dans les expériences RHIZOsols, ce qui pourrait avoir un impact sur le R_D simulé. En effet, comme précisé en début de chapitre, la charge initiale de surface des argiles avant expérimentation pourrait exercer une influence sur les isothermes de sorption.

Aussi, pour ce sol spécifiquement, une simulation sans prendre en compte l'approvisionnement du Mg en solution via la solution nutritive a été effectuée (Figure 5-17). Dans ce graphique, les cations présents en solution proviennent donc uniquement du sol.

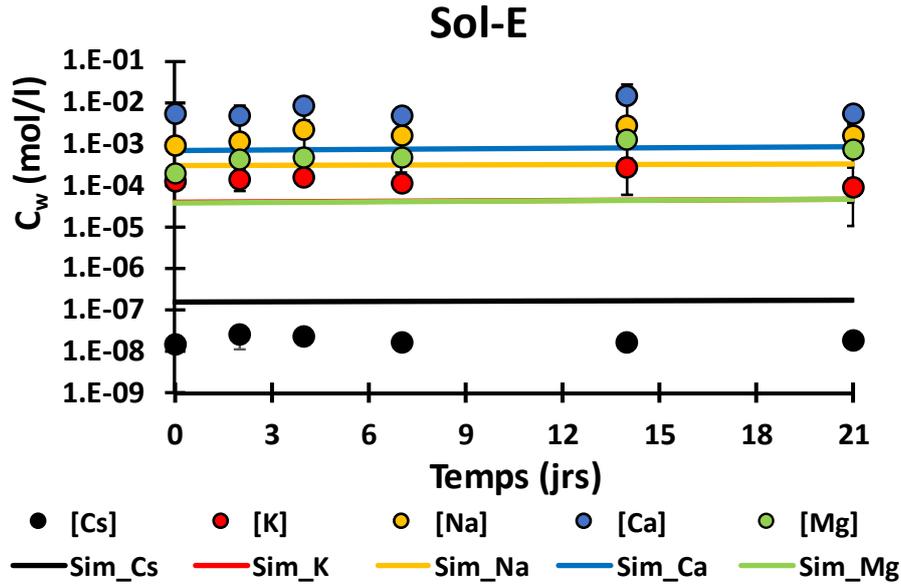


Figure 5-17 - Résultats de modélisation sans Mg dans la solution nutritive pendant la simulation.

Cette figure montre que la non prise en compte de MgSO_4 dans la solution nutritive durant l'expérimentation a un impact sur la concentration de tous les cations en solution. Une sous-estimation des concentrations simulées est observée pour tous les cations. Ainsi, la réduction de la concentration de Mg^{2+} en solution va influencer la distribution des autres cations du fait d'une réduction de la force ionique en solution d'environ 90%. Il en résulte une amélioration de la concentration de Cs en solution, mais une mauvaise représentation des autres cations en solution.

Pour conclure, la méthode d'ajustement CEC_{MAX} a permis une modélisation satisfaisante des isothermes pour les trois sols tout en gardant un sens physique à la CEC des sols étudiés représentée par la somme des CEC de chacune des argiles considérées par le modèle. Pour les expériences dynamiques en RHIZOsol, une modélisation satisfaisante du sol S a été obtenue, ainsi qu'une amélioration de la modélisation du sol E. Cependant, la simulation du sol E n'est pas encore assez satisfaisante et demande de plus amples ajustements pour une bonne représentation des résultats expérimentaux. Pour le sol H, une diminution des indicateurs de performance montre que la modélisation précédente, utilisant les proportions d'argiles maximales mesurées par DRX (DRXmax), permettait de mieux représenter l'expérience RHIZOsol, contrairement à l'isotherme de sorption du Cs.

Un deuxième réajustement des teneurs en argiles pour les sols E et H a été effectué afin d'obtenir une meilleure modélisation des RHIZOtests, tout en gardant une bonne représentation des isothermes.

5.4.3 Réajustement des pourcentages d'argiles minéralogiques pour les sols E et H

Un réajustement des proportions d'argiles considérées pour les sols E et H a été effectué afin d'améliorer la modélisation des RHIZOtests, tout en modélisant au mieux l'isotherme de sorption pour chaque sol (Figure 5-18). Ce réajustement a été réalisé manuellement, en gardant la même contrainte que précédemment sur la CEC, à savoir que la CEC totale

calculée à partir des pourcentages de chaque argile doit être égale à la CEC mesurée (cf- 5.4.1). L'objectif est de simuler au mieux l'ensemble des expériences tout en gardant un sens physique au modèle en bornant la CEC du modèle à la CEC des deux sols modélisés. Il a donc fallu améliorer les simulations des isothermes dans la zone où se situent les expériences en RHIZOsol (c'est-à-dire dans la zone d'inflexion ; Figure 5-2). Le modèle issu du résultat de cet ajustement sera nommé par la suite « M_{max} ».

5.4.3.1 Modélisations des isothermes

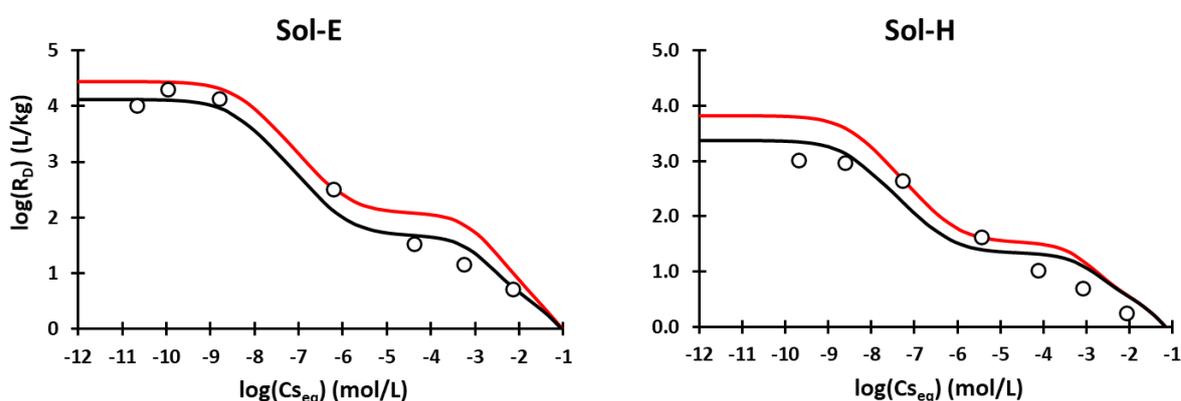


Figure 5-18 - Simulations de l'isotherme de sorption par le modèle CEC_{MAX} (courbe noire) et M_{max} (courbe rouge). Les points représentent les données expérimentales.

Pour le sol E, le réajustement des phases minéralogiques a été effectué afin de représenter au mieux la première zone d'inflexion. Les nouveaux taux d'argiles minéralogiques permettent une bonne modélisation de l'isotherme pour les faibles concentrations en $C_{s_{eq}}$ jusqu'au point d'inflexion. En effet, pour les concentrations supérieures à 10^{-6} mol/L de $C_{s_{eq}}$, une surestimation du R_D d'environ un ordre de grandeur est observée. La modélisation M_{max} semble perdre en exactitude sur l'ensemble de l'isotherme, par rapport à la modélisation CEC_{MAX} , mais augmente sur les zones d'intérêt.

Pour le sol H, la zone pour laquelle l'écart modèle-mesure doit être réduit se trouve dans la zone située entre 1×10^{-7} - 1×10^{-5} mol/L de $C_{s_{eq}}$. Les nouveaux taux d'argiles minéralogiques permettent de bien représenter la zone d'intérêt avec une forte réduction de l'écart modèle-mesure. Cependant, une augmentation de l'écart modèle-mesure est mise en évidence pour les concentrations de $C_{s_{eq}}$ inférieures à 1×10^{-7} mol/L, ainsi que pour les concentrations comprises entre 1×10^{-5} - 1×10^{-3} mol/L de $C_{s_{eq}}$. L'ajustement utilisant l'approche M_{max} résulte en une baisse de l'exactitude de la modélisation par rapport à l'approche CEC_{MAX} .

L'influence de M_{max} sur la représentation des données expérimentales est présentée sur la Figure 5-19. La capacité du modèle à représenter les isothermes des sols E et H a été quantifiée par le calcul du biais relatif.

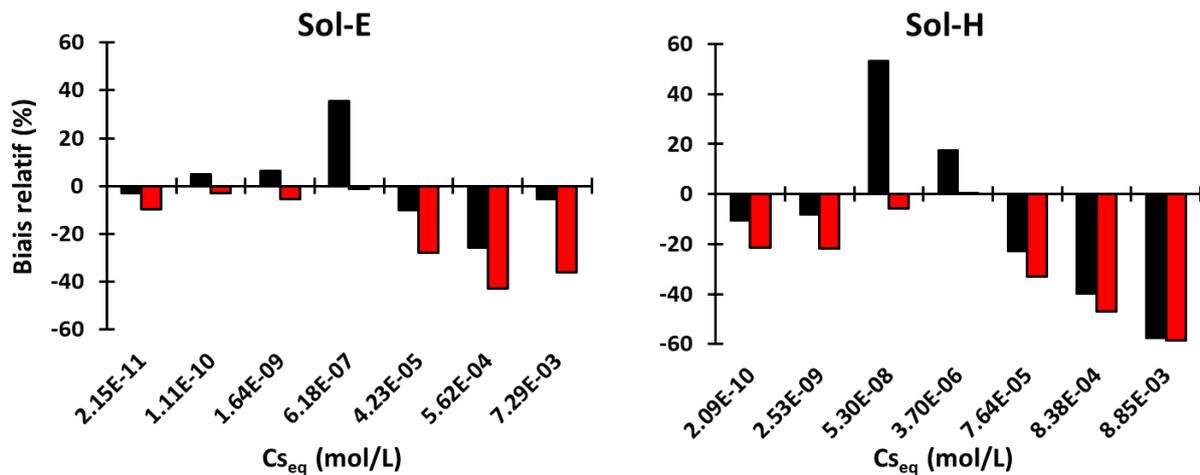


Figure 5-19 - Evolution du biais relatif pour les simulations faites avec le modèle CEC_{MAX} (histogramme noir) et M_{max} (histogramme rouge).

Pour le sol E, comme attendu, le biais relatif augmente pour les concentrations supérieures à 10^{-6} mol/L de $C_{s_{eq}}$. Pour ces concentrations, l'écart entre l'ajustement par le modèle CEC_{MAX} et M_{max} varie entre 15 et 24%. Ainsi, pour M_{max} le biais relatif ne dépasse jamais les 50%, ce qui reste convenable au vu de l'amélioration obtenue sur le reste de l'isotherme.

Pour le sol H, une augmentation du biais avec le modèle M_{max} est constatée pour les concentrations inférieures à 1×10^{-8} mol/L et celles supérieures à 1×10^{-5} mol/L. Dans les deux cas, l'augmentation est faible et reste inférieure à 10% en comparaison avec les résultats utilisant la méthode d'ajustement CEC_{MAX} (Figure 5-16). L'impact le plus important reste dans la zone se situant autour du point d'inflexion où une diminution du biais d'environ 50% montre la forte amélioration du modèle à représenter la zone d'intérêt.

Les indicateurs de performance associés au modèle M_{max} montrent une diminution de la justesse et de l'exactitude (baisse du Nash-Sutcliffe et élévation du RSR et du RMSE - Tableau 5-10).

Tableau 5-10 - Indicateurs de performance pour la simulation des isothermes par le modèle CEC_{MAX} et M_{max} pour les sols E et H

	Sol E		Sol H	
	CEC_{MAX}	M_{max}	CEC_{MAX}	M_{max}
Biais (L/kg)	0,051	-0,383	-0,082	-0,467
RMSE (L/kg)	0,136	1,013	0,218	1,234
MSE ((L/kg)²)	0,019	1,026	0,047	1,524
Nash-Sutcliffe	0,948	0,892	0,802	0,725
RSR	0,229	0,329	0,445	0,524
RVE	0,020	-0,146	-0,047	-0,268

Pour le sol E, le NS étant supérieur à 0,8, le modèle reste acceptable pour représenter l'isotherme, bien qu'une diminution de performance ait été mise en évidence. Le RVE est lui aussi inférieur à 0,2, signifiant que le modèle parvient à représenter l'isotherme avec une inexactitude globale inférieure à 20%.

Pour le sol H, le NS est inférieur à 0,8, ce qui suggère que l'isotherme n'est pas représentée avec une grande justesse par le modèle. De plus, une augmentation du RVE est liée à une augmentation des écarts modèle-mesure. Ainsi, le nouveau modèle a permis une meilleure modélisation de la partie centrale de l'isotherme, mais n'a pas permis d'obtenir une simulation permettant une bonne représentativité de l'intégralité de l'isotherme (Figure 5-18). Toutefois, les indicateurs de performance obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus lors de la simulation de l'isotherme par le modèle utilisant les pourcentages d'argiles issus des mesures DRX.

Pour les deux sols, la surestimation des données expérimentales par le modèle M_{max} observée sur la Figure 5-18 peut s'expliquer par le fait que le réajustement des pourcentages d'argile à consister principalement en une augmentation de la fraction d'illite (Tableau 5-11). L'illite étant la fraction prépondérante dans la rétention du Cs dans le sol (Figure 5-13), l'augmentation de sa proportion a eu pour effet d'augmenter le R_D sur toute l'isotherme.

Tableau 5-11 - Proportions des phases argileuses dans les sols E et H pour les différents modèles utilisés (DRX_{min}, DRX_{max}, CEC_{MAX} et M_{max})

Sol E				
	DRX _{min}	DRX _{max}	CEC _{MAX}	M _{max}
Illite (%)	2.79%	4.97%	11.42%	29.85%
Smectite (%)	7.96%	9.95%	8.42%	3.60%
Kaolinite (%)	1.79%	2.39%	0.00%	1.99%
Sol H				
	DRX _{min}	DRX _{max}	CEC _{MAX}	M _{max}
Illite (%)	4.20%	8.40%	1.66%	5.35%
Smectite (%)	16.43%	21.39%	7.34%	7.22%
Kaolinite (%)	5.35%	8.79%	44.22%	7.64%
Sol S				
	DRX _{min}	DRX _{max}	CEC _{MAX}	M _{max}
Illite (%)	0.00%	0.12%	0.77%	-
Smectite (%)	1.37%	1.60%	1.06%	-
Kaolinite (%)	0.24%	0.53%	0.97%	-

D'autres éléments pourraient interagir avec les phases argileuses et impacter leur nombre de sites de complexation de surface et d'échanges. En effet, il est nécessaire d'augmenter la proportion d'illite afin de bien représenter la zone d'intérêt, tout en créant des zones pour lesquelles les données expérimentales sont surestimées. La MO, en particulier, peut ainsi masquer les sites de sorption en se complexant avec les argiles. Plusieurs études montrent que l'addition de substances humiques sur des phases pures d'illite et de montmorillonite réduit leur capacité de sorption (Staunton et al., 2002). De plus, l'effet semble plus important sur l'illite à faible concentration de Cs, suggérant ainsi que les substances humiques masquent particulièrement les sites de type FES. La non prise en compte de la MO et de la réduction du nombre de sites de sorption de type FES peut entraîner une surestimation des concentrations en Cs adsorbé par le sol à faible concentration, comme pour le sol H. Hormann & Kirchner (2002) ont montré cet impact de la MO en enlevant la participation des sites représentant les FES dans leur modèle, ce qui a permis une amélioration de leur modélisation. De plus, selon Dumat & Staunton (1999), les substances humiques se complexent sur les sites échangeurs d'ions via des ponts calciques. Cette complexation peut donc conduire à changer l'affinité de ces sites pour le Cs. Les sites échangeurs d'ions ayant une forte influence sur la distribution solide-liquide du Cs à fortes concentrations en Cs, une diminution de l'affinité de ces sites pour le Cs pourrait alors expliquer la surestimation des données expérimentales par le modèle dans cette zone, comme observé sur les isothermes des sols E et H.

La présence d'autres composés, comme des impuretés d'autres argiles minéralogiques sur une phase d'un type majoritaire, peuvent également conduire au même résultat.

5.4.3.2 Modélisations des RHIZOsols

La modélisation des expériences RHIZOsols sur les sols E et H a été réalisée avec le modèle M_{max} (Tableau 5-11). Il en résulte une amélioration de la modélisation du Cs en solution pour les deux sols (Figure 5-20).

La plus forte amélioration est constatée pour le sol E. En effet, la simulation donne une valeur moyenne de la concentration de Cs en solution simulée de $2,9 \times 10^{-8}$ mol/L contre une valeur expérimentale de $1,8 \times 10^{-8}$ mol/L. En comparant avec les résultats du modèle précédent (CEC_{MAX}), pour lequel la valeur moyenne de la concentration de Cs en solution était de $5,2 \times 10^{-7}$, la nouvelle simulation permet de diminuer la concentration de Cs en solution d'un ordre de grandeur.

Pour les cations majeurs, le nouveau modèle conduit à une bonne représentation de leur concentration en solution, sauf pour Mg^{2+} , dont la concentration est surestimée. Cependant, cet écart est réduit en comparaison avec les simulations du modèle CEC_{MAX} (écart maximal de $8,6 \times 10^{-3}$ mol/L avec ce nouveau modèle contre $1,1 \times 10^{-2}$ mol/L avec le modèle CEC_{MAX}).

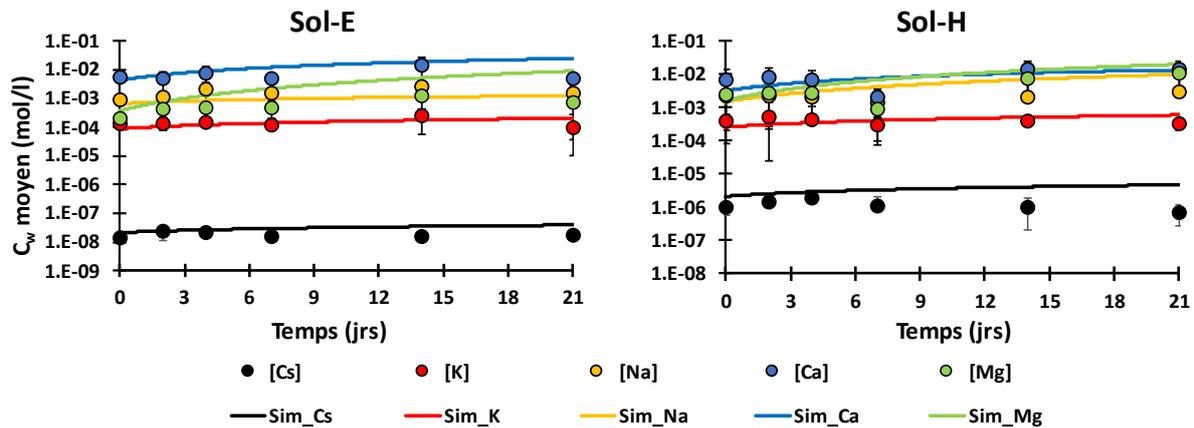


Figure 5-20 - Modélisations des concentrations en cations majeurs et Cs dans l'eau porale des RHIZOsols des sols E et H avec le modèle M_{max}

Pour le sol H, une amélioration de la simulation de la concentration de Cs en solution est observée par rapport au modèle précédent (CEC_{MAX}). Avec le modèle M_{max} , la valeur moyenne simulée de la concentration de Cs en solution est de $3,3 \times 10^{-6}$ mol/L au lieu de $4,5 \times 10^{-6}$ mol/L pour une valeur expérimentale moyenne de $1,2 \times 10^{-6}$ mol/L. Pour les cations, le modèle parvient à bien représenter les concentrations de la totalité des cations en solution.

Les indicateurs de performances du modèle M_{max} sont présentés dans le Tableau 5-12. Le tableau présente pour le sol E une amélioration de la modélisation des cations en solution pour Cs, Mg, Na et K, à la fois en termes de justesse et d'exactitude. Toutefois, la modélisation du Ca semble légèrement moins performante. Pour cette simulation, l'écart maximal modèle-mesure pour le Ca en solution est de $1,6 \times 10^{-2}$ mol/L pour le modèle CEC_{MAX} et 2×10^{-2} mol/L pour le nouveau modèle. Ceci peut s'expliquer par la diminution de la fraction de smectite et l'augmentation de celle d'illite. Le Ca étant majoritairement

adsorbé sur la smectite (Annexe 14 et Annexe 15), une diminution de sa teneur va engendrer une surestimation de la concentration de Ca en solution.

Tableau 5-12 - Indicateurs de performance pour la modélisation des RHIZOsols sur les sols E et H, avec le modèle CEC_{MAX} et M_{max} .

Sol E										
	[Ca]		[K]		[Mg]		[Na]		[Cs]	
Ajustement	CEC_{MAX}	M_{max}	CEC_{MAX}	M_{max}	CEC_{MAX}	M_{max}	CEC_{MAX}	M_{max}	CEC_{MAX}	M_{max}
RVE	-0,58	-0,78	0,04	0,04	-6,21	-4,38	0,54	0,44	-27,26	-0,59
N-S	-3,26	-5,64	-0,46	-0,43	287,06	153,23	-1,91	1,15	$2,1 \times 10^4$	12,65

Sol H										
	[Ca]		[K]		[Mg]		[Na]		[Cs]	
Ajustement	CEC_{MAX}	M_{max}								
RVE	0,16	-0,46	0,03	0,64	-0,94	0,29	-1,06	0,57	-2,82	0,98
N-S	0,35	-1,34	-4,41	15,04	-1,94	0,73	-60,89	7,79	-91,71	-9,72

Pour le sol H, une amélioration de la simulation des concentrations en Cs, Na et Mg est observée. Comme précédemment, cela pourrait être expliqué par la diminution du pourcentage de smectite dans le modèle M_{max} . Les indicateurs de performance du modèle calculés sur l'adéquation modèle-mesure des concentrations en cations majeurs et du Cs en solution restent néanmoins non satisfaisants. En effet, les valeurs sont trop éloignées de 0 pour le RVE et de 1 pour le N-S et ce pour les deux sols. Ceci peut s'expliquer par les faibles concentrations retrouvées dans l'eau porale. Le Cs en solution ne représente que $0,005\% \pm 0,0003\%$ et $0,71\% \pm 0,08\%$ de la fraction de Cs totale pour les sols E et H au début de l'expérience. Ainsi, l'évaluation du modèle à représenter les R_D obtenus dans les expériences RHIZOsols semble plus intéressante. La Figure 5-21 montre que l'utilisation du nouveau modèle permet une bonne représentation du R_D par rapport au modèle CEC_{MAX} (Figure 5-16) pour les deux sols.

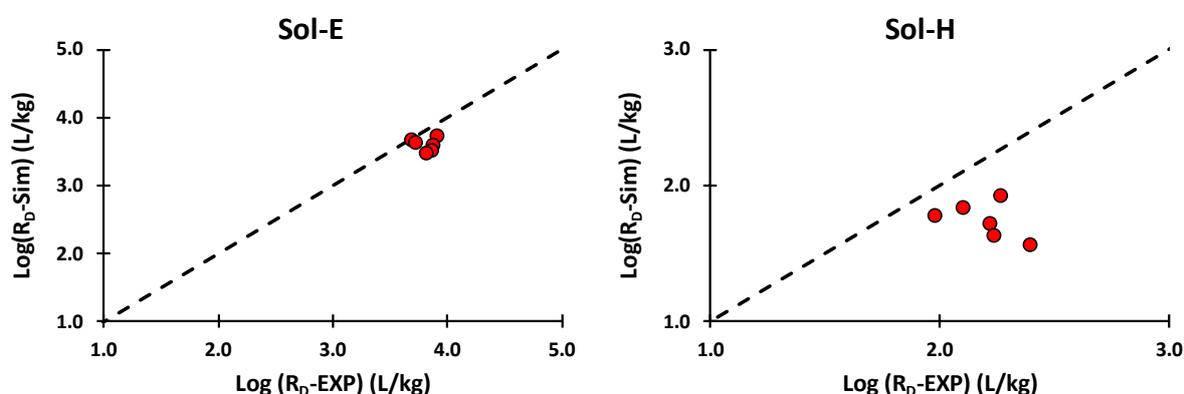


Figure 5-21 - Comparaisons modèle-mesure du R_D pour les expériences RHIZOsols.

A partir des résultats obtenus dans cette partie, aucune simulation n'a permis de parfaitement représenter à la fois les isothermes de sorption sur toute la gamme de

concentrations de Cs testée et les expériences en RHIZOsol, en supposant que les phases minérales expliquant la distribution solide-liquide du Cs étaient l'illite, la smectite et la kaolinite. Pour chacun des sols, des ajustements ont dû être faits pour améliorer les simulations de la distribution solide-liquide du Cs dans les expériences considérées. Pour finir, une modélisation optimale a été obtenue pour chacun des sols, à la fois pour les isothermes de sorption, mais également pour les essais dynamiques en RHIZOsol avec les pourcentages d'argiles présentés dans le Tableau 5-13. Pour le sol H, une bonne adéquation modèle-mesure a été obtenue pour les expériences RHIZOsols, avec le modèle utilisant les pourcentages d'argiles maximums issus des données (DRXmax). Cependant, ce modèle conduisant à une CEC non cohérente avec la CEC mesurée du sol, il a été jugé moins pertinent que le modèle M_{max} .

Tableau 5-13 - Pourcentages d'argiles minéralogiques retenus pour simuler correctement les isothermes de sorption et les expériences RHIZOsols pour chacun des sols

Ajustement/Modèle	Sol E	Sol H	Sol S
	M_{max}	M_{max}	CEC_{MAX}
Illite (%)	29,8%	5,3%	0,8%
Smectite (%)	3,6%	7,2%	1,1%
Kaolinite (%)	2,0%	7,6%	1,0%

Pour les expériences en RHIZOsol, la prise en compte des cations présents dans la solution porale du sol avant l'expérimentation a été nécessaire. La bonne simulation des concentrations en cations majeurs en solution dans les RHIZOsols, et notamment du K, est intéressante car chacun d'eux est connu pour avoir un impact sur la mobilité du Cs entre le sol et la solution (Fowler & Christenson, 1959; Hormann & Kirchner, 2002; Twining et al., 2004; Tertre et al., 2006) mais aussi sur l'absorption du Cs par la plante (Handley & Overstreet, 1961; Kondo et al., 2015; Kubo et al., 2017; Burger & Lichtscheidl, 2018; Rai & Kawabata, 2020). De plus, la bonne représentation des cations et du Cs en solution est essentielle dans le modèle global car des cinétiques d'absorption racinaire sont mises en place pour représenter l'impact de la plante dans le continuum sol-solution-plante.

6 Modélisation des expériences

RHIZOplantes

La modélisation des RHIZOsols a permis de définir un des paramètres d'entrée du modèle (teneur en argile), permettant une bonne modélisation du Cs et des cations majeurs en solution pour les trois sols étudiés. Ces données ont été utilisées dans la modélisation des expériences RHIZOtests avec les plantes (RHIZOplantes). Pour les sols E et H, les teneurs en argiles utilisées sont celles obtenues avec l'ajustement M_{\max} (Tableau 5-13), tandis que pour le sol S, ce sont les paramètres d'entrée issus de l'ajustement CEC_{\max} qui ont été utilisés (cf-5.4.2.2).

Afin de modéliser l'accumulation du Cs par les plantes, différents processus sont à prendre en compte pour une bonne représentation des expériences, telles que la réalimentation de l'eau porale par la solution nutritive, la variation de biomasse de la plante et l'absorption racinaire. Lors de la mise en contact de la plante avec le sol contaminé dans le RHIZOtest, le flux d'eau porale augmente dû à l'évapotranspiration de la plante, ce qui impacte la dynamique du système. Ce débit d'eau plus élevé crée un flux convectif plus important rendant le système plus dynamique que dans les expériences RHIZOsols. Du fait de cette augmentation, un taux de renouvellement plus élevé de la solution porale produit un plus grand apport de KCl et de $MgSO_4$ dans le système sol/solution en comparaison avec les RHIZOsols. .

Au cours de l'expérience, la moutarde et le millet croissent et ainsi augmentent leur biomasse. Or, la biomasse a un impact sur la quantité d'éléments absorbés par la plante. Il est attendu que pour une même espèce, une plante ayant un plus grand incrément de biomasse accumule plus de quantité de Cs qu'une autre plante ayant un incrément de biomasse moins élevé. Pour la modélisation de l'absorption des cations par la plante, l'augmentation de la biomasse doit être prise en compte dans le modèle.

Le dernier processus à prendre en compte est l'absorption racinaire des cations en solution par la plante. La modélisation de l'absorption des cations par la plante est modélisée par une équation de type Michaelis-Menten comme présenté précédemment (cf-3.4.2).

Le chapitre suivant présente l'intégration de ces différents processus dans le modèle couplé ainsi que sa validation.

6.1 Modélisation du flux d'eau dans le RHIZOtest

Le flux d'eau dans le RHIZOtest est défini par la quantité de solution nutritive alimentant l'eau porale à chaque pas de temps. Ce débit a été évalué par pesée journalière de la solution nutritive qui alimente le RHIZOtest (cf-3.3.2) et est présenté ci-dessous pour les 21 jours de l'expérience (Figure 6-1).

Les expériences RHIZOplantes comportent une phase de mise à l'équilibre du sol et de la solution nutritive avant la mise en contact avec les plantes. Dans cette figure, le débit de renouvellement de l'eau porale en fin de phase de mise à l'équilibre est représenté à T=0.

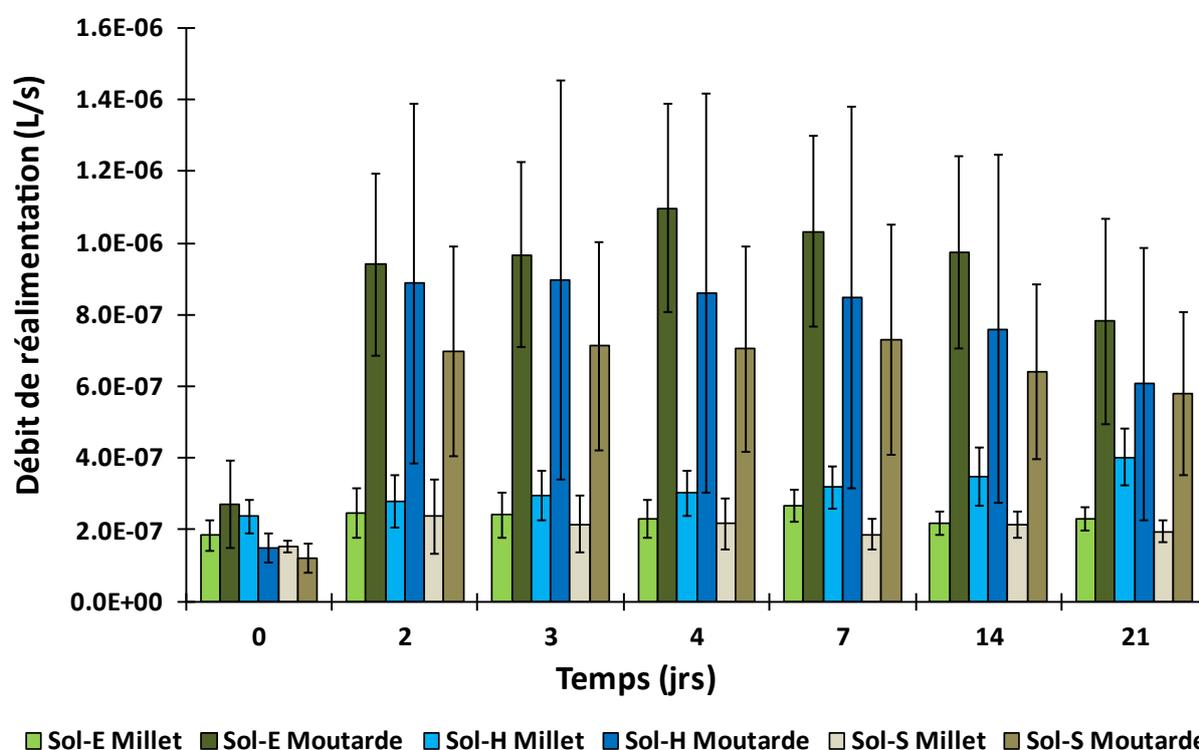


Figure 6-1 - Evolution du débit de renouvellement de l'eau porale au cours des expériences RHIZOplantes.

Une augmentation drastique du flux, dès la mise en contact avec la plante pour toutes les expériences effectuées avec la moutarde, est observée. Bien que très élevé sur toute la durée de l'expérience, ce débit diminue légèrement en fin d'expérimentation. Pour les tests effectués avec le millet, l'augmentation du débit est moins marquée après la mise en contact et le débit semble rester stable au cours de l'expérience.

Ce changement de débit à la suite de la mise en contact avec les plantes a été pris en compte dans la modélisation. Le modèle comporte deux phases ; une première phase de mise à l'équilibre sans plante, et une deuxième phase représentant la mise en contact sol/plante. Les valeurs utilisées sont présentées dans le Tableau 6-1 ci-dessous.

Tableau 6-1 - Données utilisées pour modéliser le RHIZOplante moyen pour chaque expérience

Données	Unités	Sol E		Sol H		Sol S	
		Millet	Moutarde	Millet	Moutarde	Millet	Moutarde
Masse sol	g	19,3 ± 4,0	21,1 ± 1,3	12,4 ± 1,6	14,54 ± 2,26	21,5 ± 2,2	33,4 ± 5,3
Solution porale	L	$7,7 \times 10^{-3}$ $\pm 1,9 \times 10^{-3}$	$5,6 \times 10^{-3}$ $\pm 1,4 \times 10^{-3}$	$8,1 \times 10^{-3}$ $\pm 1,0 \times 10^{-3}$	$7,8 \times 10^{-3}$ $\pm 2,2 \times 10^{-3}$	$5,7 \times 10^{-3}$ $\pm 0,7 \times 10^{-3}$	$7,8 \times 10^{-3}$ $\pm 1,9 \times 10^{-3}$
Débit mise en équilibre	L/s	$1,8 \times 10^{-7}$ $\pm 0,4 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-7}$ $\pm 1,2 \times 10^{-7}$	$2,4 \times 10^{-7}$ $\pm 0,5 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-7}$ $\pm 0,4 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-7}$ $\pm 0,2 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-7}$ $\pm 0,4 \times 10^{-7}$
Débit expérience	L/s	$2,2 \times 10^{-7}$ $\pm 0,5 \times 10^{-7}$	$7,4 \times 10^{-7}$ $\pm 2,7 \times 10^{-7}$	$3,9 \times 10^{-7}$ $\pm 0,7 \times 10^{-7}$	$5,7 \times 10^{-7}$ $\pm 5,0 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-7}$ $\pm 0,6 \times 10^{-7}$	$5,4 \times 10^{-7}$ $\pm 2,8 \times 10^{-7}$

Ces différents débits ont plusieurs impacts sur le système RHIZOplante. Le premier est lié à la quantité de solution nutritive apportée à la solution du sol à un temps donné. En effet, la solution nutritive qui réalimente l'eau porale est composée de $7,4 \times 10^{-4}$ mol/L $MgSO_4$ et 1×10^{-5} mol/L de KCl. Plus le débit est important plus l'apport en moles de ces éléments est élevé (Tableau 6-2).

Tableau 6-2 - Quantités de moles apportées au cours des expériences RHIZOplantes, en tenant compte du volume de solution nutritive évapotranspirée pour chaque sol

	KCl (mol)		$MgSO_4$ (mol)	
	Millet	Moutarde	Millet	Moutarde
Sol E	$4,40 \times 10^{-6}$	$1,41 \times 10^{-5}$	$3,30 \times 10^{-4}$	$1,06 \times 10^{-3}$
Sol H	$7,71 \times 10^{-6}$	$1,06 \times 10^{-5}$	$5,78 \times 10^{-4}$	$7,92 \times 10^{-4}$
Sol S	$3,65 \times 10^{-6}$	$1,02 \times 10^{-5}$	$2,74 \times 10^{-4}$	$7,61 \times 10^{-4}$

Cette différence de cations apportés exerce ainsi une influence sur la distribution solide-liquide des cations majeurs et du Cs comme pour les expériences sans plante (cf-5.3.2).

Dans le Tableau 6-1, le débit d'eau était plus important dans les expériences faites avec la moutarde, entraînant donc un apport plus important de KCl et de $MgSO_4$ dans la solution de sol. Un plus grand apport de ces cations en solution peut influencer la mobilité du Cs :

- l'apport plus important de K et de Mg peut notamment impacter la distribution solide-liquide du Cs. Une plus grande concentration en solution de ces deux cations peut amener à une plus grande désorption du Cs en solution par effet compétitif sur les sites de sorption. L'influence du débit sur la concentration des différents cations en solution pour les trois sols est représentée dans les Annexe 16, Annexe 17 et Annexe 18. Ces résultats montrent qu'une variation du débit de l'ordre de 50% du débit moyen peut faire varier la concentration du Mg dans l'eau porale d'un facteur 10 pour les trois sols, et la concentration du K d'un facteur 10 pour le sol E et 5 pour les sols H et S.
- Cet apport peut aussi avoir un impact sur le comportement de la plante et son absorption de Cs. En effet, le Cs est adsorbé majoritairement par les mêmes

mécanismes d'absorption que le K. Un plus grand apport de K^+ en solution peut réduire l'affinité du transporteur pour le Cs, ce qui *in fine* va réduire son absorption racinaire.

Enfin, le flux d'eau conditionne la mobilité des cations liée au mouvement convectif dans le système. Or, la convection peut avoir un fort impact sur la création de gradient de concentration dans le sol. Barber & Ozanne (1970) ont montré que, suivant le flux d'eau et la capacité d'absorption de la plante, le Ca^{2+} peut s'accumuler au niveau de la racine. A l'inverse pour le K, Roose et al. (2001) ont montré que, si la diffusion est le système de transport majoritaire du cation vers la racine, cela crée un gradient dans le sol où la concentration est plus faible au niveau de la racine. Cependant, pour notre modélisation les phénomènes de transport (diffusion, convection, dispersion) au sein de l'épaisseur de sol jusqu'aux racines n'ont pas été pris en compte. Le choix du RHIZOtest avait été fait pour s'affranchir du besoin de considérer ces processus. En supposant que l'épaisseur de sol étant très fine (35 mm environ), les différents éléments en solution pouvaient être considérés en contact direct avec les racines sans prendre en compte de processus de transport.

6.2 Modélisation de l'évolution de la biomasse

L'évolution de la biomasse a un impact sur les concentrations de Cs dans la plante. Un incrément de biomasse élevé en comparaison avec le flux de Cs dans la plante crée un effet de dilution du Cs par la biomasse et abaisse sa concentration dans la plante (Win et al., 2016).

Cet effet incrément de biomasse *versus* flux de césium à la plante peut être visualisé dans les résultats expérimentaux où pour un même flux (Figure S6), mais avec des biomasses différentes (Figure S1), les concentrations en Cs dans la plante sont différentes (Figure S7 ; voir 4.1.2).

Afin de prendre en compte l'évolution de la biomasse dans le modèle, une modélisation des données de biomasses expérimentales a été réalisée avec le modèle monomoléculaire ou modèle de Mitscherlich. Le modèle monomoléculaire est un modèle ayant été déjà utilisé plusieurs fois pour représenter l'évolution d'une biomasse dans le temps (Scanlan & Burrows, 1990; Paul-Victor et al., 2010; Paine et al., 2012). Ce modèle représente la croissance sous une forme concave avec une biomasse maximale. Il correspond bien au développement prévu des plantes du fait de la géométrie du dispositif expérimental. En effet, de par son espace restreint le RHIZOtest génère un ralentissement de l'incrément de biomasse jusqu'à l'atteinte d'une masse critique qui ne pourra pas être dépassée. L'équation (31) est utilisée pour représenter ce modèle.

$$M(t) = K - e^{-rt} \times (K - M_0) \quad (31)$$

Avec :

t le temps (s)

$M(t)$ la biomasse au temps t observée (g)

M_0 la biomasse à $t= 0$ (g)

K la biomasse maximale que la plante peut atteindre (g)

r la vitesse d'accroissement de la plante g/s.

Pour toutes les expériences, M_0 est représentée par le poids moyen des plantes au début de l'expérimentation. Les paramètres K et r ont été ajustés en fonction des données expérimentales par la méthode des moindres carrés.

Les résultats de la modélisation de la biomasse expérimentale sont présentés dans la Figure 6-2. Le modèle permet une bonne représentation de l'évolution de la biomasse dans le temps pour l'ensemble des tests réalisés.

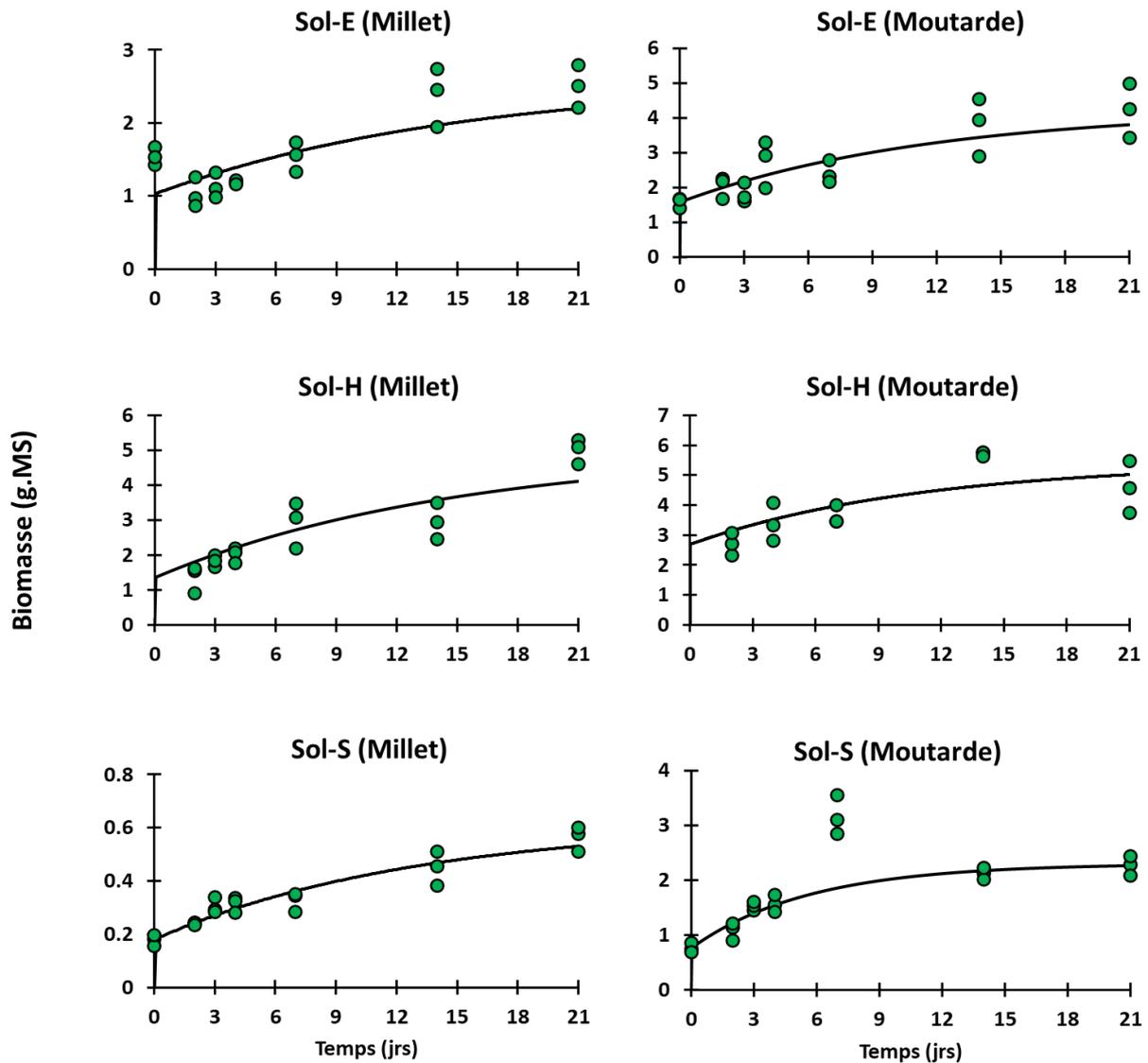


Figure 6-2 - Modélisations de la biomasse en fonction des mesures expérimentales. Les points verts représentent les données expérimentales, la courbe noire la simulation.

Une mauvaise simulation des données expérimentales pour la croissance de la moutarde à 7 jours est observée sur le sol S. Celle-ci semble due à un artefact expérimental à ce temps-là (biomasse étonnamment forte des plantes prélevées à 7 jours).

Selon les paramètres obtenus (Tableau 6-3), le modèle parvient à bien représenter la croissance plus rapide pour la moutarde que pour le millet, quel que soit le sol. Pour un même sol, le paramètre K, qui représente la biomasse maximale atteignable, est systématiquement plus élevé pour la moutarde.

Tableau 6-3 - Paramètres propres à chaque plante pour la modélisation de la biomasse utilisant le modèle monomoléculaire

		Sol E		Sol H		Sol S	
		Millet	Moutarde	Millet	Moutarde	Millet	Moutarde
MO	g	1,03	1,58	1,35	2,69	0,18	0,76
K	g	2,59	4,25	5,00	5,42	0,62	2,30
r	(g/s)	$7,60 \times 10^{-7}$	$9,90 \times 10^{-7}$	$7,78 \times 10^{-7}$	$1,05 \times 10^{-6}$	$8,92 \times 10^{-7}$	$2,06 \times 10^{-6}$

La plus forte biomasse et le plus grand taux d'accroissement pour la moutarde comparativement au millet peuvent expliquer le flux d'évapotranspiration plus élevé précédemment présenté pour cette plante également, sur les trois sols étudiés.

6.3 Modélisation de l'accumulation du Cs par les plantes sans ajustement des paramètres

6.3.1 Modèle d'absorption racinaire

Comme présenté précédemment, la modélisation de l'absorption racinaire se base sur la modélisation du flux d'absorption J (mol/g.s) décrit par une équation de type Michaelis-Menten :

$$J = \frac{I_{max}[S]}{K_m + [S]} \quad (32)$$

Avec ce modèle, le flux d'absorption d'un élément par la plante est régi par trois paramètres : le paramètre $[S]$ (mol/L), qui représente la concentration en solution de l'élément d'intérêt S , I_{max} (mol/g.s), la vitesse d'absorption maximal d'un élément pour la plante et K_m (mol/L), la concentration $[S]$ de l'élément à laquelle $J = \frac{1}{2}I_{max}$. Plus I_{max} est élevée plus la vitesse d'absorption potentielle sera élevée pour cet élément. Cependant, suivant le K_m associé, la concentration à laquelle I_{max} sera atteinte changera. Plus le K_m sera faible, plus la vitesse I_{max} sera atteinte pour de faibles concentrations en $[S]$. Le paramètre K_m peut ainsi être traduit comme représentant l'affinité d'un élément pour la plante. Par ailleurs, l'atteinte de la vitesse d'absorption maximale à de faibles concentrations en $[S]$, pour des faibles valeurs de K_m , traduit une saturation rapide du mécanisme d'absorption.

Comme précisé dans la partie bibliographique, ce modèle d'absorption a été appliqué pour représenter l'absorption de divers cations (K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Cette équation a été utilisée de différentes façons :

- à des fins mécanistes, pour comprendre l'activation des différents transporteurs en fonction des concentrations en solution de l'élément étudié (Epstein et al., 1963; Shaw & Bell 1989; Dunlop, 1973; Van Rees, 1994; Garciadeblás et al., 2003; Hamam et al., 2019). Dans cette approche, seule l'équation en elle-même est utilisée. Les paramètres calculés se basent sur des expériences de déplétion en hydroponie réalisées sur des temps courts (quelques heures).

- pour de la modélisation du transfert sol-plante, avec une vision plus macroscopique. Cette deuxième façon n'utilise pas l'équation de Michaelis-Menten seule, elle est couplée aux autres modules du modèle de Barber-Cushman (cf-1.3.2.2) et permet de prédire la quantité absorbée par la plante d'un élément dans le sol (principalement un fertilisant) en fonction de sa concentration (Lu & Miller, 1994; Adhikari & Rattan, 2000; Macariola-See et al., 2003; Perrigüey, 2006). Dans ce cas, les paramètres du modèle d'absorption racinaire sont issus d'expériences de transfert sur des temps longs (plusieurs semaines). Cette approche a été utilisée dans ce travail de modélisation.

6.3.2 Choix des valeurs des paramètres du modèle d'absorption racinaire pour modéliser les essais en RHIZOplante

Une revue bibliographique des paramètres d'absorption racinaire a été effectuée pour les différents cations considérés dans les expériences RHIZOsols (cf-5.2). Dans ce tableau, I_{max} peut être représenté par des unités différentes. Celles-ci sont exprimées soit par rapport à la surface racinaire (en $\mu\text{mol}/\text{cm}^2.\text{s}$), soit par rapport à la biomasse racinaire ($\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{racine}}.\text{s}$) intervenant dans l'absorption, rendant difficile la comparaison de ces valeurs entre elles. De plus, pour certains cations, le nombre de plantes étudiées est parfois très limité.

Tableau 6-4 - Revue bibliographique des paramètres d'absorption racinaire pour les différents cations représentés en solution.

Césium

Type de Plante	Condition	Méthode	I_{max}	Unité	K_m ($\mu\text{mol/L}$)	Réf
Orge	[K] 0.1 μM	Hydroponie	$4,25 \times 10^{-4}$	$\mu\text{mol/g}_{\text{racine.s}}$	5,8	(1)
Riz	Etude cellulaire		$5,33 \times 10^{-2}$	$\mu\text{mol/g.s}$	30 - 50	(2)
Arabidopsis Thaliana	Etude cellulaire		$8,33 \times 10^{-3}$	$\mu\text{mol/g.s}$	16	(3)
Arabidopsis Thaliana	[K] 10 μM ; [Cs] 0.1 - 200 μM	Hydroponie	$1,69 \times 10^{-4}$	$\mu\text{mol/g}_{\text{FDW.S}}$	19,37	(4)
Arabidopsis Thaliana	[K] 100 μM ; [Cs] 0.1 - 100 μM	Hydroponie	$9,44 \times 10^{-5}$	$\mu\text{mol/g}_{\text{FDW.S}}$	163,48	(5)
Arabidopsis Thaliana	[K] 3000 μM ; [Cs] 0.1 - 200 μM	Hydroponie	$1,14 \times 10^{-4}$	$\mu\text{mol/g}_{\text{FDW.S}}$	283,44	(6)

Potassium

Type de Plante	Condition	Méthode	I_{max}	Unité	K_m ($\mu\text{mol/L}$)	Réf
Maïs	Racine excisée; [K] 1000 μM	Hydroponie	$7,5 \times 10^{-7}$ - 3×10^{-5}	$\mu\text{mol/cm}^2.\text{s}$	1 - 27,9	(7)
Maïs		En pot	$4,0 \times 10^{-6}$ - $5,02 \times 10^{-6}$		3,2	(8)
Maïs	Racine excisée	Hydroponie	$1,6 \times 10^{-3}$	$\mu\text{mol/g}_{\text{FW.S}}$	17,0	(9)
Maïs	Racine excisée; [K] 400 - 2500 μM	Hydroponie	$2,5 \times 10^{-5}$ - $4,8 \times 10^{-2}$	$\mu\text{mol/g}_{\text{DW.S}}$	5,7 - 106,5	(10), (11), (12), (13)
Riz	Plante entière; [K] 500 μM	Hydroponie	$2,09 \times 10^{-2}$	$\mu\text{mol/cm}^2.\text{s}$	6,2	(14), (15), (16)
Riz			$5,33 \times 10^{-2}$	$\mu\text{mol/g.s}$	14,5	(17)
Blé	Plante entière; [K] 1000 μM	Hydroponie	$5,3 \times 10^{-7}$ - $2,9 \times 10^{-6}$	$\mu\text{mol/g}_{\text{DW.S}}$	2,28 - 10,63	(18)
Blé	Plante entière; [K] 0-250 mg/kg sol	En pot	$3,5 \times 10^{-6}$ - $3,7 \times 10^{-5}$	$\mu\text{mol/cm}^2.\text{s}$	1,00	(8)
Orge	Plante entière; [K] 6500 μM	Hydroponie	$4,3 \times 10^{-3}$ - $4,5 \times 10^{-2}$	$\mu\text{mol/g}_{\text{DW.S}}$	11,1 - 52,60	(19), (20), (21)
Orge	[K] 2-200 μM	Hydroponie	$3,3 \times 10^{-3}$ - $3,7 \times 10^{-3}$	$\mu\text{mol/g.s}$	11,4 - 21	(22)
Arabidopsis Thaliana (Col0)		Hydroponie	$1,6 \times 10^{-3}$	$\mu\text{mol/g}_{\text{FW.S}}$	48,90	(23)
Arabidopsis Thaliana (athak5-1)	Plante carencée en K	Hydroponie	$1,9 \times 10^{-3}$	$\mu\text{mol/g}_{\text{FW.S}}$	312,9	(23)
Arabidopsis Thaliana (athak5-2)		Hydroponie	$1,9 \times 10^{-3}$	$\mu\text{mol/g}_{\text{FW.S}}$	362,9	(23)

Arabidopsis Thaliana (WS)		Hydroponie	2,1x10 ⁻³	µmol/g _{FW.S}	269,2	(23)
Arabidopsis Thaliana (akt1-1)		Hydroponie	9,2x10 ⁻⁴	µmol/g _{FW.S}	68,8	(23)
Betterave	Plante entière; [K] 0 mg/kg sol	En pot	2,2x10 ⁻⁵	µmol/cm ² .s	1,2	(8)
Betterave	Plante entière; [K] 250 mg/kg sol	En pot	2,3x10 ⁻⁵	µmol/cm ² .s	1,2	(8)
Soja			6,4	µmol/cm ² .s	5,5	(9)

Calcium

Type de Plante	Condition	Méthode	I _{max}	Unité	K _m (µmol/L)	Réf
Orge	[Ca] 5E-4 - 5 µM/L	Hydroponie	8,3x10 ⁻⁰³	µmol/g _{FW.S}	77	(24)
Maïs		Hydroponie	1,0x10 ⁻⁰⁶	µmol/cm ² .s	4	(25)

Magnésium

Type de Plante	Condition	Méthode	I _{max}	Unités	K _m (µmol/L)	Réf
Maïs	Racine excisée ; [Mg] 0 - 5000 µM/l	Hydroponie			150	(9)
Maïs	[Mg] 0 - 5000 µM/l	Hydroponie	4,0x10 ⁻⁰⁶	µmol/cm ² .s	1,5x10 ⁻⁰⁴	(26)
Soja	Racine excisée	Hydroponie			400	(9)
Soja	Plante entière	Hydroponie	5,2x10 ⁻⁰³	µmol/g _{DW.S}	13	(9)
Fétuque			1.3	µmol/cm ² .s	39	(9)

Sodium

Type de Plante	Condition	Méthode	I _{max}	Unité	K _m (µmol/L)	Réf
Riz	[Na] 0 - 6000 µmol/L Pantes carencés en K	Hydroponie	7,1x10 ⁻⁰²	µmol/g _{FW.S}	567	(27)
Saule	[Na] 2E4 - 4E5 µmol/L	Hydroponie	4.00x10 ⁻⁰⁶	µmol/g _{racine.S}	1,71	(38)

Pour le Cs, seules des données sur trois plantes différentes ont pu être recensées. Deux de ces plantes, l'orge et le riz, sont de la famille des Poacées dont le millet fait aussi partie. La troisième plante, *Arabidopsis thaliana*, fait partie de la famille des Brassicacées tout comme la moutarde. Cependant, les données obtenues sur le riz sont issues d'une étude d'expression de transporteurs chez des levures modifiées par le génome du riz (Bañuelos et al., 2002). Cette étude ne caractérise donc pas la capacité d'absorption du Cs de la plante entière. Il est donc fort probable que les valeurs d'I_{max} calculées dans cette étude surestiment les flux de Cs à la plante. En comparant uniquement les données pour l'orge et *Arabidopsis thaliana*, les valeurs de K_m et I_{max} sont supérieures pour cette dernière.

Toutefois, les valeurs de K_m semblent particulièrement sensibles à la concentration en K dans la solution et peuvent couvrir trois ordres de grandeurs pour une même plante.

Genies et al. (2017) ont observé une augmentation du K_m corrélée à l'augmentation du K en solution. Cette augmentation est signe d'une diminution de l'affinité du transporteur pour le Cs comme expliqué dans l'analyse bibliographique (Handley & Overstreet, 1961; Hormann & Kirchner, 2002; Nobori et al., 2014; Rai & Kawabata, 2020).

Le paramètre I_{max} semble être lui moins sensible au K et donc plus spécifique de la plante étudiée, suggérant que pour la gamme de concentrations étudiées (10 à 3000 μ M), la plante met en place les mêmes types de transporteurs. Ces valeurs sont en cohérence avec la bibliographie du changement de mécanismes de transporteurs à l'alentour du milli-molaire modulo les variations propres à la plante.

Pour le K, des données acquises sur 61 plantes ont été recensées. Une grande majorité des données sont issues d'une étude bibliographique effectuée par Griffiths & York (2020). Cette étude montre que la plante étudiée en grande majorité est le maïs (31 variétés de maïs étudiées), ce qui confère une base de données robuste pour cette plante. La famille des poacées est la plus représentée, avec des données sur 4 plantes et 50 variétés. Pour la famille des brassicacées, les données concernent 2 plantes différentes, avec 5 variétés différentes pour l'une d'entre elles.

Les données recensées montrent une faible disparité des valeurs de K_m pour une plante donnée avec une variation de 1 à 10 μ mol/L pour les plantes non carencées en K et des valeurs autour de 100 μ mol/L pour les plantes ayant un traitement créant une carence en K. Samal et al. (2010) ont montré qu'une complémentation en K dans le sol par un apport d'engrais potassique n'influence pas forcément les paramètres I_{max} et K_m pour le maïs, le blé et la betterave sucrière, si des stocks suffisants de K sont déjà initialement présents dans les sols.

Pour I_{max} , une variabilité assez grande de ce paramètre est observée en fonction de la variété considérée. Griffiths & York (2020) ont observé une variabilité de deux ordres de grandeur pour le maïs selon la variété considérée. Une même variabilité des valeurs de I_{max} est observée pour le blé. I_{max} est un paramètre pouvant varier assez fortement au niveau variétal pour une même plante et donc ne pas être spécifique à une plante donnée. Estimer s'il existe une différence inter-plante plus forte que la différence variétale propre à chaque plante est difficile en raison de l'emploi de différentes unités pour exprimer I_{max} et/ou des différents protocoles expérimentaux pour déterminer ce paramètre. Par exemple, Samal et al. (2010), dans leur travail de modélisation de l'absorption du K par le maïs, le blé et la betterave, ont calculé le paramètre I_{max} en fonction du flux maximum observé pendant leur expérience tout en se basant sur la bibliographie pour caractériser le paramètre K_m . Shaw et al. (1992) ont quant à eux calculé les paramètres I_{max} et K_m pour le blé via des expériences à temps courts basées sur des expériences en hydroponie.

Pour les autres cations d'intérêt (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+), peu d'études ont été réalisées. Ainsi pour le Ca^{2+} , seules des Poacées ont été étudiées. Pour le Mg^{2+} , un plus grand nombre de plantes a été étudié avec trois plantes issues de la famille des Poacées et une issue des Fabacées. Enfin pour le Na^+ , seul le riz, représentant le règne des angiospermes dont fait partie le millet, a été étudié.

La revue bibliographique réalisée a montré que des données sont disponibles pour les plantes issues de la famille des Poacées pour tous les cations (Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+), alors

que pour les Brassicacées, seules des données pour le Cs⁺ et le K⁺ sont disponibles. Le choix des paramètres présentés dans le Tableau 6-4 pour la modélisation de l'absorption racinaire de la moutarde et du millet s'est basé sur les critères précisés ci-dessous.

Dans la mesure du possible, les paramètres retenus sont ceux issus des études portant sur la même famille de plante : les Poacées pour le millet et les Brassicacées pour la moutarde.

Dans notre travail, il a été choisi d'exprimer le flux à la plante en fonction de la biomasse totale sèche de la plante. Les valeurs retenues de I_{max} sont celles exprimées en μmol/g.s.

Les valeurs du Tableau 6-4 ont été acquises via différents protocoles expérimentaux (Bañuelos et al., 2002; Samal et al., 2010; Griffiths & York, 2020). Les paramètres ayant été obtenus par une méthode en hydroponie ont été préférentiellement choisis, car ces paramètres ne sont pas influencés par les propriétés du sol.

Pour le Cs⁺, les paramètres issus de l'étude sur l'orge pour le millet et d'*Arabidopsis thaliana* pour la moutarde ont été choisis pour leur appartenance à la famille des Poacées et des Brassicacées respectivement. De plus, le choix de l'orge par rapport au riz a été motivé par les conditions expérimentales utilisées pour déterminer les paramètres d'absorption. Pour la moutarde, plusieurs jeux de paramètres étaient disponibles. Les paramètres mesurés par Genies et al. (2017) à 100 μM de K ont été choisis car cette concentration est proche de celles mesurées dans l'eau porale des RHIZOplantes.

Pour le K⁺, les paramètres utilisés pour la modélisation de son absorption par le millet sont ceux issus des expériences sur l'orge pour des concentrations en K allant de 2 à 2x10⁻⁴ mol/L. Pour la moutarde, les paramètres choisis sont de ceux issus des expériences sur *Arabidopsis thaliana* type Col0, car représentative d'une *Arabidopsis* de type sauvage ou aucun transporteur n'a été modifié.

Pour les autres cations, au vu du manque de données notamment pour la moutarde, un même jeu de données a été choisi pour les deux plantes. Pour Na⁺ les paramètres issus des expériences sur le riz ont été choisis car plus proches du millet et de la moutarde que le saule. Pour Ca²⁺ et Mg²⁺, ce sont les paramètres issus des expériences sur l'orge et le soja respectivement qui ont été choisis. Le Tableau 6-5 synthétise les paramètres retenus pour ce travail.

Tableau 6-5 - Paramètres du modèle d'absorption racinaire issus de l'étude bibliographique utilisés pour simuler les expériences RHIZOplantes

		Cs	K	Na	Ca	Mg
Millet	K_m ($\mu\text{mol/L}$)	5,8	11,4 - 21	567	77	13
	I_{max} ($\mu\text{mol/g.s}$)	$4,25 \times 10^{-4}$	$3,31 \times 10^{-3}$	$7,14 \times 10^{-2}$	$8,33 \times 10^{-3}$	$5,22 \times 10^{-3}$
Moutarde	K_m ($\mu\text{mol/L}$)	19,37	48,90	567	77	13
	I_{max} ($\mu\text{mol/g.s}$)	$1,69 \times 10^{-4}$	$1,61 \times 10^{-3}$	$7,14 \times 10^{-2}$	$8,33 \times 10^{-3}$	$5,22 \times 10^{-3}$

6.3.3 Comparaison modèle-mesure

Une modélisation des RHIZOplantes pour chaque expérience a été réalisée avec les paramètres présentés dans la partie précédente. L'utilisation de ces paramètres n'a pas permis une modélisation correcte des expériences. En effet, l'emploi de ces paramètres a engendré une absorption des cations majeurs trop importante, entraînant une forte réduction de leurs concentrations dans l'eau porale jusqu'à épuisement du pool pouvant être remis en solution (Figure 6-3). Cet épuisement du stock de cations dans le sol a ainsi créé un déséquilibre dans la partie sol-solution du modèle dû au déséquilibre trop important des bilans de masse. Ce déséquilibre a conduit à une erreur d'ajustement des équilibres sol-solution des différents cations par le modèle produisant l'arrêt de la simulation des expériences après quelques heures seulement.

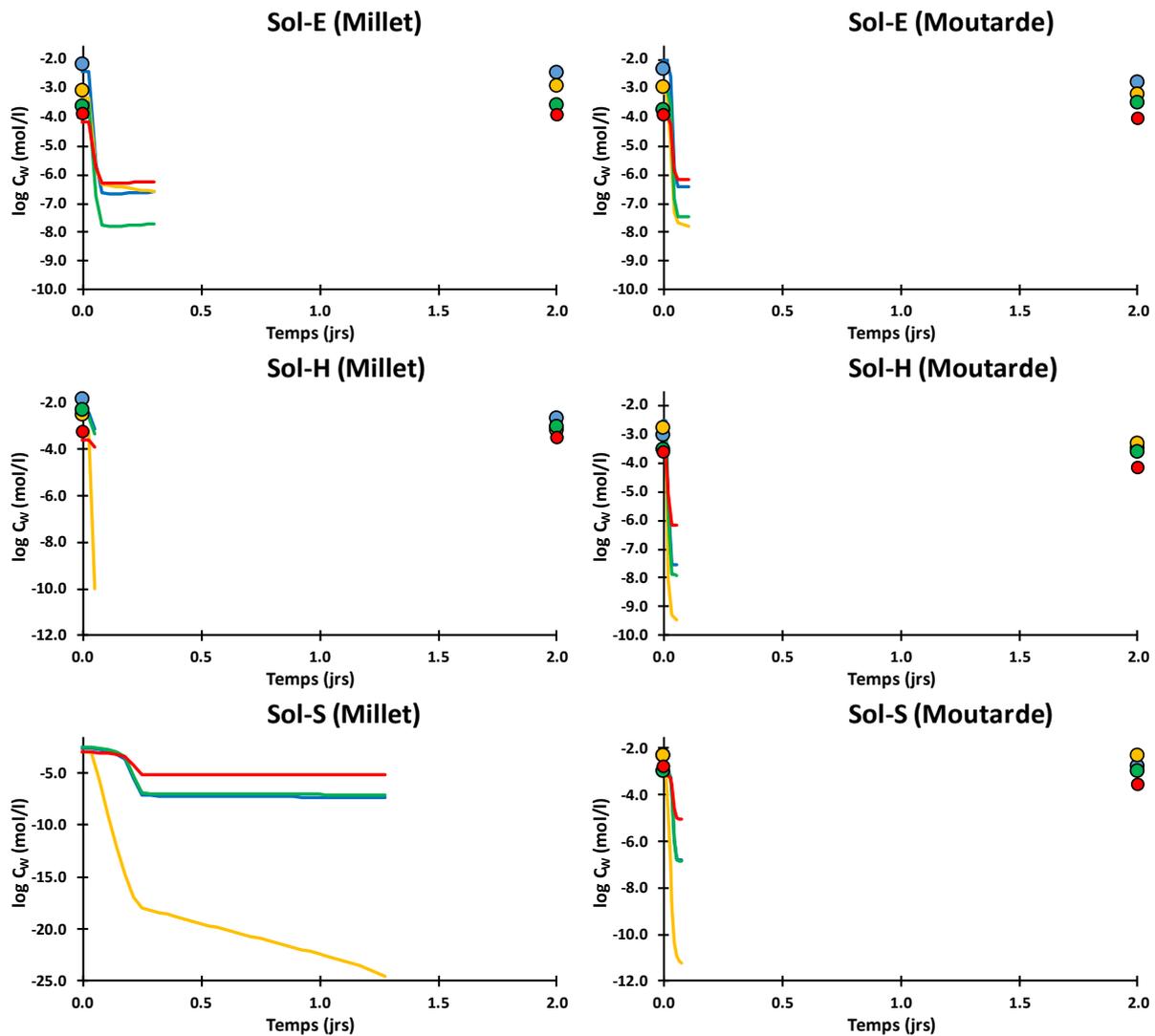


Figure 6-3 - Modélisations des concentrations en cations majeurs dans l'eau porale pour les expériences RHIZOplantes avec les paramètres d'absorption issus de l'étude bibliographique. Les points et les traits pleins représentent respectivement les données expérimentales et simulées, avec en rouge K^+ , en jaune Na^+ , en bleu Ca^{2+} et en vert Mg^{2+} .

Ce même résultat a également été obtenu pour le Cs (Figure 6-4), dont les concentrations simulées dans l'eau porale sont largement en dessous des concentrations mesurées expérimentalement. Plusieurs choses ont influencé cette réduction drastique du Cs en solution :

- La concentration des autres cations en solution a influencé cette diminution drastique du Cs du fait de l'appauvrissement du stock de cation sur le solide. La diminution de la concentration des cations en solution a ainsi forcé la désorption du stock de cations présents sur le sol modélisé ce qui a permis une augmentation de sites disponibles pour le Cs. De plus, cette diminution de concentration des cations en solution a créé une chute de la force ionique, renforçant la sorption du Cs sur le solide et son irréversibilité.

- La surestimation du flux de Cs par les paramètres utilisés pour représenter l'absorption du Cs a aussi impacté la chute drastique du Cs en solution. Cette surestimation de l'absorption est observable sur la figure la Figure 6-5.

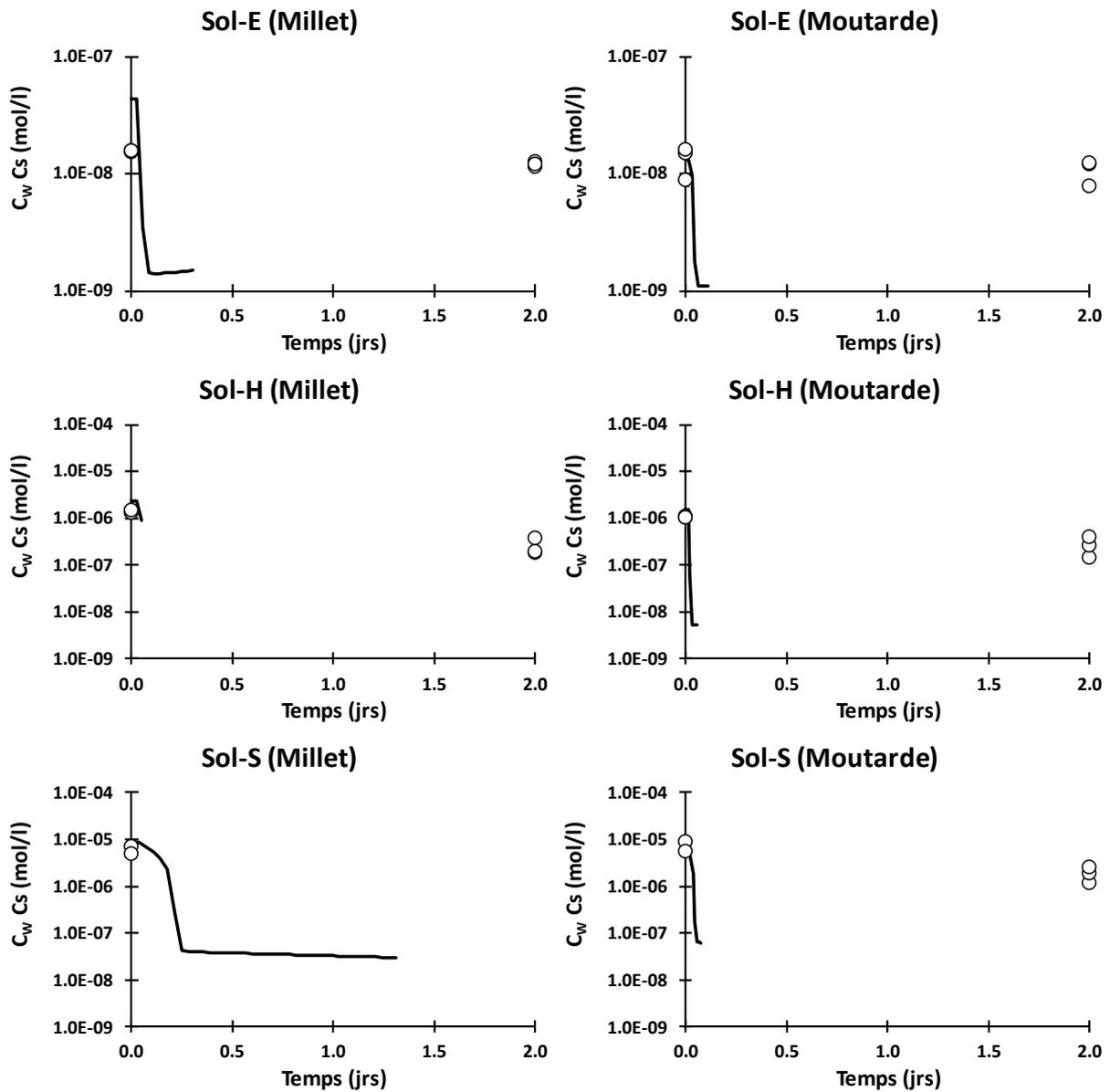


Figure 6-4 - Modélisations des concentrations en Cs dans l'eau poreuse pour les expériences RHIZOplantes avec les paramètres d'absorption issus de l'étude bibliographique. Les points représentent les données expérimentales, les traits pleins les résultats de simulation.

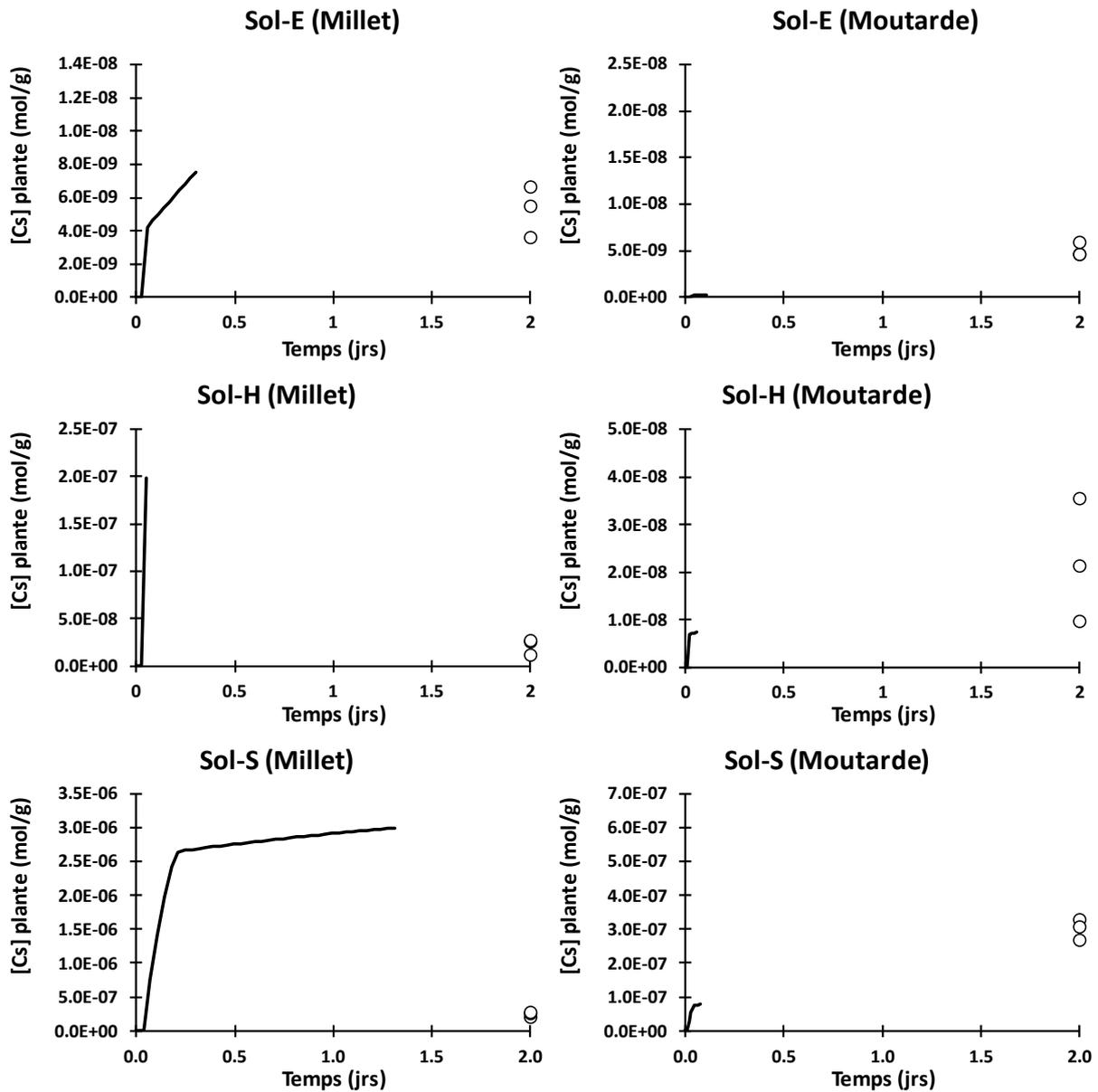


Figure 6-5 - Modélisations des concentrations de Cs dans la plante avec les paramètres d'absorption issus de l'étude bibliographique. Les points représentent les données expérimentales, les traits pleins les résultats de simulation.

6.4 Modélisation de l'accumulation du Cs par les plantes par calage des paramètres du modèle d'absorption racinaire

A partir des résultats présentés précédemment, un réajustement des paramètres utilisés pour modéliser l'absorption racinaire du Cs et des cations majeurs a été réalisé. Ce réajustement a été effectué en deux temps :

- Un ajustement des paramètres pour représenter les concentrations en solution des cations majeurs (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+}).
- Un ajustement des paramètres pouvant représenter l'absorption du Cs.

Chaque cation en plus du Cs possède un couple de paramètres I_{max} et K_m pour représenter l'absorption de cet élément par la racine. Ces différents couples créent donc un nombre important (12) de paramètres à ajuster. Une contrainte sur le paramètre I_{max} a été considérée, en imposant pour chaque cation une valeur unique d' I_{max} pour une même plante sur les trois sols. Au vu des paramètres bibliographiques, le paramètre I_{max} est un paramètre caractéristique pour une plante et ne semble pas changer en fonction du type de cation ou de la composition ionique de l'eau porale.

La performance du modèle a été évaluée en considérant l'ajustement du modèle aux données expérimentales de concentrations en cations (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+) et Cs dans la solution du sol et de concentrations en Cs dans la plante.

6.4.1 Modélisation des cations en solution

6.4.1.1 Confrontation modèle-mesure

La Figure 6-6 représente les résultats obtenus pour chaque cation après ajustement des paramètres du modèle d'absorption. De manière générale, le modèle parvient à représenter les tendances d'évolution des concentrations des différents cations majeurs.

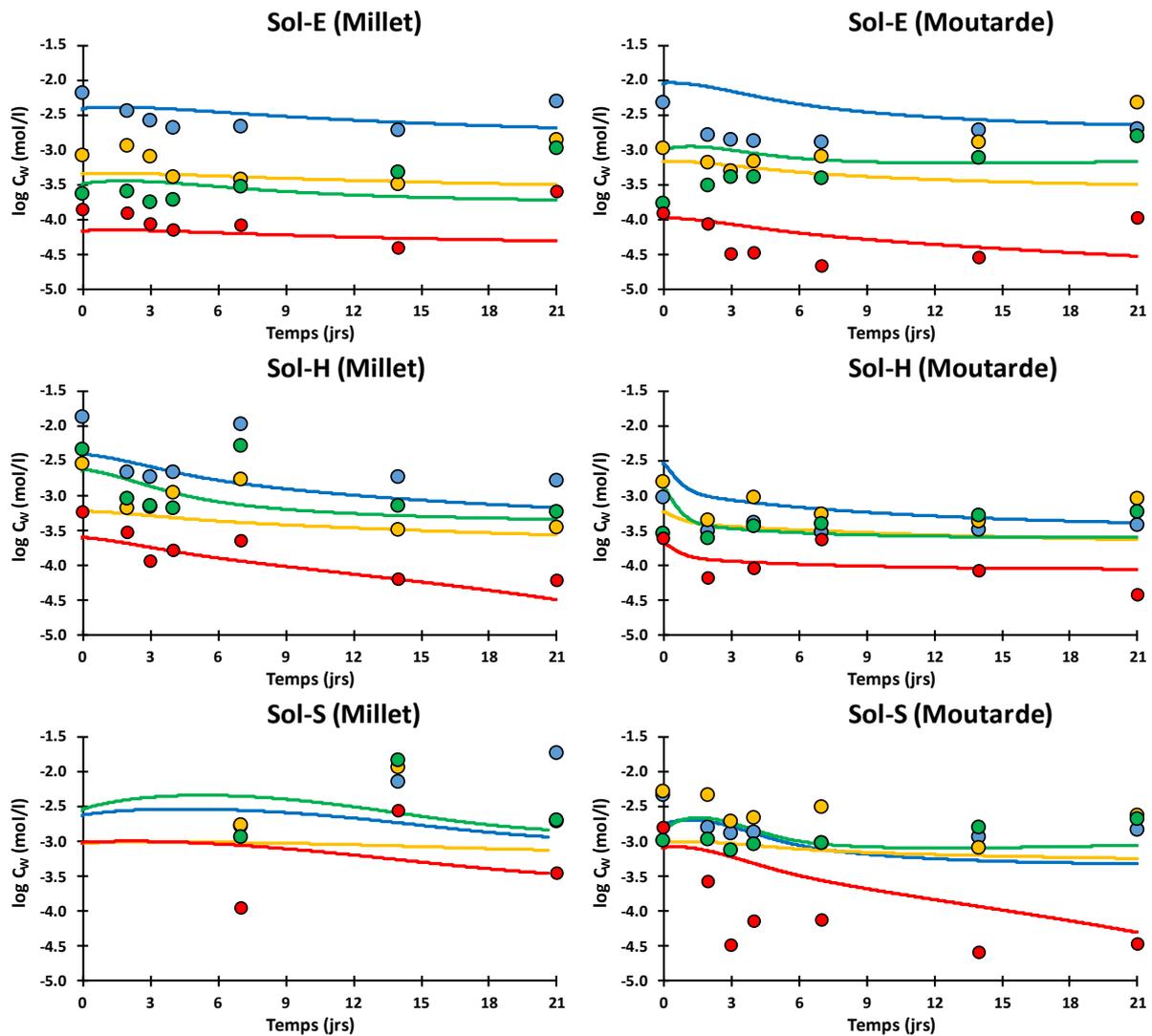


Figure 6-6 - Modélisations des cations dans l'eau porale pour les expériences RHIZOplantes après ajustement des paramètres. Les points et les traits pleins représentent respectivement les données expérimentales et de simulation, avec en rouge K^+ , en jaune Na^+ , en bleu Ca^{2+} et en vert Mg^{2+} .

Cependant, une surestimation ou sous-estimation des concentrations en cations au début de certaines expériences est observée. La surestimation des concentrations de Ca^{2+} et Mg^{2+} dans l'eau porale est particulièrement importante au début de l'expérience sol E moutarde. Ce problème d'estimation a déjà été observé dans les expériences RHIZOsols et peut être dû soit à une mauvaise évaluation du stock des cations initialement présents dans le sol, soit à une mauvaise simulation de l'hydrodynamique du sol pendant la phase de mise en équilibre avant l'exposition aux plantes.

Les Annexe 16, Annexe 17 et Annexe 18 montrent que les concentrations des cations dans l'eau porale sont majoritairement influencées par le débit d'eau (taux de renouvellement de la solution de sol), mais aussi par la teneur en eau du sol. Or, dans le modèle, le flux d'eau et la teneur en eau sont des données moyennées sur l'ensemble des RHIZOtests modélisés (Tableau 6-1) avec un changement de flux au moment de la mise en place du RHIZOtest. Moyenner le débit d'eau peut influencer la capacité du modèle à représenter les concentrations des cations en solution au moment de la mise en contact avec la plante.

De plus, du fait de cette dynamique, une évolution de la teneur en eau est constatée. Cette variation est due à la mise en place du sol dans le dispositif. Un abaissement de la teneur en eau du sol a été effectué afin de faciliter sa manipulation. La teneur en eau a ensuite augmenté pendant la phase de mise en équilibre. Ainsi, pour chaque sol mis en place, une augmentation de 50% de la teneur en eau a été observée entre la mise en place du sol dans le dispositif et la fin de la phase de mise en équilibre. Cette évolution de la teneur en eau n'a pas été prise en compte dans la simulation, pouvant mener à une mauvaise estimation de la concentration des cations en solution.

Le modèle ne parvient pas toujours à simuler la diminution drastique de K^+ en solution sur les premiers jours d'expérience avec la moutarde. Cette diminution était pourtant observée sur les sols S et E dès le deuxième jour d'exposition, avec par la suite une mise en place d'un plateau suggérant un équilibre du système sol-solution-plante. Plusieurs essais permettant de simuler cette diminution de la concentration en K^+ ont été réalisés. Ils se sont tous révélés infructueux puisqu'ils ne permettaient pas de simuler le plateau obtenu à plus long terme. En effet, l'ajustement permettant d'obtenir la diminution du K^+ voulue crée un épuisement du stock de K dans le solide, ce qui *in fine* a engendré un déséquilibre trop fort arrêtant la simulation. Cette incapacité à modéliser cette variation de concentration en K peut être due à une mauvaise évaluation du stock de K disponible fixé dans le sol. Pour le sol H où le stock de K dans le solide est plus important, cette diminution du K en solution a été représentée.

Enfin, cette mauvaise représentation des cations dans l'eau porale, notamment la déplétion du K, peut être due à la simplification de notre système et la non prise en compte de la diffusion des éléments en solution jusqu'à la racine. Plusieurs études montrent qu'en présence de plantes le potassium se déplace préférentiellement dans le sol par diffusion, ce qui crée un gradient de concentrations dans le sol et fait varier l'activité des transporteurs de la plante. Claassen et al. (1986) ont montré expérimentalement une variation du K échangeable en fonction de la distance de la racine. Dans cette expérience, ils ont observé une variation de $80 \mu\text{mol}/100\text{g}$ de K échangeable sur les 10 mm autour de la racine, soit un abaissement de 40% du K échangeable du sol. Il est donc probable que les concentrations mesurées dans l'expérience RHIZOplante ne soient pas représentatives des concentrations retrouvées au niveau de la racine et les sous-estiment légèrement. De plus, le dispositif utilisé dans leur étude est similaire à celui utilisé dans ce travail ce qui suggère qu'un gradient de concentrations du K ait pu se mettre en place au cours des expériences effectuées.

Les indicateurs de performance calculés pour chaque cation (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) montrent que le modèle ne parvient pas à simuler parfaitement les résultats expérimentaux. De manière générale, la modélisation du K est la mieux modélisée, suivie par celle du Ca et du Mg. Au vu des indicateurs et comme pour le système RHIZOsol (Tableau 5-9), le modèle utilisé ne permet pas une modélisation juste et exacte des concentrations en solution mais parvient à représenter leurs ordres de grandeur, ainsi que leurs évolutions dans le temps.

6.4.1.2 Paramètres du modèle d'absorption racinaire des cations

L'ajustement des paramètres du modèle d'absorption pour les différents cations a été réalisé manuellement. La condition d'ajustement forçant à avoir un I_{\max} différent pour chaque plante a été appliquée. Le Tableau 6-6 présente les différents paramètres obtenus par calage avec la concentration des cations dans la solution du sol.

Tableau 6-6 - Paramètres utilisés modéliser l'absorption des cations majeurs dans les expériences RHIZOplantes

Cations	Paramètres	Unités	Sol E		Sol H		Sol S	
			Millet	Moutarde	Millet	Moutarde	Millet	Moutarde
K	K_m	mol/L	2×10^{-5}	1×10^{-5}	2×10^{-5}	1×10^{-2}	2×10^{-5}	$1,5 \times 10^{-3}$
	I_{\max}	mol/g.s	1×10^{-10}	1×10^{-8}	1×10^{-10}	1×10^{-8}	1×10^{-10}	1×10^{-8}
Na	K_m	mol/L	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}
	I_{\max}	mol/g.s	1×10^{-12}	1×10^{-12}	1×10^{-12}	1×10^{-12}	1×10^{-12}	1×10^{-12}
Ca	K_m	mol/L	1×10^{-3}	5×10^{-2}	1×10^{-3}	5×10^{-2}	1×10^{-3}	5×10^{-2}
	I_{\max}	mol/g.s	1×10^{-11}	5×10^{-10}	1×10^{-11}	5×10^{-10}	1×10^{-11}	5×10^{-10}
Mg	K_m	mol/L	1×10^{-3}	1×10^{-3}	$2,5 \times 10^{-3}$	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}
	I_{\max}	mol/g.s	5×10^{-10}	5×10^{-10}	5×10^{-10}	5×10^{-10}	5×10^{-10}	5×10^{-10}

Les valeurs d' I_{\max} pour les deux plantes sont largement inférieures aux valeurs recensées dans la bibliographie, notamment pour Na, Ca et Mg, avec des valeurs ajustées allant de 1×10^{-12} à 5×10^{-10} mol/g.s⁻¹. Les valeurs recensées dans la bibliographie étaient de l'ordre de 1×10^{-5} - 1×10^{-6} $\mu\text{mol/g.s}^{-1}$. Pour K, les valeurs sont plus proches, mais sont tout de même inférieures de deux ordres de grandeur aux valeurs recensées dans la bibliographie.

A l'exception du K pour les expériences réalisées avec la moutarde et du Mg pour le millet avec le sol H, un même jeu de paramètres (K_m , I_{\max}) a permis de représenter l'évolution des cations en solution au cours du temps pour une même plante et pour tous les sols (Figure 6-6). Pour les expériences réalisées avec la moutarde, trois K_m différents pour représenter l'adsorption du potassium ont été nécessaires pour simuler leur adsorption sur les trois sols utilisés. Pour les simulations du K et du Ca, le paramètre I_{\max} est plus élevé pour la moutarde que pour le millet, ce qui traduit une capacité à mettre en place un flux d'absorption de ces deux cations plus importants pour la moutarde. Pour Na et Mg, les mêmes paramètres ont été utilisés pour représenter l'absorption racinaire de ces deux cations quelle que soit la plante à une exception près pour l'expérience sol H/millet où le K_m est plus élevé. Cette similarité peut être due aux mécanismes d'absorption de ces cations qui sont peut sélectifs et généralement liés à l'évapotranspiration de la plante.

6.4.1.3 Confrontation modèle-mesure des concentrations en cations dans la plante

Suite à l'ajustement des paramètres d'absorption des cations en solution par la plante permettant un ajustement des concentrations retrouvés dans les expériences, une confrontation modèle-mesure des concentrations de cations retrouvés dans la plante a été effectuée avec les paramètres du modèle retenus (cf-6.4.1.2) La confrontation modèle-mesure est présentée Figure 6-7.

Les résultats obtenus montrent une bonne adéquation entre la modélisation et les mesures effectuées, pour l'ensemble des cations et des couples sol-plante quel que soit le temps considéré pour l'expérimentation.

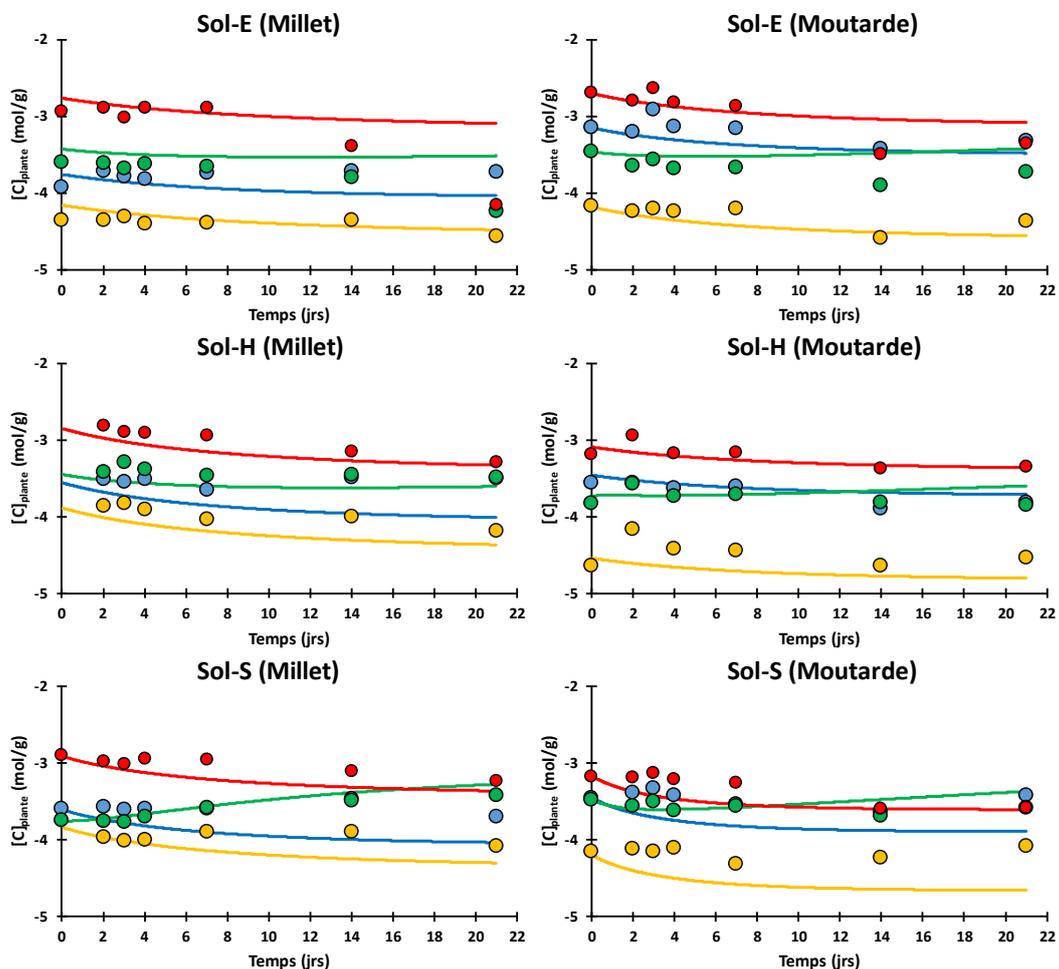


Figure 6-7 - Concentrations des cations majeurs dans la plante pour chaque expérience. Le rouge, jaune, bleu et vert représentent le K, Na, Ca et Mg respectivement. Les points représentent les résultats expérimentaux, les traits pleins ceux de modélisations.

La bonne représentation de la dynamique des cations majeurs dans la plante (Figure 6-7) justifie l'utilisation de ces paramètres pour la modélisation du transfert du Cs à la plante.

6.4.2 Modélisation du Cs dans la plante et la solution

6.4.2.1 Modélisations de l'accumulation du Cs dans la plante

L'ajustement des paramètres représentant l'absorption du Cs a été effectué en se focalisant sur la bonne représentation des concentrations en Cs dans la plante sur les temps longs de l'expérience. Cette focalisation de l'ajustement sur les temps longs est justifiée par l'effet cumulatif de l'absorption du Cs dans la plante. Une erreur sur les temps longs a plus d'impact sur la justesse du modèle que sur des temps courts.

Les paramètres I_{\max} et K_m ont été ajustés manuellement pour obtenir la meilleure adéquation possible modèle-mesure. Les valeurs retenues pour ces paramètres sont présentées dans la partie 6.4.2.3.

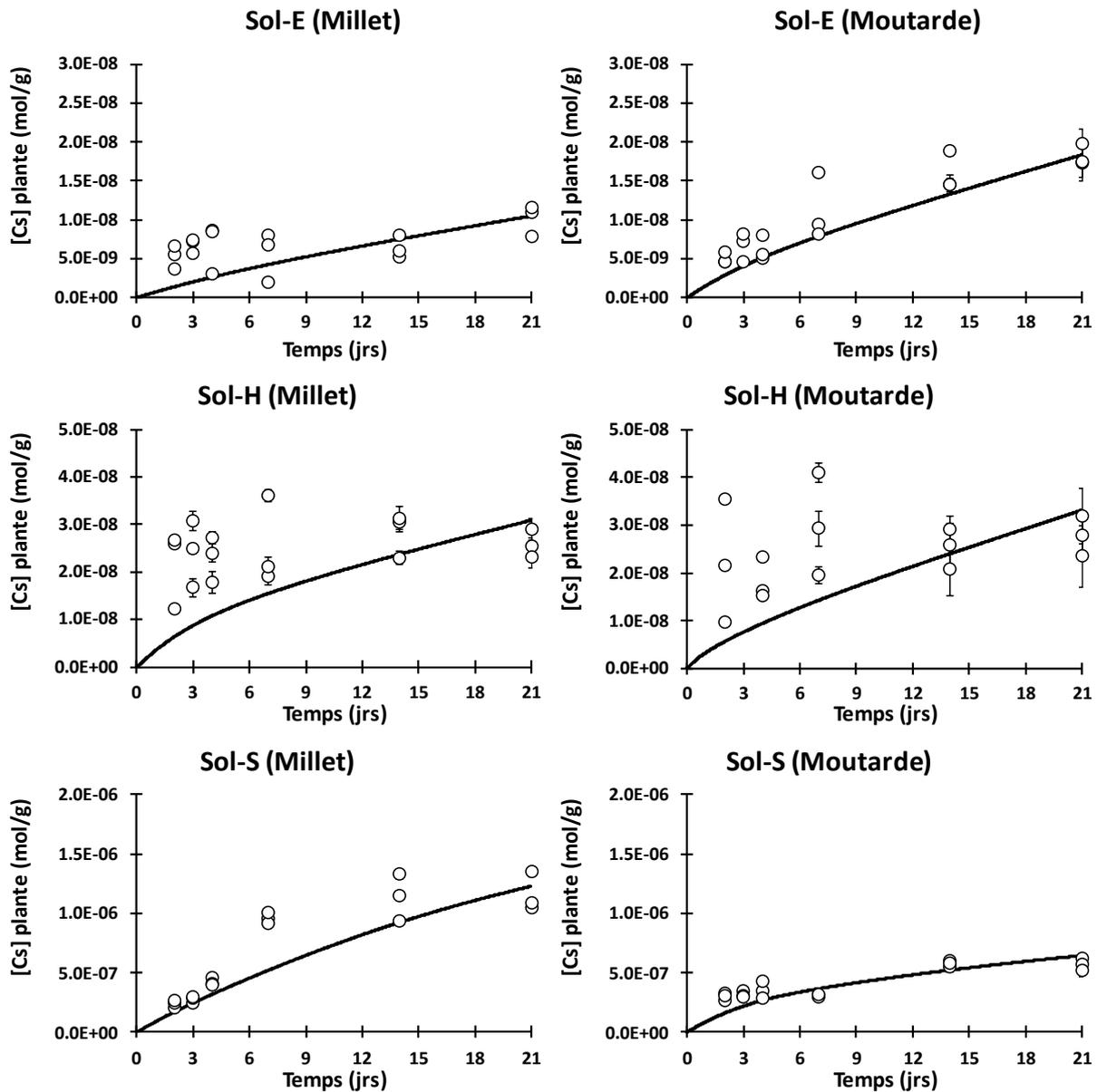


Figure 6-8 - Comparaisons modèle-mesure de l'évolution de la concentration du Cs dans la plante au cours du temps. Les points représentent les données expérimentales, les traits pleins les résultats des simulations.

Les résultats présentés (Figure 6-8) montrent que les données expérimentales obtenues aux temps longs semblent être bien représentées pour chaque couple sol/plante. Cependant, le modèle sous-estime les données expérimentales pour la première semaine de l'expérience. Cette sous-estimation semble dépendante de la dynamique des concentrations du Cs dans la plante. En effet, pour des dynamiques plus linéaires, comme observé dans les expériences sol S/millet et sol E/moutarde, le modèle semble bien représenter les concentrations en Cs tout au long de l'expérimentation. Pour des dynamiques avec un effet de plateau dans le temps, comme observé sur le sol H, le modèle ne parvient pas à représenter la dynamique d'atteinte de ce plateau.

Cette incapacité à bien représenter les différentes dynamiques d'absorption du Cs par la plante a été évaluée et représentée dans la Figure 6-9. La représentation de l'évolution des biais relatifs au cours du temps met bien en évidence le problème de fidélité du

modèle pour les temps courts. Pour les expériences avec une forte absorption du Cs sur les premiers jours suivis par une diminution drastique du flux d'absorption, une forte sous-estimation des données expérimentales par le modèle est observée avec des biais relatifs supérieurs à 100%. A l'opposé, pour les expériences avec une accumulation constante du Cs dans la plante, les biais relatifs ne dépassent pas 60%, signe d'une assez bonne justesse du modèle pour représenter ces expériences.

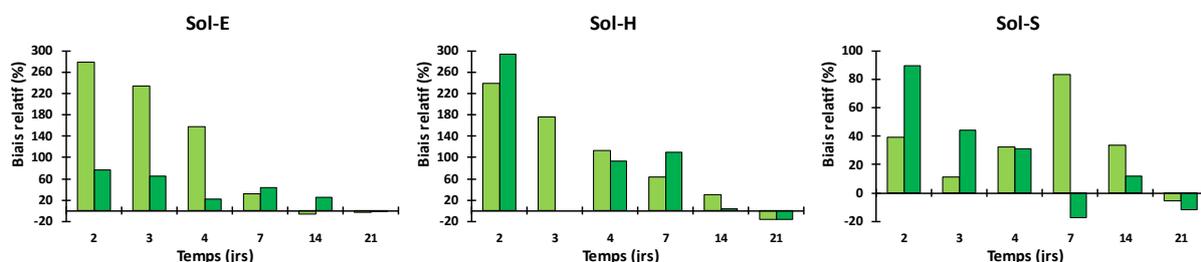


Figure 6-9 - Biais relatif obtenu pour les différentes comparaisons modèle-mesure pour les concentrations de Cs dans la plante. Les histogrammes représentent le biais relatif calculé entre le modèle et la mesure expérimentale. Le vert clair représente le millet, le vert foncé la moutarde.

Ces différences modèle-mesure se retrouvent également sur les valeurs des indicateurs de performance calculés pour chaque simulation (Tableau 6-7). Dans l'ensemble, les simulations semblent avoir une bonne fidélité avec un RVE inférieur ou égal à 0,3 pour la plupart des expériences, signifiant une sous-estimation globale du modèle de 30% sur l'ensemble de l'expérience. Seules les expériences sol H/millet et sol E/millet ont un RVE supérieur à 0,3.

En prenant en compte le NS et le RVE, les modélisations des expériences sol E/moutarde et sol S/millet semblent posséder une bonne justesse avec un NS supérieur à 0,7. Ceci montre que le biais relatif au cours de l'expérience ne dépasse pas 60% (Figure 6-8). Le modèle arrive à bien représenter l'absorption du Cs dans la plante à 21 jours malgré une modélisation imparfaite sur les premiers temps.

Tableau 6-7 - Indicateurs de performance obtenus pour les simulations de l'accumulation du Cs dans la plante

	Sol E		Sol H		Sol S	
	Millet	Moutarde	Millet	Moutarde	Millet	Moutarde
Biais (mol/g)	2,21x10 ⁻⁹	2,09x10 ⁻⁹	9,14x10 ⁻⁹	6,12x10 ⁻⁹	1,46x10 ⁻⁷	4,04x10 ⁻⁸
RMSE (mol/g)	5,42x10 ⁻⁹	5,12x10 ⁻⁹	2,24x10 ⁻⁸	1,50x10 ⁻⁸	3,58x10 ⁻⁷	9,91x10 ⁻⁸
MSE (mol/g)²	2,94x10 ⁻¹⁷	2,62x10 ⁻¹⁷	5,01x10 ⁻¹⁶	2,25x10 ⁻¹⁶	1,28x10 ⁻¹³	9,82x10 ⁻¹⁵
Nash-Sutcliffe	-2,69	0,78	-0,33	0,38	0,70	0,45
RSR	1,92	0,47	1,15	0,79	0,54	0,74
RVE	0,32	0,20	0,36	0,30	0,20	0,10

Les modélisations des expériences sur la moutarde pour les sols H et S, qui présentent des écarts modèle-mesure plus élevés, sont des indicateurs proches d'une représentation satisfaisante avec un NS de 0,38 et 0,45 pour les sols H et S, respectivement. L'influence de la mauvaise représentation des données aux temps courts sur la validation de la

modélisation est représentée par des RSR éloignés de 0. En effet, le RSR pénalise plus les écarts ponctuels par rapport au NS.

Au vu des indicateurs obtenus, il semble nécessaire d'améliorer la modélisation de l'absorption du Cs par la plante avec un flux d'absorption plus élevé pour mieux représenter les premiers temps. L'absorption du Cs par la plante exerçant une influence sur la concentration du Cs en solution, il est donc aussi important de confronter les données modèle-mesure des concentrations de Cs dans l'eau porale.

6.4.2.2 Modélisations des concentrations en Cs dans l'eau porale

La Figure 6-10 montre que le modèle permet de bien représenter la concentration en Cs dans la solution du sol au début des expériences pour l'ensemble des conditions testées, à l'exception de l'expérience sol E/millet. La diminution de la concentration du Cs au cours du temps dans les différentes expériences n'est pas reproduite et surestime donc systématiquement les concentrations de Cs dans l'eau porale des RHIZOplantes. Ceci est également observé dans la Figure 6-11 avec une augmentation du biais relatif entre T0 et T2 pour toutes les expériences.

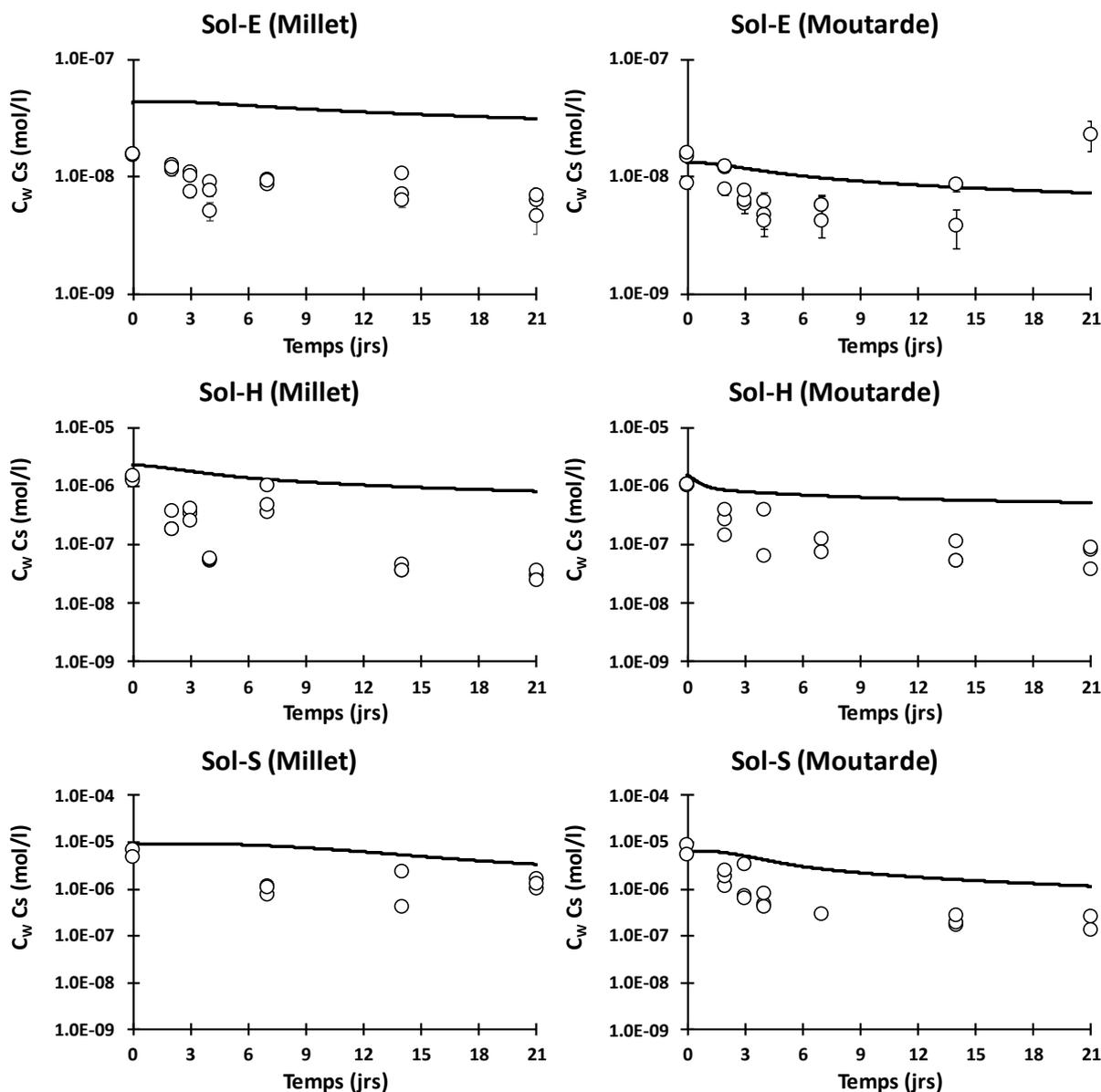


Figure 6-10 - Comparaisons modèle-mesure de l'évolution de la concentration du Cs dans l'eau porale au cours du temps dans les expériences RHIZOPlantes. Les points représentent les données expérimentales, les traits pleins les résultats de simulation.

Cette surestimation des concentrations de Cs dans l'eau porale n'a toutefois pas la même amplitude selon les expériences. Pour l'expérience sol E/moutarde, le biais relatif est assez faible, avec une surestimation maximale de 40%. La mauvaise modélisation du Cs en solution pour l'expérience sol E/millet peut être due à une mauvaise caractérisation du flux d'eau pendant la phase de mise à l'équilibre du sol avec la solution nutritive, ainsi que la dynamique de l'évolution de la teneur en eau pendant cette phase. Cette hypothèse a déjà été évoquée précédemment lors de l'analyse des simulations des concentrations en cations majeurs dans l'eau porale (cf-6.1).

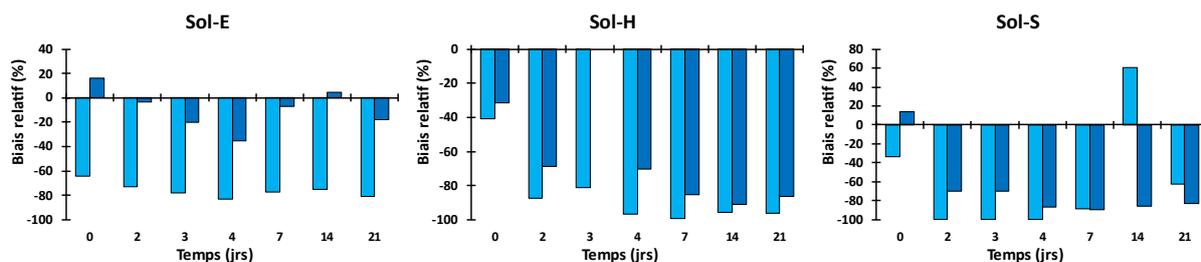


Figure 6-11 - Biais relatifs pour les différentes comparaisons modèle-mesure pour les concentrations de Cs dans l'eau porale des RHIZOplants. Les histogrammes représentent le biais relatif calculé entre le modèle et la mesure expérimentale. Le bleu clair représente le millet, le bleu foncé la moutarde.

En cohérence avec la surestimation des concentrations de Cs dans l'eau porale par le modèle pour l'ensemble des expériences, les valeurs des différents indicateurs de performance suggèrent que seule la simulation de l'expérience sol E/moutarde se rapproche d'une modélisation correcte du Cs en solution. Cependant, les valeurs de NS et RSR calculées ne permettent pas de valider le modèle pour cette expérience.

Tableau 6-8 - Indicateurs de performance pour les comparaisons modèles-mesures de la concentration en Cs dans l'eau porale des RHIZOplants

	Sol E		Sol H		Sol S	
	Millet	Moutarde	Millet	Moutarde	Millet	Moutarde
Biais (mol/L)	$-3,01 \times 10^{-8}$	$-8,69 \times 10^{-10}$	$-1,24 \times 10^{-6}$	$-4,52 \times 10^{-7}$	$-5,32 \times 10^{-6}$	$-2,18 \times 10^{-6}$
RMSE (mol/L)	$7,96 \times 10^{-8}$	$2,30 \times 10^{-9}$	$3,28 \times 10^{-6}$	$1,19 \times 10^{-6}$	$1,41 \times 10^{-5}$	$5,76 \times 10^{-6}$
MSE (mol/L)²	$6,33 \times 10^{-15}$	$5,28 \times 10^{-18}$	$1,07 \times 10^{-11}$	$1,43 \times 10^{-12}$	$1,98 \times 10^{-10}$	$3,32 \times 10^{-11}$
Nash-Sutcliffe	-105,99	0,53	-7,21	-1,11	-2,65	-0,45
RSR	10,34	0,68	2,87	1,45	1,91	1,20
RVE	-3,11	-0,09	-4,18	-1,80	-2,23	-1,31

Le modèle proposé, utilisant des paramètres d'absorption ajustés sur les temps longs des expériences, semble pouvoir représenter de manière globale la concentration du Cs dans la plante mais ne parvient pas à simuler de façon correcte les concentrations en Cs dans la solution du sol.

6.4.2.3 Paramètres d'absorption racinaire du Cs obtenus lors de l'ajustement

Le Tableau 6-9 ci-dessous résume les valeurs de I_{max} et K_m obtenues à la suite de l'ajustement des concentrations de Cs dans la plante sur les temps longs de l'expérience.

Tableau 6-9 - Paramètres du modèle d'absorption racinaire déterminés par calage du modèle aux données expérimentales

Paramètres	Unités	Sol E		Sol H		Sol S	
		Millet	Moutarde	Millet	Moutarde	Millet	Moutarde
I_{\max}	$\mu\text{mol/g.s}^{-1}$	2×10^{-6}	1×10^{-5}	2×10^{-6}	1×10^{-5}	2×10^{-6}	1×10^{-5}
K_m	$\mu\text{mol/L}$	10	7	100	300	7	50

La valeur de I_{\max} obtenue pour la modélisation du millet est 100 fois inférieure à celle sélectionnée à l'issue de l'analyse bibliographique. Cette valeur est cohérente avec la première modélisation effectuée qui n'avait pu aboutir du fait d'une surestimation probable de l'absorption du Cs par le modèle. La valeur d' I_{\max} plus faible utilisée pour représenter le flux d'absorption permet néanmoins l'emploi de valeurs de K_m restant dans les ordres de grandeur de celles recensées dans l'étude bibliographique.

Pour la moutarde, une réduction d'un facteur 10 de la valeur d' I_{\max} mesurée sur *Arabidopsis thaliana* a été utilisée. Les valeurs de K_m utilisées sont aussi restées dans les ordres de grandeur de celles observées pour *Arabidopsis thaliana* (cf-Tableau 6-5).

Les différentes concentrations mesurées lors des expériences sur les différents sols ont été simulées avec des paramètres d'absorption (I_{\max} , K_m) propres à chaque plante. Une valeur unique d' I_{\max} a été utilisée pour simuler l'accumulation du Cs dans chaque plante quel que soit le sol considéré. Ceci suggère donc que le flux maximal de Cs pouvant être accumulé par une plante est une propriété intrinsèque de la plante et est peu affecté par des facteurs externes, tels que la composition chimique de la solution du sol ou l'état physiologique de la plante. Les valeurs choisies diffèrent d'un ordre de grandeur entre le millet et la moutarde avec un I_{\max} de la moutarde plus grand que celui du millet, ce qui est en accord avec les données trouvées dans la bibliographie (Tableau 6-4).

En revanche, les valeurs de K_m varient pour une même plante en fonction du sol considéré. Toutefois, les valeurs de K_m utilisées restent dans l'ordre de grandeur des valeurs recensées pour les Poacées et les Brassicacées. Pour une même plante, les valeurs de K_m varient de un ou deux ordres de grandeur selon les sols et les plus importantes sont obtenues pour les expériences sur le sol H. Cette variation du K_m suggère une variation de la sélectivité des mécanismes d'absorption du Cs en solution. L'augmentation du K_m pour le sol H montre une réduction de l'affinité des plantes vis-à-vis du Cs, pouvant être liée à une concentration du K en solution plus élevée en moyenne tout au long de l'expérience par rapport aux autres sols. Il est difficile de donner une explication mécaniste de la réponse physiologique de la plante en fonction de la concentration des cations en solution sans une étude précise de ces mécanismes par des expériences en hydroponie.

Le modèle n'est pas entièrement satisfaisant, notamment pour représenter les flux aux temps courts. Cela pourrait être amélioré en modifiant au cours du temps les valeurs de K_m utilisées. Une amélioration du modèle a été proposée, afin d'intégrer cette variation.

6.5 Modélisation de l'accumulation du Cs par les plantes en considérant des paramètres d'absorption racinaire variables au cours du temps

L'amélioration de la modélisation de la distribution du Cs dans le système RHIZOplante a consisté à améliorer les paramètres utilisés dans le modèle d'absorption racinaire du Cs spécifiquement. Concernant les cations majeurs, les résultats présentés dans le chapitre précédent étant satisfaisants. Les mêmes paramètres d'absorption ont donc été réutilisés.

Afin de déterminer le domaine de variabilité des paramètres du modèle, une première modélisation de la distribution du Cs dans le système RHIZOplante a été effectuée en calant les paramètres d'absorption racinaire du Cs pour obtenir une simulation satisfaisante des résultats expérimentaux aux temps courts de l'expérience. Les résultats présentés dans les Annexe 20 et Annexe 24 montrent que les simulations sont correctes aux temps courts des expériences à la fois pour la concentration en Cs dans la plante et la concentration de Cs dans l'eau porale. Une réduction du biais relatif de 200% sur la modélisation de la concentration du Cs dans la plante et une réduction de 10% sur la concentration du Cs en solution sont observées pour les temps courts (Annexe 22). Cependant, l'erreur engendrée sur la durée totale des expériences est bien plus forte que celle obtenue avec le jeu de paramètres d'absorption calés sur les temps longs, ce qui engendre une baisse des indicateurs de performance (Annexe 23 et Annexe 24). Les paramètres obtenus pour cette modélisation sont reportés Annexe 25.

Une modélisation avec des jeux de paramètres variables au cours du temps a donc été effectuée pour mieux représenter le flux à la plante. La valeur de K_m a été modifiée au bout de 2,5 jours d'expérience pour toutes les plantes. Ce changement de K_m présenté dans le Tableau 6-12 permet de modéliser un changement de flux d'absorption, avec un petit K_m pour représenter des vitesses d'absorption élevées au début des expériences (K_{m1}), puis un K_m plus élevé pour représenter des vitesses d'absorption plus faibles sur les temps longs (K_{m2}). Les valeurs de K_{m2} ont été prises égales aux valeurs de K_m déterminées par calage du modèle sur les temps longs (Tableau 6-9). Enfin, les valeurs de I_{max} n'ont pas été modifiées par rapport aux valeurs utilisées dans le chapitre précédent.

6.5.1 Modélisation du flux de Cs dans la plante

Avec ce jeu de paramètres, le flux modélisé est conforme au flux observé au cours des différentes expériences (Figure 6-12), avec des différences modèle-mesure assez faibles. Les différences modèle-mesure sont ainsi seulement marquées pour l'expérience avec le millet sur le sol S au jour 7. Chaque RHIZOplante étant indépendant, cette différence de flux peut s'expliquer par un comportement différent des plantes prélevées ce jour-là. En effet, pour ces triplicatas, un débit d'eau supérieur de 50% au débit moyen représenté dans la Figure 6-1 a été observé. Cette différence de débit a modifié la mobilité des cations

en solution suite à un apport plus important de KCl et MgSO₄ ainsi qu'une convection plus élevée.

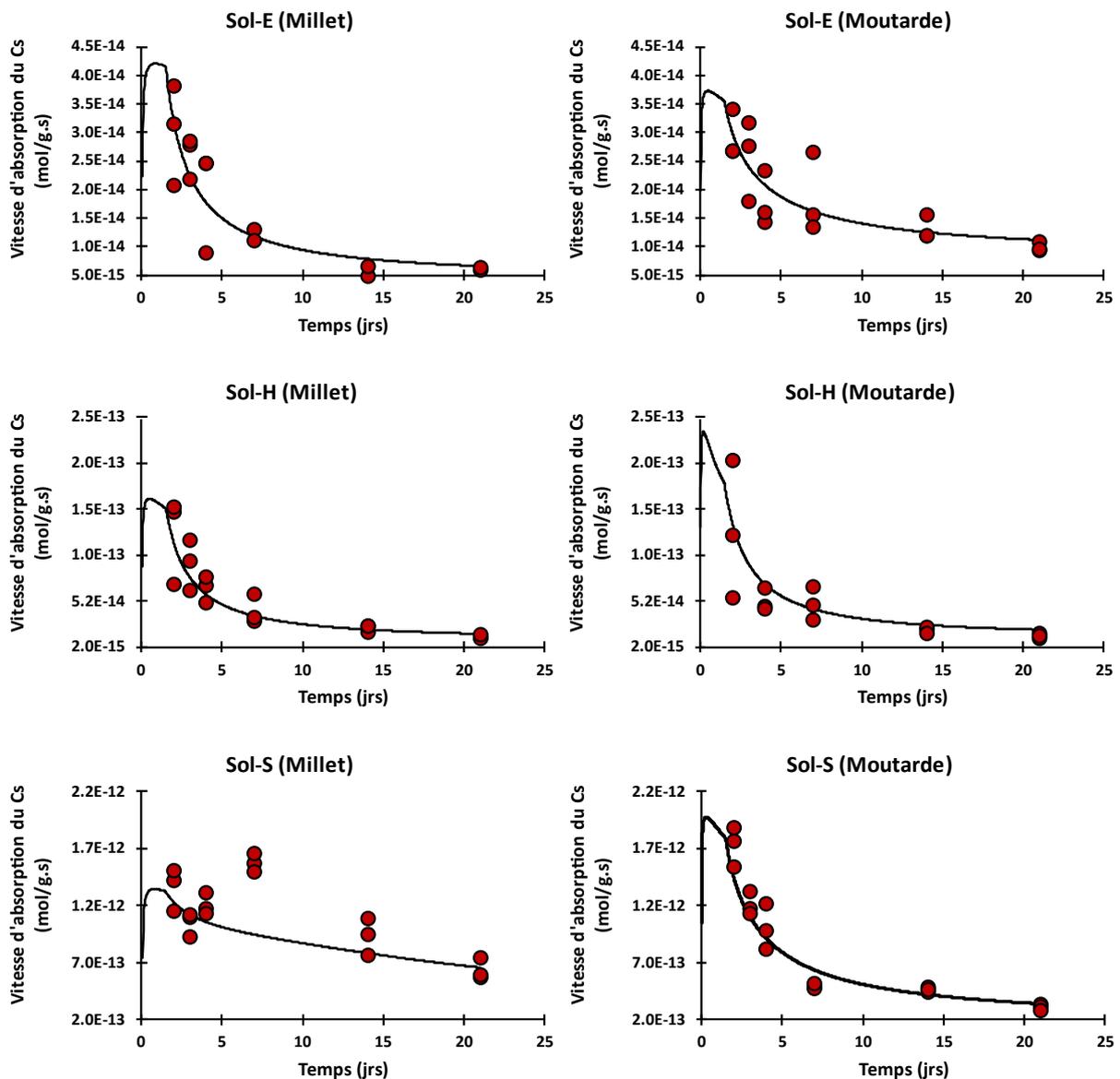


Figure 6-12 - Comparaisons modèle-mesure des flux d'absorption du Cs par la plante. Les points représentent les données expérimentales, les traits pleins les résultats de la modélisation.

6.5.2 Modélisation de l'accumulation du Cs dans la plante

Cette amélioration de la représentation du flux d'absorption permet ainsi une meilleure représentation du Cs dans la plante (Figure 6-13).

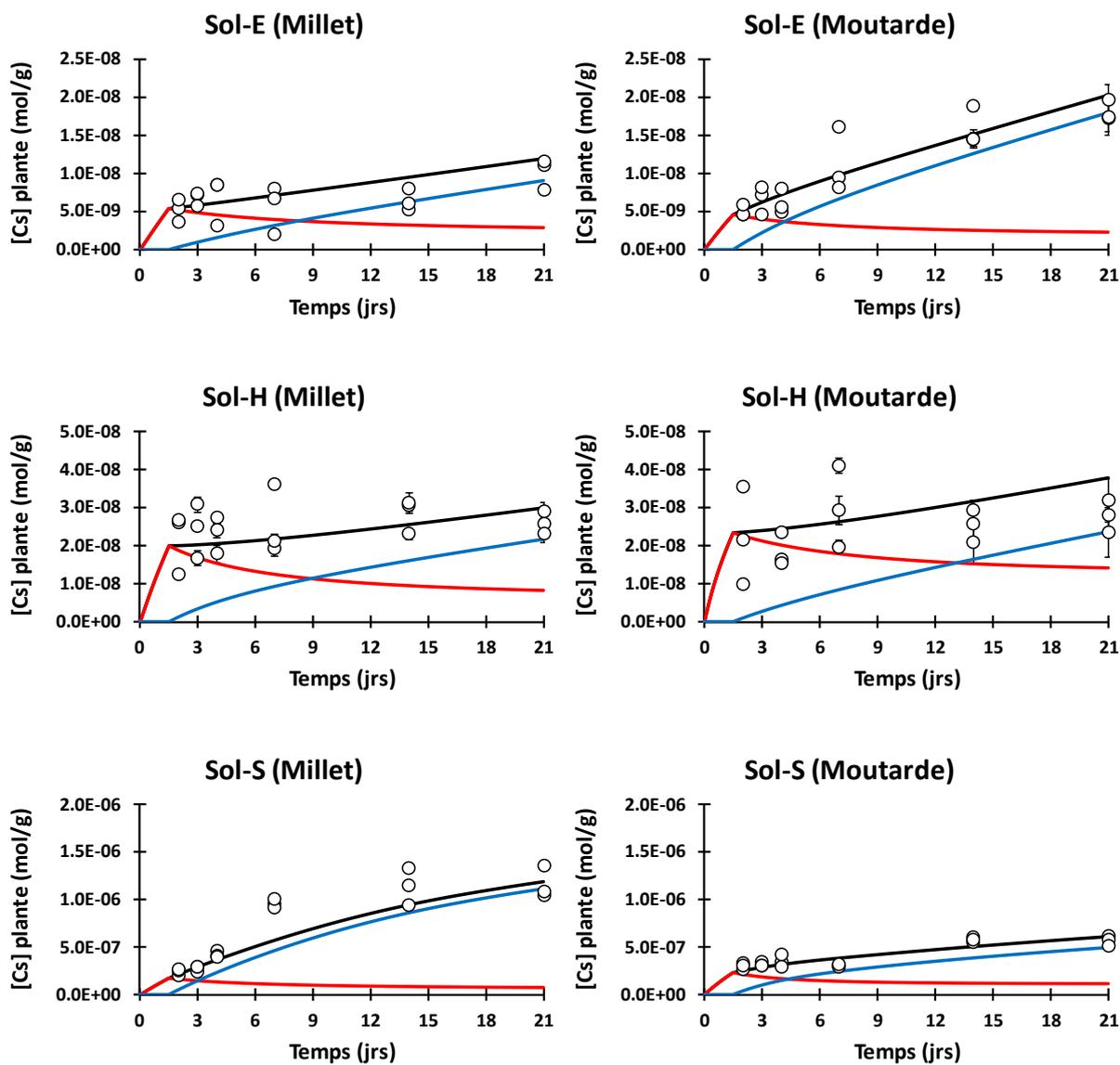


Figure 6-13 - Comparaisons modèle-mesure de la concentration en Cs dans la plante. Les points représentent les données expérimentales, les traits bleus la modélisation avec le paramètre K_{m2} uniquement et les traits rouges la modélisation avec le paramètre K_{m1} uniquement, les traits noirs le résultat de la simulation globale.

L'utilisation de deux K_m a permis une amélioration de la simulation des concentrations en Cs dans la plante. Une réduction du biais relatif d'environ 200% pour les sols E et H sur les temps courts est observée (Figure 6-14) pour les deux plantes ainsi qu'une réduction de 30% pour le sol S par rapport au modèle avec le K_m ajusté sur les temps longs. Une augmentation du biais relatif de 20% au niveau du jour 7 est observée pour l'expérience sol S/millet, due à une forte sous-estimation du modèle pour ce jour-là comme précédemment observé (Figure 6-9).

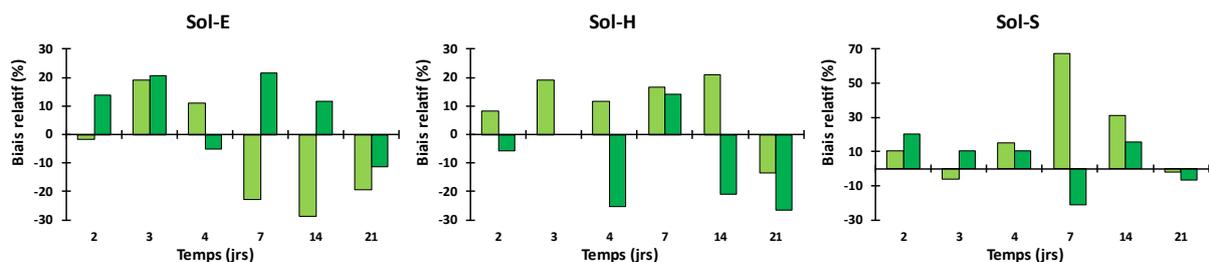


Figure 6-14 - Biais relatifs pour les différentes comparaisons modèle-mesure pour les concentrations de Cs dans la plante. Les histogrammes vert clair représentent les résultats pour les expériences avec le millet, ceux en vert foncé les expériences avec la moutarde.

La réduction des biais relatifs s'accompagne d'une amélioration des indicateurs de performance utilisés pour valider le modèle. Le Tableau 6-10 présente une amélioration globale des indicateurs de performance en comparaison avec le modèle précédent. Seules deux conditions, sol E/millet et sol H/millet, possèdent un NS inférieur à 0,7. Cette non-validité pour ces deux expériences peut être due à une mauvaise représentation de la biomasse liée à des variations expérimentales plus importantes (Figure 6-2), notamment sur les temps longs. Enfin, pour toutes les expériences, les modélisations ont une bonne fidélité avec des RVE inférieurs à 0,2

Tableau 6-10 - Indicateurs de performance pour la modélisation de l'absorption du Cs par la plante.

	Sol E		Sol H		Sol S	
	Millet	Moutarde	Millet	Moutarde	Millet	Moutarde
Biais (mol/g)	-8,81x10 ⁻¹⁰	4,70x10 ⁻¹⁰	2,14x10 ⁻⁹	-3,42x10 ⁻⁹	1,19x10 ⁻⁷	1,19x10 ⁻⁸
RMSE (mol/g)	2,16x10 ⁻⁹	1,15x10 ⁻⁹	5,24x10 ⁻⁹	8,37x10 ⁻⁹	2,91x10 ⁻⁷	2,92x10 ⁻⁸
MSE (mol/g)²	4,65x10 ⁻¹⁸	1,32x10 ⁻¹⁸	2,75x10 ⁻¹⁷	7,01x10 ⁻¹⁷	8,50x10 ⁻¹⁴	8,52x10 ⁻¹⁶
Nash-Sutcliffe	-0,22	0,91	-0,58	0,71	0,77	0,79
RSR	1,10	0,30	1,26	0,53	0,48	0,46
RVE	-0,13	0,04	0,09	-0,17	0,17	0,03

6.5.3 Modélisation des concentrations en Cs dans l'eau porale

La Figure 6-15 montre que le modèle ne parvient pas à représenter la diminution du Cs en solution. Des écarts modèle-mesure du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec le modèle précédent ont été observés avec une augmentation de cette différence dans le temps, à l'exception de l'expérience sol E/moutarde.

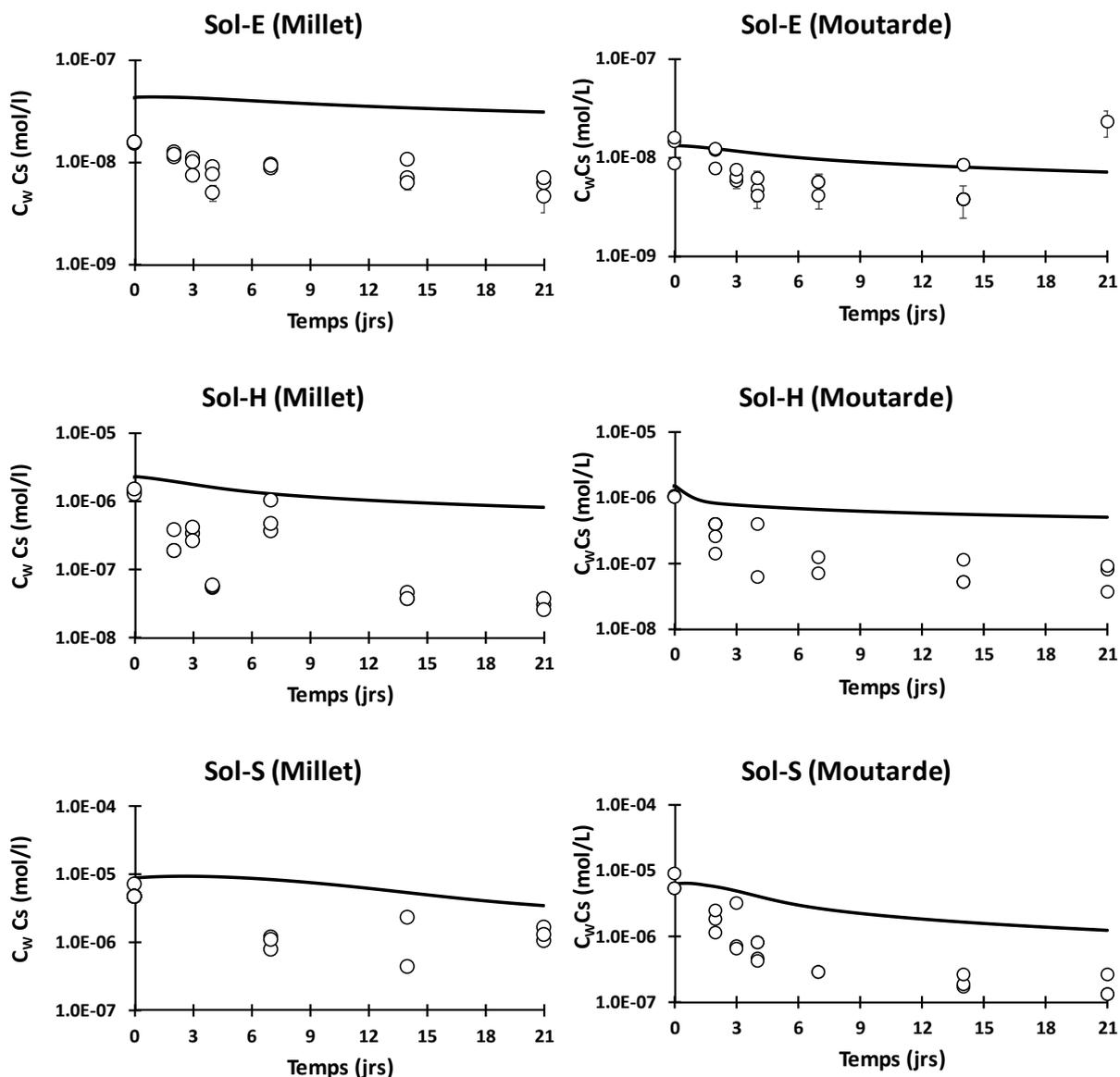


Figure 6-15 - Comparaisons modèle-mesure de la concentration en Cs dans l'eau porale des RHIZOPlantes. Les points représentent les données expérimentales, le trait noir les résultats de la simulation.

Le Tableau 6-11 présente une amélioration des indicateurs de performance en comparaison avec le modèle précédent pour toutes les expériences. Cependant, le modèle ne peut pas être validé pour l'ensemble des expériences.

Tableau 6-11 - Indicateurs de performance pour la simulation de la concentration de Cs dans l'eau porale

	Sol E		Sol H		Sol S	
	Millet	Moutarde	Millet	Moutarde	Millet	Moutarde
Biais (mol/L)	-2,99x10 ⁻⁸	-1,32x10 ⁻⁹	-1,23x10 ⁻⁶	-4,38x10 ⁻⁷	-7,25x10 ⁻⁷	-2,12x10 ⁻⁶
RMSE (mol/L)	7,91x10 ⁻⁸	3,50x10 ⁻⁹	3,26x10 ⁻⁶	1,16x10 ⁻⁶	1,92x10 ⁻⁶	5,61x10 ⁻⁶
MSE (mol/L)²	6,25x10 ⁻¹⁵	1,23x10 ⁻¹⁷	1,06x10 ⁻¹¹	1,34x10 ⁻¹²	3,68x10 ⁻¹²	3,14x10 ⁻¹¹
Nash-Sutcliffe	-104,58	0,38	-7,08	-0,98	0,29	-0,34
RSR	10,28	0,79	2,84	1,41	0,84	1,16
RVE	-3,09	-0,14	-4,15	-1,75	-0,24	-1,27

Par ailleurs, les indicateurs de performance concernant la modélisation de la concentration en cations majeurs en solution montrent également que le modèle n'arrive pas à bien représenter les concentrations des différents cations dans la solution du sol (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

6.5.4 Paramètres d'absorption racinaire du Cs

Cette approche, avec modification du paramètre K_m au cours du temps, a donc permis de bien représenter l'absorption du Cs dans la plante pour toutes les expériences réalisées dans ce travail (Tableau 6-11). Ce tableau montre une variation du K_m dans le temps avec les K_m obtenus pour K_{m1} et K_{m2} . Malgré cette variation des K_m entre temps courts et temps longs les K_m utilisés restent dans les ordres de grandeur observés dans la bibliographie (Tableau 6-4). Cependant un même couple de K_{m1} et K_{m2} n'arrive pas à représenter une même plante pour les 3 types de sols. En effet, pour la moutarde des K_m différents sont utilisés pour représenter l'absorption du Cs pour les 3 sols étudiés avec une augmentation des K_m dans le sens Sol H>Sol S>Sol E. Cette variation est un peu moins marquée pour le millet entre les sols E et S où les paramètres et leur variation restent dans le même ordre de grandeur. En revanche tout comme pour la moutarde pour le sol H les paramètres utilisés sont supérieurs d'un facteur 10 en comparaison avec les deux autres sols.

Tableau 6-12 – Récapitulatif des paramètres utilisés pour modéliser le transfert sol-plante du Cs

Km (μmol/L)	Sol E		Sol H		Sol S	
	Millet	Moutarde	Millet	Moutarde	Millet	Moutarde
K_{m1} (0-3.5 jours)	2	4	30	70	3	25
K_{m2} (3.5 -21 jours)	10	7	100	300	7	50
I_{max} (μmol/g.s)	2x10 ⁻⁶	1x10 ⁻⁵	2x10 ⁻⁶	1x10 ⁻⁵	2x10 ⁻⁶	1x10 ⁻⁵

Enfin, il est observé que les K_{m1} moutarde sont supérieurs au K_{m1} millet. Cette tendance déjà constatée pour les valeurs des K_{m2} met en avant l'hypothèse que la moutarde a une plus forte affinité pour le Cs que le millet.

Cette analyse des K_m utilisés pour modéliser le flux d'absorption de la plante met en avant une non-unicité des paramètres et ainsi une incapacité à modéliser l'absorption racinaire

avec un seul jeu de paramètres quel que soit le type de sol. Ceci représente une limite du modèle proposé.

D'un point de vue physiologique, ce changement de K_m au même moment sur chaque expérience met en évidence la présence d'un facteur externe influençant les mécanismes d'absorption du Cs. Parmi ces facteurs, la concentration de K en solution peut avoir un impact majeur. Or, au cours des expériences, une diminution de la concentration en K dans la solution du sol est observée. Cette diminution de la concentration en K diffère en amplitude suivant le sol et la plante considérés, avec une diminution plus marquée pour les expériences avec la moutarde sur les sols E et S. D'après la bibliographie, une diminution de la concentration en K dans la solution du sol devrait augmenter l'affinité de la plante pour le Cs (Burger & Lichtscheidl, 2018). Les valeurs des paramètres K_{m1} et K_{m2} suggèrent au contraire une baisse de l'affinité de la plante pour le Cs après 2,5 jours.

Par ailleurs, les cations Ca^{2+} et Mg^{2+} peuvent aussi exercer une influence sur l'absorption du Cs. Dans leur études, Smolders et al. (1997) montrent qu'une augmentation de ces deux cations peut ainsi réduire l'absorption du Cs chez l'épinard. Dans cette étude, l'augmentation de la concentration de Ca^{2+} (2 mol/L) et Mg^{2+} (1 mol/L) à des concentrations de 4 mol/L pour Ca^{2+} et 2 mol/L pour Mg^{2+} a ainsi permis la réduction du T_F d'un facteur 10. Dans notre étude, la concentration de ces deux cations reste assez stable dans le temps avec une légère augmentation de Mg^{2+} . Ainsi, les résultats obtenus au cours de nos expérimentations ne permettent pas de conclure à un effet de la concentration des cations sur la réduction de l'affinité du Cs dans le temps, pour les deux plantes étudiées.

Il semblerait que la réduction de l'affinité du Cs par la plante soit influencée par un autre facteur que l'effet de la concentration des cations en solution. Un des facteurs pouvant expliquer cette baisse du K_m est la diminution du Cs en solution. Comme montré précédemment, pour un même jeu I_{max} et K_m , la variation du flux est dépendante de la concentration en solution. Si le modèle ne parvient pas à bien représenter les concentrations en solution, ceci peut avoir un impact sur les paramètres utilisés. Il est donc possible qu'une surestimation des concentrations en Cs dans la solution puisse impacter l'ajustement des paramètres utilisés pour la modélisation.

En plus des facteurs précédemment cités, certains facteurs, pour lesquels une influence n'a pas pu être démontrée, pourraient aussi expliquer le changement du K_m du Cs au cours du temps :

- Une modification du comportement de la plante au cours de l'expérience entre la première et la deuxième semaine d'expérience. Comme expliqué précédemment, il est possible qu'au moment de la mise en contact avec le sol, les vitesses d'absorption racinaire du Cs aient été plus importantes en conformité avec la hausse du flux hydrique, puis aient diminué.
- Une non prise en compte des gradients de concentration possiblement rencontrés dans la solution du sol entre la phase solide et la racine.

Plusieurs facteurs expérimentaux pourraient donc expliquer la variation du K_m au cours de l'expérience, mais aucun ne permet d'expliquer cette variation. Les paramètres ajustés sur les expériences RHIZOplantes permettent néanmoins une représentation correcte de l'absorption du Cs par la plante.

6.6 Vision globale du système modélisé

Pour conclure, il apparaît que la modélisation du système RHIZOplante est complexe avec des influences diverses sur les cinétiques d'absorption au niveau de la plante mais aussi sur les distributions des cations présents en solution. Néanmoins, l'absorption du Cs par la plante a été modélisée de manière assez satisfaisante au regard de la modélisation du transfert sol-plante (Figure 6-16). Ce graphique présente la distribution du Cs dans le système sol-solution-plante au cours de la modélisation en comparaison avec les données mesurées expérimentalement. Une bonne représentation de la mobilité du stock par le modèle est observée pour toutes les expériences avec des différences modèle-mesure inférieures à 5% du stock de Cs. Les différences les plus élevées sont retrouvées pour les sols H (millet) et E (millet), pour lesquels les indicateurs de performance sont les plus faibles pour la représentation de la distribution solution-plante (Tableau 6-10).

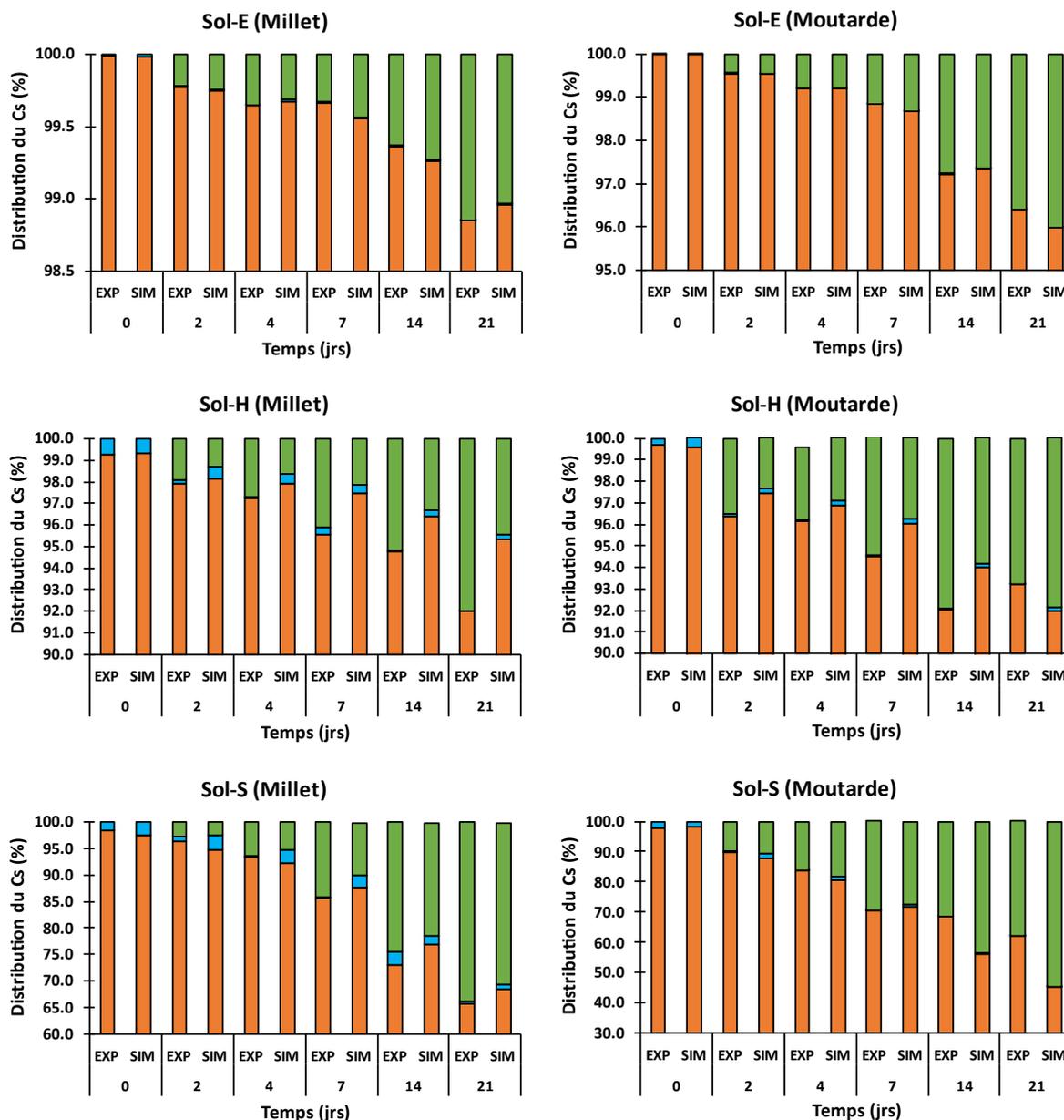


Figure 6-16 Comparaisons expérience-modèle sur la représentation de la mobilité du stock du Cs au cours du temps. Les histogrammes oranges représentent le stock de Cs dans le sol, les histogrammes bleus le stock dans la solution, les histogrammes verts le stock de Cs dans la plante.

Le Tableau 6-13 présente les indicateurs de performance représentant la modélisation des stocks de Cs vis-à-vis des expériences. Les résultats montrent que pour chaque expérience, le modèle ne parvient pas à bien représenter le stock de Cs présents en solution, ce qui va dans le sens des résultats de modélisation présentés précédemment. Pour les fractions sol et plante, le modèle représente bien l'évolution des stocks pour la plupart des expériences à l'exception du sol H/millet et du sol S/moutarde.

Tableau 6-13 Indicateurs de performance de la modélisation des stocks de Cs sur les expériences RHIZOplantes.

	Sol E					
	Millet			Moutarde		
	Sol	Solution	Plante	Sol	Solution	Plante
Biais (L/Kg)	0,02	-0,01	-0,01	0,08	0,00	-0,08
RMSE (L/Kg)	0,08	0,02	0,03	0,19	0,00	0,19
MSE (L/Kg)²	0,01	0,00	0,00	0,04	0,00	0,03
Nash-Sutcliffe	0,95	-66,68	0,96	0,72	0,59	0,73
RSR	0,21	8,23	0,21	0,15	0,39	0,15
RVE	0,00	-2,66	-0,02	0,00	-0,04	-0,05
	Sol H					
	Millet			Moutarde		
	Sol	Solution	Plante	Sol	Solution	Plante
Biais (L/Kg)	-1,30	-0,22	1,52	-0,66	-0,13	0,74
RMSE (L/Kg)	1,73	0,55	3,72	1,26	0,33	1,81
MSE (L/Kg)²	2,99	0,30	13,85	1,58	0,11	3,26
Nash-Sutcliffe	0,47	-0,31	0,44	0,72	0,55	0,73
RSR	0,73	1,14	0,75	0,51	1,76	0,51
RVE	-0,01	-1,06	0,42	-0,01	-1,26	0,16
	Sol S					
	Millet			Moutarde		
	Sol	Solution	Plante	Sol	Solution	Plante
Biais (L/Kg)	-0,81	-1,09	2,05	5,40	-0,49	-4,75
RMSE (L/Kg)	2,29	2,67	5,02	8,64	1,20	11,63
MSE (L/Kg)²	5,22	7,11	25,19	74,58	1,45	135,22
Nash-Sutcliffe	0,97	-2,61	0,95	0,50	-0,46	0,54
RSR	0,19	1,90	0,21	0,68	1,36	0,62
RVE	-0,01	-1,14	0,15	0,07	-1,01	-0,23

Les différences modèle-mesure observées peuvent être expliquées par différents facteurs liés à l'expérimentation. En effet, pour la modélisation le même stock de Cs a été utilisé pour toutes les expériences alors que pour les RHIZOtests, chaque stock peut varier. Une autre variation non prise en compte par le modèle est la variation du flux d'eau dans le temps qui par sa dynamique a pu influencer l'absorption du Cs par la plante. Cette variation du flux est observée dans la Figure 6-1. Une diminution du flux d'eau est notable pour les expériences avec moutarde. De manière générale, pour les expériences

RHIZOplantes avec moutarde, une diminution de 20% du flux d'eau en comparaison avec le flux moyen utilisé pendant la modélisation est observée, avec une différence maximale de débit modèle-mesure sur le sol H de l'ordre de 25%. Pour les expériences millet, cette variation du débit expérimental en comparaison avec le débit utilisé pendant la modélisation est moins élevée (variation de 4 à 8% pour les sols E et S). Pour le sol H, cette variation est de l'ordre de 20% sur le dernier temps de l'expérimentation.

Un autre paramètre expérimental influençant les résultats de modélisation est la représentation de la biomasse par le modèle. La modélisation de la biomasse par le modèle s'appuie sur une modélisation de la croissance au cours du temps pour une seule et même plante. Cependant, chaque biomasse mesurée représente une plante indépendante des autres dans les expériences, ce qui peut créer une variabilité en comparaison avec la modélisation de cette biomasse. Cette variabilité entre le modèle et la biomasse expérimentale est observée dans la Figure 6-2. Les différences les plus notables sont sur les expériences sol S/moutarde avec une différence modèle-mesure de l'ordre de 50% de la masse mesurée au niveau du septième jour de l'expérience. Pour le sol H/millet, cette différence est de l'ordre de 25% entre la biomasse expérimentale et modélisée sur le dernier point. Cette différence de biomasse peut ainsi engendrer une mauvaise évaluation de la justesse de la modélisation.

Au vu de la variabilité des résultats expérimentaux, le modèle basé sur des paramètres d'entrée représentant un RHIZOtest moyen parvient de manière générale à bien représenté la mobilité du Cs dans les expériences en laboratoire.

Cependant, cette modélisation a nécessité un ajustement poussé des paramètres du modèle représentant l'adsorption du Cs sur le sol ainsi que des paramètres d'absorption racinaire pour le Cs et pour les cations majeurs.

Certains facteurs, pour lesquels une influence n'a pas pu être démontrée, pourraient expliquer le changement du K_m du Cs au cours du temps :

- Une modification du comportement de la plante au cours de l'expérience entre la première et la deuxième semaine d'expérience. Comme expliqué précédemment, il est possible qu'au moment de la mise en contact avec le sol, les vitesses d'absorption racinaire du Cs aient été plus importantes en conformité avec la hausse du flux hydrique, puis aient diminué,
- Une non prise en compte des gradients de concentration possiblement rencontrés dans la solution du sol entre la phase solide et la racine.

A partir des résultats expérimentaux et de modélisation, il semble nécessaire de mettre en place un plus grand nombre d'expériences avec une plus grande variété de couples sol-plante afin de valider le modèle. Il semble aussi important de mettre en place des expériences complémentaires permettant de mieux comprendre les mécanismes influençant la mobilité solution-plante du Cs dans le continuum sol-solution-plante ce qui pourrait permettre une amélioration du modèle.

7 Synthèse, conclusion et perspectives

L'objectif global de cette thèse était de proposer un modèle simple et générique permettant de rendre compte de la mobilité du Cs dans le continuum sol-solution-plante applicable à différents couples sol/plante. Afin d'évaluer la faisabilité d'une telle approche, le travail de thèse a été divisé en deux parties : une partie expérimentale et une partie modélisation.

La partie expérimentale avait pour but d'acquérir un jeu de données permettant d'approfondir les connaissances sur la mobilité du Cs dans le continuum sol-solution-plante, notamment l'influence des différentes composantes de ce continuum sur le transfert du Cs. Le ^{137}Cs est un élément qui a été largement étudié depuis la deuxième moitié du 20^{ème} siècle, car utilisé comme traceur radioactif afin de pouvoir comprendre les mécanismes influençant la dynamique du K dans un système sol-plante. De plus à la suite des différents accidents nucléaires, de nombreuses études ont été effectuées pour mieux comprendre sa distribution solide-liquide dans un sol. Ainsi, une bonne connaissance des paramètres physico-chimiques influençant la sorption du Cs par le sol a été établie au cours des 50 dernières années. Le consensus est que l'argile est la phase porteuse principale du Cs dans le sol modulo les effets de la matière organique sur cette phase et les effets compétitifs des différents cations présents en solution (Wahlberg & Fishman, 1962; Staunton & Roubaud, 1997; Goto et al., 2008; Fan et al., 2014; Burger & Lichtscheidl, 2018).

Pour la plante, différentes études ont permis de mettre en évidence les principaux mécanismes d'absorption du Cs (Bange & Overstreet, 1960; Lasat et al., 1997; White & Broadley, 2000; Broadley et al., 2001; Thiry et al., 2005; Nobori et al., 2014; Genies et al., 2017; Burger & Lichtscheidl, 2018). Le consensus qui découle de ces études est que le Cs est majoritairement absorbé par les mécanismes d'absorption du K. Plus récemment, l'influence de la phylogénie des plantes sur leur capacité à absorber le Cs a également été mise en avant (Broadley & Willey, 1997; Broadley et al., 1999; White et al., 2003; Willey et al., 2005). D'après ces études, les plantes de type monocotylédone ont une capacité moindre à absorber le Cs en comparaison des dicotylédones.

Il semble donc qu'une étude approfondie des paramètres influençant la mobilité du Cs est déjà été réalisée au cours de ces dernières années. Cependant, peu d'études ont permis de relier explicitement la mobilité du Cs dans le continuum sol-solution-plante aux différentes composantes de ce continuum (type de plantes, composition minéralogique du sol, présence d'autres cations dans la solution du sol, etc...). Les expériences en RHIZOtest ont ainsi tenté de mettre en évidence l'influence des différentes composantes sur la mobilité du Cs dans ce continuum.

La partie modélisation, quant à elle, a permis de conforter le choix des hypothèses utilisées pour représenter la mobilité du Cs dans le dispositif expérimental utilisé. Trois hypothèses principales ont été utilisées dans la conception du modèle :

- La première était que la rétention du Cs dans le sol était contrôlée par trois argiles minéralogiques : l'illite, la smectite et la kaolinite,
- La deuxième était que l'absorption du Cs par la plante pouvait être modélisée par un couple de paramètres : flux maximal et constante d'affinité.
- Enfin, il a été choisi de négliger les mécanismes de diffusion dans le sol jusqu'aux racines pour représenter le dispositif RHIZOtest.

Afin de couvrir un large panel de conditions, trois sols et deux plantes ont été utilisés. Le choix des sols, nommés sols E, H et S, a été effectué en se basant sur les propriétés physico-chimiques de ces sols (notamment teneur en argile, CEC et teneur en matière organique) afin de disposer de sols ayant des capacités différentes de rétention du Cs. Les deux plantes, la moutarde et le millet, ont été choisies en se basant sur leur classement phylogénétique.

7.1 Modélisation du fractionnement du Cs dans le continuum sol-solution.

Dans un premier temps, les expérimentations en batch et en RHIZOtest ont confirmé les différentes capacités de rétention des trois sols vis-à-vis du Cs. Comme attendu, la rétention du Cs est plus forte sur le sol E qui est le sol ayant la plus forte teneur en argile et la plus forte CEC. Ainsi, le R_D (L/kg) maximal obtenu est de 10140, 1009, et 575 pour les sols E, H et S respectivement. Cette capacité de rétention a aussi été observée au cours des expériences RHIZOsols via le calcul de la fraction représentant la disponibilité environnementale du Cs, avec une fraction disponible de l'ordre de $1,3\% \pm 1,3\%$ du stock total pour le sol E, $11\% \pm 2,2\%$ pour le sol H et $37,2\% \pm 10,7\%$ pour le sol S (Figure 4-3).

La modélisation de ces expériences a mis en évidence la sensibilité du modèle proposé aux teneurs en illite, montmorillonite et kaolinite utilisées comme paramètres d'entrée du modèle. Une première estimation de ces teneurs, basée sur les mesures DRX effectuées sur chacun des sols, n'a pas permis de simuler correctement les isothermes de sorption et les expériences RHIZOsols. Cette première approche a permis de soulever plusieurs questions :

- Premièrement, les mesures DRX étant semi-quantitatives il en découle une forte incertitude sur les pourcentages d'argiles déterminés ce qui limite l'utilisation de cette méthode pour paramétrer le modèle représentant la distribution sol-solution du Cs.
- L'autre problème tient aux hypothèses du modèle qui suppose que la réactivité du sol pour le Cs peut se modéliser à partir de la réactivité de trois argiles minéralogiques « pures ». Or, il est peu probable que dans un sol, ces argiles soient présentes dénuées de toute impureté. En effet, des mélanges de phases ont été observés sur les sols E et H, mettant en évidence cette complexité (Annexe 1 à Annexe 9). De plus, d'autres composants, comme la matière organique, peuvent également modifier les propriétés de surface des argiles. La création de complexes argilo-humiques a pu, d'une part réduire le nombre de sites de surface de sorption du fait d'un recouvrement de la surface des argiles

par la MO et d'autre part modifier les constantes de complexation sur les sites surfaciques à la suite de la mise en place de ponts calciques et ferriques entre les argiles et la MO.

Enfin, les résultats obtenus sur le sol H suggèrent une influence du pH sur les caractéristiques physico-chimiques des argiles minéralogiques. En effet, les propriétés de surface des argiles minéralogiques utilisées dans la base de données associées au modèle ont été déterminées pour des argiles formées dans des sols ayant un pH basique. Le sol H étant un sol acide, il est donc possible que les argiles minéralogiques, notamment l'illite, ne possèdent pas les mêmes propriétés surfaciques (nombre de sites, surface spécifique) que celles d'un sol basique.

Une modélisation satisfaisante des résultats expérimentaux en système statique et dynamique a néanmoins pu être réalisée, en ajustant les teneurs en illite, montmorillonite et kaolinite de chacun des sols avec des valeurs cohérentes vis-à-vis de la CEC mesurée sur ces sols. Ce résultat démontre que l'hypothèse considérant que la réactivité d'un sol vis-à-vis du Cs peut être modélisée en ne considérant uniquement que les trois principales argiles minéralogiques de ce sol est valable, pour les trois sols étudiés. Cette modélisation devra néanmoins être testée sur d'autres sols, de compositions minéralogiques différentes (par ex : sol acide contenant des biotites comme cela peut-être le cas au Japon, sol fortement organique, etc...).

7.2 Mobilité du Cs dans le continuum sol-solution-plante

7.2.1 Synthèse des expériences

Dans un premier temps, les expériences en RHIZOtest ont pu confirmer l'hypothèse que la capacité de rétention du Cs par le sol est liée aux caractéristiques physico-chimiques du sol notamment l'argile, avec trois sols de teneur en argiles et de capacités de rétention différentes. Contrairement à ce qui était attendu, les expériences n'ont pas permis de mettre en évidence une capacité d'absorption supérieure de la moutarde par rapport au millet sur les différents sols étudiés. En effet, les résultats expérimentaux ont montré que la concentration de Cs dans le millet est supérieure à celle de la moutarde sur le sol S et équivalente sur le sol H (Figure 4-5). Cette observation a ainsi montré que si les différences statistiques de concentrations du Cs dans les plantes en fonction de leur classification phylogénétique sont valables en moyenne, ce n'est pas toujours vrai pour des cas particuliers. Deux facteurs ont pu influencer la capacité d'absorption du Cs de la moutarde et du millet au cours de nos expériences. L'un de ces facteurs est la réponse physiologique de chaque plante. Comme montré dans l'analyse bibliographique, l'absorption du Cs est principalement impactée par le K^+ en solution car ces deux cations utilisent les mêmes transporteurs. Un effet inhibitif du K^+ sur l'absorption du Cs^+ a été montré par plusieurs études, notamment par Genies et al. (2017) qui ont mis en évidence une augmentation du K_m avec l'augmentation de la concentration de K^+ en solution, signe d'une baisse de l'affinité de la plante pour le Cs^+ . Dans nos expériences, la concentration

de K^+ est assez stable avec des concentrations en K autour de 1×10^{-4} mol/L pour les trois sols étudiés. Cependant, une diminution plus marquée de la concentration de K en solution au cours du temps a été observée pour les expériences avec la moutarde, notamment sur les sols E et S. Une plus grande absorption de Cs par la moutarde par rapport au millet a néanmoins été observée pour le sol E, mais l'inverse a été observé pour le sol S. Il ne semble donc pas que l'évolution des concentrations en K^+ dans l'eau porale puisse à elle seule expliquer les résultats expérimentaux obtenus.

D'autres cations, notamment Ca^{2+} et Mg^{2+} , ont pu exercer une influence sur la mobilité du Cs et son absorption par la plante. Shaw (1993) a montré qu'une augmentation de la concentration de Ca^{2+} en solution peut réduire l'absorption du Cs par la plante. D'autres études ont montré que la concentration de Mg dans l'eau porale peut jouer un rôle dans la réduction de l'absorption du Cs (Smolders et al., 1997) ou K par la plante (Stevens, 1970; Fageria, 1974). Ainsi, un apport important de ce cation peut influencer potentiellement l'absorption du Cs par la plante. Cependant, les concentrations de ces deux cations dans l'eau porale entre le millet et la moutarde pour les différents sols sont du même ordre de grandeur (Figure 6-6). Ainsi, comme pour le K, il semblerait que la concentration de ces cations en solution ne puisse expliquer les différences d'absorption du Cs entre le millet et la moutarde.

A contrario, une différence notable de l'évapotranspiration a pu être observée entre les deux plantes. D'après la Figure 6-1, la moutarde, par son besoin en eau, semble mettre en place un flux d'eau plus important dans le RHIZOtest. Cette différence de débit entre la moutarde et le millet a ainsi créé un apport différent de cations au cours de l'expérience pour les deux plantes. La solution nutritive composée de KCl (1×10^{-5} mol/L) et $MgSO_4$ ($7,5 \times 10^{-4}$ mol/L) peut donc avoir un impact sur l'adsorption du Cs du fait de son effet inhibitif. Par la différence de débit, l'eau porale des expériences moutarde a reçu 10 fois plus de ces deux éléments par rapport aux expériences millet. Pour les expériences moutarde, l'apport de K dans l'eau porale ($\approx 1 \times 10^{-5}$ mol) est de deux ordres de grandeur inférieur à la concentration rencontrée dans le système RHIZOtest (1×10^{-3} mol/L), ce qui réduit son effet potentiel sur l'adsorption du Cs par la moutarde sur les sols H et S. L'apport de Mg par la solution nutritive est dans les mêmes ordres de grandeur que les concentrations retrouvées en solution (1×10^{-4} - 1×10^{-3}) ce qui a pu potentiellement avoir un effet sur l'adsorption du Cs. Cette différence d'apport peut ainsi expliquer en partie pourquoi le millet a pu adsorber plus de Cs que la moutarde sur le sol S. Cependant, les flux d'eau étant homogène entre les différents sols pour une même plante, cela ne permet pas d'expliquer en totalité le fait que le millet ait pu adsorber plus de Cs sur le sol S et de façon égale sur le sol H.

Au vu des différences de dynamique de flux d'eau pour les deux plantes, il se pourrait que des gradients de concentrations propres à chaque plante se soient mis en place pour les cations précédemment cités entre le sol et la racine. En effet, différentes études mettent en évidence l'importance de la prise en compte des phénomènes de transport dans l'étude de la mobilité des cations dans un système sol-solution-plante (Barber & Ozanne, 1970; Silberbush & Barber, 1983; Van Rees, 1994; Roose, 2000; Samal et al., 2010). Le transport des cations en solution est régi par un système convectif et diffusif. Les cations ayant une faible réactivité avec le sol (Ca, Mg) sont principalement régis par la convection alors que

ceux ayant une forte réactivité avec le sol comme K et Cs sont régis par des phénomènes de diffusion (Barber, 1984; Appelo & Postma, 1993). Ainsi, au vu des flux d'eau observés, il est possible qu'une accumulation du Ca et Mg au niveau de la racine ait eu lieu et inversement pour K et Cs. Ceci n'a pas pu être mis en évidence par les mesures de concentration dans l'eau porale car elles ont été effectuées sur la totalité de l'eau porale du RHIZOtest et non au niveau de la racine. La mise en place de ce gradient de concentration a pu entraîner des conséquences sur la distribution solide-liquide de ces cations, mais également du Cs de manière indirecte. De plus, cette évolution des concentrations au niveau de la racine a pu exercer une influence sur la plante et modifier l'absorption du Cs et du K par des effets inhibitifs sur les mécanismes d'absorption. Ainsi, il semble d'intérêt de mettre en place des expériences supplémentaires pouvant permettre une visualisation de la distribution des différents cations dans le profil de sol du RHIZOtest car une évaluation de ces concentrations permettrait de rendre compte de l'influence des paramètres de transport sur la mobilité du Cs dans le continuum sol-solution-plante et possiblement expliquer les résultats obtenus au cours de ces expériences.

En conclusion, les expériences ne permettent pas de mettre en évidence une différence phénotypique et/ou physiologique de la moutarde et du millet pouvant expliquer la diversité de réponses pour les deux plantes sur le transfert de Cs entre les différentes expériences. Il semble donc nécessaire d'augmenter le nombre de couples sol-plante pour les expériences RHIZOtests afin de pouvoir valider ou non l'influence de la phylogénie de la plante sur la mobilité du Cs dans le système sol-solution-plante. De plus, le RHIZOtest étant un dispositif normé et facile à mettre en place, cela permettrait d'acquérir une base de données homogènes pour l'étude du continuum-sol-solution plante.

7.2.2 Modélisation des expériences

Le modèle permet de bien représenter le transfert du Cs du sol vers la plante, malgré une mauvaise représentation du Cs en solution (Figure 6-16). Il en est de même pour les concentrations en cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et Na^+) dans l'eau porale et dans la plante (cf-6.4.1). Cette bonne représentation de la quantité de Cs dans la plante et dans le sol permet de valider le modèle de façon générale sur les expériences en laboratoire. Cette modélisation a demandé un ajustement conséquent des paramètres représentant la distribution solide-liquide du Cs dans le modèle thermodynamique et du modèle cinétique représentant l'absorption des cations et du Cs par la plante. Toutefois, l'ajustement au niveau de la phase solide reste représentative des sols modélisés puisqu'elle est équivalente à la CEC du sol. Ces paramètres ajustés sur les isothermes de sorption et les expériences RHIZOsols ont été ensuite utilisés tels quel pour modéliser les expériences RHIZOplantes.

Pour la plante, les jeux de paramètres obtenus s'éloignent en partie du postulat de départ qui supposait des paramètres uniques pour représenter une seule et même plante. Un même I_{max} a été utilisé pour représenter une même plante pour chaque sol étudié. Le modèle a pu représenter un paramètre d'absorption max (I_{max}) propre à chaque plante pour les différentes conditions démontrant la capacité du modèle à caractériser une

plante pour des conditions expérimentales différentes. Plusieurs paramètres K_m ont été nécessaires pour bien représenter la concentration du Cs dans la plante tout au long de l'expérience, tout en limitant les différences modèle-mesure du Cs en solution. Pour chaque expérience, deux K_m ont été utilisés pour le flux d'absorption permettant de représenter la bonne concentration de Cs de la plante. Cette variation du K_m peut être due à des réponses physiologiques diverses :

- Le dispositif et la mise en contact du tapis racinaire avec le sol peut avoir induit ce genre de changement. Il est possible qu'au moment de la mise en contact avec le sol, les vitesses d'absorption racinaire du Cs aient été plus importantes en conformité avec la hausse du flux hydrique, puis aient diminué. Ainsi ce changement de régime serait en accord avec la diminution de l'affinité de la plante pour le Cs dans le temps. De plus le changement de milieu « hydroponie puis sol contaminé » peut aussi avoir induit un changement de réponse physiologique en stressant la plante. Celle-ci aurait alors dans un premier temps mise en place des constantes fortes pour ensuite les réduire une fois le système en équilibre.
- Une mauvaise évaluation de la concentration de Cs en solution. L'équation de Michaelis-Menten étant liée à la concentration en solution une mauvaise évaluation de celle-ci a pu engendrer une erreur sur l'ajustement du K_m .
- Une non prise en compte des gradients de concentration possiblement rencontrés dans la solution du sol entre la phase solide et la racine. Le gradient a donc pu influencer les concentrations du Cs et des cations au niveau de la racine.

Les deuxième et troisième points mettent en évidence une limite du modèle, celui-ci étant incapable de représenter les concentrations du Cs et des cations prises en compte dans le modèle au niveau de la racine. Cette non prise en compte n'empêche pas la modélisation du transfert du Cs par la plante. En revanche, elle ne permet pas de caractériser de façon précise la compétition des différents cations dans l'eau porale. Ainsi, il est impossible de caractériser de façon précise le couple I_{max} , K_m propre à chaque plante pour une gamme de concentrations données. Il semblerait intéressant d'améliorer la capacité à représenter la concentration des éléments en solution dans le modèle pour différents types de sol à des régimes de flux d'eau variés. Cette amélioration permettrait une généralisation plus simple du modèle pour un ensemble de couple sol/plante.

7.3 Conclusion

En conclusion, cette étude nous a permis de proposer le modèle présenté ci-dessous afin de modéliser le transfert du Cs dans le continuum sol-solution-plante (Figure 7-1).

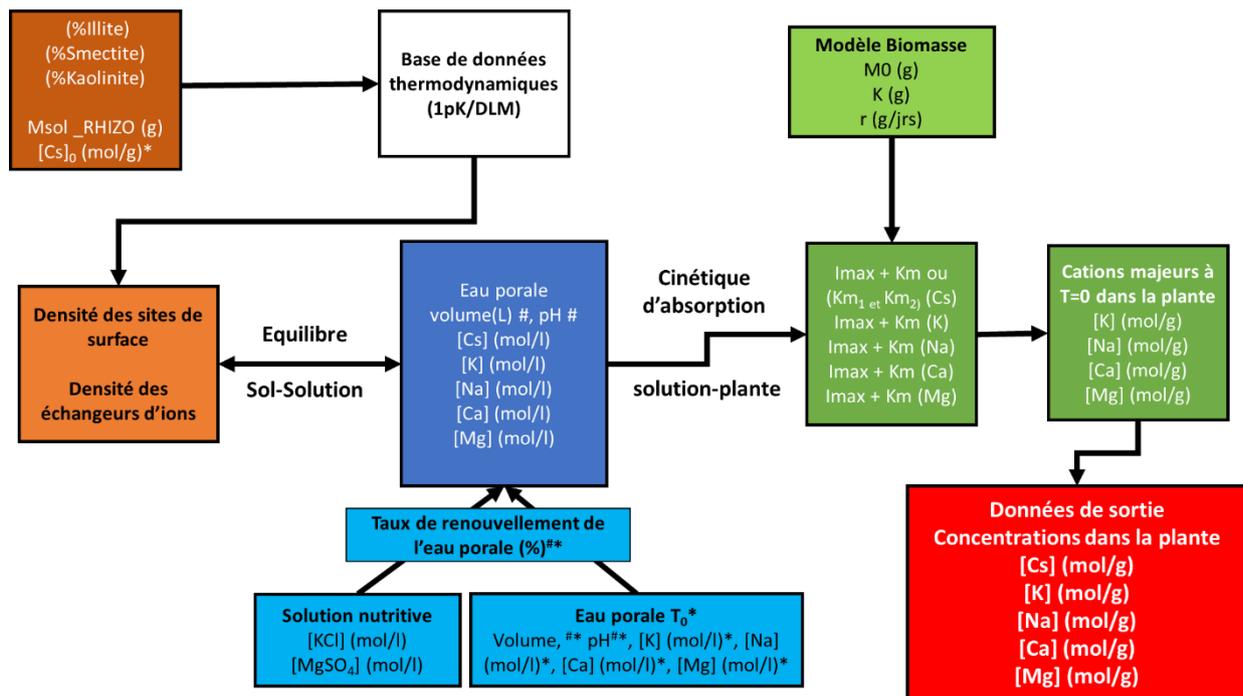


Figure 7-1 Schéma synoptique du modèle représentant une vision globale des paramètres utilisés dans le modèle. Le signe * représente les données d'entrée du modèle correspondant aux données moyennes mesurées dans les expériences, le signe # représente les données constantes dans le temps durant la modélisation. Script PHREEQC en Annexe 27

Le modèle utilisé prend en compte un grand nombre de variables pour représenter la mobilité du Cs dans le continuum sol-solution-plante. Cette diversité des paramètres est essentiellement due au fait que le modèle prend en compte quatre cations (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), en plus du Cs. Le modèle représente donc l'absorption du Cs par la plante mais aussi celle des quatre autres cations. Pour représenter les expériences RHIZOtest, malgré des différences expérimentales, les variables moyennes ont été utilisées dans le modèle : quantité de sol présent dans le RHIZOtest ($M_{sol_RHIZOtest}$), taux de renouvellement de l'eau porale, masses des plantes à T_0 ... Certaines données comme le taux de renouvellement de la solution d'eau porale induit par l'évapotranspiration ont été considérées stables dans le temps. Ces différentes variables moyennées et/ou constantes vont permettre un allègement du modèle et de temps de calcul. Cependant, cela va aussi engendrer des différences modèle-mesure dues à la variabilité expérimentale. Le modèle parvient néanmoins à représenter la concentration de Cs de façon acceptable dans les compartiments sol et plante, pour toutes les expériences durant l'expérience. Bien que l'utilisation d'un modèle à 2 Km soit nécessaire pour bien représenter nos expériences sur les temps courts et les temps longs, 1 modèle à 1 seul Km (ici Km_2) est suffisant pour la modélisation des transferts sol-solution plante pour des échelles de temps supérieures à quelques jours. Ce modèle reste perfectible et des expériences supplémentaires pourraient permettre son amélioration ainsi que la compréhension de la mobilité du Cs dans le continuum sol-solution-plante.

7.4 Perspectives

Les expériences et résultats de modélisation issus de ce travail mettent en évidence la possibilité de modéliser le transfert du Cs entre le sol, la solution et la plante par l'utilisation de couplage d'un modèle thermodynamique, représentant les capacités de rétention des argiles présentes dans le sol avec un modèle cinétique représentant l'absorption du Cs en solution par la plante.

Cette étude ayant porté sur un faible nombre de couples sols/plantes, il apparaît nécessaire de la reproduire sur un plus grand panel de couples sols/plantes afin d'acquérir une base de données robuste pour une utilisation de ce modèle à l'échelle opérationnelle. Le RHIZOtest étant un dispositif normé et facile à mettre en place, cela permettrait d'acquérir cette base de données homogènes pour l'étude du continuum-sol-solution plante. Cependant, la nature des cations présents en solution pourrait influencer le transfert aux plantes. Il serait donc nécessaire de réaliser, parallèlement aux RHIZOtests, des études en hydroponie pour les plantes dont l'influence des différents cations (K, Na, Ca, Mg) sur l'absorption du Cs n'aurait pas été caractérisée.

Concernant le questionnement sur le gradient de concentrations dans les RHIZOtests, un marquage des sols, ou de la solution nutritive, par des traceurs radioactifs pourrait permettre de vérifier ce gradient en utilisant la méthode développée par Claassen et al. (1986).

Enfin, bien que dans le dispositif RHIZOtest la prise en compte des phénomènes diffusifs au sein de la couche de sol ne semble pas nécessaire pour une modélisation correcte des concentrations des cations dans les plantes, ceci ne sera certainement pas le cas en conditions réelles. Pour vérifier la nécessité de prendre en compte ces phénomènes, des expériences en pots, ou *in situ*, seront probablement nécessaires.

Bibliographie

- Absalom J. P., Young S. D., Crout N. M. J., Nisbet A. F., Woodman R. F. M., Smolders E., Gillett A. G. (1999). Predicting soil to plant transfer of radiocesium using soil characteristics. *Environmental Science and Technology*, 33(8), 1218–1223.
- Absalom J. P., Youn, 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(1), 31–43.
- Adhikari T., Rattan R. K. (2000). Modelling zinc uptake by rice crop using a Barber-Cushman approach. *Plant and Soil*, 227(1–2), 235–242.
- Alexander M. (2000). Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environmental Science and Technology*, 34(20), 4259–4265.
- Almahayni T., Beresford N. A., Crout N. M. J., Sweeck L. (2019). Fit-for-purpose modelling of radiocaesium soil-to-plant transfer for nuclear emergencies: a review. *Journal of Environmental Radioactivity*, 201, 58–66.
- Appelo C. A. J., Postma D. (1993). *Geochemistry, Groundwater and Pollution* (Balkema).
- Ayub J.J., Rubio Valverde L., Garcia-Sanchez M. J., Fernandez J. A., Velasco R. H. (2008). Kinetics of caesium and potassium absorption by roots of three grass pastures and competitive effects of potassium on caesium uptake in *Cynodon* sp. *AIP Conference Proceedings*, 1034, 269–272.
- Bange G. G., Overstreet R. (1960). Some observations on absorption of cesium by excised barley roots. *Plant Physiology*, 35(5), 605–608.
- Bañuelos M. A., Garcíadeblas B., Cubero B., Rodríguez-Navarro A. (2002). Inventory and functional characterization of the HAK potassium transporters of rice. *Plant Physiology*, 130(2), 784 – 795.
- Barber S. A. (1984). *Soil nutrient bioavailability: a mechanistic approach*. (Second Edition). Wiley-Interscience.
- Barber S. A., Ozanne P. G. (1970). Autoradiographic evidence for the differential effect of four plant species in altering the calcium content of the rhizosphere soil. *Soil Science Society of America Journal*, 34(4), 635–637.
- Benedicto A., Missana T., Fernández A. M. (2014). Interlayer collapse affects on cesium adsorption onto illite. *Environmental Science and Technology*, 48(9), 4909–4915.
- Bolland M. D. A., Posner A. M., Quirk J. P. (1980). pH-independent and pH-dependent surface charges on kaolinite. *Clays & Clay Minerals*, 28(6), 412–418.
- Bolt G. (1982). *Soil chemistry* (Second rev). Elsevier.
- Bostick B. C., Vairavamurthy M. A., Karthikeyan K. G., Chorover J. (2002). Cesium

- adsorption on clay minerals: An EXAFS spectroscopic investigation. *Environmental Science and Technology*, 36(12), 2670–2676.
- 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(3–4), 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(2–4), 141–163.
- Broadley M. R., Willey N. J., Mead A. (1999). A method to assess taxonomic variation in shoot caesium concentration among flowering plants. *Environmental Pollution*, 106(3), 341–349.
- Broadley M. R., Willey N. J. (1997). Differences in root uptake of radiocaesium by 30 plant taxa. *Environmental Pollution*, 97(1–2), 11–15.
- 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(357), 839–844.
- Brouwer E., Baeyens B., Maes A., Cremers A. (1983). Cesium and rubidium ion equilibria in illite clay. *Journal of Physical Chemistry*, 87(7), 1213–1219.
- Bruemmer G. W., Gerth J., Herms U. (1986). Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Zeitschrift Für Pflanzenernährung Und Bodenkunde*, 149(4), 382–398.
- Burger A., Lichtscheidl I. (2018). Stable and radioactive cesium: A review about distribution in the environment, uptake and translocation in plants, plant reactions and plants' potential for bioremediation. *Science of the Total Environment*, 618, 1459–1485.
- Buyse J., Van Den Brande K., Merckx R. (1996). Genotypic differences in the uptake and distribution of radiocaesium in plants. *Plant and Soil*, 178(2), 265–271.
- Buyse J., Van den Brande K., Merckx R. (1995). The distribution of radiocesium and potassium in spinach plants grown at different shoot temperatures. *Journal of Plant Physiology*, 146(3), 263–267.
- Chaif H. (2021). *Extraction des paramètres de sorption dans un référentiel de modélisation opérationnel alternatif au K_d : Applicabilité des grandeurs définies en milieux contrôlés à des situations réelles*. Thèse de doctorat, Aix Marseille Université.
- Chen H., Koopal L. K., Xiong J., Avena M., Tan W. (2017). Mechanisms of soil humic acid adsorption onto montmorillonite and kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 504, 457–467.
- 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.
- Cherif M. A. (2017). *Modélisation dynamique de la (bio)disponibilité des radionucléides dans les sols : approche comparative modèles-expériences appliquée au transfert de*

césium dans la rhizosphère. Thèse de doctorat, Aix Marseille Université.

- Chino M., Nakayama H., Nagai H., Terada H., Katata G., Yamazawa H. (2011). Preliminary estimation of release amounts of ^{131}I and ^{137}Cs accidentally discharged from the Fukushima Daiichi nuclear power plant into the atmosphere. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 48(7), 1129–1134.
- Claassen N., Syring K. M., Jungk A. (1986). Verification of a mathematical model by simulating potassium uptake from soil. *Plant and Soil*, 95(2), 209–220.
- Claassen N., Barber S. A. (1974). A method for characterizing the relation between nutrient concentration and flux into roots of intact plants. *Plant Physiology*, 54(4), 564–568.
- Cline J. F., Hungate F. P. (1960). Accumulation of potassium, cesium, and rubidium in bean plants grown in nutrient solutions. *Plant Physiology*, 35(6), 826 – 829.
- Collander R. (1941). Selective absorption of cation by higher plants. *Plant Physiology*, 16(4), 691 – 720.
- 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(2), 433–440.
- Cornell R. M. (1992). Adsorption behaviour of cesium on marl. *Clay Minerals*, 27(3), 363–371.
- de Koning A., Konoplev A. V., Comans R. N. J. (2007). Measuring the specific caesium sorption capacity of soils, sediments and clay minerals. *Applied Geochemistry*, 22(1), 219–229.
- Dumat C., Staunton S. (1999). Reduced adsorption of caesium on clay minerals caused by various humic substances. *Journal of Environmental Radioactivity*, 46(2), 187–200.
- Dunlop J. (1973). The Kinetics of calcium uptake by roots. *Planta*, 112(2), 159–167.
- Durrant C. B., Begg J. D., Kersting A. B., Zavarin M. (2018). Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite. *Science of the Total Environment*, 610–611, 511–520.
- Dzombak D. A., Morel F. M. M. (1990). Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 141(2), 595–596.
- 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(5), 684–692.
- Fageria N. K. (1974). Absorption of magnesium and its influence on the uptake of phosphorus, potassium, and calcium by intact groundnut plants. *Plant and Soil*, 40(2), 313–320.
- Fan Q. H., Tanaka M., Tanaka K., Sakaguchi A., Takahashi Y. (2014). An EXAFS study on the effects of natural organic matter and the expandability of clay minerals on cesium adsorption and mobility. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 135, 49–65.
- Fan Q., Yamaguchi N., Tanaka M., Tsukada H., Takahashi Y. (2014). Relationship between

- the adsorption species of cesium and radiocesium interception potential in soils and minerals: An EXAFS study. *Journal of Environmental Radioactivity*, 138, 92–100.
- Feng X., Simpson A. J., Simpson M. J. (2005). Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces. *Organic Geochemistry*, 36(11), 1553–1566.
- Fesenko S., Jacob P., Ulanovsky A., Chupov A., Bogdevich I., Sanzharova N., Kashparov V., Panov A., Zhuchenka Y. (2013). Justification of remediation strategies in the long term after the Chernobyl accident. *Journal of Environmental Radioactivity*, 119, 39–47.
- Fowler E. B., Christenson C. W. (1959). Factors affecting uptake of radioactive cesium by lettuce, grass, alfalfa. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 7(12), 847–849.
- Fu H.-H., Luan S. (1998). AtKUP1: A dual-affinity K⁺ transporter from Arabidopsis. *The Plant Cell*, 10(1), 63 – 73.
- Fujii K., Ikeda S., Akama A., Komatsu M., Takahashi M., Kaneko S. (2014). Vertical migration of radiocesium and clay mineral composition in five forest soils contaminated by the Fukushima nuclear accident. *Soil Science and Plant Nutrition*, 60(6), 751–764.
- Fujimura S., Ishikawa J., Sakuma Y., Saito T., Sato M., Yoshioka K. (2014). Theoretical model of the effect of potassium on the uptake of radiocesium by rice. *Journal of Environmental Radioactivity*, 138, 122–131.
- Fuller A. J., Shaw S., Peacock C. L., Trivedi D., Small J. S., Abrahamsen L. G., Burke I. T. (2014a). 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., Peacock C. L., Trivedi D., Small J. S., Abrahamsen L. G., Burke I. T. (2014b). 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.
- Garciadeblás B., Senn M. E., Bañuelos M. A., Rodríguez-Navarro A. (2003). Sodium transport and HKT transporters: The rice model. *Plant Journal*, 34(6), 788–801.
- Genies L., Orjollet D., Carasco L., Camilleri V., Frelon S., Vavasseur A., Leonhardt N., Henner P. (2017). Uptake and translocation of cesium by Arabidopsis thaliana in hydroponics conditions: Links between kinetics and molecular mechanisms. *Environmental and Experimental Botany*, 138, 164–172.
- Ghazi A. M., Millette J. R. (1964). Chapter 4 - Lead in Environmental Forensics: Contaminant Specific Guide, R. D. Morrison & B. L. Murphy (eds.), Academic Press, pp. 55–79.
- Giannakopoulou F., Haidouti C., Chronopoulou A., Gasparatos D. (2007). Sorption behavior of cesium on various soils under different pH levels. *Journal of Hazardous Materials*, 149(3), 553–556.
- Gorgeon L. (1994). *Contribution a la modelisation physico-chimique de la retention de*

radioelements à vie longue par des matériaux argileux. Thèse de doctorat. Université Paris 6.

- Goto M., Rosson R., Wampler J. M., Elliott W. C., Serkiz S., Kahn B. (2008). Freundlich and dual Langmuir isotherm model for predicting ^{137}Cs binding on Savannah River site soils. *Health Physics*, 94(1).
- GRAIE (2018). *Critères et indicateurs d'auto-évaluation des modèles*. 1–17.
- Griffiths M., York L. M. (2020). Targeting root ion uptake kinetics to increase plant productivity and nutrient use efficiency. *Plant Physiology*, 182(4), 1854–1868.
- Gutierrez M., Fuentes H. R. (1996). A mechanistic modeling of montmorillonite contamination by cesium sorption. *Applied Clay Science*, 11(1), 11–24.
- Gy P. (1998). *Sampling for Analytical Purposes*. Wiley.
- Hamam A. M., Coskun D., Britto D. T., Plett D., Kronzucker H. J. (2019). Plasma-membrane electrical responses to salt and osmotic gradients contradict radiotracer kinetics, and reveal Na^+ transport dynamics in rice (*Oryza sativa L.*). *Planta*, 249(4), 1037–1051.
- Handl J., Beltz D., Botsch W., Harb S., Jakob D., Michel R., Romantschuk L. D. (2003). Evaluation of radioactive exposure from ^{137}Cs in contaminated areas of Northern Ukraine. *Health Physics*, 84(4), 502–517.
- Handley R., Overstreet R. (1961). Effect of various cations upon absorption of carrier-free cesium. *Plant Physiology*, 36(1), 66–69.
- Harmsen J. (2007). Measuring bioavailability: From a scientific approach to standard methods. *Journal of Environmental Quality*, 36(5), 1420–1428.
- Hedrich R., Dietrich P. (1996). Plant K^+ channels: Similarity and diversity. *Botanica Acta*, 109(2), 94–101.
- Helling C. S., Chesters G., Corey R. B. (1964). Contribution of organic matter and clay to soil cation-exchange capacity as affected by the pH of the saturating solution. *Soil Science Society of America Journal*, 28(4), 517–520.
- Hormann V., Fischer H. W. (2013). Estimating the distribution of radionuclides in agricultural soils - Dependence on soil parameters. *Journal of Environmental Radioactivity*, 124, 278–286.
- Hormann V., Kirchner G. (2002). Prediction of the effects of soil-based countermeasures on soil solution chemistry of soils contaminated with radiocesium using the hydrogeochemical code PHREEQC. *Science of The Total Environment*, 289(1), 83–95.
- Hu Q. H., Weng J. Q., Wang J. S. (2010). Sources of anthropogenic radionuclides in the environment: A review. *Journal of Environmental Radioactivity*, 101(6), 426–437.
- IAEA (2009). *Quantification of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments for radiological Assessments*. IAEA-TECDOC-1616.
- IAEA (2010). *Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments*. Technical Report Series n°472.
- Ikeda T., Suzuki S., Yaita T. (2015). Characterization of adsorbed alkali metal ions in 2:1 type clay minerals from first-principles metadynamics. *Journal of Physical Chemistry*

- A, 119(30), 8369–8375.
- ISO (2008). *Soil quality - Requirements and guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials*. ISO/DIS; No. 17402.
- Itoh S., Barber S. A. (1983). A numerical solution of whole plant nutrient uptake for soil-root systems with root hairs. *Plant and Soil*, 70(3), 403–413.
- Jabnousse M. (2009). *Adaptation des plantes au stress salin: caractérisation de transporteurs de sodium et potassium de la famille HKT chez le riz*. Thèse de doctorat. Montpellier SupAgro.
- Jagercikova M., Cornu S., Le Bas C., Evrard O. (2015). Vertical distributions of ^{137}Cs in soils: a meta-analysis. *Journal of Soils and Sediments*, 15(1), 81–95.
- Janot N. (2011). *Influence de la matière organique naturelle et des surfaces minérales sur la spéciation des radionucléides en contexte environnemental*. Thèse de doctorat. Institut de Physique du Globe de Paris - IPGP.
- Jones H. E., Harrison A. F., Poskitt J. M., Roberts J. D., Clint G. (1991). The effect of potassium nutrition on ^{137}Cs uptake in two upland species. *Journal of Environmental Radioactivity*, 14(4), 279–294.
- Kato H., Onda Y., Hisadome K., Loffredo N., Kawamori A. (2017). Temporal changes in radiocesium deposition in various forest stands following the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity*, 166, 449–457.
- Kerisit S., Okumura M., Rosso K. M., Machida M. (2016). Molecular simulation of cesium adsorption at the basal surface of phyllosilicate minerals. *Clays and Clay Minerals*, 64(4), 389–400.
- Kikuchi R., Mukai H., Kuramata C., Kogure T. (2015). Cs-sorption in weathered biotite from Fukushima granitic soil. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 110(3), 126–134.
- Kim Y., Kirkpatrick R. J., Randall T. C. (1996). ^{133}Cs NMR study of cesium on the surfaces of kaolinite and illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(21), 4059–4074.
- Kondo M., Makino T., Eguchi T., Goto A., Nakano H., Takai T., Arai-Sanoh Y., Kimura T. (2015). Comparative analysis of the relationship between Cs and K in soil and plant parts toward control of Cs accumulation in rice. *Soil Science and Plant Nutrition*, 61(1), 144–151.
- Koretsky C. (2000). The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: A geochemist's perspective. *Journal of Hydrology*, 230(3–4), 127–171.
- Kubo K., Fujimura S., Kobayashi H., Ota T., Shinano T. (2017). Effect of soil exchangeable potassium content on cesium absorption and partitioning in buckwheat grown in a radioactive cesium-contaminated field. *Plant Production Science*, 20(4), 396–405.
- Lai J-L., Luo X-G. (2019). Comparative transcriptomics analysis of potassium uptake pathways mediated cesium accumulation differences and related molecular mechanisms in *Brassica juncea* and *Vicia faba*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 179, 31–39.

- Lasat M. M., Norvell W. A., Kochian L. V. (1997). Potential for phytoextraction of ^{137}Cs from a contaminated soil. *Plant and Soil*, 195(1), 99–106.
- 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(2), 133–147.
- Lu S., Miller M. H. (1994). Prediction of phosphorus uptake by field-grown maize with the Barber-Cushman model. *Soil Science Society of America Journal*, 58(3), 852–857.
- Maathuis F. J., Sanders D. (1994). Mechanism of high-affinity potassium uptake in roots of *Arabidopsis thaliana*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 91(20), 9272–9276.
- Maathuis F. J., Sanders D. (1997). Regulation of K^+ absorption in plant root cells by external K^+ : interplay of different plasma membrane K^+ transporters. *Journal of Experimental Botany*, 48 Special Issue, 451–458.
- Macariola-See N., Woodard H. J., Schumacher T. (2003). Field verification of the Barber-Cushman mechanistic phosphorus uptake model for maize. *Journal of Plant Nutrition*, 26(1), 139–158.
- Macht F., Eusterhues K., Pronk G. J., Totsche K. U. (2011). Specific surface area of clay minerals: Comparison between atomic force microscopy measurements and bulk-gas (N_2) and -liquid (EGME) adsorption methods. *Applied Clay Science*, 53(1), 20–26.
- Marmier N., Delisée A., Fromage F. (1999). Surface complexation modeling of Yb(III) and Cs(I) sorption on silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 212(2), 228–233.
- Marschner H. (1995). *Mineral nutrition of higher plants*. Academic Press (ed.); 2nd edition.
- Middleton L. J., Handley R., Overstreet R. (1960). Relative uptake and translocation of potassium and cesium in barley. *Plant Physiology*, 35(6), 913–918.
- Missana T., Benedicto A., García-Gutiérrez M., Alonso U. (2014). 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., García-Gutiérrez M., Benedicto A., Ayora C., De-Pourcq K. (2014). 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 Ni^{2+} and Cs^+ on MX-80 bentonite; effect of compaction using the “capillary method.” *Environmental Science and Technology*, 40(15), 4672–4679.
- Mortland M. M. (1970). *Clay-Organic Complexes and Interactions* in *Advances in Agronomy*, N. C. Brady (ed.); Vol. 22, pp. 75–117.
- Mullins G. L., Edwards J. H. (1989). A comparison of two methods for measuring potassium influx kinetics by intact corn seedlings. *Journal of Plant Nutrition*, 12(4), 485–496.
- Nabors M. W. (2008). *Biologie végétale. Structures, fonctionnement, écologie et biotechnologies* (Pearson Education (ed.)).

- Nieves-Cordones M., Martínez V., Benito B., Rubio F. (2016). Comparison between *Arabidopsis* and rice for main pathways of K⁺ and Na⁺ uptake by roots. *Frontiers in Plant Science*, 7, 1–14.
- Nisbet A. F., Woodman R. F. M. (2000). Soil-to-plant transfer factors for radiocesium and radiostrontium in agricultural systems. *Health Physics*, 78(3), 279–288.
- Nobori T., Kobayashi N. I., Tanoi K., Nakanishi T. M. (2014). Effects of potassium in reducing the radiocesium translocation to grain in rice. *Soil Science and Plant Nutrition*, 60(6), 772–781.
- Okumura M., Kerisit S., Bourg I. C., Lammers L. N., Ikeda T., Sassi M., Rosso K. M., Machida M. (2019). Radiocesium interaction with clay minerals: Theory and simulation advances Post-Fukushima. *Journal of Environmental Radioactivity*, 210, 105809.
- Paine C. E. T., Marthews T. R., Vogt D. R., Purves D., Rees M., Hector A., Turnbull L. A. (2012). How to fit nonlinear plant growth models and calculate growth rates: An update for ecologists. *Methods in Ecology and Evolution*, 3(2), 245–256.
- Park S. M., Alessi D. S., Baek K. (2019). Selective adsorption and irreversible fixation behavior of cesium onto 2:1 layered clay mineral: A mini review. *Journal of Hazardous Materials*, 369, 569–576.
- Paul-Victor C., Züst T., Rees M., Kliebenstein D. J., Turnbull L. A. (2010). A new method for measuring relative growth rate can uncover the costs of defensive compounds in *Arabidopsis thaliana*. *New Phytologist*, 187(4), 1102–1111.
- Perriguet J. (2006). *Évaluation de l' équation de Nye-Tinker-Barber pour la modélisation du prélèvement de cadmium par le maïs et le tabouret calaminaire*. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- 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(4–5), 295–303.
- Poinssot C., Baeyens B., Bradbury M. H. (1999). Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19–20), 3217–3227.
- Pyo Y. J., Gierth M., Schroeder J. I., Cho M. H. (2010). High-affinity K⁺ transport in *Arabidopsis*: AtHAK5 and AKT1 are vital for seedling establishment and postgermination growth under low-potassium conditions. *Plant Physiology*, 153(2), 863–875.
- Qin H., Yokoyama Y., Fan Q., Iwatani H., Tanaka K., Sakaguchi A., Kanai Y., Zhu J., Onda Y., Takahashi Y. (2012). Investigation of cesium adsorption on soil and sediment samples from Fukushima prefecture by sequential extraction and EXAFS technique. *Geochemical Journal*, 46(4), 297–302.
- Rai H., Kawabata M. (2020). The dynamics of radio-cesium in soils and mechanism of cesium uptake into higher plants: Newly elucidated mechanism of cesium uptake into rice plants. *Frontiers in Plant Science*, 11, 528.
- Reginato J. C., Palumbo M. C., Moreno I. S., Bernardo I. C., Tarzia D. A. (2000). Modeling nutrient uptake using a moving boundary approach Comparison with the barber-cushman model. *Soil Science Society of America Journal*, 64(4), 1363–1367.

- 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(2-3), 191-216.
- Rigol A., Roig M., Vidal M., Rauret G. (1999). Sequential extractions for the study of radiocaesium and radiostrontium dynamics in mineral and organic soils from Western Europe and Chernobyl areas. *Environmental Science and Technology*, 33(6), 887-895.
- Roca-Jove M. C., Vallejo-Calzada V. R. (2000). Predicting radiocaesium root uptake based on potassium uptake parameters. A mechanistic approach. *Plant and Soil*, 222(1-2), 35-49.
- Roose T., Fowler A. C., Darrah P. R. (2001). A mathematical model of plant nutrient uptake. *Journal of Mathematical Biology*, 42(4), 347-360.
- Roose T. (2000). *Mathematical Model of Plant Nutrient Uptake*. PhD thesis. University of Oxford.
- Saby N., Bertouy B., Boulonne L., Bispo A., Ratié C., Jolivet C. (2019). *Statistiques sommaires issues du RMQS sur les données agronomiques et en éléments traces des sols français de 0 à 50 cm*, <https://doi.org/doi:10.15454/BNCXYB>, Portail Data INRAE, V5.
- Samal D., Kovar J. L., Steingrobe B., Sadana U. S., Bhadoria P. S., Claassen N. (2010). Potassium uptake efficiency and dynamics in the rhizosphere of maize (*Zea mays L.*), wheat (*Triticum aestivum L.*), and sugar beet (*Beta vulgaris L.*) evaluated with a mechanistic model. *Plant and Soil*, 332(1), 105-121.
- Savoie S., Beaucaire C., Fayette A., Herbette M., Coelho D. (2012). Mobility of cesium through the callovo-oxfordian claystones under partially saturated conditions. *Environmental Science and Technology*, 46(5), 2633-2641.
- Scanlan J. C., Burrows W. H. (1990). Woody overstorey impact on herbaceous understorey in Eucalyptus spp. communities in central Queensland. *Australian Journal of Ecology*, 15(2), 191-197.
- Schachtman D. P., Schroeder J., Lucas W. J., Anderson J. A., Gaber R. F. (1992). Expression of an inward-rectifying potassium channel by the *Arabidopsis KAT1* cDNA. *Science*, 258(5088), 1654-1658.
- Schindler P. W., Fürst B., Dick R., Wolf P. U. (1976). Ligand properties of surface silanol groups. I. surface complex formation with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} . *Journal of Colloid and Interface Science*, 55(2), 469-475.
- Schnepf A., Leitner D., Klepsch S. (2012). Modeling phosphorus uptake by a growing and exuding root system. *Vadose Zone Journal*, 11(3), vzt2012.0001.
- Sentenac H., Bonneaud N., Minet M., Lacroute F., Salmon J. M., Gaymard F., Grignon C. (1992). Cloning and expression in yeast of a plant potassium ion transport system. *Science*, 256(5057), 663 LP - 665.
- Shaw G. (1993). Blockade by fertilisers of caesium and strontium uptake into crops: effects on the root uptake process. *Science of the Total Environment*, 137(1-3), 119-133.
- 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(3), 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(4), 283–296.
- 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(2), 167–180.
- Silberbush M., Barber S. A. (1983). Sensitivity analysis of parameters used in simulating K uptake with a mechanistic mathematical model. *Agronomy Journal*, 75(6), 851–854.
- Silberbush M., Ben-Asher J. (2001). Simulation study of nutrient uptake by plants from soilless cultures as affected by salinity buildup and transpiration. *Plant and Soil*, 233(1), 59–69.
- 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. Annual progress report, October 1, 1978-September 30, 1979*. United States.
- Šimůnek J., Hopmans J. W. (2009). Modeling compensated root water and nutrient uptake. *Ecological Modelling*, 220(4), 505–521.
- Siroux B. (2017). *Interactions dans un système césium, strontium / matière organique naturelle / argiles des sols. De la décontamination à la remédiation*. Thèse de doctorat. Université Sorbonne Paris Cité
- Smolders E., Kiebooms L., Buysse J., Merckx R. (1996). ¹³⁷Cs uptake in spring wheat (*Triticum aestivum* L.cv. Tonic) at varying K supply. *Plant and Soil*, 181(2), 211–220.
- Smolders E., Sweeck L., Merckx R., Cremers A. (1997). Cationic interactions in radiocaesium uptake from solution by spinach. *Journal of Environmental Radioactivity*, 34(2), 161–170.
- Smolders E., Van den Brande K., Merckx R. (1997). Concentrations of Cs-137 and K in soil solution predict the plant availability of Cs-137 in soils. *Environmental Science & Technology*, 31(12), 3432–3438.
- Söderlund M., Lusa M., Lehto J., Hakanen M., Söderlund M., Lusa M. (2011). *Sorption of Iodine, Chlorine, Technetium and Cesium in Soil*. POSIVA-WR--11-4. Finland
- Soudek P., Valenová Š., Vavříková Z., Vaněk T. (2006). ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr uptake by sunflower cultivated under hydroponic conditions. *Journal of Environmental Radioactivity*, 88(3), 236–250.
- Sposito G. (1989). *The Chemistry of Soils* (Oxford Uni).
- Sposito G. (2008). Geochemistry in Soil Science. In W. Chesworth (Ed.), *Encyclopedia of Soil Science* (pp. 283–289). Springer Netherlands.
- Staunton S., Dumat C., Zsolnay A. (2002). Possible role of organic matter in radiocaesium adsorption in soils. *Journal of Environmental Radioactivity*, 58(2–3), 163–173.
- Staunton S., Hinsinger P., Guivarch A., Brechignac F. (2003). Root uptake and translocation of radiocaesium from agricultural soils by various plant species. *Plant and Soil*,

254(2), 443–455.

- 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(2), 251–260.
- Stevens M. H. (1970). *The Effects of Calcium and Magnesium on the Uptake of Potassium by Red Clover (Trifolium Pratense L.) and Hybrid Sorghum Grown on Selected Soils of the Red River Flood Plain in Louisiana*. Louisiana State University Historical Dissertations and Theses. 2091.
- Strawn D. G. (2021). Sorption mechanisms of chemicals in soils. *Soil Systems*, 5(1), 1–22.
- Takahashi J., Onda Y., Hihara D., Tamura K. (2019). Six-year monitoring of the vertical distribution of radiocesium in three forest soils after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity*, 210, 105811.
- Tan K. H. (1976). Complex formation between humic acid and clays as revealed by gel filtration and infrared spectroscopy. *Soil Biology and Biochemistry*, 8(3), 235–239.
- Teramage M. T., Carasco L., Orjollet D., Coppin F. (2018). The impact of radiocesium input forms on its extractability in Fukushima forest soils. *Journal of Hazardous Materials*, 349, 205–214.
- 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(18), 4579–4599.
- Thiry Y., Gommers A., Iserentant A., Delvaux, B. (2005). Rhizospheric mobilization and plant uptake of radiocesium from weathered micas: II. Influence of mineral alterability. *Journal of Environmental Quality*, 34(6), 2174–2180.
- Tombácz E., Libor Z., Illés E., Majzik A., Klumpp E. (2004). The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. *Organic Geochemistry*, 35(3), 257–267.
- Tournassat C., Davis J. A., Chiaberge C., Grangeon S., Bourg I. C. (2016). Modeling the acid-base properties of montmorillonite edge surfaces. *Environmental Science and Technology*, 50(24), 13436–13445.
- Twining J. R., Payne T. E., Itakura T. (2004). Soil-water distribution coefficients and plant transfer factors for ^{134}Cs , ^{85}Sr and ^{65}Zn under field conditions in tropical Australia. *Journal of Environmental Radioactivity*, 71(1), 71–87.
- Uematsu S., Smolders E., Sweeck L., Wannijn J., Van Hees M., Vandenhove H. (2015). Predicting radiocaesium sorption characteristics with soil chemical properties for Japanese soils. *Science of the Total Environment*, 524–525, 148–156.
- Uematsu S., Vandenhove H., Sweeck L., Van Hees M., Wannijn J., Smolders E. (2016). Variability of the soil-to-plant radiocaesium transfer factor for Japanese soils predicted with soil and plant properties. *Journal of Environmental Radioactivity*, 153, 51–60.
- Van Rees K. C. J. (1994). Michaelis-Menten kinetics: Calculation and use in nutrient uptake

- models. *New Zealand Journal of Forestry Science*, 24(2–3), 226–233.
- Völkle H., Murith C., Surbeck H. (1989). Fallout from atmospheric bomb tests and releases from nuclear installations. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, 34(2), 261–277.
- Wahlberg J., Fishman, M. (1962). Adsorption of cesium on clay minerals. *Geological Survey Bulletin*, 1140(A), A1–A30.
- Wang T. B., Gassmann W., Rubio F., Schroeder J. I., Glass A. D. M. (1998). Rapid up-regulation of *HKT1*, a high-affinity potassium transporter gene, in roots of barley and wheat following withdrawal of potassium. *Plant Physiology*, 118(2), 651–659.
- Wauters J., Elsen A., Cremers A., Konoplev A. V., Bulgakov A. A., Comans R. N. J. (1996). Prediction of solid/liquid distribution coefficients of radiocaesium in soils and sediments. Part one: A simplified procedure for the solid phase characterisation. *Applied Geochemistry*, 11(4), 589–594.
- Wauters J., Sweeck L., Valcke E., Elsen A., Cremers A. (1994). Availability of radiocaesium in soils: a new methodology. *Science of the Total Environment*, 157(C), 239–248.
- White P. J., Broadley M. R. (2000). Mechanisms of caesium uptake by plants. *New Phytologist*, 147(2), 241–256.
- White P. J., Swarup K., Escobar-Gutiérrez A. J., Bowen H. C., Willey N. J., Broadley M. R. (2003). Selecting plants to minimise radiocaesium in the food chain. *Plant and Soil*, 249(1), 177–186.
- Willey N. J., Tang S., Watt N. R. (2005). Predicting inter-taxa differences in plant uptake of cesium-134/137. *Journal of Environmental Quality*, 34(5), 1478–1489.
- Willms C., Li Z., Allen L., Evans C. V. (2004). Desorption of cesium from kaolinite and illite using alkylammonium salts. *Applied Clay Science*, 25(3–4), 125–133.
- Win K. T., Oo A. Z., Kojima K., Salem D., Yamaya H., Bellingrath-Kimura S. D., Tomooka N., Kaga A., Ohkama-Ohtsu N., Yokoyama T. (2016). Genotypic difference in ¹³⁷Cs accumulation and transfer from the contaminated field in Fukushima to azuki bean (*Vigna angularis*). *Journal of Environmental Radioactivity*, 158–159, 138–147.
- Yamaguchi N., Taniyama I., Kimura T., Yoshioka K., Saito M. (2016). Contamination of agricultural products and soils with radiocesium derived from the accident at TEPCO Fukushima Daiichi Nuclear Power Station: monitoring, case studies and countermeasures. *Soil Science and Plant Nutrition*, 62(3), 303–314.
- Young D. A., Smith D. E. (2000). Simulations of clay mineral swelling and hydration: Dependence upon interlayer ion size and charge. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(39), 9163–9170.
- Zhang L., Luo L., Zhang S. (2012). Integrated investigations on the adsorption mechanisms of fulvic and humic acids on three clay minerals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 406, 84–90.
- Zhu Y. G., Shaw G., Nisbet A. F., Wilkins, B. T. (2000). Effect of potassium starvation on the uptake of radiocesium by spring wheat (*Triticum aestivum* cv. Tonic). *Radiation and Environmental Biophysics*, 39(4), 283–290.

Zhu Y. G., Smolders E. (2000). Plant uptake of radiocaesium: A review of mechanisms, regulation and application. *Journal of Experimental Botany*, 51(351), 1635–1645.

ANNEXES

Annexe 1 - Résultats d'analyse XRD sur la fraction < 2µm pour le sol E. Issus du rapport d'analyse d'ERM

N°	ECH. Réf.	Mica, illite, glauconite	I/S R=1, G/S R=1	I/S R=0, G/S R=0	Kaol.	Chlorite ± C/S	Quartz	Feldsp.K	Plagio-clases	Goeth/Fe-mx	Gypse	TiO2
2	Etoile	14 - 25	40 - 50		9 - 12	>0 - 4	2 - 6	0 - 2	0 - 1	15 - 22	0 - 1	0 - 0,4

Limites des intervalles calculés en %. Abréviations : **Mica, illite** : mica, illite et interstratifiés à moins de 20% de smectite ; **I/S R=1** : interstratifiés ordonnés [de type R=1] illite/smectite ; **I/S R=0** : interstratifiés désordonnés [de type R=0] illite/smectite ; **G/S R=1** : interstratifiés ordonnés [de type R=1] glauconite/smectite ; **G/S R=0** : interstratifiés désordonnés [de type R=0] glauconite /smectite ; **Kaol.** : kaolinite ; **C/S** : interstratifiés chlorite/smectite ; **Feldsp.K** = feldspath potassique ; **Goeth./Fe-mx** = minéraux ferrières (goethite, hématite, sidérite, autres...) ; **TiO2** : oxyde de titane (rutile ?, anatase ?).

Annexe 2 - Résultats d'analyse XRD sur la fraction < 2µm pour le sol H. Issus du rapport d'analyse d'ERM

N°	ECH. Réf.	Mica, illite, glauconite	I/S R=1, G/S R=1	I/S R=0, G/S R=0	Kaol.	Chlorite ± C/S	Quartz	Feldsp.K	Plagio-clases	Goeth/Fe-mx	Gypse	TiO2
3	Herqueville	11 - 22	43 - 56	-	14 - 23	>0 - 7	3 - 9	>0 - 1	0 - 1	3 - 7	0 - 1	0 - 0,9

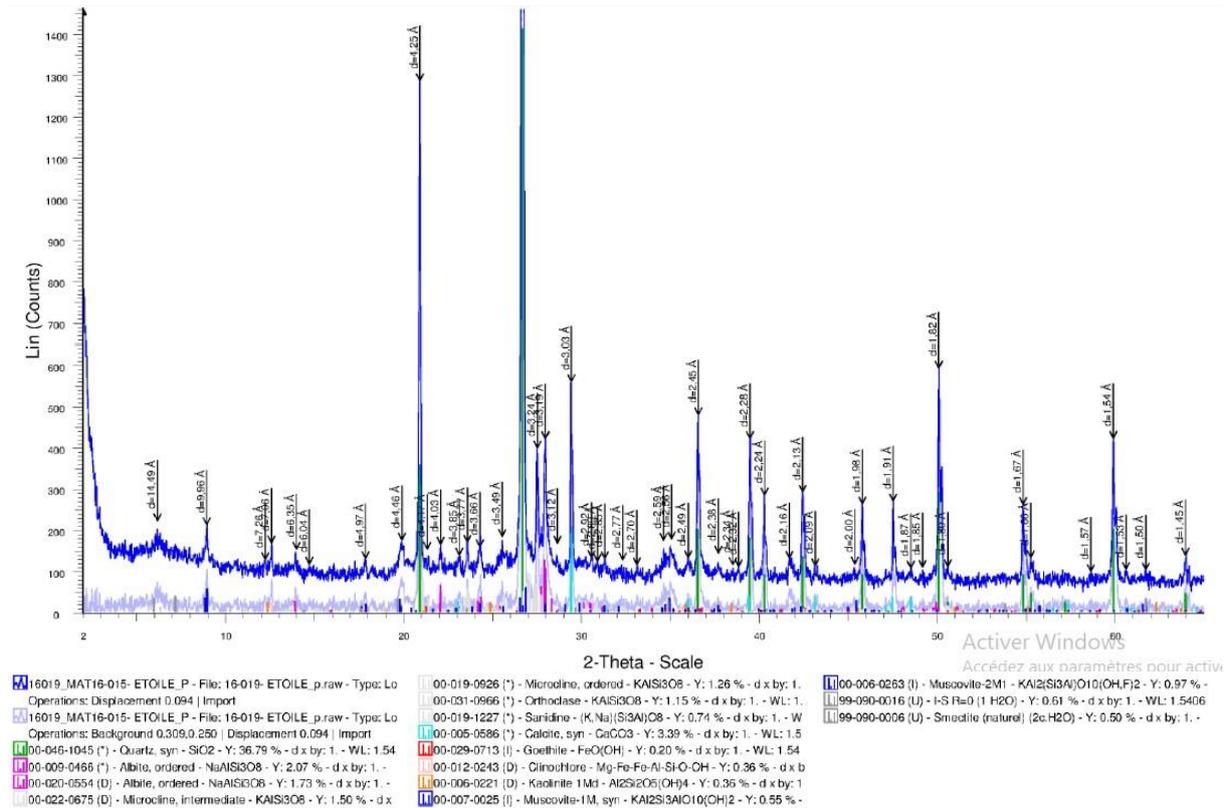
Limites des intervalles calculés en %. Abréviations : **Mica, illite** : mica, illite et interstratifiés à moins de 20% de smectite ; **I/S R=1** : interstratifiés ordonnés [de type R=1] illite/smectite ; **I/S R=0** : interstratifiés désordonnés [de type R=0] illite/smectite ; **G/S R=1** : interstratifiés ordonnés [de type R=1] glauconite/smectite ; **G/S R=0** : interstratifiés désordonnés [de type R=0] glauconite /smectite ; **Kaol.** : kaolinite ; **C/S** : interstratifiés chlorite/smectite ; **Feldsp.K** = feldspath potassique ; **Goeth./Fe-mx** = minéraux ferrières (goethite, hématite, sidérite, autres...) ; **TiO2** : oxyde de titane (rutile ?, anatase ?).

Annexe 3 - Résultats d'analyse XRD sur la fraction < 2µm pour le sol S. Issus du rapport d'analyse d'ERM

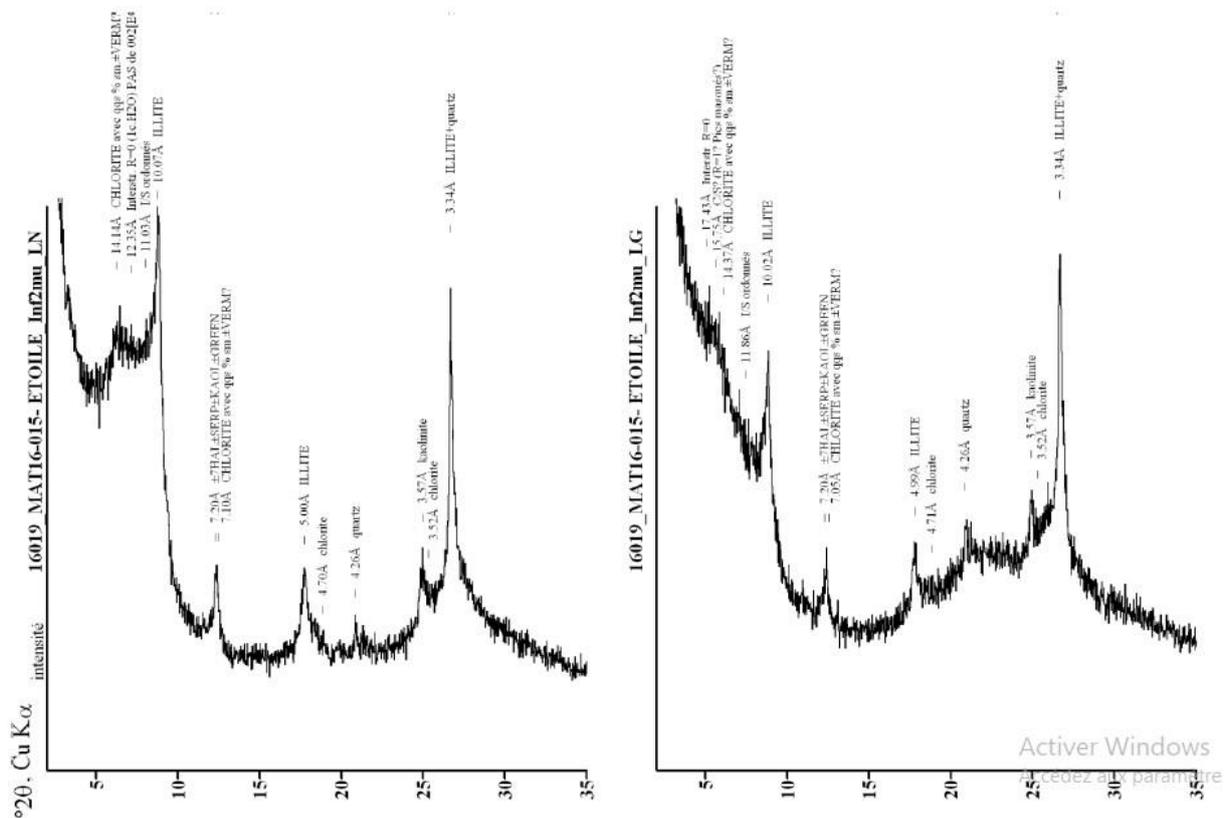
Réf.	Mica+Ill.	Smectite	Kaolinite	Chlorite	Quartz	Calcite	Aragonite	Dolo. / Anker.	Feldsp. K	Plagioclases	Hém./ Fe-mx	TiO2	Gypse (??)	Ap / Collo., autre ??
N° d'entrée 19-002 fraction <2µm	>0 - 2	23 - 27	4 - 9	1 - 4	5 - 9	42 - 45	5 - 7	0 - 2	0 - 1	0 - 1	0 - 4	0 - 0,3	0 - 0,8	0 - 0,6

Tableau 3 : Estimation semi-quantitative des proportions de minéraux dans la fraction <2µm de l'échantillon de sol analysé : limites des intervalles calculés. Abréviations : **Mica+Ill.** : mica, illite et I/S à plus de 90% d'illite ; **Dolo. / Anker.** : dolomite et/ou ankerite ; **Feldsp.K** = feldspath potassique ; **Hém./Fe-mx** = minéraux ferriques (hématite, amorphes ou autres...) ; **TiO2** : oxydes de titane (rutile ?, anatase ?) ; **Ap / Collo., autre ??** : hypothèse pour un porteur de phosphore non identifié (apatite, collophane ± autre minéral porteur de P ; voir la remarque 2 du présent paragraphe).

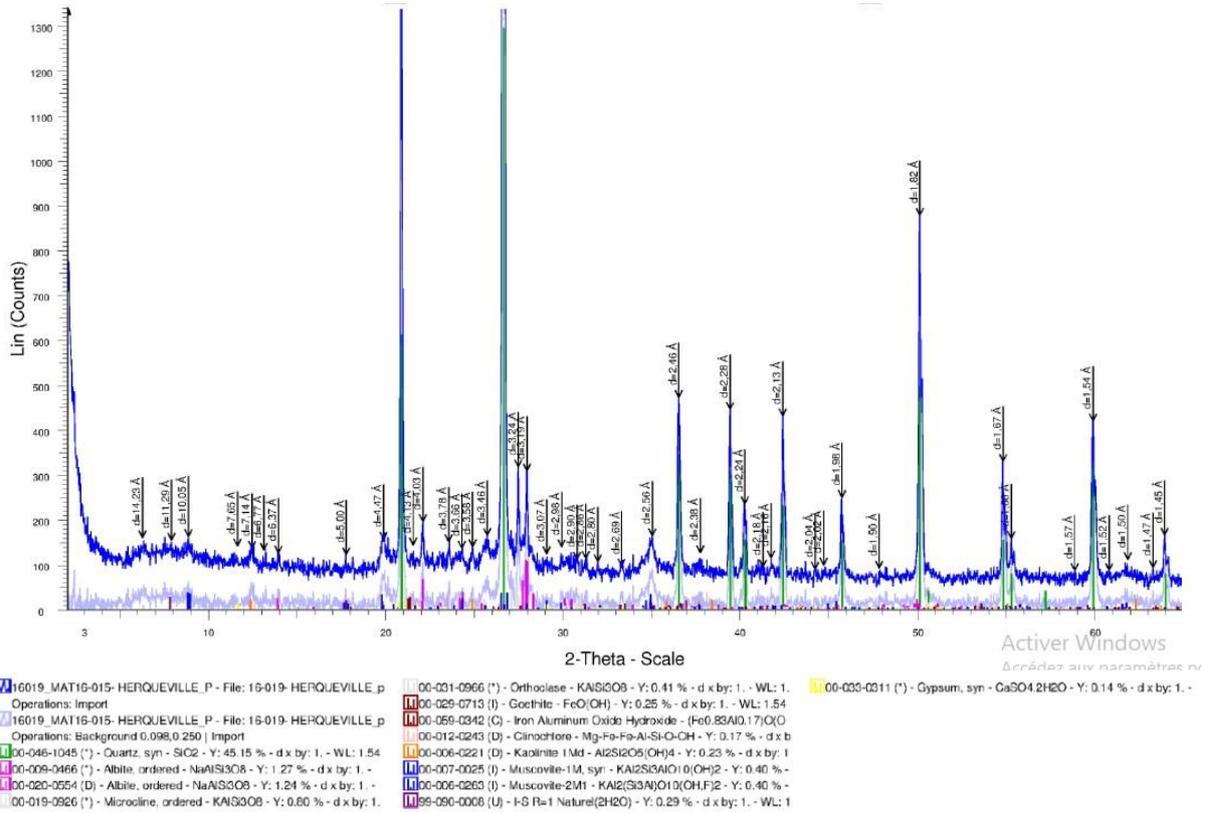
Annexe 4 - Diffraction de rayons X; diagramme de poudre désorientée de la fraction <math><2\mu\text{m}</math> de l'échantillon issue du sol E



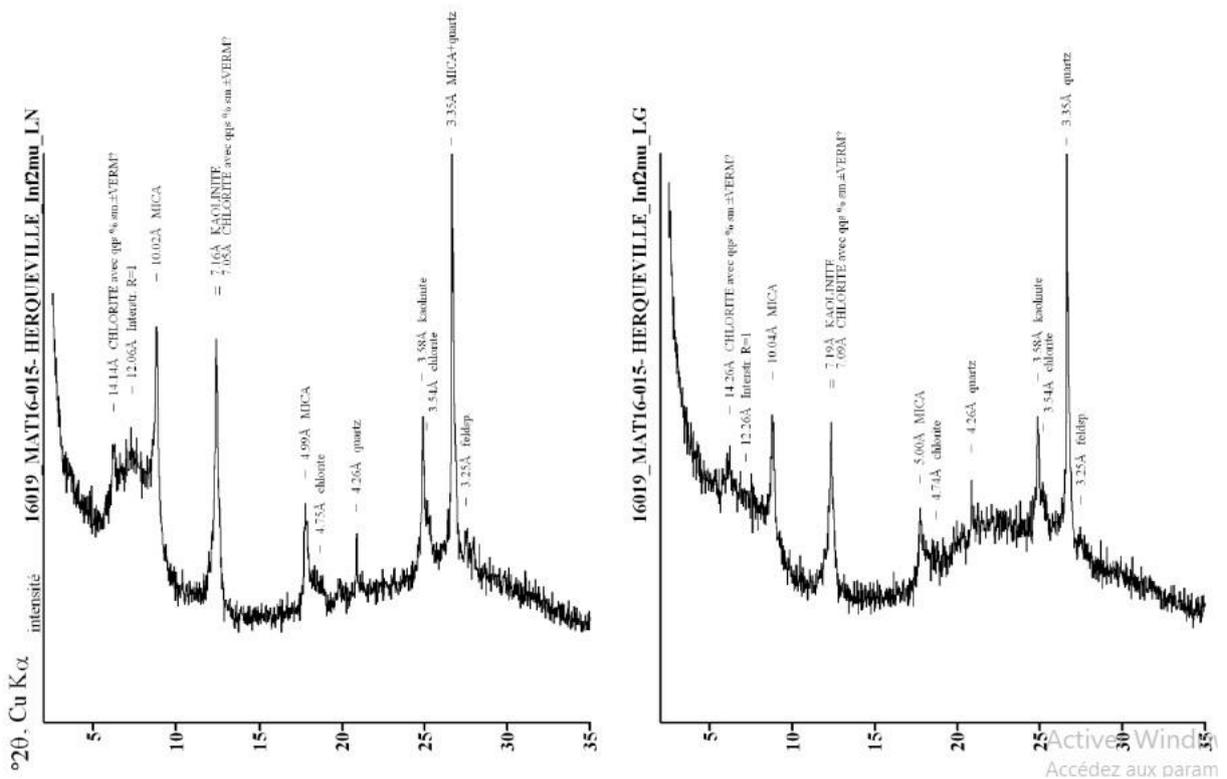
Annexe 5 - Diffraction de rayons X; diagrammes de lame orientée de la fraction <math><2\mu\text{m}</math> de l'échantillon issue du sol E



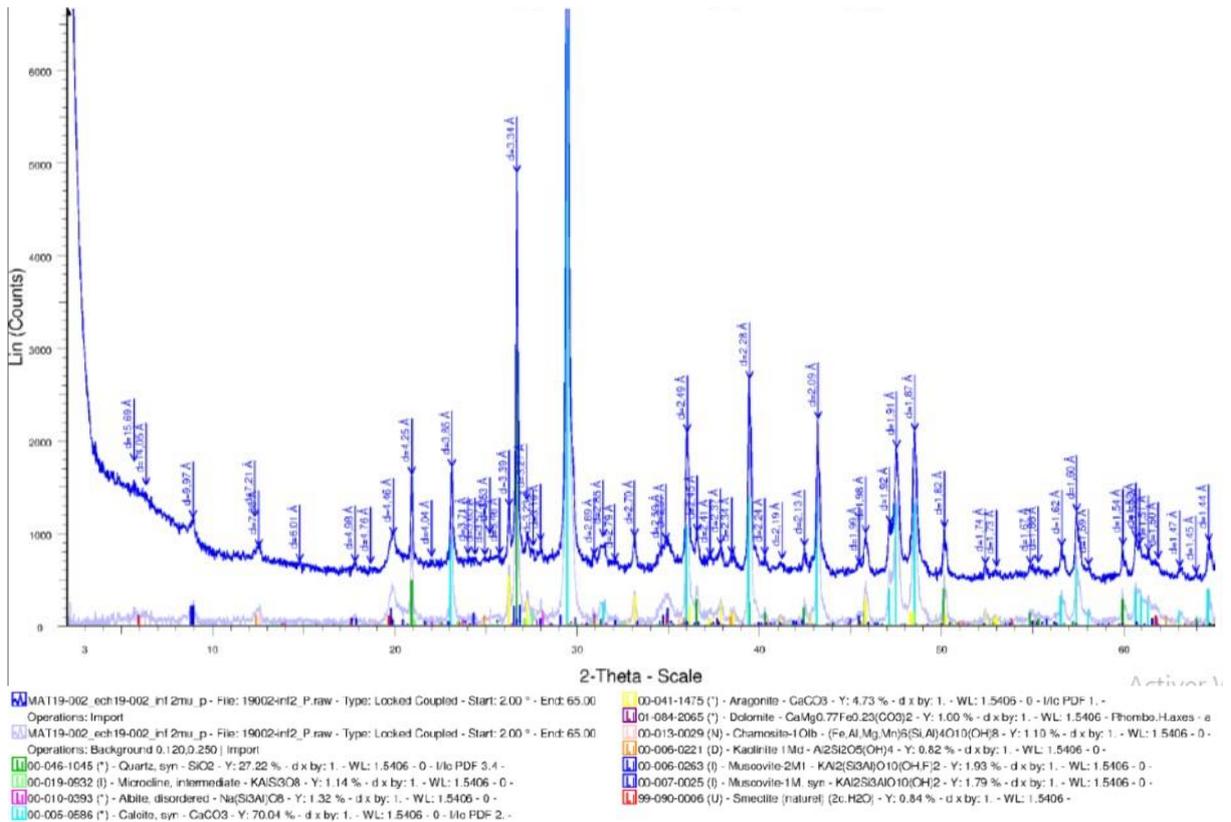
Annexe 6 - Diffraction de rayons X; diagramme de poudre désorientée de la fraction <2µm de l'échantillon
Issu du sol H



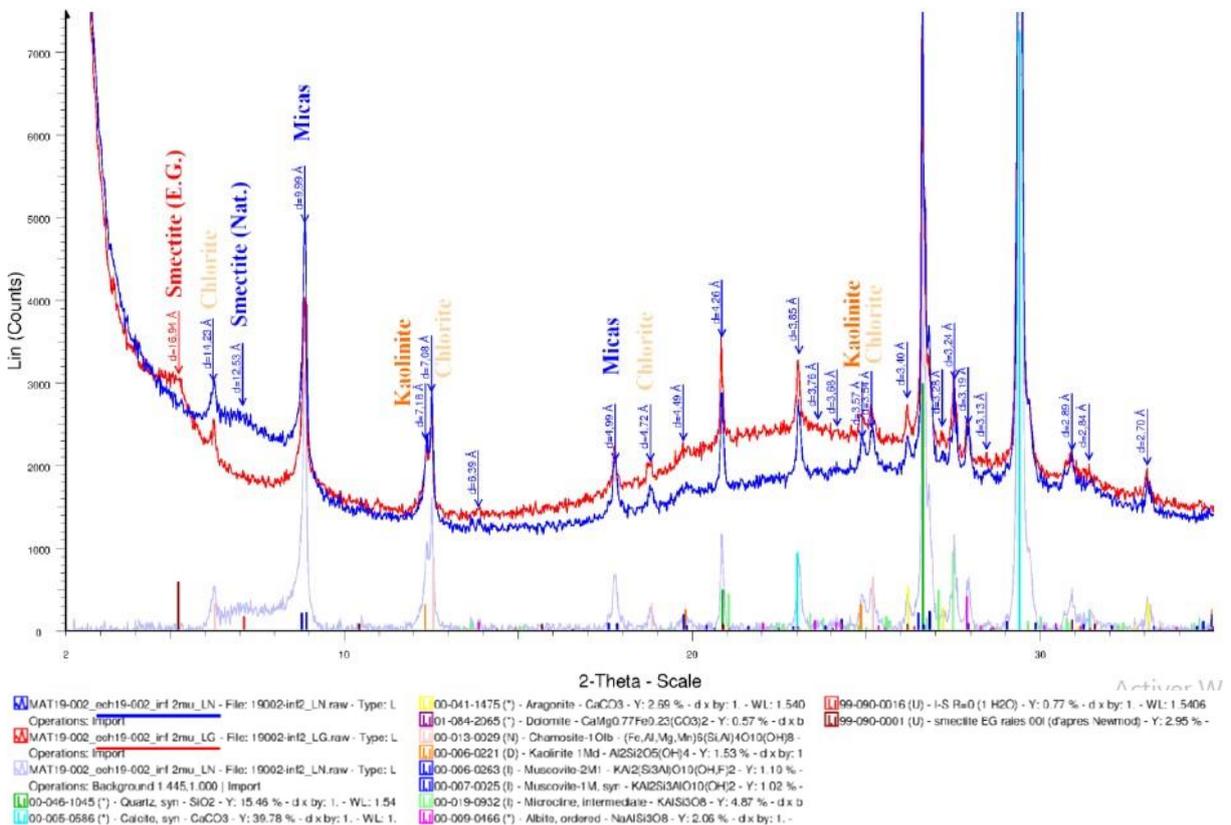
Annexe 7 - Diffraction de rayons X; diagrammes de lame orientée de la fraction <2µm de l'échantillon
issue du sol H



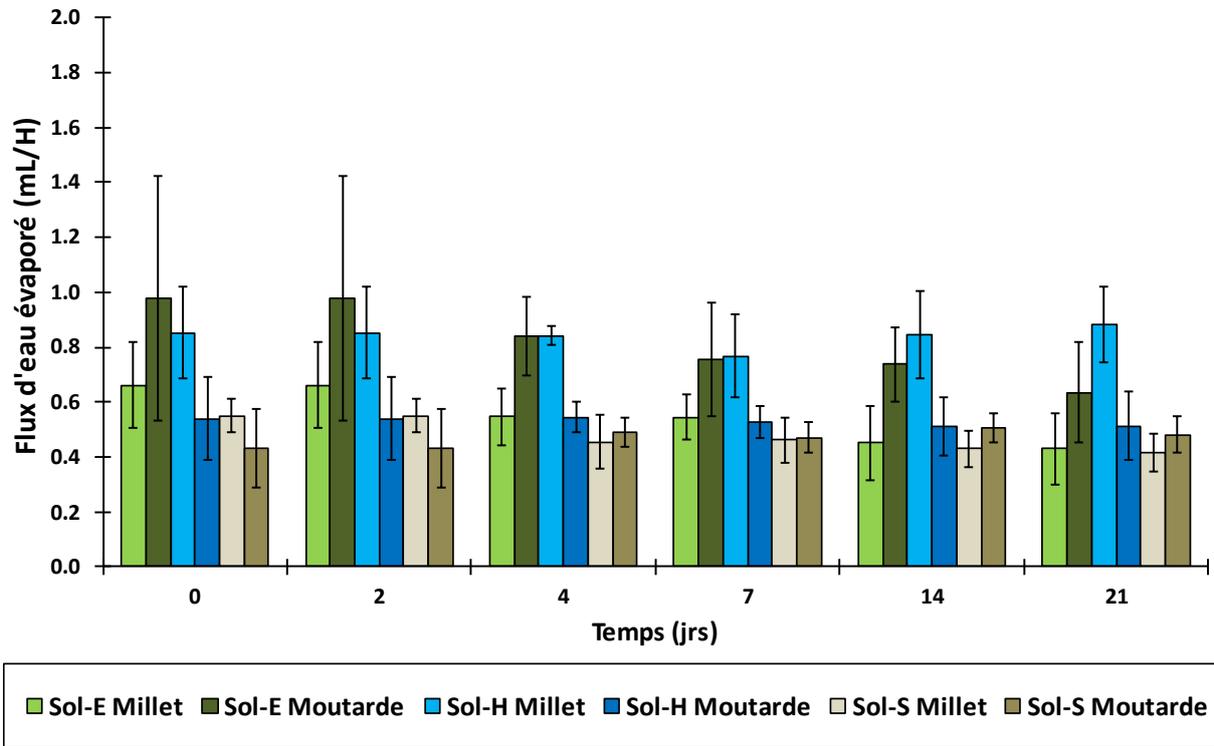
Annexe 8 - Diffraction de rayons X; diagramme de poudre désorientée de la fraction <math><2\mu\text{m}</math> de l'échantillon issue du sol S



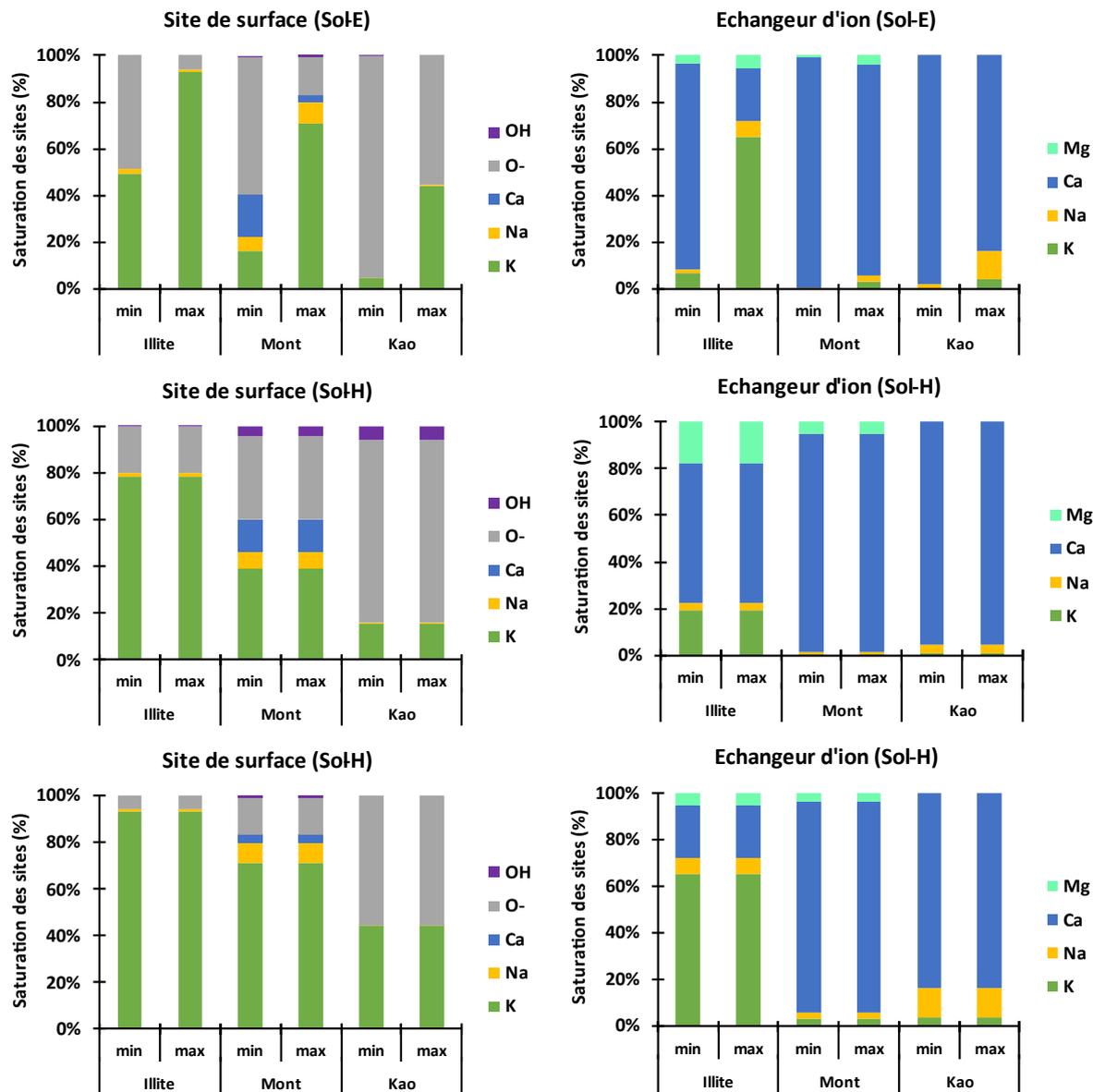
Annexe 9 - Diffraction de rayons X; diagrammes de lame orientée de la fraction <math><2\mu\text{m}</math> de l'échantillon issue du sol S



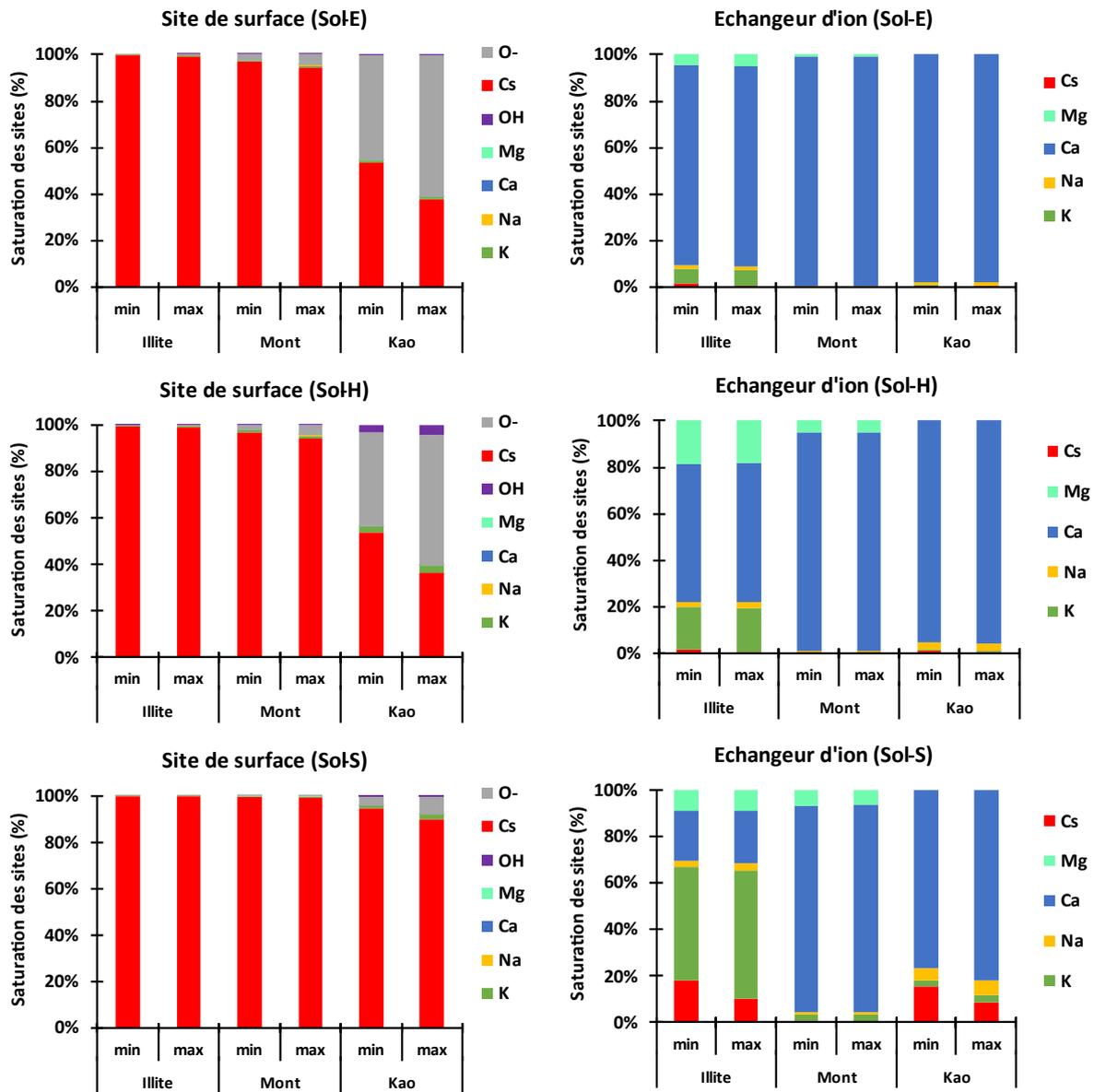
Annexe 10 - Flux d'eau évaporée pour les RHIZOsols au cours de l'expérimentation



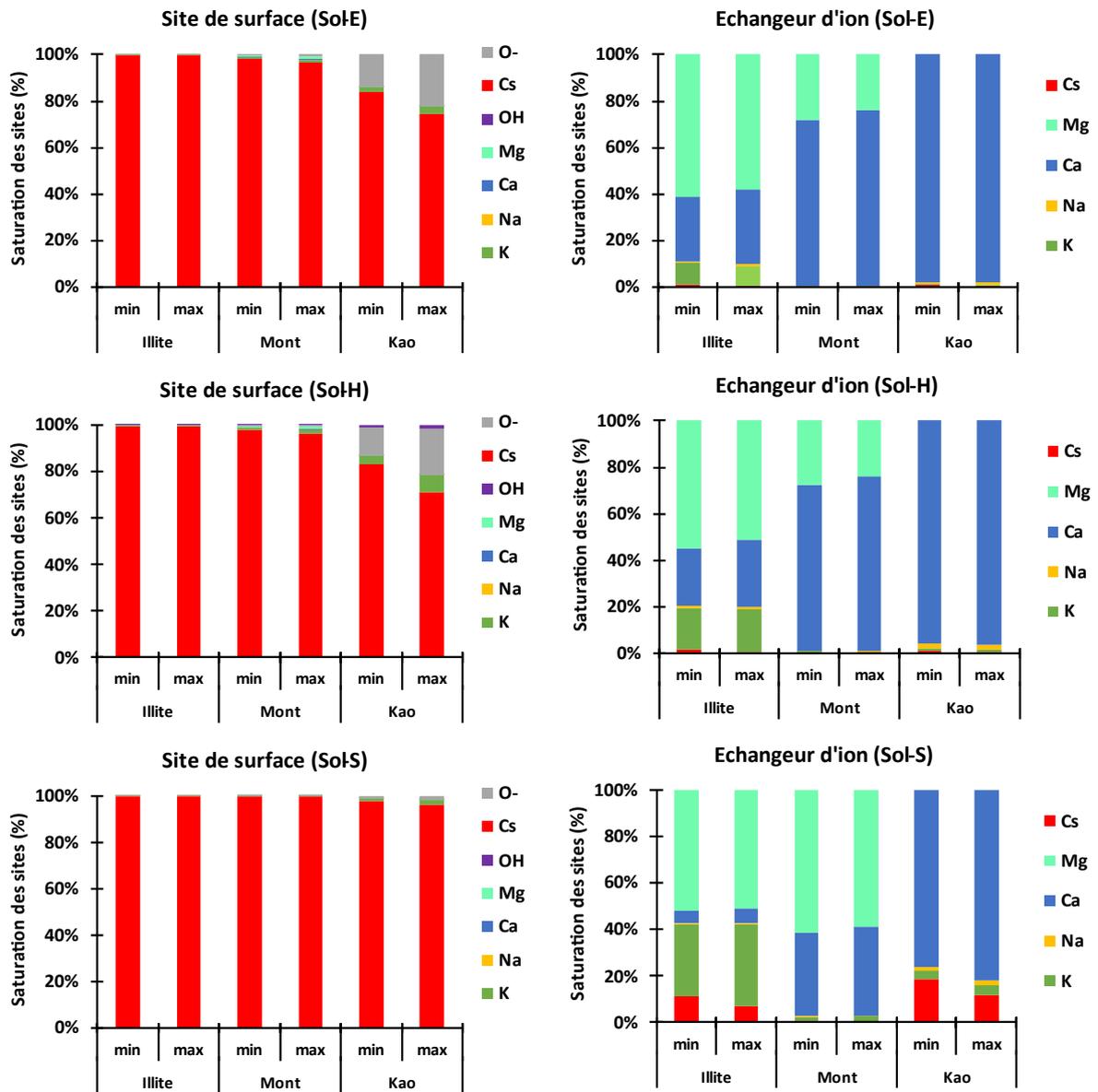
Annexe 11 – Résultats de modélisation de la distribution des cations sur les différents sites de sorption avant contamination calculés avec les données DRX



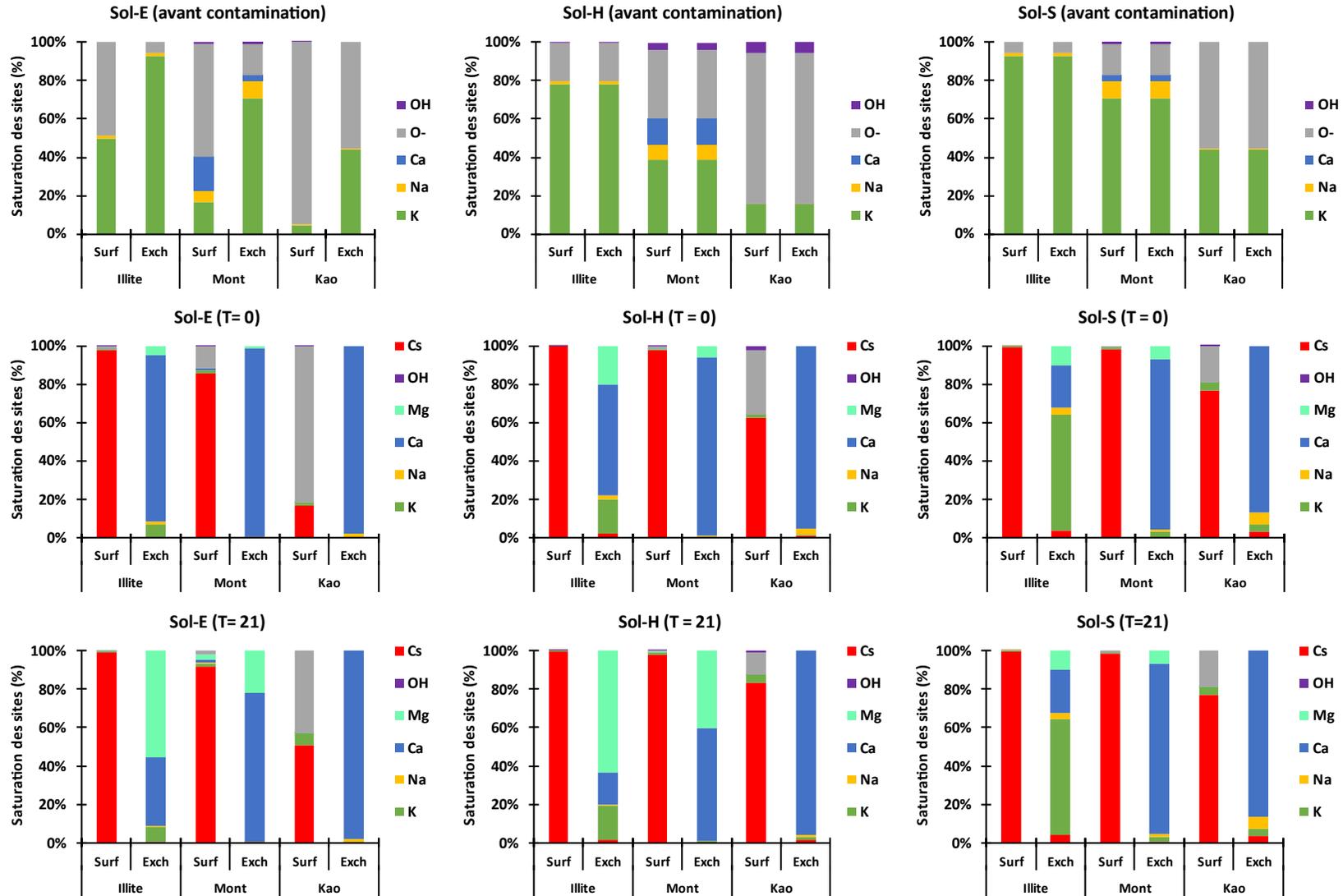
Annexe 12 - Résultats de modélisation de la distribution des cations sur les différents sites de sorption après contamination (T=0) calculés avec les données DRX



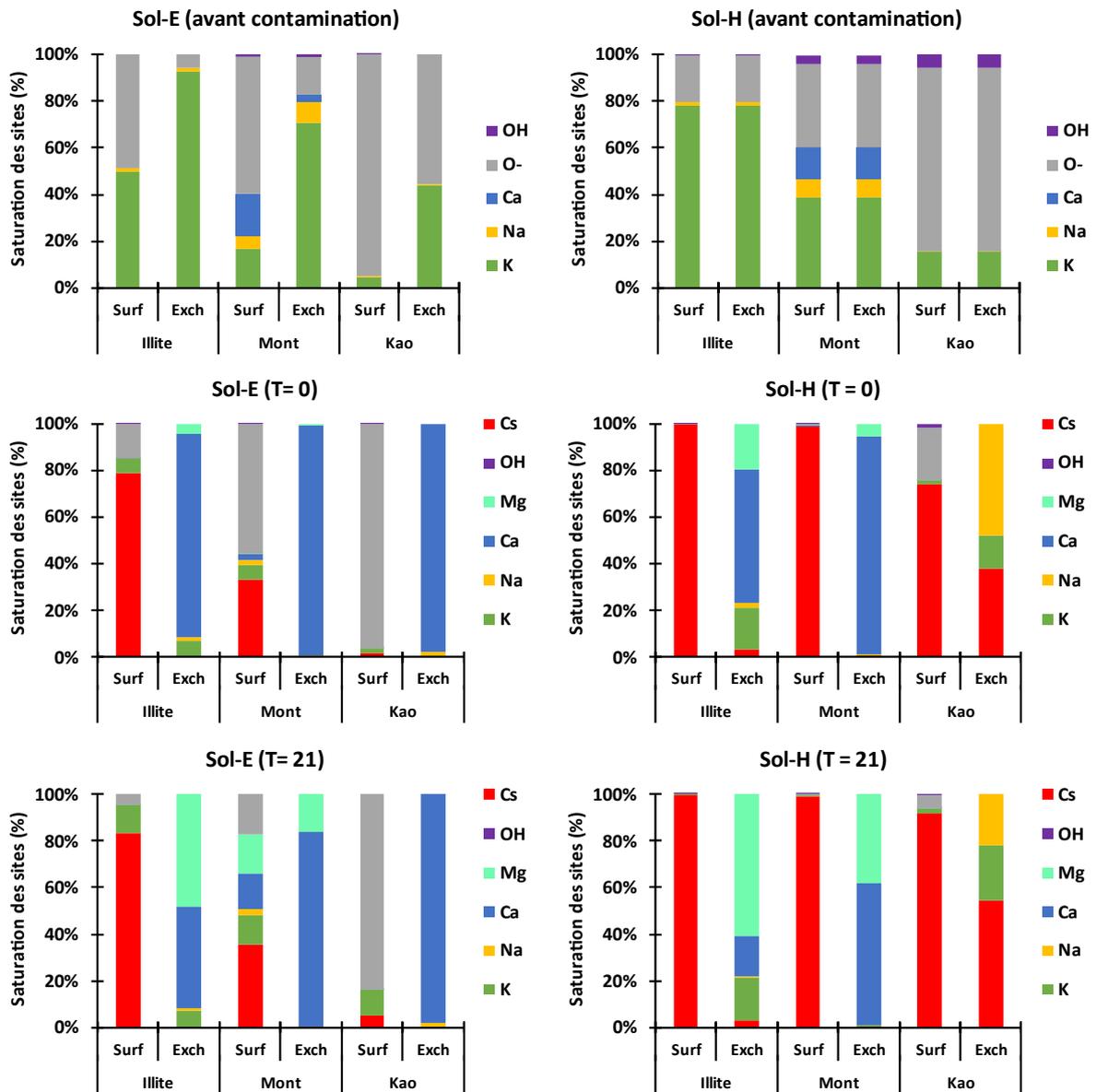
Annexe 13 - Résultats de modélisation de la distribution des cations sur les différents sites de sorption en fin d'expérience (T=21) calculés avec les données DRX



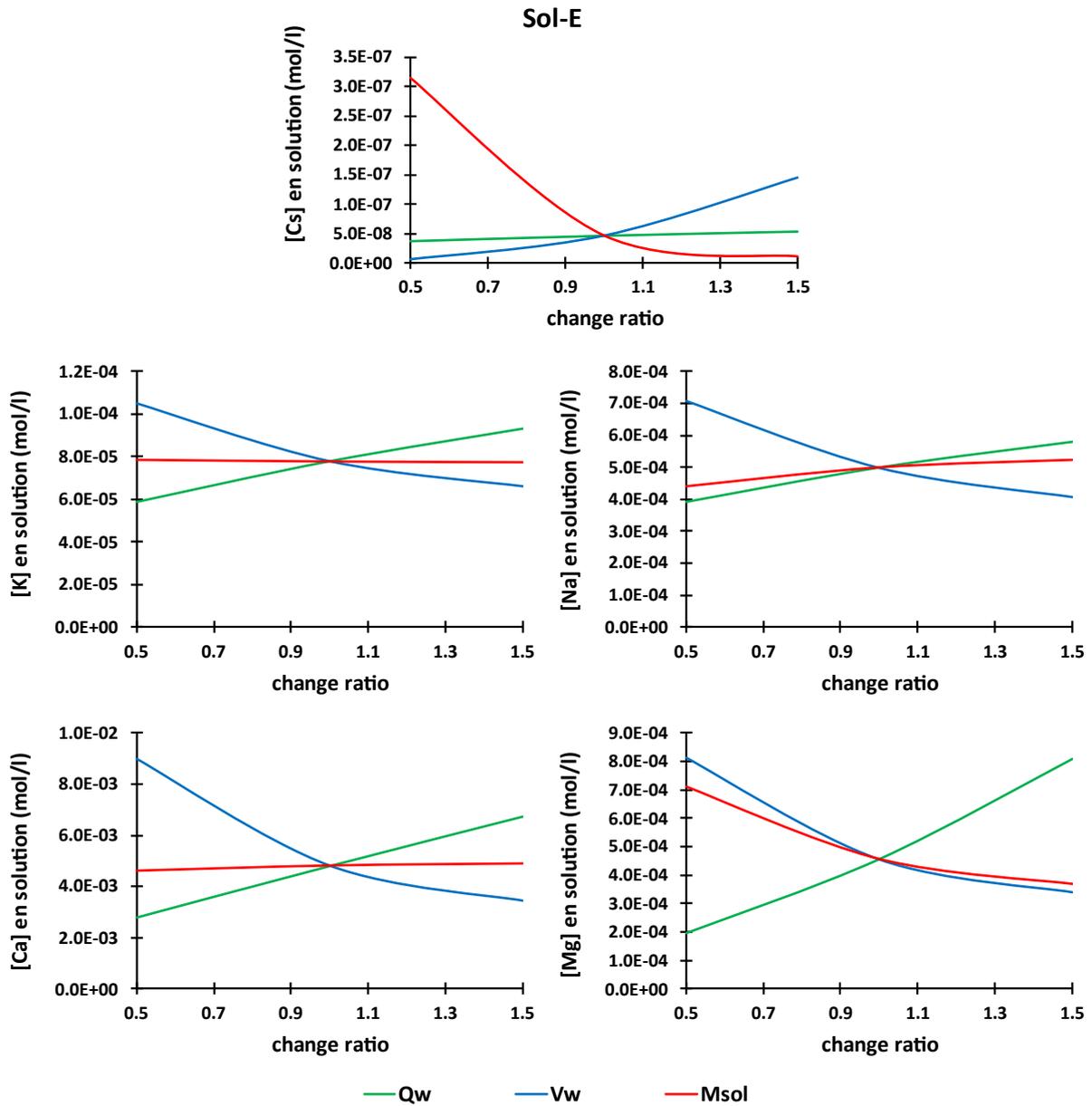
Annexe 14 - Distributions des cations sur les différents sites au cours de l'expérience RHIZOsol modélisées avec les paramètres obtenus à la suite de l'ajustement CEC_{MAX}



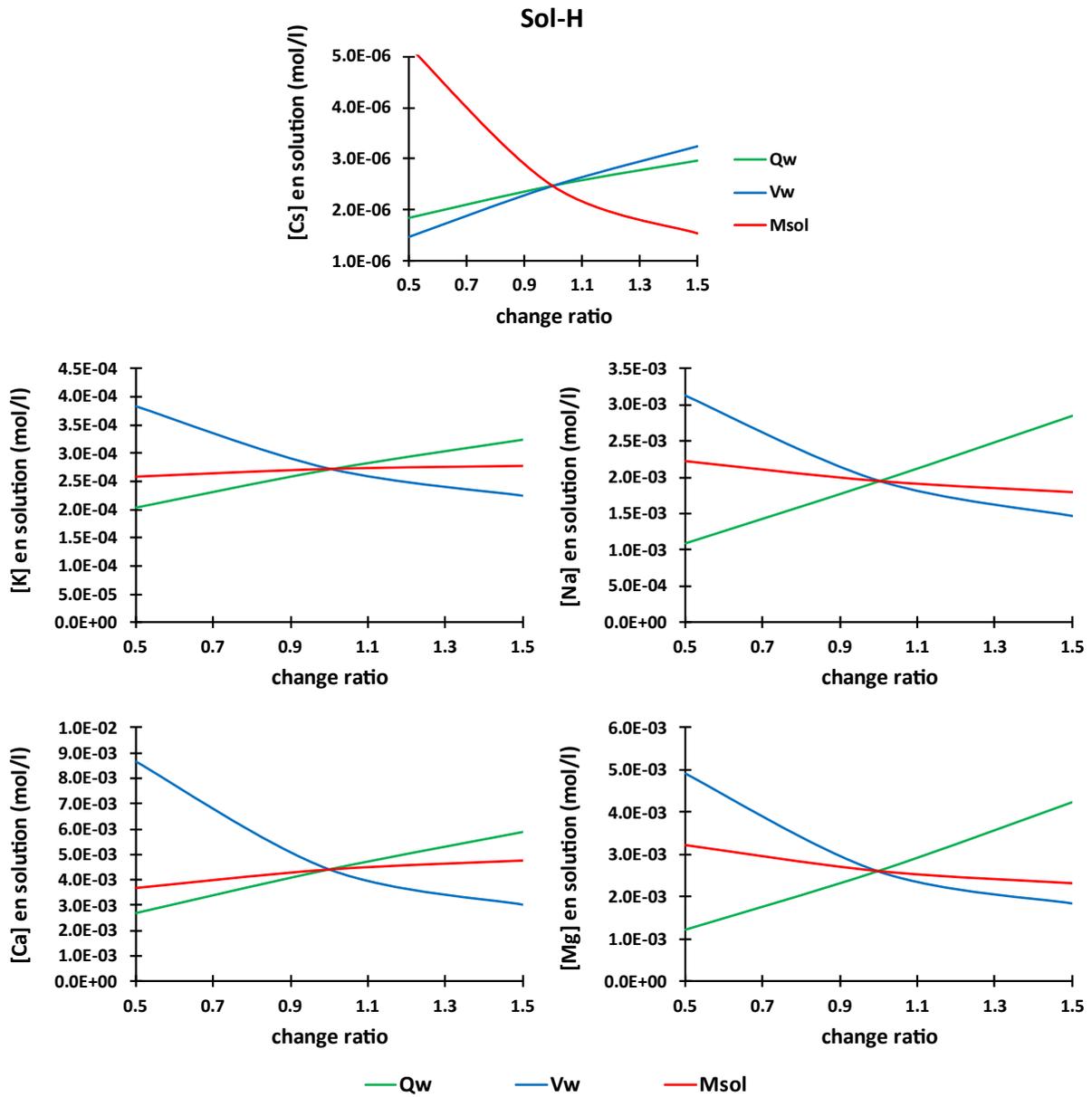
Annexe 15 - Distributions des cations sur les différents sites au cours de l'expérience RHIZOsol modélisée avec les paramètres obtenus à la suite de l'ajustement M_{max}



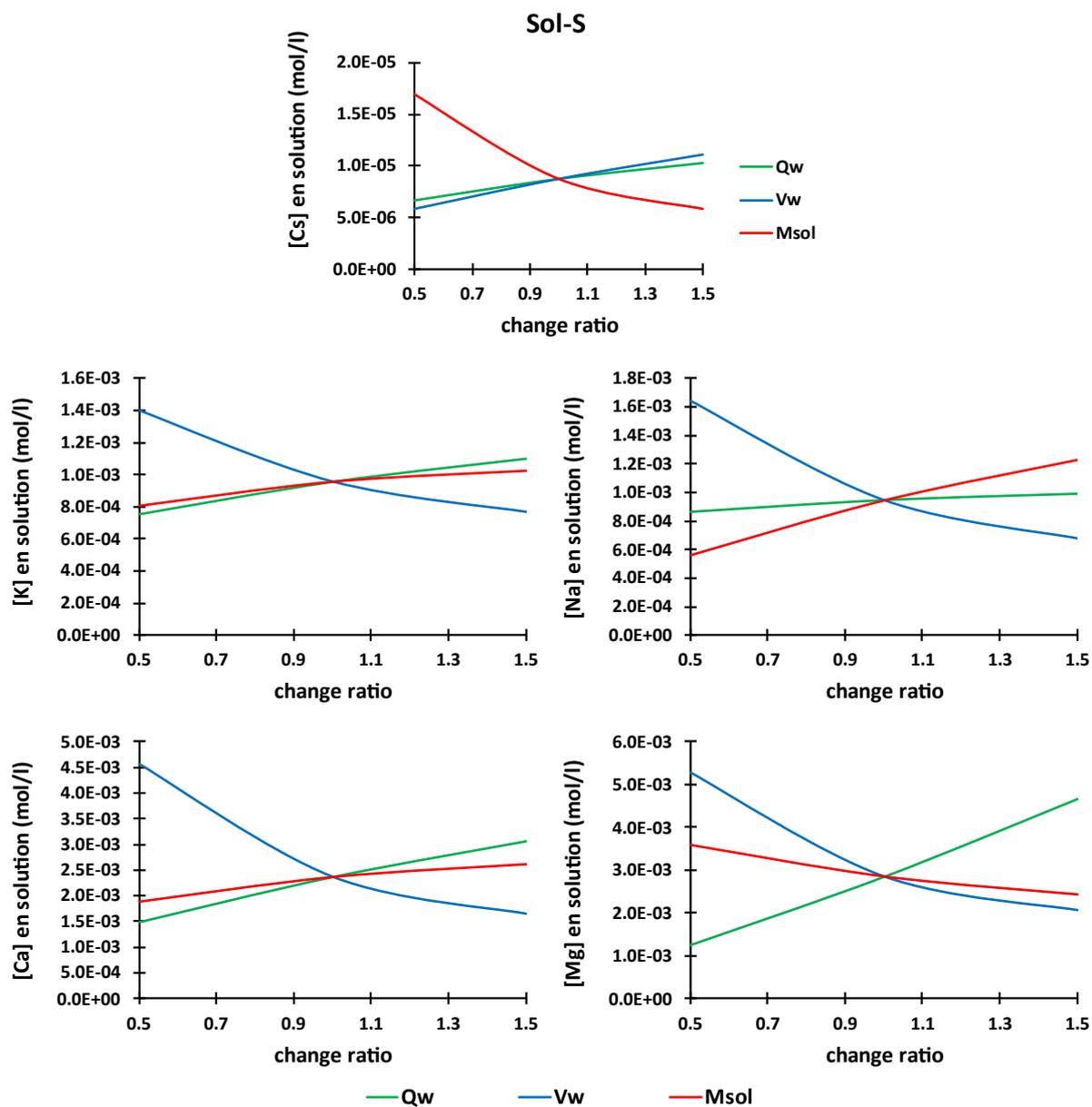
Annexe 16 – Etude de l'influence des paramètres débit (Q_w ; L/s), volume d'eau porale (V_w ; L) et M_{sol} la masse de sol dans le RHIZOtest (g) sur les concentrations du Cs et des cations majeurs dans l'eau porale prises en compte dans le modèle, pour le sol E. Les valeurs de départ du change ratio étant $Q_w = 1,42 \times 10^{-7}$, $V_w = 7,69 \times 10^{-3}$ et $M_{sol} = 19,29g$



Annexe 17 - Etude de l'influence des paramètres débit (Q_w ; L/s), volume d'eau porale (V_w ; L) et M_{sol} la masse de sol dans le RHIZOtest (g) sur les concentrations du Cs et des cations majeurs dans l'eau porale prises en compte dans le modèle, pour le sol H. Les valeurs de départ du change ratio étant $Q_w = 1,87 \times 10^{-7}$, $V_w = 8,11 \times 10^{-3}$ et $M_{sol} = 12,35g$



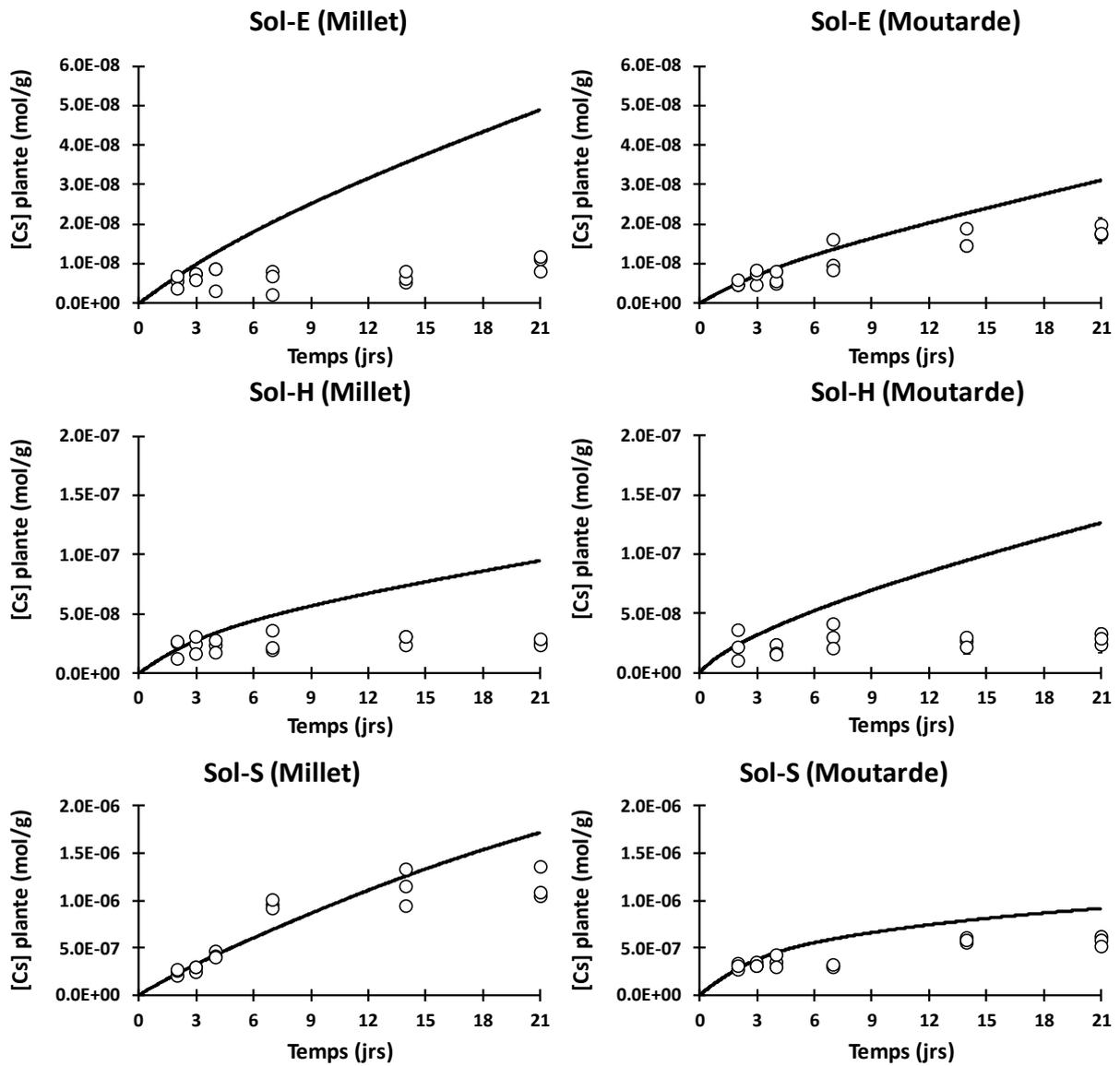
Annexe 18 - Etude de l'influence des paramètres débit (Q_w ; L/s), volume d'eau porale (V_w ; L) et M_{sol} la masse de sol dans le RHIZOtest (g) sur les concentrations du Cs et des cations majeurs dans l'eau porale prises en compte dans le modèle, pour le sol S. Les valeurs de départ du change ratio étant $Q_w = 1,26 \times 10^{-7}$, $V_w = 5,71 \times 10^{-3}$ L et $M_{sol} = 21,49g$



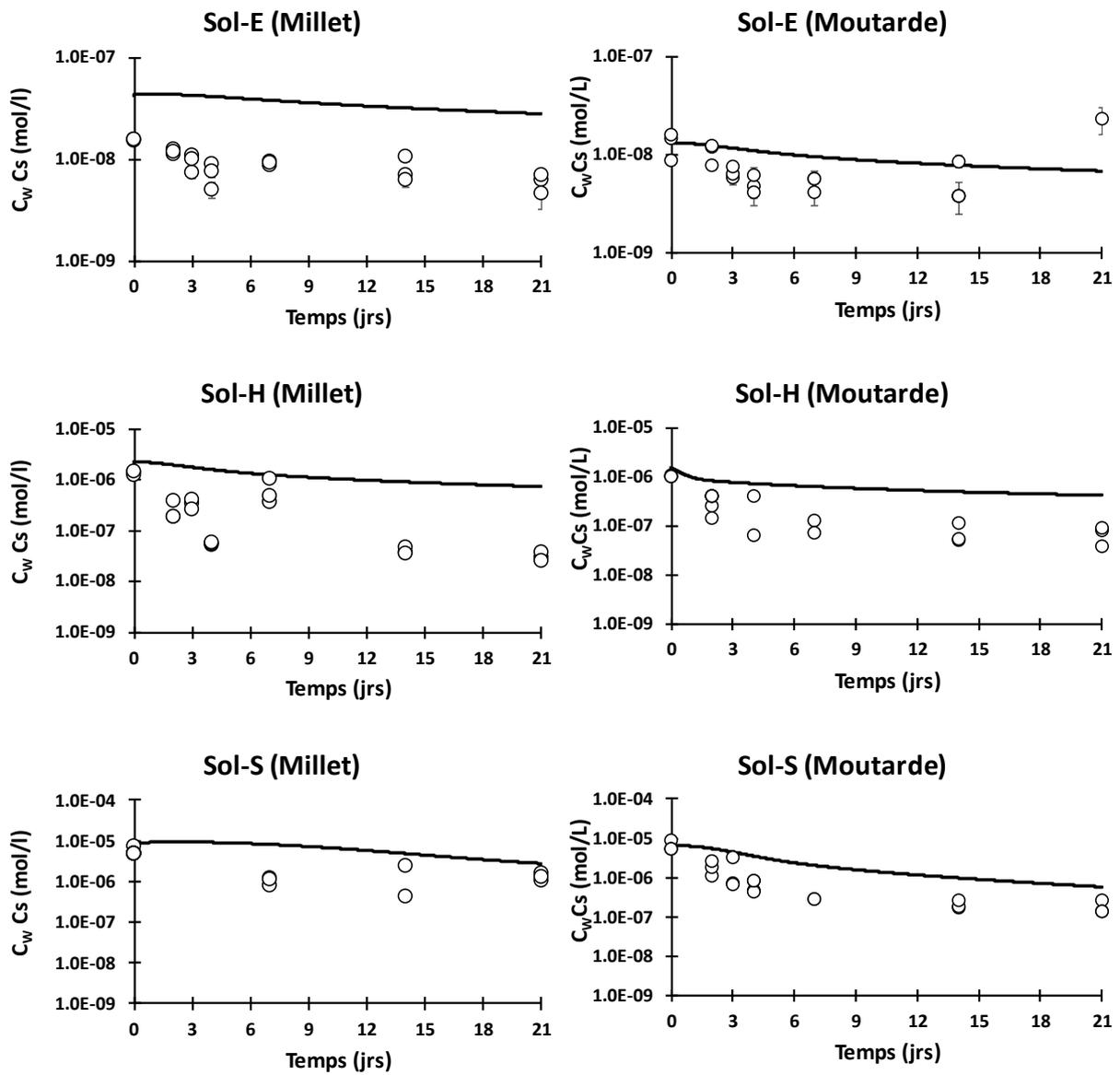
Annexe 19 - Indicateurs de performances pour la modélisation des différents cations en solution lors de la modélisation avec les paramètres K_{m2}

Sol E								
Millet					Moutarde			
	Ca	K	Mg	Na	Ca	K	Mg	Na
Biais (L/Kg)	1.75E-05	5.73E-05	9.26E-05	4.01E-04	-4.12E-03	-1.05E-05	-2.81E-04	1.01E-03
RMSE (L/Kg)	1.92E-03	1.40E-04	2.45E-04	9.81E-04	4.47E-03	2.57E-05	7.42E-04	2.46E-03
MSE (L/Kg)²	3.67E-06	1.97E-08	6.01E-08	9.63E-07	1.99E-05	6.61E-10	5.51E-07	6.08E-06
Nash-Sutcliffe	-0.21	-0.70	-0.52	-0.85	-12.43	-0.18	-1.03	-0.54
RSR	1.10	1.30	1.23	1.36	3.67	1.09	1.43	1.24
RVE	0.00	0.43	0.24	0.45	-1.74	-0.14	-0.48	0.62
Sol H								
	Ca	K	Mg	Na	Ca	K	Mg	Na
Biais (L/Kg)	3.06E-03	8.28E-05	7.24E-04	7.46E-04	-7.38E-04	-1.44E-05	-1.13E-04	3.96E-04
RMSE (L/Kg)	5.31E-03	2.03E-04	1.92E-03	1.83E-03	9.48E-04	3.52E-05	2.99E-04	9.69E-04
MSE (L/Kg)²	2.82E-05	4.12E-08	3.67E-06	3.34E-06	8.99E-07	1.24E-09	8.93E-08	9.39E-07
Nash-Sutcliffe	-0.18	0.33	-0.04	-0.43	-9.96	0.28	-5.58	-0.32
RSR	1.09	0.82	1.02	1.20	3.31	0.85	2.56	1.15
RVE	0.55	0.33	0.38	0.59	-1.66	-0.11	-0.33	0.49
Sol S								
	Ca	K	Mg	Na	Ca	K	Mg	Na
Biais (L/Kg)	7.03E-03	2.37E-04	1.29E-03	2.07E-03	6.79E-04	-2.13E-04	-4.88E-05	2.36E-03
RMSE (L/Kg)	7.29E-03	5.81E-04	3.42E-03	5.06E-03	1.78E-03	5.22E-04	1.29E-04	5.79E-03
MSE (L/Kg)²	5.31E-05	3.37E-07	1.17E-05	2.56E-05	3.18E-06	2.73E-07	1.67E-08	3.35E-05
Nash-Sutcliffe	-1.24	-0.28	-0.38	-0.86	-1.09	-0.41	-3.51	-2.14
RSR	1.50	1.13	1.17	1.36	1.45	1.19	2.12	1.77
RVE	0.79	0.45	0.52	0.83	0.33	-0.61	-0.04	0.71

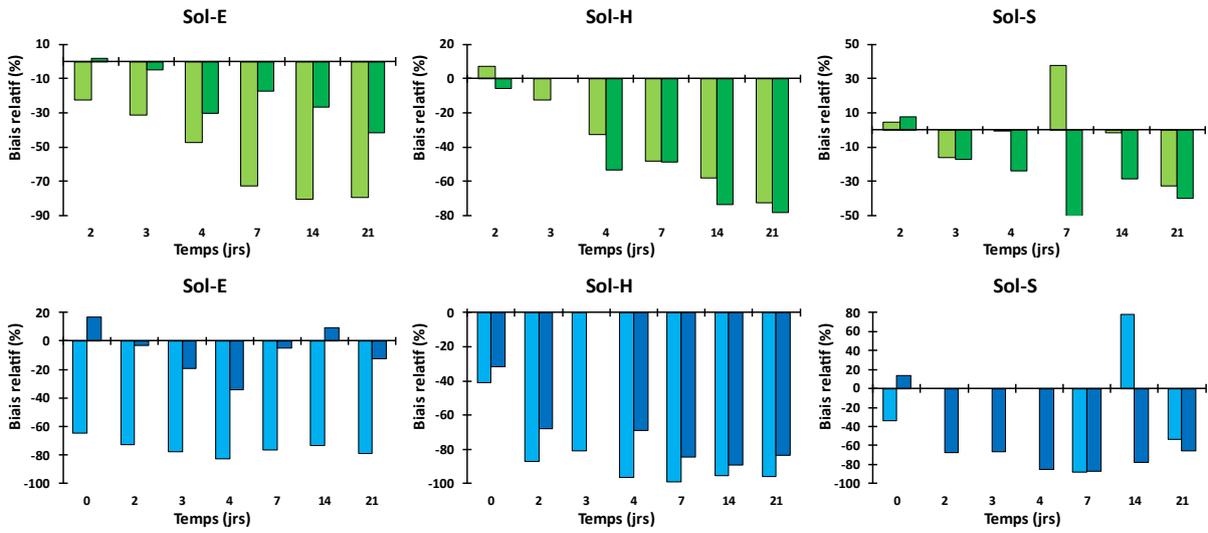
Annexe 20 - Comparaisons modèle-mesure de l'évolution de la concentration du Cs dans la plante pour l'ajustement représentant les temps courts. Les points représentent les données expérimentales, les traits les résultats de simulation



Annexe 21 - Comparaisons modèle-mesure de l'évolution de la concentration du Cs en solution pour les ajustements représentant les temps courts. Les points représentent les données expérimentales, les traits les résultats de simulation.



Annexe 22 - Biais relatifs calculés à la suite de la modélisation des RHIZOplantes en utilisant les paramètres K_{m1}



Annexe 23 - Indicateurs de performance du modèle obtenus sur la représentation du Cs en solution après réajustement des paramètres.

	Sol E		Sol H		Sol S	
	Millet	Moutarde	Millet	Moutarde	Millet	Moutarde
Biais (mol/L)	-2.88E-08	-6.91E-10	-1.20E-06	-4.10E-07	-1.11E-06	-1.65E-06
RMSE (mol/L)	7.62E-08	1.83E-09	3.17E-06	1.09E-06	2.94E-06	4.36E-06
MSE (mol/L)²	5.81E-15	3.35E-18	1.01E-11	1.18E-12	8.66E-12	1.90E-11
Nash-Sutcliffe	-98.00	0.57	-6.78	-0.76	0.18	0.04
RSR	9.95	0.65	2.79	1.33	0.90	0.98
RVE	-2.98	-0.07	-4.05	-1.64	-0.47	-0.99

Annexe 24 - Indicateurs de performance obtenus pour les simulations de la concentration du Cs dans la solution porale pour l'ajustement représentant les temps courts

	Sol E		Sol H		Sol S	
	Millet	Moutarde	Millet	Moutarde	Millet	Moutarde
Biais (mol/g)	-1.55E-08	-4.05E-09	-2.48E-08	-3.65E-08	-6.01E-08	-1.62E-07
RMSE (mol/g)	3.80E-08	9.93E-09	6.06E-08	8.94E-08	1.47E-07	3.97E-07
MSE (mol/g)²	1.44E-15	9.86E-17	3.68E-15	7.99E-15	2.17E-14	1.58E-13
Nash-Sutcliffe	-168.51	-0.04	-140.03	-13.05	0.63	-0.33
RSR	13.02	1.16	11.88	4.78	0.61	1.69
RVE	-2.24	-0.38	-0.99	-1.78	-0.08	-0.40

Annexe 25 - Paramètres utilisés pour la modélisation du Cs représentant les temps courts

Paramètres	Unités	Sol E		Sol H		Sol S	
		Millet	Moutarde	Millet	Moutarde	Millet	Moutarde
I_{max}	$\mu\text{mol/g.s-1}$	2×10^{-6}	1×10^{-5}	2×10^{-6}	1×10^{-5}	2×10^{-6}	1×10^{-5}
K_{m1}	$\mu\text{mol/L}$	2	4	30	70	3	25

Annexe 26 - Indicateurs de performance pour la modélisation des différents cations en solution, après réajustement des paramètres représentant l'absorption du Cs par la plante

Sol E								
Millet					Moutarde			
	Ca	K	Mg	Na	Ca	K	Mg	Na
Biais (L/Kg)	1.75E-05	5.73E-05	9.26E-05	4.01E-04	-4.36E-03	-2.08E-05	-2.80E-04	9.44E-04
RMSE (L/Kg)	1.92E-03	1.40E-04	2.45E-04	9.81E-04	4.65E-03	5.09E-05	7.40E-04	2.31E-03
MSE (L/Kg)²	3.67E-06	1.97E-08	6.01E-08	9.63E-07	2.16E-05	2.59E-09	5.48E-07	5.34E-06
Nash-Sutcliffe	-0.21	-0.70	-0.52	-0.85	-13.55	-0.26	-1.02	-0.48
RSR	1.10	1.30	1.23	1.36	3.81	1.12	1.42	1.21
RVE	0.00	0.43	0.24	0.45	-1.84	-0.27	-0.46	0.60
Sol H								
	Ca	K	Mg	Na	Ca	K	Mg	Na
Biais (L/Kg)	3.06E-03	8.27E-05	7.24E-04	7.46E-04	-7.45E-04	-1.99E-05	-1.14E-04	3.94E-04
RMSE (L/Kg)	5.31E-03	2.02E-04	1.92E-03	1.83E-03	9.51E-04	4.88E-05	3.01E-04	9.65E-04
MSE (L/Kg)²	2.82E-05	4.10E-08	3.67E-06	3.34E-06	9.04E-07	2.39E-09	9.08E-08	9.31E-07
Nash-Sutcliffe	-0.18	0.33	-0.04	-0.43	-10.03	0.26	-5.58	-0.32
RSR	1.09	0.82	1.02	1.20	3.32	0.86	2.56	1.15
RVE	0.55	0.33	0.38	0.59	-1.68	-0.16	-0.33	0.49
Sol S								
	Ca	K	Mg	Na	Ca	K	Mg	Na
Biais (L/Kg)	7.03E-03	2.37E-04	1.29E-03	2.07E-03	6.76E-04	-2.21E-04	-5.09E-05	2.36E-03
RMSE (L/Kg)	7.29E-03	5.80E-04	3.42E-03	5.06E-03	1.78E-03	5.40E-04	1.35E-04	5.79E-03
MSE (L/Kg)²	5.31E-05	3.37E-07	1.17E-05	2.56E-05	3.18E-06	2.92E-07	1.81E-08	3.35E-05
Nash-Sutcliffe	-1.24	-0.28	-0.38	-0.86	-1.09	-0.42	-3.52	-2.14
RSR	1.50	1.13	1.17	1.36	1.45	1.19	2.13	1.77
RVE	0.79	0.45	0.52	0.83	0.33	-0.63	-0.04	0.71

DATABASE C:\Users\International\Documents\PhD\AlexF\Modelo
alex\Fitted\000_Database_PHREEQC\PKDLM_BRGM_database_phreeqc_ThermoddemV
1.10_06Jun2017.dat

SOLUTION_MASTER_SPECIES

Plt Plt- 0.0 Plt 1.0

SOLUTION_SPECIES

Plt- = Plt-

log_k 0.0

END

SOLUTION 10

-water 7.69242E-03

units mol/L

pH 7.5

Na 9.00E-04

K 1.00E-04

Ca 5.00E-03

Mg 2.00E-04

N(5) 1.00E-04

Cl 9.00E-04

S(6) 2.00E-04

C(4) 5.00E-03

END

SURFACE 10

-equilibrate 10

-sites_units density

Illitex 8.0593E-04 97 19.29 # 29.8%

Montx	1.2969E-06	800	19.29 #	3.6%
Kaolinitex	2.9849E-06	10	19.29 #	2.0%
#	^site/nm^2	^SSA (m^2/g)	^M/V (g/L)	

END

EXCHANGE 10

-equilibrate 10

Illi 1.30E-03

Mont 6.04E-04

Kao 7.68E-06

END

Equilibrage spike

USE solution 10

USE exchange 10

USE surface 10

EQUILIBRIUM_PHASES 10

Fix_H+ -7.5 HCl 10

save surface 3

save exchange 3

END

#Contaminated soil ==> RIZO

SOLUTION 3 # ==> stagnant cell

-water 7.69242E-03

units mol/L

pH 7.5

Cl 1.00E-05

K 1.00E-05

Mg 7.50E-04

S(6) 7.50E-04

Cs 3.46E-04

Plt 10

use surface 3 #number of surface and exchange need to be the same as the cell here
solution 3 ==> cell 3

use Exchange 3

EQUILIBRIUM_PHASES 3

Fix_H+-7.5 HCl 10

END

SOLUTION 0-1 # inlet solution 0 # define solution 1 since PHREEQC wants at least 1 cell
in the column for transport ==> mobile cell.

units mol/L

pH 7.5

Cl 7.69E-08

K 7.69E-08

Mg 5.77E-06

S(6) 5.77E-06

EQUILIBRIUM_PHASES 0-1

Fix_H+ -7.5 HCl 10

Solution 100 #for evaporation/evapotranspiration

Rates

UpT1cs

-start

10 Z = TOTAL_TIME # s

20 if Z <= 259200 then goto 240 # soil/plant contact time => day 3 after soil/solution
equilibration

30 if Z >= 388800 then goto 240

```

100 km = 2E-06 # VALEUR a AJUSTE ; (mol/L)
110 Vmax = 2E-12 # VALEUR a AJUSTE ; (mol/g)
120 bm = GET(1) # biomass (g)

200 Vp = ((Vmax*mol("Cs+"))/(km + mol("Cs+")))
# Cs absorption rate (mol/g.s)

210 rate = Vp * bm
# Cs absorption flux (mol/s)

220 moles = -rate * TIME
# Cs absorbed (mol)

230 if (m - moles) < 0 then moles = m

240 SAVE moles

-end

UpT2cs

-start

10 Z = TOTAL_TIME # s

20 if Z <= 388800 then goto 240 # systeme d'absorption temps long

100 km = 1E-05 # VALEUR a AJUSTE ; (mol/L)
110 Vmax = 2E-12 # VALEUR a AJUSTE ; (mol/g)
140 bm = GET(1) # biomass (g)

200 Vp = ((Vmax*mol("Cs+"))/(km + mol("Cs+")))
# Cs absorption rate (mol/g.s)

210 rate = Vp * bm
# Cs absorption flux (mol/s)

220 moles = -rate * TIME
# Cs absorbed (mol)

230 if (m - moles) < 0 then moles = m

240 SAVE moles

```

-end

Upk

-start

10 Z = TOTAL_TIME # s

20 if Z <= 259200 then goto 240 # soil/plant contact time => day 3 after soil/solution
equilibration

100 km = 2E-05 # VALEUR a AJUSTE ; (mol/L)

110 Vmax = 1E-10 # VALEUR a AJUSTE ; (mol/g)

120 bm = GET(1) # biomass (g)

200 Vp = ((VmaxHA*mol("Cs+"))/(kmHA + mol("Cs+"))) # K absorption rate
(mol/g.s)

210 rate = Vp * bm # K absorption flux (mol/s)

220 moles = -rate * TIME # K absorbed (mol)

230 if (m - moles) < 0 then moles = m

240 SAVE moles

-end

Upna

-start

10 Z = TOTAL_TIME # s

20 if Z <= 259200 then goto 240 # soil/plant contact time => day 3 after soil/solution
equilibration

100 km = 1E-03 # VALEUR a AJUSTE ; (mol/L)

110 Vmax = 1E-12 # VALEUR a AJUSTE ; (mol/g)

120 bm = GET(1) # biomass (g)

200 Vp = ((Vmax*mol("Na+"))/(km + mol("Na+"))) # Ca absorption rate (mol/g-1.s-
1)

```

210 rate = Vp * bm                                # Ca absorption flux (mol/.s-1)
220 moles = -rate * TIME                          # Ca absorbed (mol)
230 if (m - moles) < 0 then moles = m
240 SAVE moles
-end

Upca
-start
10 Z = TOTAL_TIME                                # s
20 if Z <= 259200 then goto 240 # soil/plant contact time => day 3 after soil/solution
equilibration
100 km = 1E-3                                     # VALEUR a AJUSTE ; (mol/L)
110 Vmax = 1E-11                                  # VALEUR a AJUSTE ; (mol/g)
120 bm = GET(1)                                   # biomass (g)

200 Vp = ((Vmax*mol("Ca+2"))/(km + mol("Ca+2"))) # Ca absorption rate (mol/g-1.s-
1)
210 rate = Vp * bm                                # Ca absorption flux (mol/.s-1)
220 moles = -rate * TIME                          # Ca absorbed (mol)
230 if (m - moles) < 0 then moles = m
240 SAVE moles
-end

Upmg
-start
10 Z = TOTAL_TIME                                # s
20 if Z <= 259200 then goto 240 # soil/plant contact time => day 3 after soil/solution
equilibration
100 km = 1E-3                                     # VALEUR a AJUSTE ; (mol/L)
110 Vmax = 5E-10                                  # VALEUR a AJUSTE ; (mol/g)
120 bm = GET(1)                                   # biomass (g)

```

```

200 Vp = ((Vmax*mol("Mg+2"))/(km + mol("Mg+2"))) # Mg absorption rate (mol/g-1.s-
1)
210 rate = Vp * bm # Mg absorption flux (mol/.s-1)
220 moles = -rate * TIME # Mg absorbed (mol)
230 if (m - moles) < 0 then moles = m
240 SAVE moles
-end

```

```

Biomass #monomolecular model Biomasse (t) = K-exp(-rt)*(K-M0)

```

```

-start

```

```

10 Z = TOTAL_TIME # s

```

```

20 IF Z <= 259200 THEN GOTO 110 # soil/plant contact time => day 3 after soil/solution
equilibration

```

```

30 t = TOTAL_TIME- 259200 # s

```

```

40 ib = 1.03 # initial biomass (g)

```

```

50 r = 7.60282268461511E-07 # max grow rate (g/s)

```

```

60 k = 2.59065374079046 # max biomass (g)

```

```

70 y = k-EXP(-r*t)*(k-ib) # biomass (g) at time t

```

```

80 rate = y/t

```

```

90 moles = -rate * TIME

```

```

100 PUT(y,1)

```

```

110 SAVE moles

```

```

-end

```

```

KINETICS 3

```

```

UpT1cs

```

```

-formula PltCs

```

```

-m 0 # current moles of the kinetic reactant

```

```

-tol 1.0E-10

```

UpT2cs

-formula PltCs

-m 0 # current moles of the kinetic reactant

-tol 1.0E-10

Upk

-formula PltK

-m 1.79E-03 # current moles of the kinetic reactant

-tol 1.e-10

Upna

-formula PltNa

-m0 7.22E-05 # current moles of the kinetic reactant

-tol 1.e-10

Upca

-formula Plt2Ca

-m0 1.82E-04 # current moles of the kinetic reactant

-tol 1.e-10

Upmg

-formula Plt2Mg

-m0 3.89E-04 # current moles of the kinetic reactant

-tol 1.e-10

Biomass

-formula H 0

-m 0

-tol 1e-8

END

MIX 3 # simulate % water evaporation of solution 3 then replaced by solution 0

0 0.0666266185262326

100 -0.0666266185262326

3 1

END

SELECTED_OUTPUT ### mis ici pour juste avoir les résultat transport et pas les mise a l'équilibre avant.

-reset FALSE

-simulation TRUE #num sim; sim=1==> transport sans plante; sim=2==> transport avec plante.

#-distance TRUE

#-state TRUE

#-solution TRUE

#-water TRUE

#-step TRUE

-time TRUE

-high_precision TRUE

-totals Cs K Na Ca Mg Illitex Montx Kaolinitex Illi Kao Mont

-molalities IllitexOCs+0.5 IllitexOK+0.5 IllitexONa+0.5 IllitexOCa+1.5
IllitexOMg+1.5 IllitexO-0.5 IllitexOH+0.5 MontxOCs+0.5
MontxOK+0.5MontxONa+0.5 MontxOCa+1.5 MontxOMg+1.5
MontxO-0.5 MontxOH+0.5 KaolinitexOCs+0.5 KaolinitexOK+0.5
KaolinitexONa+0.5 KaolinitexOCa+1.5 KaolinitexOMg+1.5 KaolinitexO-0.5
KaolinitexOH+0.5 CsIlli Killi NaIlli CaIlli2 MgIlli2 CsMont KMont
NaMont CaMont2 MgMont2 CsKao KKao NaKao CaKao2

PRINT

-reset FALSE

USER_PUNCH

-headings Cstot Ktot Natot Catot Mgtot Cltot SO4tot b_m Cs_plante K_plante Na_plante
Ca_plante Mg_plante CsT1_plante CsT2_plante

-start

10 m_s = 19.29 # (g)

20 v_w = 7.69242E-03 # (L)

30 Cstot = sys("Cs")/v_w # (mol/L)

40 Ktot = sys("K")/v_w # (mol/L)

50 Cltot = sys("Cl")/v_w # (mol/L)

60 Mgtot = sys("Mg")/v_w # (mol/L)

70 SO4tot = sys("S(6)")/v_w # (mol/L)

80 Catot = sys("Ca")/v_w # (mol/L)

90 Natot = sys("Na")/v_w # (mol/L)

100 b_m = GET(1) # Plante biomasse (g)

110 csT1_plante = KIN("UpT1cs") # mol Cs absorbé par système HA

120 csT2_plante = KIN("UpT2cs") # mol Cs absorbé par système LA

130 Cs_plante = csT1_plante + csT2_plante # mol Cs dans la plante

140 K_plante = KIN("Upk") # mol K dans la plante

150 Na_plante = KIN("Upna") # mol Na dans la plante

160 Ca_plante = KIN("Upca") # mol Ca dans la plante

170 Mg_plante = KIN("Upmg") # mol Mg dans la plante

300 PUNCH Cstot Ktot Natot Catot Mgtot Cltot SO4tot b_m Cs_plante K_plante Na_plante
Ca_plante Mg_plante CsT1_plante CsT2_plante

-end

TRANSPORT #transport whithout plant ==> soil evaporation

-initial_time 0

-cells 1

-shifts 72.00 # number of time_steps, total time is 3 days

-time_step 3600.00 # each time_step (s) the MIX is performed

-flow_direction diffusion_only

-boundary_conditions constant close

-stagnant 1

-punch_cells 3

-punch_frequency 1

END

TRANSPORT #transport whith plant ==> soil evaporation + plant evapotranspiration

-initial_time 259200

-cells 1

-shifts 765.60 # number of time_steps, total time is 21 days

-time_step 2369.91 # each time_step (s) the MIX is performed

-flow_direction diffusion_only

-boundary_conditions constant closed

-stagnant 1

-punch_cells 3

-punch_frequency 1

END