amU
Aix Marseille Université

NNT : 0000AIXM0000

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université
le 04 décembre 2024 par

Jean LATRILLE

Dynamique de compétition entre le césium et le strontium dans les systèmes sol-plante : Vers une optimisation de la phytostabilisation par Cannabis sativa

Discipline
Biologie santé

Spécialité
Biologie végétale

École doctorale
ED 62 – SCIENCES DE LA VIE ET DE LA SANTE

Laboratoire/Partenaires de recherche
CEA/DRF/BIAM/PEPSS

CEA/DES/DRMP/SPC/L3MR

Composition du jury

Lydie LE FORESTIER Maîtresse de conférence, Université d'Orléans	Rapporteuse
Sébastien THOMINE Directeur de recherche, CNRS	Rapporteur
Jean-Yves CORNU Chargé de recherche, INRAE	Examinateur
Anne-Aliénor VERY Directrice de recherche, CNRS	Présidente du jury
Nathalie LEONHARDT Directrice de recherche, CEA	Directrice de thèse
Christelle LATRILLE Directrice de recherche, CEA	Co-encadrante de thèse

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE
cea

Affidavit

Je soussigné, Jean Latrille, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Nathalie Leonhardt et Christelle Latrille, 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 Aix-en-Provence, le 9 octobre 2024



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.

Affidavit

I, undersigned, Jean Latrille, hereby declare that the work presented in this manuscript is my own work, carried out under the scientific supervision of Nathalie Leonhardt et Christelle Latrille, in accordance with the principles of honesty, integrity and responsibility inherent to the research mission. The research work and the writing of this manuscript have been carried out in compliance with both the French national charter for Research Integrity and the Aix-Marseille University charter on the fight against plagiarism.

This work has not been submitted previously either in this country or in another country in the same or in a similar version to any other examination body.

Place Aix-en-Provence, date 9 octobre 2024



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.

Liste de publications et/ou brevets et participation aux conférences

1) Liste des publications et/ou brevet [1] réalisées dans le cadre du projet de thèse :

    1. Competition between Cs and Sr in a multi-contaminated system on illite and smectite and natural clay phases. (2024). Latrille Jean, Latrille Christelle, Leonhardt Nathalie - *En preparation*
    2. Evaluation of Cannabis sativa phytostabilization capacity by characterization of root system absorption and plant translocation. (2024). Latrille Jean, Chiarenza Serge, Leonhardt Nathalie, Latrille Christelle – *En préparation*

[1] Cette liste comprend les articles publiés, les articles soumis à publication et les articles en préparation ainsi que les livres, chapitres de livre et/ou toutes formes de valorisation des résultats des travaux propres à la discipline du projet de thèse. La référence aux publications doit suivre les règles standards de bibliographie et doit être conforme à la charte des publications d'AMU.

Résumé

Les isotopes radioactifs du césium (Cs) et du strontium (Sr) sont des contaminants majeurs des sols à la suite d'accidents nucléaires. La remédiation de ces sols peut être envisagée via des techniques de phytostabilisation, dans lesquelles les plantes sont sélectionnées pour leurs capacités à limiter la lixiviation des contaminants vers les eaux souterraines et leurs transferts vers les parties aériennes. La phytostabilisation permet une valorisation des zones contaminées par la production végétale d'intérêt agro-industriel (*Cannabis sativa*). Cependant il existe peu de données suffisantes dans la littérature sur la capacité de ces plantes pour des techniques de phytostabilisation. L'évaluation de ces techniques repose sur des modèles prédictifs nécessitant une compréhension fine des processus impliqués, notamment dans le cas de contaminations multi-élémentaires. Le processus d'échange d'ions à l'interface solide/solution joue un rôle clé dans la rétention de Cs et de Sr, tandis que l'absorption des cations par la plante se fait via des systèmes de transport spécifiques.

Cette étude explore les effets d'une contamination simultanée en Cs et Sr sur les processus de rétention dans les sols et d'absorption chez *Cannabis sativa*. Une démarche pas à pas a été adopté pour discrimer les processus mis en jeu et la contribution des différentes phases du sol. Cette étude s'appuie sur la modélisation de l'adsorption de Cs et de Sr par le modèle MSIE (Multisite Ion Exchange) et une approche additive. Les résultats montrent une compétition entre ces éléments spécifiquement à faibles concentrations, et selon leurs sélectivités vis-à-vis des sites de sorption. Les carbonates influencent indirectement la sorption de Cs et de Sr en régulant les équilibres entre la pCO_2, la calcite et le pH, alors que la matière organique n'a pas d'effet significatif sur la sorption de Cs et de Sr.

L'absorption de Cs et de Sr a été étudié chez *Cannabis sativa* par une description macroscopique des systèmes de transport suivant des cinétiques de Michaelis-Menten. Contrairement aux résultats de la littérature, le Cs est absorbé par les transporteurs de haute affinité du K, mais avec une plus faible affinité. Pour le Sr, son système de transport diffère de celui du Ca. Les études de compétition ont montré que le Cs et le K sont des ions compétiteurs, tandis que le Ca et le Sr ne le sont pas. De plus, la présence simultanée de Cs et de Sr n'a pas d'effet sur leur absorption respective, indiquant une absence de compétiteurs à ce niveau.

Ces résultats mettent en évidence les effets compétitifs dans les processus de sorption et d'absorption dans la rhizosphère, tout en soulignant le potentiel de *Cannabis sati*va pour des applications de phytostabilisation dans des sols contaminés.

Mots clefs : Phytostabilisation, césium, strontium, multi-contamination, transfert sol-plante, *Cannabis sativa*

Abstract

Radioactive isotopes of cesium (Cs) and strontium (Sr) are major soil contaminants following nuclear accidents. Soil remediation can be achieved through phytostabilization technique, where plants are selected based on their ability to limit contaminant leaching into groundwater and prevent contaminant transfer to aerial parts of the plants. Phytostabilization also allows for the valorization of contaminated areas by producing plants with agro-industrial interest (Cannabis sativa). However, there is a lack of sufficient data in the literature on the ability of these plants for phytostabilization techniques. The evaluation of these techniques relies on predictive models that require a deep understanding of the involved processes, especially under multi-element contamination scenarios. Ion exchange processes at the solid/solution interface play a key role in the retention of Cs and Sr, while plant uptake of these cation occurs through specific transport systems.

This study investigates the effects of simultaneous Cs and Sr contamination on retention processes in soils and uptake by *Cannabis sativa*. A step-by-step approach was used to discriminate processes involved and assess the contributions of the various soil phases. The adsorption of Cs and Sr was modeled using the multisite ion exchange (MSIE) model and an additive approach. The results indicate a competitive behavior between Cs and Sr, especially at low concentrations, and depending on their selectivity for sorption sites. Carbonates have only an indirect effect on Cs and Sr sorption by regulating the balance between pCO_2, calcite and pH, while organic matter had no significant influence on Cs and Sr sorption in the studied soil.

The uptake of Cs and Sr by *Cannabis sativa* investigated using a macroscopic description of transport systems based on Michaelis-Menten kinetics. Contrary to the literature, Cs appear to be absorbed by the high-affinity K transporters in hemp, but with a lower-affinity. The transport systems for Sr and Ca were shown to differ significantly. Competitive uptake studies revealed that Cs and K are competing ions, while Ca and Sr are not. Furthermore, the simultaneous presence of Cs and Sr did not affect their respective absorption, indicating a lack of competition during uptake.

This study highlights the competition effects occurring during sorption and uptake processes in the rhizosphere and demonstrate the potential of *Cannabis sativa* for phytostabilization techniques in contaminated soils.

Keywords: Phytostabilization, cesium, strontium, multi-contamination, soil-plant transfer, Cannabis sativa

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Lydie Le Forestier et Sébastien Thomine d'avoir accepté de juger mon travail de thèse en qualité de rapporteurs ainsi que Jean-Yves Cornu pour son rôle d'examinateur et Anne-Aliénor Very en tant que présidente du jury.

Je souhaite remercie ma directrice de thèse Nathalie Leonhardt pour son accueil, son aide, ses conseils, sa générosité et sa disponibilité sans faille. Merci de m'avoir encouragé et suivi tout au long de ces trois années. Je remercie aussi mon encadrante de thèse Christelle Latrille pour m'avoir donné ma chance.

Au cours de cette thèse j'étais amené à partager ces années entre le Laboratoire de Mesure et Modélisation de la Migration des Radionucléides (L3MR) sur le centre du CEA-Saclay et l'équipe Plant Environmental Physiology et Stress Signaling (PEPSS) au BIAM à Cadarache.

Je souhaite remercier les membres du L3MR avec qui j'ai pu travailler ou échanger. Je remercie, Nathalie Coreau pour son aider sur les mesures en chromatographie ionique et sa disponibilité. On se revoit dans les Pyrénées. Je souhaite remercier Jean Maillet pour les moments partagés, les échanges sur des sujets aussi bien scientifiques que personnels et le partage de la grotte. Merci aussi Charlotte, Virginie, Céline, Jean, Serge, Lucas, Emilie, Zoé, Sébastien, Jeanne, Nathalie, Romain, Elise, Marwa, Yaana, Mazen. Je remercie également Hélène Isnard pour m'avoir permis de faire des analyses en ICP-AES au sein du laboratoire LANIE. Je souhaite remercier aussi, Nathalie Courtois du laboratoire LMTE pour son aide pour le prélèvement du sol.

Ensuite, je voudrais remercier chaleureusement les membres de l'équipe PEPSS pour leurs accueils et leurs énergies. Je souhaite d'abord remercier particulièrement Serge Chiarenza. Sans son aide précieuse, l'acquisition de l'ensemble de ces données d'absorption aurait été impossible. Merci pour ta bonne humeur, ton doigté et pour les 15000 tubes. Je te fais chevalier de l'ordre des tubeurs. Merci à Maréva Arai Desjardins pour son aide sur la mise en place des cultures de chanvre et son aide pour l'avancement de ce projet. Merci Elodie pour le temps passer en ICP-OES sur mes échantillons. Merci à Elias, Hélène, Madhu, Brigitte, Michel, Nathalie, Aurore, Elodie, Younes, Gorav. Je remercie aussi l'ensemble du personnel de l'institut de biosciences et de biotechnologies d'Aix-Marseille (BIAM).

Je souhaite remercier Frederic Gérard et Catherine Santaella pour avoir accepté de participer à mes comités de thèse et pour leurs remarques et conseils précieux.

Enfin je souhaiterais remercier ma famille et mes amis pour leurs encouragements et les moments qui m'ont permis de me changer les idées, même ils ne comprenaient pas forcement ce que je faisais. Enfin merci à Lola, pour ton soutien, ta patience et d'avoir toujours été là pour me soutenir.

Table des matières

AFFIDAVIT **2**

LISTE DE PUBLICATIONS ET/OU BREVETS ET PARTICIPATION AUX CONFERENCES **4**

RESUME **5**

REMERCIEMENTS **7**

TABLE DES MATIERES **8**

LISTE DES FIGURES **11**

LISTE DES TABLEAUX **14**

LISTE DES ANNEXES **16**

LISTE DES ABREVIATIONS **18**

INTRODUCTION **21**

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART **25**

1.1. CATIONS D'INTERETS DANS L'ENVIRONNEMENT 25

1.1.1. Le césium dans l'environnement *25*

1.1.2. Le strontium dans l'environnement *26*

1.1.3. Toxicité et réglementation *27*

1.2. PHYTOREMEDIATION 28

1.2.1. Les stratégies de phytoremédiation *28*

1.2.2. Choix des espèces d'intérêt pour la phytoremédiation *29*

1.2.3. La phytoremédiation de Cs et de Sr *31*

1.3. LE CONTINUUM SOL-SOLUTION-PLANTE 36

1.4. COMPORTEMENT DE CS ET DE SR DANS LES SOLS 37

1.4.1. Système sol *37*

1.4.2. Processus chimiques dans les interactions sol/solution de Cs et Sr *46*

1.4.3. Réactivité chimique de Cs et de Sr dans le sol *49*

1.4.4. Influence des paramètres physico-chimiques du sol sur la rétention de Cs et Sr *52*

1.5. ABSORPTION ET TOXICITE DE CS ET SR DANS LES PLANTES 56

1.5.1. Systèmes de transport chez les plantes *56*

1.5.2. Mécanismes d'absorption des solutés par la plante *57*

1.5.3. Absorption et accumulation de Cs et de Sr par la plante *59*

1.6. COMPETITION ENTRE ELEMENTS CHIMIQUES DANS LE CONTINUUM SOL-SOLUTION-PLANTE 62
1.7. MODELISATION DES TRANSFERTS ENTRE LE SOL, LA SOLUTION ET LA PLANTE 67
1.7.1. Modélisation du transfert sol/solution 67
1.7.2. Modélisation de l'absorption d'ion par la plante 78
1.8. BIBLIOGRAPHIE 85
CHAPITRE 2 : PROBLEMATIQUES, OBJECTIFS ET DEMARCHE 117
2.1. PROBLEMATIQUES 117
2.2. OBJECTIFS 118
2.3. DEMARCHE 119
CHAPITRE 3 : MATERIELS ET METHODES 122
3.1. CARACTERISATION DES MATERIAUX D'ETUDE 122
3.1.1. Matériaux d'étude 122
3.1.2. Méthodes de caractérisation 123
3.1.3. Caractérisation physico-chimique du sol du Ravin de la Bête 130
3.2. EXPERIENCES DE RETENTION 137
3.2.1. Protocole expérimental 137
3.2.2. Conditions expérimentales 140
3.2.3. Méthodes d'analyse et paramètres mesurés dans les batchs sol/solution 142
3.2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption 143
3.3. ETUDE DE L'ABSORPTION ET DE L'ACCUMULATION DE CS ET DE SR CHEZ *CANNABIS SATIVA* 145
3.3.1. Protocole de culture sur du sable 145
3.3.2. Protocole de déplétion en hydroponie 147
3.3.3. Mesure ICP-OES et ICP-MS 150
3.3.4. Paramètres de la plante suivis 150
3.3.5. Mesure de la surface racinaire 151
3.3.6. Calcul des influx à partir des courbes de déplétion 151
3.3.7. Paramètres d'absorption et évaluation de l'adaptation à la phytoremédiation 152
3.3.8. Incertitudes expérimentales 152
CHAPITRE 4 : EFFET DE LA COMPETITION ENTRE CS ET SR SUR LES PROPRIETES DE RETENTION DU SOL ET LEUR BIODISPONIBILITE. 154
4.1. INTRODUCTION 154
4.2. MATERIELS ET METHODES 157
4.2.1. Matériels 157

4.2.2. Conditionnement des échantillons 159

4.2.3. Expériences d'isotherme d'adsorption 160

4.2.4. Modélisation par modèle d'échange d'ion multi-site (MSIE) 164

4.3. RESULTATS ET DISCUSSION 170

4.3.1. Sorption de Cs et Sr sur l'illite et la smectite : vérification de la base de données 170

4.3.2. Effet d'une compétition entre Cs et Sr sur leur sorption sur la Ca-illite et la Ca-smectite 175

4.3.3. Effet d'une compétition entre Cs et de Sr sur leur sorption sur la fraction argileuse décarbonatée et carbonatée du sol. 184

4.3.4. Description de la sorption de Cs et de Sr en compétition dans un calcosol. 194

4.4. CONCLUSION 200

4.5. BIBLIOGRAPHIE 201

CHAPITRE 5 : ÉVALUATION DE LA CAPACITE DE PHYTOSTABILISATION DU *CANNABIS SATIVA* PAR LA CARACTERISATION DE L'ABSORPTION DU SYSTEME RACINAIRE ET DE LA TRANSLOCATION DE CS ET DE SR PAR LA PLANTE 208

5.1. INTRODUCTION 208

5.2. MATERIELS ET METHODES 212

5.2.1. Espèce Cannabis sativa, variétés testées et condition de croissance 212

5.2.2. Conditions de croissance des plantes 212

5.2.3. Protocole expérimentale pour l'acquisition des paramètres d'absorption. 213

5.2.4. Calcul des paramètres physiologiques, d'évapotranspiration et de l'absorption d'ion par la plante. 215

5.2.5. Évaluation des facteurs de bioaccumulation et de translocation de Cs et Sr 217

5.2.6. Analyses statistiques et incertitudes des paramètres d'absorption 217

5.3. RESULTATS ET DISCUSSION 219

5.3.1. Suivi de l'état physiologique et du statut hydrique de Cannabis sativa lors des expériences de déplétion 219

5.3.2. Caractérisation du système de transport des macronutriments K et Ca chez Cannabis sativa ... 223

5.3.3. Caractérisation du système de transport des contaminants Cs et Sr chez Cannabis Sativa 231

5.3.4. Etude de la compétition entre Cs et Sr lors de l'absorption 234

5.3.5. Evaluation de l'espèce Cannabis sativa pour la phytostabilisation 236

5.4. CONCLUSIONS 239

5.5. BIBLIOGRAPHIE 240

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 249

ANNEXE 252

Liste des figures

FIGURE 1-1 : DISTRIBUTION VERTICALE DU ^{137}CS DANS UN SOL FORESTIER A YAMAKIYA, JAPON, EN 2020 (NGUYEN ET AL., 2022). 26

FIGURE 1-2 : DISTRIBUTION VERTICALE DE ^{90}SR DANS UN SOL ARGILO-LIMONEUX MARECAGEUX PROCHE D'UN SITE DE STOCKAGE DE DECHETS RADIOACTIFS A PROTVINO, RUSSIE. LE DEBUT DES DEPOTS DATE DES ANNEES 1950 ET LES MESURES SONT FAITES ENTRE 2005 ET 2012 (LAVRENTYEVA, 2014). 27

FIGURE 1-3 : REPRESENTATION DE LA RHIZOSPHERE : LES PHASES ET PROCESSUS EN PRESENCE 37

FIGURE 1-4 : : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA STRUCTURE DES PHYLLOSILICATES AVEC A, LA KAOLINITE ET LA SERPENTINE, B, L'ILLITE, C, LA SMECTITE, D, LA CHLORITE (D'APRES CANER, 2011) 40

FIGURE 1-5 : SCHEMA CONCEPTUEL DES DIFFERENTS TYPES DE SITES STRUCTURAUX POUR LA SORPTION DE CS (WISSOCQ, 2017). 41

FIGURE 1-6 : A) EFFET DE LA FORCE IONIQUE SUR LA COURBE DE TITRATION SUR UN ACIDE HUMIQUE DE GORBELEN. LES POINTS CORRESPONDENT AUX DONNEES EXPERIMENTALES ET LES LIGNES DROITES A LA MODELISATION NICA-DONNAN (MARANG, 2007). B) ISOTHERMES D'ADSORPTION DU CO (LOG [CO]ADSORBE VS. LOG [CO]EN SOLUTION) SUR DE L'ACIDE HUMIQUE DE GORBELEN (50 MG/L) A PH 4, 6 ET 8. L'ELECTROLYTE DE FOND ETAIT 2 MM MG(NO_3)$_2$. LES POINTS SONT LES DONNEES EXPERIMENTALES ET LES LIGNES SONT LES AJUSTEMENTS DU MODELE NICA-DONNAN (MARANG, 2007). 45

FIGURE 1-7 : SCHEMA CONCEPTUEL DE L'ECHELLE DU PROCESSUS D'ECHANGE D'ION 47

FIGURE 1-8 : ISOTHERME DE SORPTION DE CS SUR LA BENTONITE (MISSANA ET AL., 2004). 52

FIGURE 1-9 : ISOTHERME D'ADSORPTION DE CS SUR L'ILLITE SELON QUATRE CATIONS MAJEURS DE CONDITIONNEMENT : (▲) CA-; (▼) NA-; (■) K-; -ET (●) NH4-ILLITE, I = 0.1 M (MISSANA ET AL., 2014). 53

FIGURE 1-10 : LOGARITHME DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE SR EN FONCTION DU PH SUR L'ILLITE CALCIQUE (A GAUCHE), ET DE SR EN FONCTION DU PH SUR LA SMECTITE CALCIQUE (A DROITE) (I=0,03 MOL.L^{-1}, [SR]= 10-7 MOL.L^{-1}) (WISSOCQ ET AL., 2018). 54

FIGURE 1-11 : COURBES DE SORPTION DE SR SUR LA NA-SMECTITE A DIFFERENTES FORCES IONIQUES DANS DU NACLO4 ET [SR] = 1,6 10^{-6} MOL.L^{-1} (MISSANA ET AL., 2008) 55

FIGURE 1-12 : EFFET DE LA TEMPERATURE SUR L'ABSORPTION DE CS^+ SUR LA MONTMORILLONITE AVEC [CS^+] = 2,2.10^{-7} MOL.L^{-1}, M = 30 MG, PH = 8, T = 1H, V = 10 ML (WU ET AL., 2009). 55

FIGURE 1-13 : SCHEMA DES VOIES APOPLASMIQUE (EN ROUGE) ET SYMPLASMIQUE (EN BLEU) POUVANT ASSURER LE TRANSPORT D'UN CATION DE LA SOLUTION DU SOL JUSQU'AUX VAISSEAUX DE LA STELE (TAIZ AND ZEIGER, 2010). 57

FIGURE 1-14 : REPRESENTATION DES TYPES DE PROTEINES IMPLIQUEES DANS LE TRANSPORT MEMBRANAIRE D'IONS (JABNOUNE, 2009). 58

FIGURE 1-15 : ISOTHERME D'ADSORPTION DE CS SUR L'ARGILE NATURELLE DE SAN JUAN, AVEC UNE SOLUTION DE (■) NACL A 0,5 MOL.L^{-1}, (●) NACL A 0,5 MOL.L^{-1} + K A 0,02 MOL.L^{-1} ET (○) NACL A 0,5 MOL.L^{-1} + NH_4 A 0,02 MOL.L^{-1} (MISSANA ET AL., 2014). 64

FIGURE 1-16 : SCHEMA CONCEPTUEL DU MODELE PAR ABSALOM ET AL. (2001) (FLOURET, 2021) 81

FIGURE 1-17 : FLUX D'ABSORPTION RACINAIRE DE CS CHEZ L'ORGE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EXTERIEURE EN CS (WHITE ET BROADLEY ET AL., 2000). 83

FIGURE 3-1 : PHOTO DU PRELEVEMENT DU SOL DU RAVIN DE LA BETE, CADARACHE 122

FIGURE 3-2 : DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DU SOL BRUT ET DECARBONATE DU RAVIN DE LA BETE . 130

FIGURE 3-3 : TRIANGLE DE TEXTURE SELON LA CLASSIFICATION AMERICAINE (U.S.D.A. 1951 SOIL SURVEY MANUAL. U.S. DEPT.AGRICULTURE. HANDBOOK N°18, WASHINGTON D.C., 503P.). 131

FIGURE 3-4 : SCHEMA DE L'EXPERIENCE DE DEPLETION..... 148

FIGURE 3-5 : IMAGES DES ETAPES DU PROTOCOLE DE DEPLETION. A, GERMINATION, B, CROISSANCE AVEC SOLUTION NUTRITIVE, C, CARENCE, D, DEPLETION. 149

FIGURE 3-6 : PHOTO D'UNE RACINE ET DE LA SELECTION FAITE SUR IMAGEJ. 151

FIGURE 4-1 : A) ISOTHERME D'ADSORPTION ET DE DESORPTION DE CS (LOGARITHME DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION VS. LOGARITHME DE LA CONCENTRATION EN SOLUTION A L'EQUILIBRE) SUR LA CA-ILLITE A PH = 7,9 ET I = 0,004 MOL.L^{-1} ; B) ISOTHERME D'ADSORPTION ET DE DESORPTION DE SR (LOGARITHME DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION VS. LOGARITHME DE LA CONCENTRATION EN SOLUTION A L'EQUILIBRE) SUR LA CA-ILLITE A PH = 8,0 ET I = 0,003 MOL.L^{-1} ; C) ISOTHERME D'ADSORPTION ET DE DESORPTION DE CS (LOGARITHME DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION VS. LOGARITHME DE LA CONCENTRATION EN SOLUTION A L'EQUILIBRE) SUR LA CA-SMECTITE A PH = 8,0 ET I = 0,004 MOL.L^{-1} ; D) ISOTHERME D'ADSORPTION ET DE DESORPTION DE SR (LOGARITHME DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION VS. LOGARITHME DE LA CONCENTRATION EN SOLUTION A L'EQUILIBRE) SUR LA CA-SMECTITE A PH = 8,0 ET I = 0,004 MOL.L^{-1}. 171

FIGURE 4-2 : A) ISOTHERME DE SORPTION DE CS EN CONCENTRATION (LOGARITHME DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE CS VS. LOGARITHME DE LA CONCENTRATION EN SOLUTION A L'EQUILIBRE DE CS) SUR LA CA-ILLITE, AVEC [SR] = 10$^{-3,6}$ MOL.L^{-1} A PH = 7,7 ET I = 0,003 MOL.L^{-1} ; B) COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE SR EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN CS (LOGARITHME DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE SR VS. LOGARITHME DE LA CONCENTRATION EN SOLUTION A L'EQUILIBRE DE CS) SUR LA CA-ILLITE, AVEC [SR] = 10$^{-3,6}$ MOL.L^{-1} A PH = 7,7 ET I = 0,003 MOL.L^{-1} ; C) ISOTHERME DE SORPTION DE SR EN CONCENTRATION (LOGARITHME DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE SR VS. LOGARITHME DE LA CONCENTRATION EN SOLUTION A L'EQUILIBRE DE SR) SUR LA CA-ILLITE, AVEC [CS] = 10$^{-9,6}$ MOL.L^{-1} A PH = 7,8 ET I = 0,004 MOL.L^{-1} ; D) COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE CS EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE SR (LOGARITHME DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE CS VS. LOGARITHME DE LA CONCENTRATION EN SOLUTION A L'EQUILIBRE DE SR) SUR LA CA-ILLITE, AVEC [CS] = 10$^{-9,6}$ MOL.L^{-1} A PH = 7,8 ET I = 0,004 MOL.L^{-1}. 178

FIGURE 4-3 : A) ISOTHERME DE SORPTION DE CS EN CONCENTRATION (LOGARITHME DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE CS VS. LOGARITHME DE LA CONCENTRATION EN SOLUTION A L'EQUILIBRE DE CS) SUR LA CA-SMECTITE, AVEC [SR] = 10^{-4} MOL.L^{-1}, PH = 7,4 , I = 0,004 MOL.L^{-1} ; B) COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE SR EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE CS (LOGARITHME DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE SR VS. LOGARITHME DE LA CONCENTRATION EN SOLUTION A L'EQUILIBRE DE CS) SUR LA CA-SMECTITE, AVEC [SR] = 10^{-4} MOL.L^{-1}, PH = 7,4, I = 0,004 MOL.L^{-1} ; C) ISOTHERME DE SORPTION DE SR EN CONCENTRATION (LOGARITHME DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE SR VS. LOGARITHME DE LA CONCENTRATION EN SOLUTION A L'EQUILIBRE DE SR) SUR LA CA-SMECTITE, AVEC [CS] = 10$^{-8,4}$ MOL.L^{-1}, PH = 7,4, I = 0,004 MOL.L^{-1} ; D) COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE CS EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE SR (LOGARITHME DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE CS VS. LOGARITHME DE LA CONCENTRATION EN SOLUTION A L'EQUILIBRE DE SR) SUR LA CA-SMECTITE, AVEC [CS] = 10$^{-8,4}$ MOL.L^{-1}, PH = 7,4, I = 0,004 MOL.L^{-1}. 182

FIGURE 4-4 : A) ISOTHERME DE SORPTION DE CS EN CONCENTRATION SUR LA FRACTION ARGILEUSE DECARBONATEE EN PRESENCE DE SR A 10$^{-3,8}$ MOL.L^{-1} A PH = 6,7 ET I = 0,003 MOL.L^{-1}, AVEC LES COURBES ORANGE ET NOIR REPRESENTANT LES SIMULATIONS DE L'ADSORPTION DE CS RESPECTIVEMENT EN PRESENCE DE SR OU SANS LA PRESENCE DE SR ; B) COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DU SR EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE CS POUR L'ISOTHERME DE SORPTION DE CS SUR LA FRACTION ARGILEUSE DECARBONATEE, AVEC [SR] = 10$^{-3,8}$ MOL.L^{-1} A PH = 6,7 ET I = 0,003 MOL.L^{-1} ; C) ISOTHERME DE SORPTION DE SR EN CONCENTRATION SUR LA FRACTION ARGILEUSE DECARBONATEE AVEC [CS] = 10$^{-9,43}$ MOL.L^{-1} A PH = 6,7 ET I = 0,003 MOL.L^{-1} ; D) COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE CS EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SR

DE L'ISOTHERME DE SORPTION DE SR, AVEC [CS] = $10^{-9,43}$ MOL.L^{-1} A PH = 6,7 ET I = 0,003 MOL.L^{-1} SUR LA FRACTION ARGILEUSE DECARBONATEE. 187

FIGURE 4-5 : ISOTHERME DE SORPTION DE CS EN CONCENTRATION SUR LA FRACTION ARGILEUSE CARBONATEE EN PRESENCE DE SR, AVEC [SR] = $1,1.10^{-4}$ MOL.L^{-1} A PH = 8,0 ET I = 0,003 MOL.L^{-1}, AVEC LES COURBES ORANGE ET NOIR REPRESENTANT LES SIMULATIONS DE L'ADSORPTION DE CS RESPECTIVEMENT EN PRESENCE DE SR OU SANS LA PRESENCE DE SR ; B) COEFFICIENTS DE DISTRIBUTION DE SR EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN CS POUR L'ISOTHERME DE SORPTION DE CS SUR LA FRACTION ARGILEUSE CARBONATEE, AVEC [SR] = $1,1.10^{-4}$ MOL.L^{-1} A PH = 8 ET I = 0,003 MOL.L^{-1} ; C) ISOTHERME DE SORPTION DE SR EN CONCENTRATION SUR LA FRACTION ARGILEUSE CARBONATEE AVEC [CS] = $1,2.10^{-10}$ $1,1.10^{-4}$ MOL.L^{-1} A PH = 8,1 ET I = 0,002 MOL.L^{-1} ; D) COEFFICIENTS DE DISTRIBUTION DE CS EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SR POUR L'ISOTHERME DE SORPTION DE SR SUR LA FRACTION ARGILEUSE CARBONATEE, AVEC [CS] = $1,2.10^{-10}$ $1,1.10^{-4}$ MOL.L^{-1} A PH = 8,1 ET I = 0,002 MOL.L^{-1}. 192

FIGURE 4-6 : A) ISOTHERME DE SORPTION DE CS SUR LE SOL BRUT <2 MM, AVEC [SR]EQ = $1,2.10^{-7}$ – $5,2.10^{-5}$ MOL.L^{-1} ET [CS]EQ = $1,8.10^{-7}$ – $2,5.10^{-4}$ MOL.L^{-1} A PH = 7,0 ET I = 0,003 MOL.L^{-1} ; B) ISOTHERME DE SORPTION DE SR SUR LE SOL BRUT <2 MM, AVEC [SR]EQ = $1,2.10^{-7}$ – $5,2.10^{-5}$ MOL.L^{-1} ET [CS]EQ = $1,8.10^{-7}$ – $2,5.10^{-4}$ MOL.L^{-1} A PH = 7,0 ET I = 0,003 MOL.L^{-1}. 198

FIGURE 5-1 : CALCUL DE LA MASSE SURFACIQUE PAR LA REPRESENTATION DE LA MASSE SECHE DE LA RACINE EN FONCTION DE LA SURFACE RACINAIRE DE LA VARIETE S18 DE *CANNABIS SATIVA* A PARTIR DE 10 REPLICAS BIOLOGIQUES. 223

FIGURE 5-2 : GRAPHIQUE DE LINEWEAVER-BURK DE 1/IN EN FONCTION DE 1/[C] AVEC IN L'INFLUX DE L'ELEMENT DANS LA RACINE (MMOL.$G_{ROOT\ MS}^{-1}$ .H^{-1}) ET [C] LA CONCENTRATION INITIALE DE L'ELEMENT DANS LA SOLUTION (MMOL.L^{-1}). 225

TABLEAU 5-5 : DONNEES DE LA LITTERATURE DES PARAMETRES D'ABSORPTION RACINAIRE POUR LE POTASSIUM. 227

FIGURE 5-3 : INFLUX DE K EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE EN SOLUTION (POINT OUVERT NOIR) ET LA SIMULATION DES INFLUX AVEC UNE CINETIQUE DE MICHAELIS-MENTEN DU POTASSIUM A DEUX SYSTEME DE TRANSPORT (LIGNE BLEU). 230

FIGURE 5-4 : INFLUX DE CA EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE EN SOLUTION (POINT OUVERT NOIR) ET LA SIMULATION DES INFLUX AVEC UNE CINETIQUE DE MICHAELIS-MENTEN DU CALCIUM A UN SYSTEME DE TRANSPORT (LIGNE BLEU). 231

FIGURE 5-5 : GRAPHIQUE DE LINEWEAVER-BURK DE 1/IN EN FONCTION DE 1/[C] AVEC IN L'INFLUX DE L'ELEMENT DANS LA RACINE (MMOL.$G_{ROOT\ MS}^{-1}$ .H^{-1}) ET [C] LA CONCENTRATION INITIALE DE L'ELEMENT DANS LA SOLUTION (MMOL.L^{-1}). 232

FIGURE 5-6 : LOGARITHME DE L'INFLUX DE CS (A) ET DE SR (B) EN FONCTION DU LOGARITHME DE LA CONCENTRATION INITIALE EN SOLUTION (POINT OUVERT NOIR) ET LA SIMULATION DES INFLUX AVEC UNE CINETIQUE DE MICHAELIS-MENTEN A UN SYSTEME DE TRANSPORT (LIGNE BLEU). 234

FIGURE 5-7 : EFFET DE LA PRESENCE DE SR ET DE K SUR L'INFLUX DE CS CHEZ *CANNABIS SATIVA* EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN CS EN SOLUTION. 235

FIGURE 5-8 : EFFET DE LA PRESENCE DE CS ET DE CA SUR L'INFLUX DE SR CHEZ *CANNABIS SATIVA* EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SR EN SOLUTION. 236

FIGURE 5-9 : FACTEUR DE BIOACCUMULATION ET DE TRANSLOCATION DU CESIUM ET DU STRONTIUM POUR LES CONDITIONS EN CS ET SR SEUL ET CS+SR EN FONCTION DU LOGARITHME DE LA CONCENTRATION INITIALE EN SOLUTION. À GAUCHE, LES FACTEURS POUR CS EN PRESENCE DE CS SEUL (POINT BLEU), CS+SR AVEC [K] = 0 MMOL.L^{-1} (POINT VERT) ET [K] = 0,1 MMOL.L^{-1} (POINT ORANGE). À DROITE LES FACTEURS POUR SR EN PRESENCE DE SR SEUL (POINT BLEU), SR+CS AVEC [CA] = 0 MMOL.L^{-1} (POINT VERT) ET [CA] = 1 MMOL.L^{-1} (POINT ORANGE). 237

Liste des tableaux

TABLEAU 1-1 : ÉTUDES SUR LES CAPACITES D'ABSORPTION DE CS ET SR PAR DES PLANTES ET UTILISATION DE CES CAPACITES POUR UNE UTILISATION EN PHYTOREMEDIATION. 32

TABLEAU 1-2 : SYNTHESE DES DIFFERENTS GROUPES DE PHYLLOSILICATES (SPOSITO, 2008). 39

TABLEAU 1-3 : GAMMES DE CAPACITES D'ECHANGE CATIONIQUE DES MINERAUX ARGILEUX (D'APRES CAILLERE ET AL., 1982). 46

TABLEAU 1-14 : RESUME DES TRANSPORTEURS DE K ET CEUX IMPLIQUES DANS L'ABSORPTION DE CS. 60

TABLEAU 1-5 : RESUME LES PRINCIPAUX SYSTEMES DE TRANSPORT IMPLIQUES DANS L'ABSORPTION DE CA. 62

TABLEAU 1-6 : RESUME DES DIFFERENTS MODELES DE COMPLEXATION DE SURFACE. AVEC : Σ, LA CHARGE, Ψ, LE POTENTIEL ELECTROSTATIQUE, C LA CAPACITANCE, I, LA FORCE IONIQUE, EO, LA PERMITTIVITE DU VIDE, D, LA CONSTANTE DIELECTRIQUE DANS LA COUCHE DIFFUSE, R, LA CONSTANTE DES GAZ PARFAITS, T, LA TEMPERATURE, F, LA CONSTANTE DE FARADAY, PIH, PLAN DE HELMHOLTZ INTERNE, PEH, PLAN DE HELMHOLTZ EXTERNE. S, D, ET B DESIGNENT LA SURFACE, DEBUT DE LA COUCHE DIFFUSE ET DEBUT DU PIH RESPECTIVEMENT (D'APRES CHERIF, 2017 ET GOLDBERG, 2013). 71

TABLEAU 3-1: CAPACITE D'ECHANGE ET COEFFICIENT DE SELECTIVITE DE LA SMECTITE ET DE L'ILLITE. 129

TABLEAU 3-2 : CATIONS ECHANGEABLES ET CAPACITES D'ECHANGE DES DIFFERENTES FRACTIONS DU SOL DE CADARACHE. 132

TABLEAU 3-3 : QUANTIFICATION DES MINERAUX ARGILEUX DANS LA FRACTION ARGILEUSE DU SOL. 133

TABLEAU 3-4 : CONCENTRATIONS EN IONS MOBILES (MMOL.L^{-1}) MESUREES SUR LES SURNAGEANTS DE LIXIVIATIONS A 48 H DE TEMPS DE CONTACT. 134

TABLEAU 3-5 : STOCK D'IONS CONSIDERE POUR LA MODELISATION DE L'EAU PORALE (MMOL.L^{-1}). 135

TABLEAU 3-6 : COMPOSITION DE LA SOLUTION D'EAU PORALE, MODELISEE AVEC LE CODE PHREEQC. 136

TABLEAU 3-7 : COMPOSITION DES SOLUTION D'EQUILIBRE AVEC LE SOL : SYNTHETIQUE ET MESUREE APRES LA MISE EN EQUILIBRE DE LA SOLUTION MODELISEE AVEC LE SOL. 137

TABLEAU 3-8 : CAPACITES D'ECHANGE DES SITES DE L'ILLITE ET DE LA SMECTITE ET COEFFICIENTS DE SELECTIVITE EXPRIMES PAR RAPPORT A H^+ DE CS^+, SR^{2+}, CA^{2+}, K^+, NA^+ ET MG^{2+} 144

TABLEAU 3-9 : PREPARATION DE L'EAU PORALE SYNTHETIQUE POUR LES SOLUTIONS DE DEPLETION. 148

TABLEAU 4-1 : RESULTATS DE LA CARACTERISATION DU SOL POUR LES MESURES DE PH_{EAU}, DE LA DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DU SOL < 2 MM DECARBONATEE EN POURCENTAGE, DES POURCENTAGES DE MATIERE ORGANIQUE (M.O.) ET DE CARBONATE ($CACO_3$). 158

TABLEAU 4-2 : CARACTERISTIQUES DU SOL < 2 MM BRUT ET DE LA FRACTION ARGILEUSE < 2 µM DECARBONATEE POUR LES MESURES DE CEC, CATIONS ECHANGEABLES ET DE LA QUANTIFICATION DES MINERAUX ARGILEUX. POUR LA MESURE DE CEC SUR LA FRACTION ARGILEUSE DECARBONATEE, LA MATIERE ORGANIQUE A ETE PREALABLEMENT ELIMINEE. 158

TABLEAU 4-3 : CONCENTRATIONS MODELISEES ET MESUREES DE L'EAU PORALE UTILISEE LORS DES EXPERIENCES D'ISOTHERME DE SORPTION SUR LE SOL BRUT < 2 MM 161

TABLEAU 4-4 : LES CAPACITES D'ECHANGE ET LES COEFFICIENTS DE SELECTIVITE DES ELEMENTS MAJEURS POUR LES SITES DE SORPTION DE L'ILLITE ET DE LA SMECTITE, UTILISES DANS CETTE ETUDE. [A], WISSOCQ ET

AL. 2018, [B], C. LATRILLE 2023 (WISSOCQ ET AL., 2018 REINTERPRETE), [C], SIROUX ET AL. 2021, [D], C. LATRILLE 2022 (POINSSOT, 1999 ET MISSANA ET AL., 2014 REINTERPRETES), [E], SIROUX ET AL., 2021, [E], MARTIN ET AL., 2018, [F], C. LATRILLE 2023 (MARTIN ET AL., 2018 RETRAITEES AVEC CAPACITES D'ECHANGE DE LATRILLE ET BILDSTEIN, 2022). LES COEFFICIENTS DE SELECTIVITE DE MG SONT LES SIMILAIRE A CEUX DE CA. LES INCERTITUDES CORRESPONDENT A 1Σ. 168

TABLEAU 4-5 : LES CAPACITES D'ECHANGE ET LES COEFFICIENTS DE SELECTIVITE DES ELEMENTS TRACES POUR LES SITES DE SORPTION DE L'ILLITE ET DE LA SMECTITE, UTILISES DANS CETTE ETUDE. [A], WISSOCQ ET AL. 2018, [B], C. LATRILLE 2023 (WISSOCQ ET AL., 2018 REINTERPRETE), [C], LATRILLE ET BILDSTEIN, 2022. LES INCERTITUDES CORRESPONDENT A 1Σ. 169

TABLEAU 4-6 : CONCENTRATION MESUREES ET SIMULEES EN CS ET SR EN SOLUTION A L'EQUILIBRE LORS DE L'ISOTHERME DE DESORPTION SUR LE SOL BRUT < 2 MM. 200

TABLEAU 5-1 : MOYENNES DES MASSES SECHES ET DU RATIO PARTIE AERIENNE/PARTIE RACINAIRE MESUREES LORS DES EXPERIENCES DE DEPLETION EN K, CA, CS, SR ET CS+SR. 220

TABLEAU 5-2 : MOYENNES DES POURCENTAGES D'EAU DANS LES TIGES ET LES FEUILLES ET EVAPOTRANSPIRATION MESUREE POUR LES DIFFERENTES CONDITIONS DE DEPLETION EN K, CA, CS, SR ET CS+SR 222

TABLEAU 5-3 : PARAMETRES CINETIQUES D'ABSORPTION DE K ET CA CHEZ CANNABIS SATIVA DERIVES DES REPRESENTATIONS DE LINEWEAVER-BURK. 226

TABLEAU 5-6 : LES PARAMETRES CINETIQUES D'ABSORPTION, I_{MAX}, K_M, C_{MIN} OBTENUS POUR CS ET SR A PARTIR DES REPRESENTATIONS DE LINEWEAVER-BURK. LES INCERTITUDES SONT CALCULEES A PARTIR DES ERREURS STANDARDS DE LA REGRESSION DE LINEWEAVER-BURK ET DE LA PROPAGATION DES INCERTITUDES. 233

Liste des annexes

ANNEXE 1-1 : DEVELOPPEMENT DES EQUATIONS D'ECHANGE D'IONS. 252

ANNEXE 3-1 : SPECTRES DRX DE L'ILLITE DU PUY (A) ET DE LA SMECTITE DU WYOMING (B) UTILISEES POUR LES ISOTHERMES, WISSOCQ, 2018. 253

ANNEXE 3-2 : CONCENTRATIONS DES ANIONS ET DES CATIONS DES EXPERIENCES DE LIXIVIATION (MMOL.L^{-1}) EN FONCTION DU TEMPS ET DU RAPPORTS M/V. 254

ANNEXE 3-3 : CONCENTRATIONS DES ANIONS ET CATIONS DES EXPERIENCES DE LIXIVIATION RAPPORTEES A LA MASSE DE SOL EN FONCTION DU RAPPORT M/V. 256

ANNEXE 3-4 : SCRIPT PHREEQC POUR LA MODELISATION DE L'EAU PORALE. 257

ANNEXE 3-5 : DEVELOPPEMENT DES INCERTITUDES DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION 262

ANNEXE 3-6 : SPECTRE DRX DE LA FRACTION ARGILEUSE CARBONATEE, A, ET DECARBONATEE, B. 263

ANNEXE 3-7 : SCRIPT IMAGEJ POUR LE TRAITEMENT D'IMAGE DES RACINES POUR OBTENIR LA SURFACE RACINAIRE. 264

ANNEXE 4-1 : COMPARAISON DES MODELISATIONS DES ISOTHERMES DE SORPTION DE CS ET DE SR SUR L'ILLITE ET LA SMECTITE EN CONDITION MONO-ELEMENTAIRE SUR EXCEL ET PHREEQC. 264

ANNEXE 4-2 : SPECIATION DE CS ET DE SR EN SOLUTION LORS DES ISOTHERMES DE SORPTION. 265

ANNEXE 4-3 : POURCENTAGE D'OCCUPATION DES SITES DE SORPTION DE L'ILLITE ET DE LA SMECTITE CALCITE EN PRESENCE D'UNE MULTI-CONTAMINATION. 270

ANNEXE 4-4 : MODELISATION DE LA SORPTION DE CS ET DE SR SUR CA-ILLITE ET CA-SMECTITE EN COMPETITION AVEC UNE REDUCTION DE L'ACCESSIBILITE DE SR POUR LES SITES XE POUR L'ILLITE ET XA ET XC POUR LA SMECTITE. 272

ANNEXE 4-5 : ISOTHERME DE SORPTION DE CS SUR LA FRACTION ARGILEUSE DECARBONATEE. MODELISATION SANS ECHANGE DE SR SUR LE SITE X_E. 275

ANNEXE 4-6 : CALCUL DE LA PCO_2 POUR LA MODELISATION DES ISOTHERMES EN CONDITION CARBONATEE. 275

ANNEXE 4-7 : MODELISATION DE LA SORPTION DE CS ET DE SR SUR LE SOL SANS COMPETITION DU K SUR LES SITES DE SORPTION DU SOL. 276

ANNEXE 4-8 : MODELISATION DE LA SORPTION DE CS ET DE SR SUR LE SOL SANS COMPETITION DU MG SUR LES SITES DE SORPTION DU SOL. 277

ANNEXE 4-9 : MODELISATION DE LA SORPTION DE CS ET DE SR SUR LE SOL EN CONDIRANT SEULEMENT L'ECHANGE SUR LA PHASE SOLIDE AVEC CS, SR ET LE CATION D'ECHANGE MAJEUR (CA) DANS LA SOLUTION DE FOND. 278

ANNEXE 5-1 : PARAMETRES D'EVAPOTRANSPIRATION (A), DE BIOMASSE SECHE DE LA PLANTE (B), DE TENEUR EN EAU DE LA TIGE (C) ET DES FEUILLES (D) EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION INITIALE ET SELON LES TYPES D'ELEMENT TESTE LORS DES DEPLETIONS. 279

ANNEXE 5-2 : LES COURBES DE DEPLETION DE K (A), CA (B), CS (C) ET SR (D) REPRESENTEES PAR LES CONCENTRATIONS MOYENNES DE LA SOLUTION AU COURS DU TEMPS, SELON LES CONDITIONS DE

CONCENTRATION TESTEES. LES INCERTITUDES SONT CALCULEES PAR RAPPORT A L'ECART TYPE ENTRE LES REPLICAS D'UNE MEME CONDITION DE CONCENTRATION. 280

ANNEXE 5-3 : INFLUX MESURE DE CS POUR DES CONCENTRATIONS EN SOLUTION DE 50 ET 200µM EN PRESENCE OU NON D'UNE COMPETITION AVEC K ET/OU SR. 281

ANNEXE 5-4 : INFLUX MESURE DE SR POUR DES CONCENTRATIONS EN SOLUTION DE 50 ET 200µM EN PRESENCE OU NON D'UNE COMPETITION AVEC CA ET/OU CS. 281

ANNEXE 5-5 : FBA ET FT DE K POUR LES DEPLETIONS EN K SEUL ET EN PRESENCE DE CS ET SR 282

Liste des abréviations

α : Coefficient de Ringbom

AIEA : Agence internationale de l'énergie atomique

AKT : Canal K^+ d'Arabidopsis (type Shaker)

CEC : Capacité d'échange cationique (meq/100g)

CE : Capacité d'échange (meq/100g)

CF : facteur de concentration

C_{min} : Concentration minimale d'absorption ($mmol.L^{-1}$)

CNGC : Cyclic nucleotid gated channel

DRX : Diffraction des rayons X

η : Viscosité du fluide ($g.cm^{-1}.s^{-1}$)

EVPT : Évapotranspiration ($ml.g_{racine\ MS}^{-1}.h^{-1}$)

FBA : Facteur de bioaccumulation

FT : Facteur de translocation

FES : Frayed Edge Sites

g : Accélération de la pesanteur (981 $cm.s^{-2}$)

GLR : Récepteurs au glutamate

h : Profondeur (cm)

HKT : Transporteur de haute affinité du potassium

ICP-OES : Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif

ICP-MS : Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

I_{max} : Flux d'absorption maximal ($mmol.cm^{-2}.h^{-1}$ ou $mmol.g_{racine\ MS}^{-2}.h^{-1}$)

I_n : Flux d'absorption ($mmol.cm^{-2}.h^{-1}$ ou $mmol.g_{racine\ MS}^{-2}.h^{-1}$)

K_D : Coefficient de distribution ($L.kg^{-1}$)

$K_{D,\ DES}$: Coefficient de distribution de désorption ($L.kg^{-1}$)

$K_{H/M}$: Coefficient de sélectivité

K_f : Coefficient de Freundlich

K_L : Coefficient de Langmuir

K_m : Constante de Michaelis-Menten (mmol.L^{-1})

$K_{m, LA}$: Constante de Michaelis-Menten pour le transport de basse affinité (mmol.L^{-1})

$K_{m, HA}$: Constante de Michaelis-Menten pour le transport de haute affinité (mmol.L^{-1})

KIRC : Canaux potassiques Shaker à rectification entrante

KUP/HAK/KT : K^+ Uptake/High Affinity K^+ /K^+ Transporters

MCA : Canaux d'activité complémentaire de Mid1

MO : Matière organique

MS : Masse sèche

MSCC : Canaux ioniques mécano-sensibles

MSIE : Échange d'ion multisite

n : quantité (mmol)

NHX : Na+ /H+ antiporteur

NRT : Transporteur du nitrate

pCO_2 : Pression partielle en CO_2 (atm)

pH : Potentiel d'hydrogène

PZC : Point de charge nulle

PHREEQC : Code couplé géochimie-transport (1-D)

r : Rayon de la particule (cm)

ρ_f : Masse volumique du fluide (g.cm^{-3})

ρ_{app} : Densité apparente (g.cm^{-3})

$\rho_{réelle}$: Densité réelle (g.cm^{-3})

RCA : Canaux perméables au calcium

RIP : Radiocesium Interception Potential

SKOR : Canaux potassiques à rectification sortante

σ : Incertitudes

t : Temps (s ou h)

T : Température (°C)

v : Vitesse de sédimentation (cm.s^{-1})

V : Volume (L)

VICC : canaux cationiques voltage-insensibles

z : Valence de l'ion

Introduction

La croissance des activités anthropiques depuis la Révolution industrielle a entrainé une pression toujours plus importante sur les milieux naturels. Ces activités se sont aussi accompagnées d'une augmentation de rejets de contaminants et de polluant dans l'ensemble des compartiments terrestres (hydrosphère, lithosphère, atmosphère). Les contaminants peuvent être de plusieurs natures : organiques (pesticides, HAP, …) ou inorganiques (métaux lourds, engrais azoté ou phosphaté, radionucléides, …).

L'essor de la technologie nucléaire a conduit à l'émergence de nouvelles sources de pollution artificielle d'origine radioactive. Les principales sources responsables de la contamination durable de l'environnement par les radionucléides sont les retombées atmosphériques des essais d'armes nucléaires et les rejets accidentels ou contrôlés issus des activités nucléaires (Van der Stricht et Janssens, 2010). Parmi les compartiments environnementaux susceptibles de stocker des radionucléides (RN), les sols jouent un rôle crutial. Les deux principaux produits de fission à longue durée de vie retrouvés suite aux rejets accidentels sont le ^{137}Cs et le ^{90}Sr. La dissémination des RNs dans les sols entraine leur potentiel lessivage vers les eaux de surface et/ou lixiviation vers les eaux souterraines. Ces RN s'accumulent dans les premiers centimètres du sol, ce qui facilite leur absorption par la végétation et par conséquent leur passage dans la chaine alimentaire. Ce transfert vers la chaine alimentaire constitue une préoccupation majeure d'un point de vue sanitaire et de sécurité alimentaire. Il apparait donc essentiel d'appliquer des techniques de remédiation sur ces zones contaminées.

Les techniques de remédiation abordent deux approches : soit en eliminant les éléments contaminants des sols, soit en bloquant le transfert des RNs dans l'environnement.

Les zones fortement contaminées en RNs avec une pollution localisée, se situent principalement à proximité des sites d'accidents, mais la dissémination des polluants dans l'atmosphère et l'hydrosphère entraîne également une pollution diffuse dans les zones plus éloignées. Les opérations de réhabilitation génèrent ainsi d'importants volumes de terre à traiter. Les techniques de remédiation principalement utilisées lors des accidents de Tchernobyl et Fukushima, reposent sur l'excavation et le stockage des sols contaminés. Les premiers centimètres de sols où les RNs se concentrent, sont retirés et ces volumes de terres contaminées sont stockés en attendant leur décroissance radioactive ou leur traitement. Pour pallier aux contaminations par le césium, des amendements potassiques ont été appliqués au Japon afin de limiter l'absorption du césium par les plantes. Cependant, ce type d'amendement a entrainé une forte compétition dans le système sol/solution et une augmentation des risques de lixiviation des contaminants vers les eaux souterraines.

Dans ce contexte, le développement de phytotechnologies, notamment la phytostabilisation, présente plusieurs avantages. D'une part, elle permet la valorisation des surfaces sous surveillance ou en assainissement grâce à la culture d'espèces d'intérêts agro-économiques (lin, chanvre, miscanthus, …). D'autre part, la phytostabilisation utilise des espèces végétales pour stabiliser la contamination et limiter sa dissémination dans l'environnement, tout

minimisant le volume de déchets produits. Bien que cette technologie soit principalement développée et appliquée dans le domaine des sols contaminés par des éléments traces métalliques (Nirola et al., 2015, McGrath et al., 2006, Laureysens et al., 2005, Epstein et al., 1999) son utilisation dans le domaine du nucléaire reste peu exploitée (Singh et al., 2008, Moogouei et al., 2011, Ali et al., 2022). Cependant, des études sur des cultures en hydroponie de l'espèce modèle, *Arabidopsis halleri* ont permis d'étudier l'accumulation de Cs et de Sr chez les plantes (Burger et al., 2019a). Cette espèce accumule fortement le Cs et le Sr dans ses parties aériennes (TF >> 1), ce qui suggèrent qu'elle pourrait alors être utilisée pour l'extraction de ces éléments sur des zones contaminées.

Dans le but de valoriser les sols sous surveillances ou contaminés, la sélection de variétés de plantes ayant des propriétés spécifiques est essentielle. Pour la phytostabilisation, il est important de choisir des plantes excluantes ou ayant une faible translocation des contaminants (Cs et Sr) dans les parties aériennes. L'exploitation à grande échelle de cette technique nécessite également des critères de forte production de biomasse, comme c'est le cas du chanvre industriel. La sélection de variétés de chanvres suivant ces propriétés vise à stabiliser la contamination tout en valorisant leurs parties aériennes. Cependant, les connaissances actuelles sur les transferts sol/plante des RNs vers les plantes d'intérêts agro-industriels sont encore insuffisantes.

L'évaluation des transferts sol/plante se base souvent sur des modèles simplistes, reposant sur une description empirique et mono-élémentaire des transferts. Les modèles préconisés par l'AIEA utilisent des facteurs de transfert avec une incertitude importante. Les rapports de concentrations entre les plantes et le sol varient d'une espèce à une autre (Burger et Lichtscheidl, 2019b) et même d'une variété à l'autre (Penrose et al., 2016). Ces modélisations empiriques ont un domaine de validité restreint aux conditions physico-chimiques d'acquisition. Dans le cadre de l'assainissement et du démantèlement des sites nucléaires, il est essentiel de prendre en compte le contexte physico-chimique complexe et multi-élémentaire afin d'obtenir des prédictions plus précises et robustes des transferts de ^{137}Cs et de ^{90}Sr du sol vers la plante. Le développement de modèles mécanistiques permettrait une meilleure prédiction des comportements de multi-radio-contaminants dans les sols, en fournissant des éléments d'aide à la décision et en adaptant les stratégies de remédiation aux conditions physico-chimiques spécifiques. Cependant la mise en œuvre de modèles mécanistiques nécessite une compréhension approfondie des processus contrôlant la biodisponibilité des contaminants. Dans le cadre d'une multi-contamination, cela implique d'étudier les effets de compétition sur les processus de transfert.

Dans le continuum sol-solution-plante, l'un des paramètres clés dans la prédiction des transferts sol-plante est la concentration biodisponible dans la solution, associée aux processus de rétention sur la phase solide du sol. Le principal processus de sorption de ^{137}Cs et de ^{90}Sr dans le sol est l'échange d'ions. Une compréhension approfondie de ces échanges permet de modéliser la sorption des nutriments et des contaminants et donc de prédire la concentration biodisponible. À partir de ces concentrations biodisponibles, la plante absorbe les éléments selon ses besoins physiologiques et la sélectivité des systèmes de transport. La

modélisation mécanistique nécessite donc une étude approfondie de l'absorption par la plante en conditions multi-élémentaires afin de prédire la concentration accumulée par la plante.

Au cours de ma thèse, la dynamique de compétition entre le Cs et le Sr dans la rétention du sol et l'absorption par la plante chez *Cannabis sativa* est étudiée. Cette recherche vise à améliorer la modélisation prédictive des transferts sol-plante dans le cadre de la phytostabilisation.

Le premier chapitre présente un état de l'art détaillé sur les transferts entre le sol et la plante, afin de fournir les connaissances nécessaires à la compréhension de ces processus. Il commence par présenter les éléments d'intérêt de cette étude, en rappelant le concept de phytoremédiation ainsi que le continuum sol-solution-plante. Ce cadre théorique est essentiel pour appréhender les interactions entre les contaminants du sol et leur absorption par les plantes. Ensuite, l'état d'avancement des connaissances concernant le comportement de Cs et de Sr dans les sols est examiné, ainsi que les mécanismes d'absorption de ces éléments par les plantes. Ce chapitre se conclut par une présentation des modèles utilisés pour décrire les transferts sol/solution et solution/plante, soulignant l'importance de ces approches dans l'évaluation des dynamiques de transfert des RNs.

Le deuxième chapitre définit clairement la problématique de la thèse, ainsi que les objectifs spécifiques que cette recherche vise à atteindre.

Le troisième chapitre se concentre sur la présentation du matériau d'étude et sa caractérisation. Il décrit en détail les méthodes de caractérisation employées, telle que l'analyse granulométrique et l'évaluation de la capacité d'échange cationique. En outre, les méthodes expérimentales et de modélisation utilisées pour étudier les transferts sol/solution et solution/plante sont exposées. Pour chaque type de transfert, un protocole expérimental est d'abord présenté, suivi de la démarche de modélisation appliquée à l'étude de la compétition entre RNs.

Le quatrième chapitre est dédié à l'analyse des résultats concernant l'effet de la compétition sur les échanges à l'interface entre la phase solide et la solution du sol. Il commence par décrire les expériences de sorption réalisées dans des conditions simplifiées homo-ioniques, validant ainsi le modèle de sorption par échange d'ions et la base de donnée utilisée pour modéliser le processus. Les effets de compétition sur la sorption de Cs et Sr sont ensuite abordés à travers des expériences menées sur des minéraux argileux en condition de compétition. Les comparaisons entre des données observées et modélisées révelent les influences significatives de la compétition sur le processus de sorption. De plus, des expériences de sorption sur un assemblage minéralogique (fraction argileuse du sol d'étude) révèle l'impact de la compétition sur la contribution de chaque phase réactive ainsi que l'influence des carbonates sur la réactivité globale. Enfin, la sorption de Cs et de Sr est analysée sur le sol brut pour offrir une vue d'ensemble des interactions complexes entre ces éléments et leur comportement dans le sol.

Le cinquième chapitre présente les résultats des expériences portant sur le transfert de Cs et de Sr de la solution vers la plante, en mettant l'accent sur l'effet d'une multi-contamination. Les premiers résultats détaillent les systèmes de transport impliqués dans l'absorption de K, Ca, Cs et Sr, obtenus par le biais d'expériences de déplétion en hydroponie. L'effet de la présence simultanée de Cs et Sr, et de leurs analogues chimiques, sur l'influx et l'accumulation de ces éléments est également présenté. Ces investigations ont permis de démontrer les capacités de *Cannabis sativa* en tant que plante phytostabilisatrice, soulignant son potentiel pour stabiliser les RNs dans les sols contaminés. Ce chapitre se conclut par une discussion sur les implications des résultats pour la gestion des sols contaminés et l'optimisation des stratégies de remédiation.

En dernière partie de ce manuscrit, des conclusions générales sont formulées, suivies de perspectives pour les futures recherches. Les annexes fournissent un support complémentaire aux différents chapitres, enrichissant ainsi la compréhension des travaux réalisés.

Chapitre 1 : État de l'art

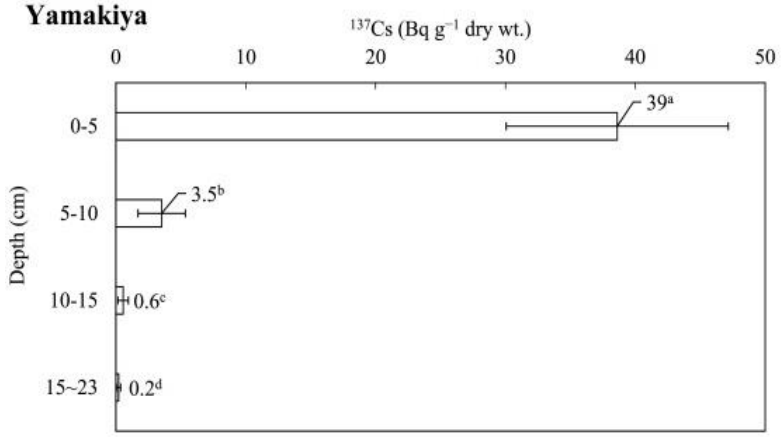
1.1. Cations d'intérêts dans l'environnement

1.1.1. Le césium dans l'environnement

Le césium est un métal alcalin, présent naturellement sous forme stable, principalement sous l'isotope ^{133}Cs, dans les sols et les eaux. Il possède également plusieurs isotopes radioactifs, dont les plus notables dans l'environnement sont le ^{134}Cs, ^{135}Cs et ^{137}Cs. Leurs demi vies sont respectivement de 2 ans, $2{,}3.10^6$ ans et 30,2 ans. Le ^{137}Cs, lors de sa désintégration, émet des particules β et se transforme en ^{137}Ba. En solution, Cs se trouve principalement sous forme libre, Cs^+ (Hakem et al., 2000). Il interagit faiblement avec les complexes organiques ou inorganiques et ses sels présentent une grande solubilité. La présence de césium radioactif dans l'environnement est principalement d'origine anthropique. Les principales sources incluent les retombées atmosphériques d'essais nucléaires, les accidents nucléaires tels que ceux de Tchernobyl et Fukushima, ainsi que les rejets contrôlés des installations nucléaires. Par exemple, Davids et Tyler (2003) ont mesuré une activité de Cs ateignant jusqu'à 24,615 $kBq.m^{-2}$ dans la zone d'exclusion de Tchernobyl. Le ^{137}Cs a également été l'un des principaux éléments radioactifs libéré lors de l'accident de Fukushima (Chino et al., 2011, Hidaka et al., 2017, Saito et al., 2015).

Lorsqu'il retombe sur le sol, le césium radioactif est peu mobile. Il s'accumule dans les premiers centimètres de la couche superficielle du sol (Mishra et al., 2016, Nguyen et al., 2022, Shiozawa, 2013). Ces études montrent que plus de 90% du ^{137}Cs se concentre dans les 5 premiers centimètres de sols échantillonnés autour de la centrale de Fukushima-Daiichi, au Japon, même 9 ans après les rejets accidentels (Figure 1-1). Le Cs présente une forte affinité pour les minéraux argileux présent dans le sol (Adeleye et al., 1994, Durant et al., 2018, Hou et al., 2003). Le processus de sorption de Cs sur les minéraux argileux repose principalement sur l'échange d'ion (Torstenfelt et al., 1982, Hsu et al., 1994, Fuller et al., 2015, Poinssot et al., 1999, Wissocq et al., 2018). Cette forte rétention sur les minéraux argileux limite sa lixiviation dans l'environnement, mais pas sa disponibilité pour l'absorption par les plantes. Le transfert de Cs du sol vers les végétaux constitue la principale voie d'entrée de Cs radioactif dans la chaîne alimentaire (Gupta et al., 2017). Cependant la présence de K réduit significativement l'accumulation de Cs dans les plantes en raison d'une compétition entre ces deux éléments (Shaw et Bell, 1991, Shaw et al., 1992).

Figure 1-1 : Distribution verticale du ^{137}Cs dans un sol forestier à Yamakiya, Japon, en 2020 (Nguyen et al., 2022).



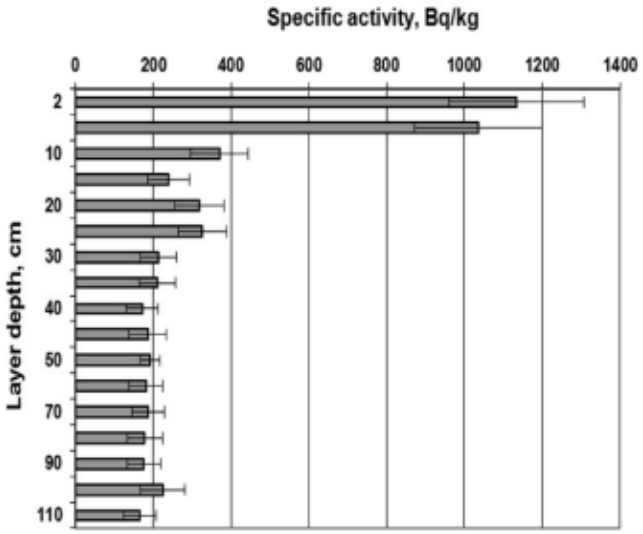
1.1.2. Le strontium dans l'environnement

Le strontium est un métal alcalino-terreux, dont l'isotope stable dominant dans l'environnement est le ^{88}Sr. Naturellement, le Sr se trouve sous forme de minéraux tels que la célestine ($SrSO_4$) ou la strontianite ($SrCO_3$). Le strontium a des isotopes radioactifs, notamment le ^{85}Sr et ^{90}Sr, produits de fission du ^{235}U, avec des demi-vies respectives de 64,8 jours et 29,14 ans. Les principales sources de strontium radioactif dans l'environnement proviennent des essais nucléaires atmosphériques ainsi que des rejets accidentels et contrôlés des installations nucléaires. Lors de l'accident de Tchernobyl a expulsé de nombreux radionucléides ont été libérés dans l'environnement à partir du circuit primaire, provoquant une dissémination importante de produits de fission semi-volatiles tel que ^{90}Sr (Kashparov et al., 2001, Vakulovsky et al., 1994) contribuant ainsi à la contamination des sols (Gastberger et al., 2000). De plus, ^{90}Sr fut l'un des principaux éléments semi-volatils libérés lors de l'accident de Fukushima (Steinhauser et al., 2014). Dans les sols et les eaux, Sr est principalement présent sous forme ionique libre, Sr^{2+}. Dans certaines conditions de pH et à forte concentration, il peut être se complexer sous des formes carbonatées telles que $SrHCO_3^+$, $SrCO_3$ ou hydroxylée $SrOH^-$, ou précipiter sous forme de strontianite $SrCO_3$.

Dans les sols, le strontium se fixe principalement sur les minéraux argileux de manière réversible (Torstenfelt et al., 1982, Wissocq et al., 2018). Cependant, son affinité pour ces minéraux est plus faible que celle de Cs. Le strontium présente également une plus grande affinité pour les complexes organiques et la matière organique (Hsu et Chang., 1994, Van Bergeijk et al., 1992, Sanchez et al., 1988). Par conséquent, le strontium est généralement plus mobile que le Cs dans les sols (Gastberger et al., 2000, Lavrentyeva, 2014) et cette mobilité dépend de la composition minérale du sol ainsi que de la teneur en matière organique. Lavrentyeva (2014) a étudié la distribution verticale du ^{90}Sr dans différents types de sols autour d'une fuite accidentelle provenant d'un site de stockage de déchets. Dans un sol limoneux-argileux, le ^{90}Sr s'accumule principalement dans les premiers centimètres du sol, tandis que dans un sol sableux, il a été détecté a des profondeurs allant jusqu'à 2 m (Figure 1-2) (Lavrentyeva, 2014). Van Bergeijk et al. (1992) ont montré que le facteur de transfert sol/plante du Sr diminue avec l'augmentation de la quantité de matière organique dans le sol.

Lorsque le Sr est biodisponible dans la solution du sol, il peut être absorbé par les plantes, introduisant ainsi le strontium radioactif dans la chaine alimentaire (Fuhrmann et al., 2002).

Figure 1-2 : Distribution verticale de ^{90}Sr dans un sol argilo-limoneux marécageux proche d'un site de stockage de déchets radioactifs à Protvino, Russie. Le début des dépôts date des années 1950 et les mesures sont faites entre 2005 et 2012 (Lavrentyeva, 2014).



1.1.3. Toxicité et réglementation

Les effets toxiques de Cs et Sr radioactifs sont principalement liés aux rayonnements qu'ils émettent, plutôt qu'a leur toxicité chimique, aux concentrations environnementales habituelles. Cependant, à des concentrations plus élevées, le césium stable peut entraîner une réduction significative de la croissance des plantes (Adams et al., 2019, Hampton et al., 2004). Cet effet est attribué à la compétition entre Cs et K au niveau des canaux potassiques lors de l'absorption de K par les plantes (Kobayashi et al. 2019). Le strontium, en raison de sa similarité chimique avec Ca, peut s'accumuler dans les tissus végétaux, provoquant une réduction de la croissance et de la photosynthèse à des concentrations supérieures à un millimolaire (Chen et al., 2012, Kim et Heinrich, 1997, Kalingan et al., 2016, Kanter et al., 2010). Dans les sols, les principaux effets toxiques de ces radioéléments sur les plantes sont causés par l'exposition aux rayonnements ionisants, que ce soit par exposition externe ou interne. L'exposition externe est due à la contamination radioactive présente dans le sol, tandis que l'exposition interne est liée à l'absorption des radionucléides par la plante (Burger et Lichtscheidl, 2018). Lors de leur désintégration, le radiocésium et le radiostrontium émettent des rayonnements ionisants β et γ, lesquels engendrent à la fois des effets directs et indirects. Les effets directs des rayonnements résultent de collisions avec l'ADN dans les cellules, causant des coupures simples ou doubles brins, ce qui peut conduire a des mutations et des anomalies génétiques. Les effets indirects sont principalement dus à la génération d'espèces réactives comme des ROS (reactive oxygen species) qui sont responsables de dommages cellulaires importants, voir de mort cellulaire (Esnault et al., 2010). Les principaux effets toxiques des radioéléments

incluent une réduction de la division cellulaire, un ralentissement de la croissance, une diminution de la photosynthèse et l'apparition d'anomalies morphologiques (Burger et Lichtscheidl, 2019).

1.2. Phytoremédiation

1.2.1. Les stratégies de phytoremédiation

La contamination des sols à la suite de rejets accidentels peut provoquer la migration des polluants vers les eaux souterraines ou leur passage dans la chaine alimentaire. En raison de la diffusion étendue de ces contaminants, le coût des techniques conventionnelles de dépollution est souvent très élevé et non durable. Ces méthodes incluent principalement l'excavation, le stockage ou le traitement chimique (engrais potassique). Cependant, des solutions plus écologiques et moins coûteuses, telles que la phytoremédiation, peuvent être envisagées. Ce terme combine « phyto » (plante) et « remedium » (retour à l'équilibre), et désigne des techniques qui exploitent la capacité des plantes à contenir, concentrer, extraire, volatiliser ou dégrader des polluants inorganiques ou organiques dans les sols (Pivetz, 2001). Dans le cas des éléments inorganiques radioactifs, les plantes ne peuvent pas dégrader les contaminants radioactifs, mais deux approches principales sont utilisées pour les gérer : (1) limiter la dissémination des contaminants pour contenir la pollution dans le sol en attendant leur décroissance radioactive, ou (2) extraire les contaminants pour réduire le volume de sol pollué à traiter. Ces deux stratégies sont respectivement appelées phytostabilisation et phytoextraction.

La phytostabilisation vise à limiter les transferts horizontaux et verticaux dans les sols (Patra et al., 2020). Cette méthode réduit la lixiviation des contaminants vers les nappes phréatiques ainsi que l'érosion éolienne. Elle repose sur la capacité des plantes à accumuler des éléments dans la rhizosphère ou dans leurs racines, et à modifier localement les propriétés physico-chimiques du sol. Ces modifications, telles qu'un changement de pH ou une altération des concentrations en ions compétiteurs et en complexes, entraînent une diminution de la biodisponibilité des contaminants par des processus tels que la sorption, la précipitation, la co-précipitation ou la complexation. Cette technique permet aussi de limiter le transfert des contaminants dans la chaîne alimentaire, en empêchant leur translocation des racines vers les parties aériennes des plantes. Par ailleurs, les plantes utilisées pour la phytostabilisation contribuent à réduire l'érosion éolienne et hydrique grâce à la stabilisation mécanique du sol via leur système racinaire (Vangronsveld et al., 1996, Mendez et Maier, 2008). La sélection des espèces se fait selon deux stratégies : d'une part, l'espèce choisie exsude des quantités importantes de complexants ou de composés favorisant la rétention des contaminants dans les sols ; d'autre part, l'espèce sélectionnée accumule les contaminants dans les racines sans sans translocation vers les parties aériennes. Cette approche présente un intérêt économique, car les parties aériennes peuvent être valorisées tout en attendant la décroissance des éléments radioactifs dans le sol, ainsi qu'en minimisant le risque de migration des contaminants dans l'environnement et la chaîne alimentaire.

La phytoextraction repose sur la capacité de certaines espèces végétales à absorber des contaminants dans leurs racines pour ensuite les transloquer et les accumuler dans leurs parties aériennes. Les parties aériennes de ces plantes doivent être récoltées pour traitement. Cette technique permet de réduire la concentration de contaminants dans le sol en les concentrant dans la biomasse végétale, diminuant ainsi le volume de matière polluée à traiter. Toutefois, plusieurs défis subsistent. D'une part, il faut s'assurer que les parties aériennes des plantes ne soient pas consommées, afin d'éviter un transfert des contaminants dans la chaîne alimentaire. D'autre part, des capacités adéquates de retraitement des déchets végétaux produits sont nécessaires. De plus, la phytoextraction dépend de la croissance des plantes et de leurs capacités d'accumulation des polluants. Les plantes les plus souvent utilisées pour la phytoextraction sont des espèces hyperaccumulatrices qui sont capables de concentrer de grandes quantités de contaminants, mais leur faible taux de croissance allonge considérablement la durée du traitement, souvent de 10 à 20 ans. Des espèces accumulatrices à forte production de biomasse sont également employées ; bien que leur taux d'accumulation des polluants soit inférieur, leur croissance rapide compense partiellement cette limitation. Néanmoins, la durée du traitement avec ces espèces reste importante.

1.2.2. Choix des espèces d'intérêt pour la phytoremédiation

La sélection des espèces dans le cadre de la phytoremédiation se base sur leurs stratégies d'adaptation aux conditions environnementales spécifiques et aux polluants présents. Les plantes présentent une remarquable capacité d'adaptation, mais certaines caractéristiques sont primordiales dans un contexte de phytoremédiation : une croissance rapide, un système racinaire développé, une tolérance aux contaminants, et une production élevée de biomasse (Li et al., 2022). En effet, des espèces à croissance rapide permettent une remédiation continue et accélérée (Read et al., 2009, Guldanová et al., 2010). Par exemple, le tabac, *Nicotiana tabacum* L., a été étudié pour sa capacité à phytoextraire les métaux lourds et les radionucléides en raison de sa croissance rapide et de sa production importante de biomasse (Guldanová et al., 2010, Keller et al., 2003). L'utilisation d'espèces avec un réseau racinaire étendu permet de traiter un plus grand volume de sol tout en assurant une meilleure stabilisation mécanique. La morphologie racinaire joue un rôle essentiel selon la localisation des polluants : si la contamination est en surface, des racines superficielles avec une croissance latérale sont plus adaptées, tandis qu'une contamination plus profonde peut être atteinte par des espèces arborées ou graminées dont les racines pénètrent les horizons profonds (US EPA, 2001). Les peupliers, les saules et les eucalyptus ont été utilisés pour atteindre des polluants profonds dans le cadre de la phytodégradation de composés organiques (US EPA, 2001, Scheper et al., 2007, Jordahl 1997). Un important système racinaire présente également l'avantage de limiter l'érosion hydrique et éolienne, comme le montre l'exemple d'*Encelia farinosa*, qui limite l'érosion du sol et la dissémination de l'uranium grâce à son réseau racinaire dense, tout en étant bien adaptée aux environnements arides et contaminés (Wetle et al., 2020). De plus, ce type de système racinaire favorise les interactions plante-microbe, un facteur important pour améliorer l'efficacité de la phytoremédiation (Bolan et al., 2011). De nombreuses études montrent une meilleure performance de la

phytoremédiation grâce à l'augmentation des interactions plantes et bactéries (Sessitsch et al., 2013, Ma et al., 2011, Vishnupradeep et al., 2022, Sinha et Mukherjee, 2007). Par exemple, l'inoculation de *Sphingomonas macrogoltabidus* augmente l'extraction de Ni par *Alyssum murale*. Pour garantir une remédiation viable à long terme, les espèces doivent également tolérer les contaminants présents. Certaines plantes, telles que *Agrostis* spp., *Thlaspis caerulescens* et *Brassica* spp., tolèrent des concentrations élevées de métaux lourds comme le Cd, Cu, Pb, Zn, et As (Anguilano et al., 2022, Clemens, 2001, Frey et al., 2000, Kumar et al., 1995). Cette tolérance repose sur des mécanismes physiologiques et biochimiques, tels que la production de protéines chelatrices (métallothionéines ou phytochélatines), l'exsudation d'acides organiques, et l'activation de réactions antioxydantes (Kalingan et al., 2016, Gupta et al., 2013).

La phytoextraction repose sur deux stratégies principales d'adaptation. La première consiste à utiliser des espèces hyperaccumulatrices, capables de tolérer et d'accumuler de fortes concentrations de contaminants, dépassant souvent 1% de leur masse sèche en un élément donné. Bien que leur production de biomasse soit souvent limitée, leur capacité à concentrer les contaminants dans leurs parties aériennes compense cette faiblesse. Des espèces de la famille des *Brassicaceae* sont reconnues pour leurs capacités d'hyperaccumulation des métaux lourds et des radionucléides (Broadley et al., 1999, Burger et al., 2019, Cosio et al., 2004, Escarré et al., 2000, Keller et al., 2003). La seconde stratégie repose sur l'utilisation de plantes accumulatrices produisant une grande quantité de biomasse. Ces espèces, bien qu'accumulant une moindre quantité de contaminants que les hyperaccumulatrices, sont adaptées aux sols contaminés et compensent par leur biomasse abondante. Des plantes annuelles telles que le maïs (Soudek et al., 2010, Seregin et al., 2007, Wang et al., 2017), le tabac (Liu et al., 2016, Fässler et al., 2010, Keller et al., 2003), ou le tournesol (Benavides et al., 2020, Nehnevajova et al., 2009), ainsi que des arbres tels que le saule (Greger et Landberg, 1999, Keller et al., 2003, Robinson et al., 2000) ou le peuplier (Robinson et al., 2000), sont souvent utilisés. Par exemple, le saule est un accumulateur de Cd (70 $mg.kg^{-1}$ MS dans les feuilles) et produit une biomasse importante (Gregger et Landberg, 2015).

La phytostabilisation, quant à elle, repose sur des mécanismes de tolérance qui limitent l'accumulation et/ou la translocation des contaminants dans les parties aériennes des plantes. Les plantes tolèrent les fortes concentrations de contaminants en réduisant leur absorption racinaire grâce à l'excrétion de composés tels que les acides organiques ou les phytochélateurs dans la rhizosphère, ce qui diminue la biodisponibilité des contaminants par précipitation ou immobilisation. Certaines plantes limitent également le transfert des contaminants vers les parties aériennes en accumulant ces derniers dans les parois cellulaires ou les vacuoles des cellules racinaires (Arias et al., 2010, Shahid et al., 2017). Ce processus est notamment observé chez certaines espèces de la famille des *Ericaceae* en présence d'aluminium, de cuivre ou de nickel (Rossini-Oliva et al., 2009, Rodríguez et al., 2007). Parmi les espèces adaptées à la phytostabilisation, certaines montrent une faible accumulation dans les racines et/ou une faible translocation des contaminants. C'est le cas du chanvre en présence de Cd, Ni et As (Citerrio et al., 2003, Picchi et al., 2022), d'*Arundo donax* pour le Cr

et Pb (Barbosa et al., 2015), de *Spartina pectinata* pour de Ni et Cu (Korzeniowska et Stanislawska-Glubiak, 2015), d'*Agrostis capillaris* pour le Cd, Pb, Zn, As (Rodríguez-Seijo et al., 2016, Houben et Sonnet, 2015, Austruy et al., 2013, Teodoro et al., 2019, Dradrach et al., 2020), ainsi que de *Miscanthus × giganteus* pour le Hg et Cd (Zgorelec et al., 2020).

1.2.3. La phytoremédiation de Cs et de Sr

Les techniques de remédiation dépendent largement de la capacité des plantes à absorber le césium et le strontium. Ces deux éléments peuvent être absorbés par les racines, et selon les espèces, être accumulés dans les racines ou aériennes des plantes. Le tableau 1-1 présente les résultats d'études sur l'accumulation de Cs et de Sr chez différentes espèces, ainsi que leur potentiel d'utilisation en phytoremédiation.

De nombreuses espèces ont été étudiées dans le cadre de la phytoremédiation de Cs et de Sr. La majorité des recherches se concentrent sur les capacités des plantes à extraire ces contaminants, plutôt que sur leur capacité à les exclure ou à limiter leur translocation vers les parties aériennes (Yamashita et al., 2014, Chou et al., 2005, Kobayashi et al., 2013, Sasmaz et Sasmaz, 2009, Sasmaz et Sasmaz, 2017, Srikhumsuk et al., 2023). Les espèces étudiées sont principalement indigènes et présentes dans des zones minières ou contaminées. Elles s'adaptent à la présence de niveaux élevés de contaminants, non pas en limitant leur absorption, mais en développant une tolérance accrue à la toxicité. Cependant, ces espèces produisent généralement une biomasse trop faible pour représenter un intérêt agro-économique ou offrir un rendement d'extraction suffisant. En réponse à cela, des recherches ont été menées sur des espèces à forte production de biomasse, capables de transloquer de grandes quantités de contaminants dans leurs parties aériennes (Soudek et al., 2006, Kobayashi et al., 2013, Yamazaki et al., 2019, Fuhrmann et al., 2002). Toutefois, ces espèces, tout en ayant une capacité d'accumulation élevée, présentent le risque d'une dissémination des contaminants dans l'environnement ou dans la chaîne alimentaire. Cela pose également la question du traitement de la biomasse contaminée après extraction. Dans le cas de la contamination par le Cs et le Sr radioactifs, une approche plus prudente consisterait à privilégier des techniques de stabilisation, en attendant que la radioactivité diminue avec le temps. L'utilisation d'espèces à intérêt agro-économique, tolérantes et capables de limiter la translocation des contaminants, permettrait de valoriser les terres tout en réduisant les risques de dissémination (Vandenhove et al., 2001).

Dans ce contexte, cette étude s'est intéressée au chanvre industriel, *Cannabis sativa*. Le chanvre industriel est une herbacée annuelle, dicotylédone, C3, appartenant à la famille des Cannabinaceae. C'est une plante rudérale et robuste, capable de s'adapter à une large gamme de conditions pédoclimatiques. Elle produit une biomasse importante, avec une forte valeur ajoutée, notamment grâce à ses graines riches en huile et à ses fibres longues et solides. Les variétés de chanvre industriel sont cultivées pour leurs faibles teneurs en THC et CBD (Austruy, 2012). Le système racinaire de *Cannabis sativa* présente une densité élevée dans les dix premiers centimètres du sol et peut atteindre jusqu'à 2 m de profondeur. Ses racines fines en surface optimisent les échanges avec le sol l (Amaducci et al., 2008). De nombreuses études

ont exploré l'utilisation du chanvre pour la phytoremédiation des métaux lourds (Linger et al., 2002, Citterio et al., 2003, Meers et al., 2005, Petrová et al., 2012, Shi et Cai, 2009, Shi et al., 2011). Vandenhove et Van Hees (2005) ont observé une faible translocation de Cs chez cette espèce, ce qui en fait une candidate prometteuse pour la stabilisation des sols contaminés.

Tableau 1-1 : Études sur les capacités d'absorption de Cs et Sr par des plantes et utilisation de ces capacités pour une utilisation en phytoremédiation.

Contaminant	Technique de phytoremédiation	Espèce	Type de substrat	Référence
Cs	Phytoextraction	*Brassica campestris*	Sol	Chou et al., 2005
		Calotropis gigantea	Hydroponie	Eapen et al., 2006
		Vetiveria zizanoides	Hydroponie	Singh et al., 2008
		Helianthus annuus L.	Hydroponie	Soudek et al., 2006
		Brassica oleracea	Hydroponie	Lasat et al., 1997
		Beta vulgaris L. *Spinacea oleracea* L.	Sol	Willey et al., 2001
		Chenopodiaceae	Compost	Broadley et Willey, 1997
		Asteraceae	Sol	Tang et Willey, 2003
		Phaseolus acutifolius	Hydroponie	Lasat et al, 1997
		Amaranthaceae	Sol	Lasat et al., 1998 Dushenkov et al., 1999 Fuhrmann et al., 2002 Shinano et al., 2014

Cs	Phytoextraction	*Athyrium yokoscense* *Dryopteris tokyoensis*	Sol	Yamashita et al., 2014
		Sorghum bicolor *Helianthus annuus*	Sol	Kobayashi et al., 2013a
		Sorghum bicolor	Sol	Yamazaki et al., 2019
		Chromolaena odarata	Hydroponie	Singh et al., 2009
	Phytostabilisation	*Salix viminalis* *Salix alba*	Sol	Rodzkin et al., 2019
		Cannabis sativa L. *L. usitatissimum* L.	Sol	Vandenhove et Van Hees, 2005
		Salix miyabeana *Humulus scandens* *Elymus tsukushiensis*	Sol	Yamashita et al., 2014
		Salix spp.	Sol	Vandenhove et al., 2001 Vandenhove et al., 2004
		Triticum aestivum L.	Sol	Putyatin et al., 2006
		Erianthus arundinaceus	Sol	Kobayashi et al., 2013b
		Chromolaena odarata	Hydroponie	Singh et al., 2009
Sr	Phytoextraction	*Calotropis gigantea*	Hydroponie	Eapen et al., 2006

Sr	Phytoextraction	*Vetiveria zizanoides*	Hydroponie	Singh et al., 2008 Pentyala et Eapen, 2020
		Helianthus annuus L.	Hydroponie	Soudek et al., 2006
		Avena nuda	Sable	Qi et al., 2015
		Amaranthus retroflexus *Brassica juncea* *Phaseolus acutifolius*	Sol	Fuhrmann et al., 2002
		Euphorbia macroclada *Verbascum cheiranthifolium* *Astragalus gummifer*	Sol	Sasmaz and Sasmaz, 2009
		Carduus nutans L. *Onosma sp.* *Alyssum saxatile* *Anchusa arvensis* *Cynoglossum officinale* *Centaurea cyanus* *Glaucium flavum*	Sol	Sasmaz and Sasmaz, 2017
		Salix *Bolboscholnus ascbersus* *Lythnium salicaria* *Typha latifolia*	Sol	Sasmaz et al., 2021

Sr	Phytoextraction	*Trifolium pratense* L.	Sol	Srikhumsuk et al., 2023
		Vigna radiata *Sorghum bicolor*	Sol	Twining et al., 2006 Wang et al., 2017
		Salix spp.	Sol	Von Fircks et al., 2002 Dutton et Humphreys, 2005 Miletić et al., 2024 Mleczek et al., 2018
		Amorpha fruticosa	Sol	Miletić et al., 2024
		Populus alba	Sol	Liang et al., 2023
		Broussonetia papyrifera *Parthenocissus quinquefolia*	Sol	Li et al., 2011
		Azadirachta indica *Tridax procumbence* *Euphorbia hitra* *Dodonea viscosa* *Ruellia tuberosa*	Sol	Ahammad et al., 2015
		Pisum sativum L.	Sol	Belimov et al., 2003
		*Glycine max (*L.*)*	Hydroponie	Sowa et al., 2014

Sr		*Abies alba* *Picea excelsa*	Sol	Petrescu et al., 2006
	Phytostabilisation	*Oryza sativa* cv.	Sol	Tsukada et al., 2005
		Miscanthus floridulus *Juncellus serotinus* *Kyllinga brevifolia* *Cynodon dactylon* *Cibotium barometz* *Euphorbia hirtaw* *Paspalum orbiculare* *Paspalum paspaloides*	Sol	Li et al., 2011

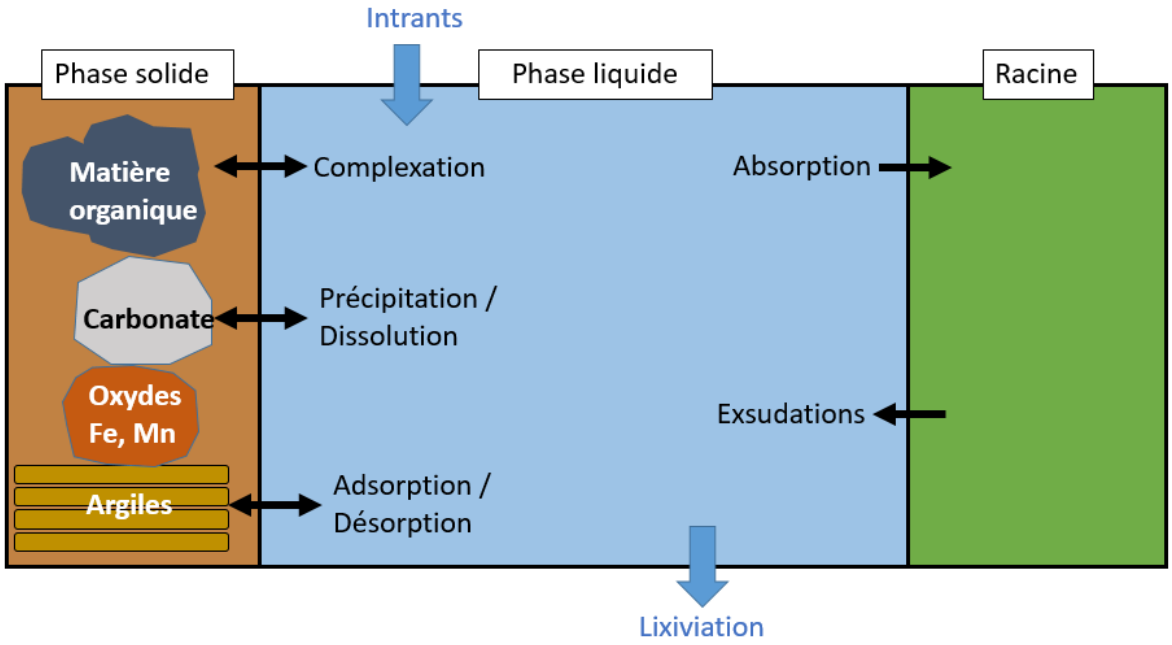
1.3. Le continuum sol-solution-plante

Le sol est un compartiment essentiel du système terrestre, en interaction dynamique avec tous les autres compartiments, notamment l'hydrosphère, la lithosphère, l'atmosphère et la biosphère. Il contient les trois états de la matière : le solide, avec les minéraux, la matière organique et le biote ; le liquide, avec la solution sol ; et le gaz, avec le gaz du sol. On considère le sol comme un système poreux et agrégé, composé de petites particules formant un réseau de pores, ce qui permet aux liquides et aux gaz du sol de circuler ou de rester retenus. Ces propriétés confèrent au sol une grande surface spécifique importante, en lien avec la granulométrie de ses constituants. Il fonctionne à la fois comme un réservoir et un milieu de transfert pour l'eau, l'air, les nutriments, l'énergie et les contaminants. Dans ce compartiment se déroulent des phénomènes physiques, chimiques et biologiques qui influencent la migration des éléments (Hillel, 1974, Essington, 2015).

Le volume de sol directement influencée par le système racinaire des végétaux est appelée « rhizosphère ». Les racines des végétaux modifient les propriétés physico-chimiques de la rhizosphère par divers mécanismes, comme l'absorption d'eau et des solutés, la libération d'exsudats racinaires ou la modification locale du pH (Hinsinger et al., 2009, Marschner et al., 1986). Ces changements influencent la mobilité des oligo-éléments et des contaminants ainsi que leur absorption par les racines (Li et al., 2008, Javed et al., 2017).

Les éléments présents dans le sol ne sont pas tous assimilables par la plante ; seule la fraction dite « biodisponible » peut être absorbée. La biodisponibilité repose sur deux aspects principaux : physico-chimique et biologique (Harmsen et al., 2005). La biodisponibilité physico-chimique désigne la fraction mobile de l'élément dans la solution du sol par rapport à sa concentration totale. Elle dépend des flux entrants ou sortants par déposition ou lixiviation, et des processus d'échanges d'ions, de complexation et de dissolution/précipitation aux interfaces entre la phase solide et la solution du sol (Figure 1-3). La biodisponibilité biologique décrit quant à elle la fraction susceptible d'être absorbée par les organismes vivants de la rhizosphère, influencée par les caractéristiques physiologiques de la plante, notamment la capacité d'absorption et les exsudats racinaires (Figure 1-3).

Figure 1-3 : Représentation de la rhizosphère : les phases et processus en présence



Pour évaluer les techniques de phytoremédiation et prévoir leur efficacité dans des conditions de multi-contamination en Cs et Sr, une compréhension approfondie du comportement de ces éléments dans la rhizosphère est indispensable. Cela implique d'étudier, d'une part, les effets de la multi-contamination sur les processus d'échange entre la phase solide du sol et la solution, et d'autre part, les capacités d'absorption des plantes en présence simultanée de Cs et Sr.

1.4. Comportement de Cs et de Sr dans les sols

1.4.1. Système sol

La phase solide du sol est constituée de différents composants ayant des propriétés chimiques distinctes, comme de la matière organique et des minéraux du sol dont les argiles, des carbonates/sulfates et des oxyhydroxydes. Ces phases sont en interaction avec la solution et le gaz du sol. La composition et la proportion de chaque phase dans les sols sont différentes selon la pédogenèse et l'origine du substrat. Dans cette étude, les minéraux du sol sont différenciés à partir de leurs propriétés granulométriques. Ils sont divisés en 3 catégories : les

sables, les limons et les argiles. Les sables ont une granulométrie comprise entre 2000-200 µm pour la fraction de sable grossier et entre 200-50 µm pour la fraction de sable fin. Les limons ont une granulométrie comprise entre 50-20 µm pour la fraction de limon grossier et entre 20-2 µm pour la fraction de limon fin. Les argiles ont une granulométrie < 2 µm. Cette dernière est appelée fraction argileuse dans la suite du manuscrit et comprend les minéraux argileux du sol.

Les phyllosilicates

En pédologie, le terme argile est utilisé pour caractériser la fraction granulométrique du sol inférieure à 2 µm. Ici, les termes « argile » ou « phase argileuse » comprend les minéraux argileux ou phyllosilicates. Les phyllosilicates ont une morphologie lamellaire et possèdent différents types de surfaces : surface basale, surface latérale et l'espace interfoliaire. Elles présentent aussi la propriété de pouvoir modifier leurs surfaces par différents processus comme l'échange d'ion, l'adsorption, la dissolution ou le greffage (Bergaya et Lagaly, 2006). Les argiles minéralogiques présentent des propriétés de réactivités chimiques distinctes. Elles ont des charges globales négatives et la présence d'un espace interfoliaire dont la dimension et la composition est variable selon le type d'argile et les conditions physico-chimiques du milieu. Les phyllosilicates sont structurés en feuillets par l'association de couches tétraédriques et octaédriques. Les tétraèdres T sont formés d'un élément central (Si^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+}) coordonné avec 4 atomes d'oxygène qui sont liés avec les tétraèdres voisins par trois sommets. L'enchainement de tétraèdres, selon un plan horizontal (a, b), forme un motif hexagonal. Les octaèdres sont formés d'un élément central (Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}) coordonné avec 6 atomes d'oxygène. Les octaèdres sont liés avec leurs voisins par les faces pour former les couches octaédriques. Les feuillets sont électriquement neutres lorsqu'ils sont constitués : (1) d'octaèdres ayant 2 cations trivalents plus 1 site vacant (couche dioctaédrique) ou tous occupés par un cation divalent (couche trioctaédrique) ; (2) de tétraèdres tous occupés par des atomes de silicium en Si^{4+}. Or, dans la nature, des substitutions d'un cation par un autre cation de charge inférieure sont fréquentes, comme la présence de Al^{3+} à la place du Si^{4+} dans les tétraèdres ou la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans les octaèdres. Ces substitutions sont appelées substitutions isomorphiques qui peuvent affecter des couches di- ou trioctaédriques ou tétraédriques. Ces substitutions interviennent lors de la formation des minéraux argileux ou de leur altération. Ces substitutions entrainent l'apparition de charges négatives plus ou moins importantes, suivant le type et le nombre de substitution, qui sont compensées par des cations au niveau des surfaces basales et de l'espace interfoliaire. Pour les illites, les smectites et les vermiculites, les substitutions conditionnent le déficit de charge du feuillet et par conséquent influencent la composition cationique de l'espace interfoliaire (Bergaya et Lagaly, 2006). Les différentes familles de phyllosilicates sont alors classées selon le nombre de couches tétraédriques et octaédriques, mais également par le type de comblement de l'espace interfoliaire (Tableau 1-2).

Tableau 1-2 : Synthèse des différents groupes de phyllosilicates (Sposito, 2008).

Famille	Type de feuillet	Composition chimique pour une demi maille	Charge interfoliaire (x)
Kaolinite	1 :1	$Si_2\ O_5\ Al_2\ (OH)_4$	IC=<0,01
Illite	2 :1	$[Si_{4-x}\ Al_x]\ O_{10}\ [Al_{2-y}\ (Fe^{2+}\ Mg)_y]\ (OH)_2\ K_{x+y}$	x<-0,3 ; y<-0.6 IC=0,6-0,85
Vermiculite	2 :1	$[Si_{4-x}\ Al_x]\ O_{10}\ [(Al,\ Fe^{3+}{}_{2-y})\ Mg_y]\ (OH)_2\ K_{x+y}$	-0.3<x<-0.7 ; -0.2<y<-0.6 IC=0,9
Smectite (montmorillonite)	2 :1	$Si_4\ O_{10}\ [(Al,\ Fe^{3+}{}_{2-y})\ Mg_y]\ (OH)_2\ K_y$	IC=0,3-0,6
Chlorite	2 :1 avec hydroxyde en interfoliaire	$[Si_{4-x}\ Al_x]$ O10 $[(Fe^{2+},\ Mg)_{3-y-z},\ (Al,\ Fe^{3+})_y,\ <>_z]$ $(OH)_2\ AlMg_2(OH)_6$	-0.3<x<-1 ; 0<y+2z<-0.7 IC=1

Structure T-O ou 1:1 :

La structure T-O comprend une couche tétraédrique combinée à une couche octaédrique (Figure 1-4, A) qui peut être soit dioctaédrique (kaolinite) ou trioctaédrique (serpentine). La kaolinite est composée majoritairement d'octaèdres d'aluminium (Al^{3+}), tandis que la serpentine est composée d'octaèdres de magnésium (Mg^{2+}) (Bergaya et Lagaly, 2006). La composition de la kaolinite et de la serpentine est respectivement $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ et $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Les argiles 1:1 n'ont pas d'eau ni d'élément au niveau de l'espace interfoliaire. L'épaisseur d'un feuillet T-O est de 7 Å.

Structure T-O-T ou 2:1 :

Les feuillets de type 2:1 sont les plus représentés dans la nature. Ils sont formés par deux couches de tétraèdres d'orientation opposée entourant une couche d'octaèdres. Ils ont une épaisseur de 10 Å lorsque les feuillets ne sont pas hydratés et 12 Å lorsqu'ils sont hydratés.

Le premier type de cette famille de minéraux ont des feuillets électriquement neutres. En conséquence, le feuillet non hydraté a une épaisseur de 10 Å, comme le talc ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) et la pyrophyllite ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$).

Une autre famille de minéraux de structure 2:1 regroupe les minéraux de type mica (Figure 1-4, B). Ils sont classés suivant le type et la nature des substitutions isomorphiques (substitution des Si^{4+} par Al^{3+} tous les quatre tétraèdres) qui entrainent un déficit de charge du feuillet et un espace interfoliaire non-expansif, généralement occupé par du K. C'est-à-dire que les déficits de charges sont comblés par des ions à fort rayon ionique liés par des liaisons de Van der Waals au niveau des tétraèdres. L'épaisseur du feuillet comprenant l'espace interfoliaire est de 10 Å et la charge de feuillet ≥ 0.9. Dans cette famille, l'espace interfoliaire de la biotite est entièrement comblé par des ions potassium alors que celui de l'illite en est comblé à 70%, ce qui rend l'espace interfoliaire fortement fermé et empêche l'eau de s'y infiltrer.

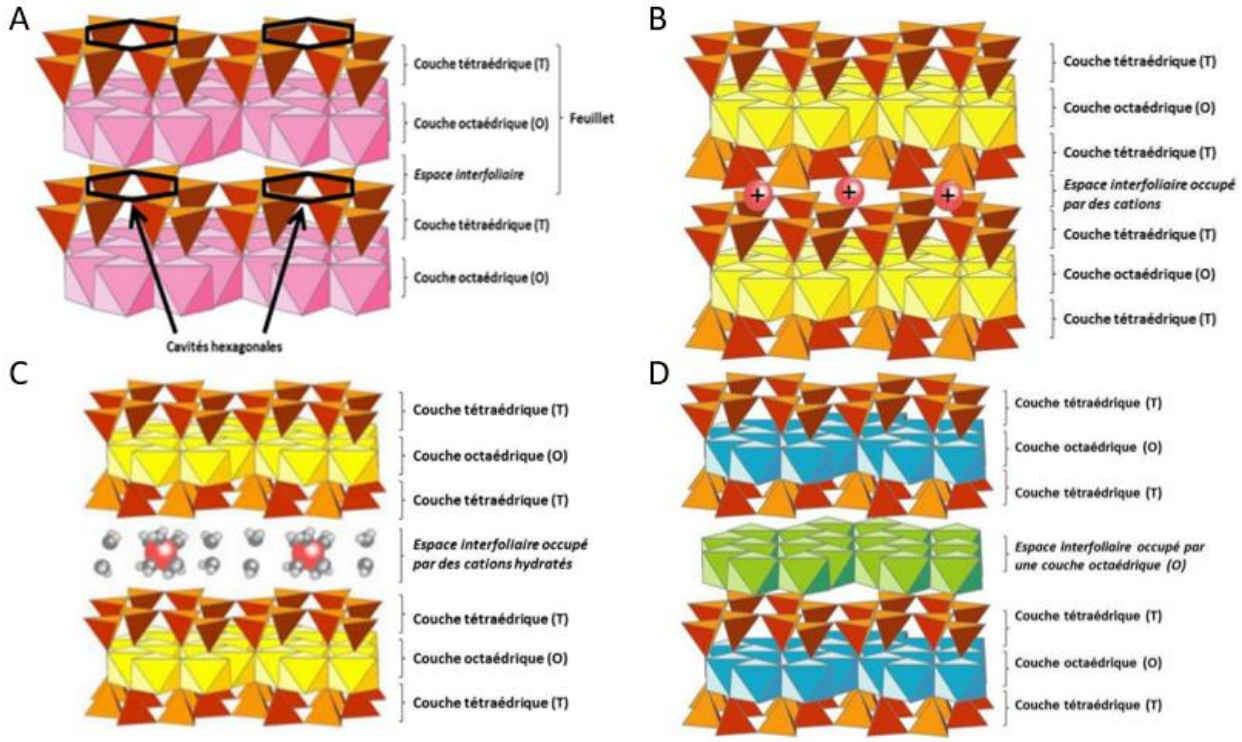
La troisième famille de phyllosilicates de structure 2:1 sont les smectites (Figure 1-4, C). Elles sont définies par une charge de feuillet comprise entre 0,2 et 0,6. La charge modérée de

feuillet permet aux molécules d'eau de pénétrer dans l'espace interfoliaire et d'hydrater les cations présents, ce qui entraîne un gonflement de la structure. Les smectites ont des propriétés de gonflement (Reinholdt et al., 2013). En fonction de l'activité de l'eau, cette adsorption d'eau induit une expansion progressive de l'espace interfoliaire, conduisant à la présence de différents états d'hydratation. Il peut y avoir des états déshydratés (0 W), mono-hydratés (1 W) ou di-hydratés (2 W), correspondant à l'intercalation de 0, 1 ou 2 plans de molécules d'eau (Ferrage et al., 2010). L'espace et les charges de feuillet permettent l'intercalation de molécules organiques dans l'espace interfoliaire, facilitant l'identification des smectites. Les vermiculites ont un espace interfoliaire composé de cations hydratés et une charge de feuillet > 0,6.

Structure T-O-T-O ou 2:1:1 :

Les structures de type 2:1:1 sont constituées d'un feuillet de type 2:1 dont l'espace interfoliaire est comblé par une couche octaédrique brucitique ($Mg(OH)_2$) ou gibbsitique ($Al(OH)_3$) (Figure 1-4, D). Ces couches octaédriques ne sont pas liées avec les sommets des tétraèdres du feuillet TOT. La forme la plus fréquemment rencontrée est la chlorite. La périodicité de sa maille est de 14 Å et la charge de feuillet est d'environ 1.

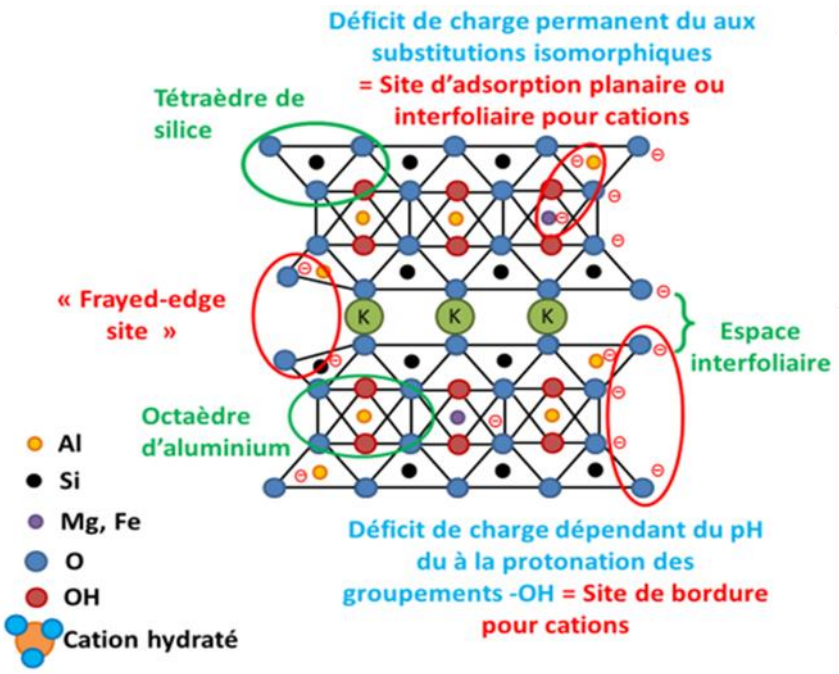
Figure 1-4 : : Représentation schématique de la structure des phyllosilicates avec A, la kaolinite et la serpentine, B, l'illite, C, la smectite, D, la chlorite (d'après Caner, 2011)



Les empilements de feuillets de phyllosilicates peuvent être des empilements simples soit composés de feuillets ayant les mêmes caractéristiques cristallographiques comme décrit ci-dessus, soit constitués d'empilements de feuillets de nature différente, nommés empilements interstratifiés. Ces derniers sont des mélanges réguliers ou irréguliers de minéraux sous la forme d'une seule phase (Benchabane, 2006).

La réactivité des argiles est directement liée aux charges négatives de surface. Ces charges sont de deux types, les charges permanentes et les charges variables. L'ensemble de ces charges négatives portées par les argiles est neutralisé par des cations compensateurs. Les sites réactifs sont différents selon l'origine et la localisation de la charge (permanente ou variable). Cinq types de site structuraux sont définis (Okumura et al., 2018) (Figure 1-5) :

Figure 1-5 : Schéma conceptuel des différents types de sites structuraux pour la sorption de Cs (Wissocq, 2017).



- Sites sur la surface basale

La surface basale représente la surface externe du feuillet en interface avec la solution libre. Elle a, avec l'espace interfoliaire, la plus grande surface spécifique. Les sites réactifs sur la surface basale résultent de substitutions isomorphiques (charge permanente) dans la maille qui engendrent des charges négatives réparties au niveau des cavités hexagonales de la couche tétraédrique. La densité de charge va influencer l'inclinaison plus ou moins importante des liaisons OH des cavités. Par conséquent, les cations compensateurs plus ou moins chargés et hydratés vont rentrer plus ou moins profondément dans la cavité de façon proportionnelle à la densité de charge. Ces charges négatives étant induites par les substitutions dans la maille cristalline, la réactivité chimique du minéral associée à ces sites ne sera pas dépendante des conditions physico-chimiques de la solution du sol. La réactivité sera seulement dépendante du nombre de substitutions dans la maille, la densité de charges, la taille de la cavité hexagonale et du rayon ionique des ions réactifs. L'ensemble des sites de surface basale et interfoliaire représente environ 80% de la CEC totale des argiles. Selon le taux d'occupation octaédrique (di- ou trioctaédrique), des différences de sorption ont été observées pour un

même cation compensateur. Il a été montré que les ions K^+ sont plus retenus dans les argiles dioctaédriques que dans les argiles trioctaédriques (Jackson et Sherman, 1953, Newman et Brown, 1966). Cette différence s'explique par : (1) l'orientation des liaisons hydroxyles, OH, dans la maille cristalline ; cette liaison est plus inclinée verticalement dans les dioctaédriques que dans les trioctaédriques. Cette orientation favorise la descente de l'ions K^+ dans la cavité hexagonale des minéraux dioctaédriques comparativement aux minéraux trioctaédriques (Serratosa et Bradley, 1958). (2) la couche octaédrique des minéraux dioctaédriques a une épaisseur inférieure à celle des trioctaédriques. Par conséquent, la liaisons K-O est plus courte et plus forte (Rich, 1968).

- Sites de bordure

Au niveau des bordures latérales, il existe des sites appelés sites à charge variable. La terminaison des feuillets argileux sont constitués de groupements silanol et aluminol et donc de liaisons hydroxyles (-OH). Ces liaisons -OH vont être plus ou moins déprotonnées selon les conditions physico-chimiques de la solution du sol et notamment selon le pH. La spécificité de ces sites a été mise en évidence par Schofield (1950), qui a montré le caractère amphotère vis-à-vis de l'adsorption des anions et des cations. En milieu acide, l'adsorption sera facilitée pour les anions par la présence de charges positives alors qu'en milieu basique, les cations seront préférentiellement adsorbés, par la présence de charges négatives. La surface de ces sites est beaucoup moins importante que celle des sites sur la surface basale.

- Sites dans l'espace interfoliaire hydraté

Les sites dans l'espace interfoliaire hydraté concernent les minéraux 2:1 gonflants (smectite). La présence de feuillets hydratés permet aux ions fortement hydratés (Ca^{2+}, Mg^{2+} et Sr^{2+}) ou avec un grand rayon ionique (Na^+, K^+, Cs^+) de s'adsorber sur les sites dans l'espace interfoliaire. Suivant les cations présents dans l'interfoliaire, les feuillets seront plus ou moins hydratés (Hubert, 2008). Dans les minéraux 2:1 gonflants (smectite, vermiculite), la charge interfolaire est plus faible que pour les minéraux 2:1 non gonflants (illite). Les cations dans l'interfoliaire hydratés sont donc moins retenus que dans les interfoliaires non hydratés.

- Sites de bordures altérées (Frayed edge sites) ou FES

La description de la sorption des ions sur les argiles montre également la présence de sites ayant une forte sélectivité pour les ions avec une faible énergie d'hydratation, comme le K^+ ou Cs^+ (Sawhney,1970 et 1972, Brouwer et al.,1983). La propriété de rétention de ces sites est généralement attribuée à celles des sites structuraux localisés sur les bords des feuillets des minéraux micacés. Lorsque les phyllosilicates de structure 2:1 (illite, mica) sont altérés, leurs espaces interfoliaires en bordure de feuillet s'ouvrent légèrement. Les ions de petites tailles peuvent alors se fixer sur ces sites nommés frayed edge sites « FES ». Ces sites ne représentent que 0,5% de la CEC totale des argiles (Cornell, 1993, Cremers et al., 1988).

- Sites dans l'espace interfoliaire non hydraté

La présence d'ions dans l'espace interfoliaire non hydraté résulte des conditions de formation des minéraux : l'espace interfoliaire des micas est occupé à 100% par des ions K^+ déshydratés. Il a été observé que la rétention des ions K^+ sur les sites FES conduit aussi à l'effondrement ou «collapse» des FES ou de l'espace interfoliaire hydraté. Pour les illites, dont la charge interfoliaire est importante (0,6-0,85), les interactions fortes entre les cations déshydratés en compensation de charge présents dans l'interfoliaire et les charges négatives des feuillets entrainent une forte rétention des ions dans l'interfoliaire. En conséquence, les cations présents dans l'interfoliaire non hydraté sont peu ou pas échangeables. Suivant le contre-ion utilisé et sa concentration, l'échange des ions dans l'interfoliaire sera différent. En présence d'ion alcalin à forte concentration, le collapse des feuillets entraine une diminution des échanges sur ces sites. Cependant en appliquant une forte perturbation physico-chimique dans la solution, ces cations peuvent être échangeables. En présence d'ions divalents, l'espace interfoliaire s'agrandit et la sorption de cations alcalins est plus importante (Benedicto et al., 2014). Sawhney (1972) montre qu'a forte concentration en Cs, la sorption de Cs sur les FES entraine un collapse de l'espace interfoliaire. La présence d'une forte concentration en K engendre également le collapse de l'espace interfoliaire.

Les carbonates

Les carbonates et sulfates sont des minéraux abondants et très réactifs dans les milieux naturels. De nombreux éléments y sont sorbés par des mécanismes de précipitation et de co-précipitation. Les équilibres chimiques de ces composés sont contrôlés par la pression partielle en CO_2 et O_2 dans le système ainsi que les concentrations en soufre et en calcium pour les carbonates de calcium (calcite). La rétention des ions sur les minéraux carbonatés se fait par deux mécanismes principaux : une réaction rapide et réversible d'échange d'ion et une réaction lente et potentiellement irréversible de co-précipitation ou de formation de solution-solide (Zachara et al., 1991, Tertre et al., 2010, 2012, Parkman et al., 1998). La réaction de co-précipitation est gouvernée par la solubilité des minéraux. La saturation des solutions par des minéraux carbonatés divalents se fait dans des gammes de concentration entre 10^{-5} et 10^{-4} $mol.L^{-1}$, selon la nature des ions ($CaCO_3$, $CdCO_3$, $SrCO_3$, …). De plus, après la rétention des ions à la surface de ces minéraux, il peut se produire une recristallisation à la surface des carbonates et entrainer une incorporation des ions adsorbés dans le solide, comme l'a montré Zachara et al. (1991) pour Zn, Co, Ni.

La matière organique

La matière organique (MO) du sol a plusieurs origines. Elle provient de la décomposition de la matière végétale, des animaux et des microorganismes, mais aussi de la libération de macromolécules carbonées par les plantes et les microorganismes. La matière organique naturelle est composée de macromolécules carbonatées différenciées selon leurs degrés de minéralisation. Les composés organiques les moins dégradés sont appelés matière organique fraiche, tandis que les produits de la minéralisation sont appelés humus. Aussi l'humus est composé de substances humiques et non humiques (acides aminés et petites molécules organiques). Les substances humiques sont complexes et encore mal identifiées mais peuvent

être différenciées entre les acides humiques, acides fulviques et humine insoluble. Les substances humiques sont des macromolécules dont le poids moléculaire est compris entre 500 et 2000 Da pour les acides fulviques et entre 1000 et 10000 Da pour les acides humiques (Janot et al., 2011). Les acides fulviques par leur faible poids moléculaire ont une solubilité plus importante que les acides humiques et peuvent augmenter la mobilité des métaux traces sous forme de complexes organiques dissous. Ces macromolécules sont riches en groupements fonctionnels (hydroxyle, carbonyle, carboxyle, amine, amide, phénol) (Marang, 2007). La déprotonation de ces fonctions confèrent une charge de surface globalement négative dont l'intensité varie en fonction du pH et de la force ionique (Janot et al., 2011) (Figure 1-6). Lorsque le pH augmente, il y a une déprotonation des groupements fonctionnels et les macromolécules se chargent négativement. Les différentes origines, état de dégradation et composition ainsi que sa surface spécifique importante (> 800 $m^2.g^{-1}$) confèrent à la matière organique une importante réactivité chimique.

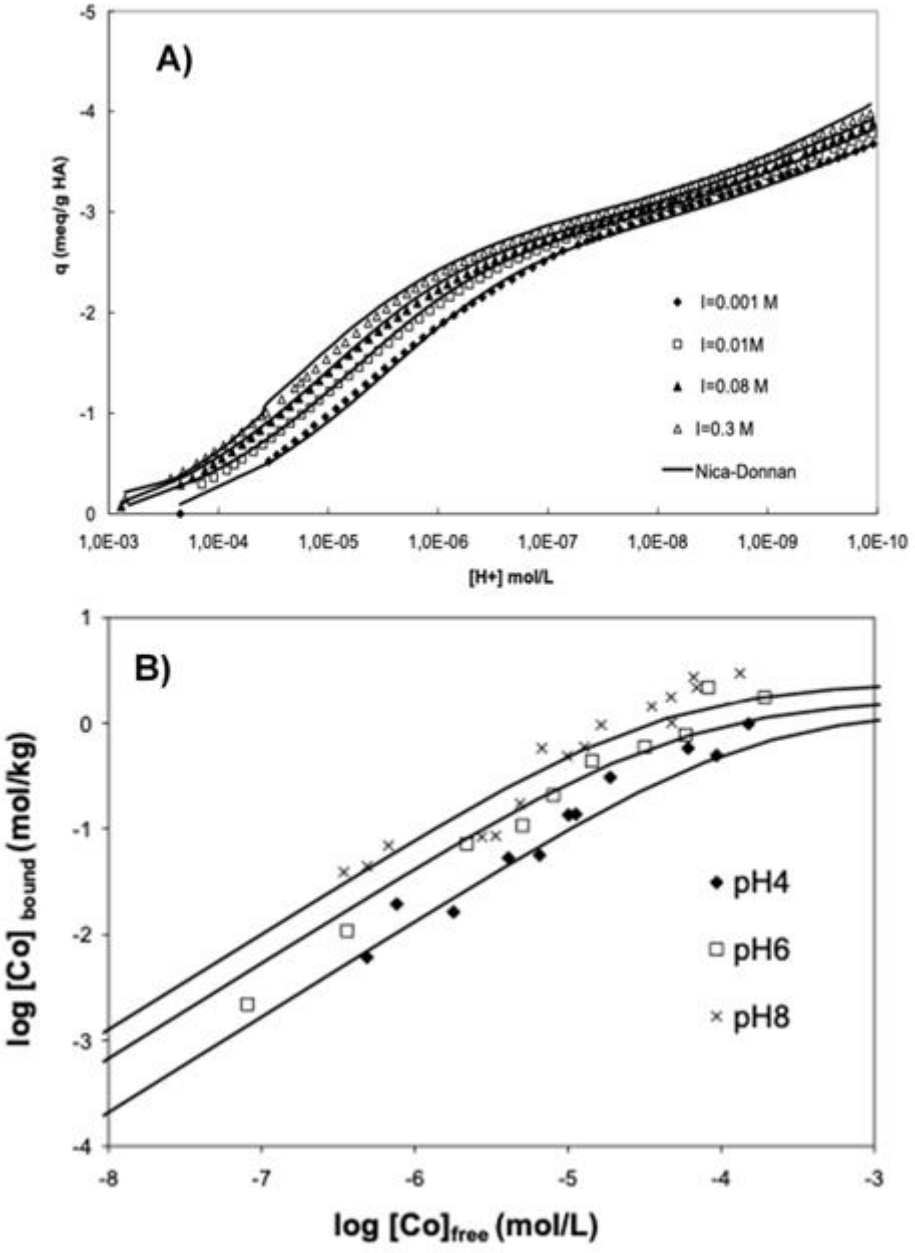
La sorption des éléments sur la matière organique se fait principalement par la complexation des ions métalliques sur les groupements réactifs (Reiller, 2005). Selon le groupement fonctionnel, il existe plusieurs sites de complexation (Tipping, 2002) :

- Des sites non-spécifiques principalement occupés par des cations majeurs (Ca^{2+}, K^{+}, Na^{+}, Mg^{2+}, Al^{3+}).
- Des sites de faible affinité et très abondants, constitués de groupement carboxyles et phénols.
- Des sites de forte affinité, très sélectifs et moins abondants, constitués de groupements azotés et sulfurés.

Les études sur les cations divalents montrent une affinité différente selon la taille et la structure électronique des éléments, ce qui donne l'ordre de stabilité suivant : Cu > Pb > Ni > Co > Ca > Cd > Zn > Mn > Mg (Pandey et al., 2000).

La matière organique peut aussi se fixer sur les minéraux argileux, il est alors introduit le terme de complexes argilo-humiques. L'interaction entre ces deux phases solides se fait par les liaisons avec le calcium et le fer. Ainsi, ce complexe peut augmenter la réactivité du sol et donc de favoriser la fixation des ions (Reiller et Buckau, 2012) ou inversement limiter la fixation des ions par un encombrement physique des sites réactifs des minéraux argileux (Dumat et Staunton, 1999).

Figure 1-6 : A) Effet de la force ionique sur la courbe de titration sur un acide humique de Gorbelen. Les points correspondent aux données expérimentales et les lignes droites à la modélisation Nica-Donnan (Marang, 2007). B) Isothermes d'adsorption du Co (log [Co]adsorbé vs. log [Co]en solution) sur de l'acide humique de Gorbelen (50 mg/L) à pH 4, 6 et 8. L'électrolyte de fond était 2 mM $Mg(NO_3)_2$. Les points sont les données expérimentales et les lignes sont les ajustements du modèle NICA-Donnan (Marang, 2007).



Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) d'un sol ou d'une phase réactive représente la quantité de cations qu'ils peuvent retenir sur leur complexe adsorbant pour compenser la charge négative à un pH donné. Cette CEC est exprimée en nombre de moles de charge positive par unité de masse de minéral, soit en mmol/kg ou en meq/100g (1 milliéquivalent de charge positive (meq) = 1 mmol d'un élément mono-chargé). La CEC est mesurée par

échange d'ion entre les cations adsorbés à la surface du minéral et les cations ayant une forte affinité pour le minéral et en excès dans la solution. Le solide est tout d'abord saturé avec un cation grâce à une solution très concentrée. Ensuite, la phase solide est mise en contact avec une solution très concentrée d'un cation avec une affinité plus grande que le cation de saturation. La mesure de la désorption du premier cation permet d'avoir la quantité de cations échangeables à la surface du solide pour un pH donné. La mesure de CEC est faite à partir de (1) la quantité de cations libérés dans la solution (mesure de (A) dans la solution) ; (2) la différence de quantité en ions de forte affinité à t_0 et $t_{équilibre}$ (mesure de (B) dans la solution) ; (3) la quantité d'ions fixés sur la surface du minéral (B) par un autre échange avec des ions dont l'affinité est encore plus importante pour le minéral (C) (mesure de (B) dans la solution après le deuxième échange). La valeur de CEC peut varier selon le type de minéral argileux (Tableau 1-3) mais aussi selon la pureté des minéraux (Caillère et al., 1982). Plus le déficit de charge positive des minéraux est grand (fort taux de substitution dans la structure), plus la CEC est importante. Également, les sites latéraux silanols et aluminols font varier la CEC du fait de la variation de leur charge en fonction du pH (réactions de protonation/déprotonation). La CEC est donc dépendante du pH de la solution. A pH élevé (supérieur à 8), les groupements hydroxylés sont déprotonnés ce qui accroît l'adsorption des cations et par conséquent augmente la valeur de CEC. Différentes valeurs de CEC sont obtenues pour un même minéral selon la méthode de mesure et la nature de l'extractant utilisé (ammonium, cobaltihexamine, cation organique, …) (Gorgeon, 1994, Gaucher, 1998, Baeyens et Bradbury, 2004). La capacité d'échange de l'ensemble des sites d'échange à la surface de la phase solide est estimée par une mesure de CEC. L'obtention de valeurs de CEC permet d'évaluer la réactivité d'une phase, plus cette valeur est élevée plus la phase est réactive. Egalement, les mesures de CEC permettent d'estimer la proportion d'une phase argileuse dans un mélange à partir des valeurs connues de CEC des minéraux argileux purs.

Tableau 1-3 : Gammes de capacités d'échange cationique des minéraux argileux (d'après Caillère et al., 1982).

Minéraux argileux	CEC (meq/100g)
Kaolinite	3-15
Illite	10-40
Montmorillonite	80-150
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

1.4.2. Processus chimiques dans les interactions sol/solution de Cs et Sr

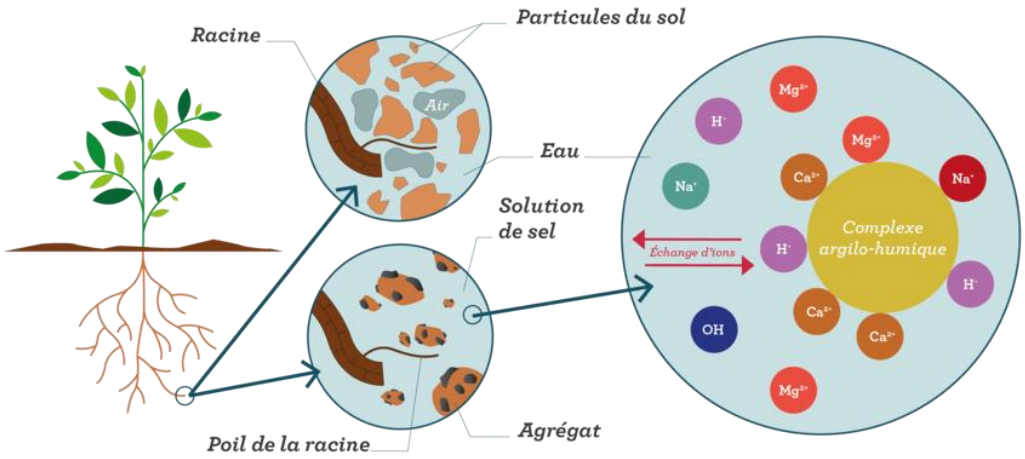
Les interactions sol/solution font intervenir différents processus chimiques dans les sols. Ces processus sont de l'adsorption, de l'absorption et de la précipitation. Ils sont basés sur les équilibres chimiques entre la phase solide et la solution du sol, en prenant en compte leur

cinétique respective. Ces équilibres chimiques changent la composition de la solution et donc la disponibilité des éléments pour l'absorption racinaire.

Échange d'ion

En général, l'adsorption des ions sur les phases solides du sol est décrite par un processus d'échange d'ions (Figure 1-7). Ce processus échange les cations adsorbés en compensation des charges négatives de surface, notamment sur les phyllosilicates ou des acides organiques de la phase solide avec ceux de la solution du sol. Les réactions d'échange entre la phase solide et la solution sont régies par la loi d'action de masse. À l'équilibre chimique, les échanges définissent la proportion de cations répartie entre les concentrations adsorbées et en solution. La réaction est donc réversible. Cet équilibre est exprimé par une constante d'équilibre ou de sélectivité $K_{N/M}$ exprimant l'affinité relative d'une phase solide lors de l'échange d'un ion M^{m+} pour un ion N^{n+}. La description de l'adsorption par échange d'ions conserve l'électroneutralité du système.

Figure 1-7 : Schéma conceptuel de l'échelle du processus d'échange d'ion



Précipitation/Dissolution

Les réactions de dissolution/précipitation sont des réactions d'équilibre entre une phase solide et une solution. Dans le cas de la calcite, la réaction s'écrit :

$$CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + {CO_3}^{2-}$$

L'équilibre de cette réaction est décrit par le produit de solubilité Ks :

$$Ks = (Ca^{2+}) * \left({CO_3}^{2-}\right) = [Ca^{2+}] * \left[{CO_3}^{2-}\right] * \gamma_{Ca^{2+}} * \gamma_{{CO_3}^{2-}}$$

Le produit de solubilité est le produit des activités ioniques des espèces en solution, l'activité ionique étant le produit de la concentration des ions en solution par leurs coefficients d'activité. La solubilité est définie par la concentration maximale d'un soluté dans un solvant. Lorsque le produit de solubilité des espèces en solution de cette réaction est inférieur à la

solubilité, il y a une dissolution de la phase solide. Lorsque le produit de solubilité est supérieur à la solubilité, la phase solide précipite à partir des espèces en solution afin d'atteindre un produit de solubilité égal à la solubilité. La dissolution des phyllosilicates est régulée par différents facteurs tels que la température, le pH, la force ionique, ou encore la taille des particules (Amram et Ganor, 2005 ; Westrich et al., 1995 ; Arshad et al., 1972). En milieu alcalin, pH > 9, la dissolution s'effectue par le détachement de structures tétraédriques de SiO_4 et AlO_4 (Brady et Walther, 1989). En milieu acide, pH < 4, il a été démontré que les argiles se dissolvent sélectivement au niveau des sites de bordure, en présence d'une grande quantité de H^+ (Rozalen et al., 2009, Köhler et al., 2005). Dans des conditions acides, les octaèdres sont dissous spécifiquement (Brandt et al., 2003). La réaction de dissolution est différente suivant la structure des argiles. Par exemple, en condition basique, la vitesse de dissolution de la smectite est deux ordres de grandeur plus faible que celle de la kaolinite (Bauer et Berger, 1998). Enfin, la dissolution des argiles peut produire un relargage d'aluminium dans la solution du sol qui va ensuite se refixer sur les sites de surface et/ou dans l'espace interfoliaire. Lors de la dissolution des minéraux argileux, il y a une libération de cations comme Al, Fe et Si mais aussi K et Mg. Lorsque les pH sont faibles, inférieurs à 4, ou forts, supérieur à 9, ces cations vont être des compétiteurs pour l'adsorption de Cs et Sr. Ce processus va donc entrainer une compétition entre les cations plus importante lors de l'adsorption. Également les minéraux carbonatés comme la calcite peuvent induire un changement de la composition en ions dans la solution lors de leur dissolution/précipitation. Cet équilibre est contrôlé par la température, la $pCO_2(g)$, le pH et les concentrations en Ca. La constante de solubilité de la calcite est de $10^{-8,47}$. Ce processus de dissolution va induire un changement de la composition de la solution par une augmentation de la force ionique, du pH, de l'alcalinité, de la $pCO_2(g)$ et de la concentration en Ca. Dans les systèmes fermés, où la pCO_2 est variable, la calcite va avoir tendance à se dissoudre et tamponner le pH et donc impacter la spéciation des espèces aqueuses. Alors que, dans les systèmes ouverts, où la pCO_2 est fixe, il y a de la précipitation de la calcite. Cette dernière n'a pas d'impact sur la spéciation des espèces acqueuses (Villegas-Jiménez et al., 2009). Afin de contrôler l'équilibre de la calcite au cours des expérimentions, des mesures de pH, d'alcalinité et de Ca sont à prévoir.

Cinétiques réactionnels

La cinétique est l'étude de la vitesse d'une réaction, elle permet une description des échanges d'ions sol/solution en fonction du temps. Des études de cinétique d'adsorption permettent de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de la réaction. Elle dépend de plusieurs paramètres dont la nature des phases solides. Par exemple, le strontium atteint l'équilibre en quelques secondes sur la bentonite (Galamboš et al. 2010a, Siroux et al. 2017) et quelques heures sur l'illite et la smectite (Missana et al., 2008). Les cinétiques de sorption de Sr suivent une cinétique de premier ordre et une vitesse de sorption très rapide de l'ordre de quelques minutes (Nemes et al., 2005, Galamboš et al., 2010a). Il a également été montré que l'adsorption de Cs sur l'illite et la bentonite est à l'équilibre à partir de 4 à 5 jours (Poinssot et al. 1999a) et de quelques heures (Missana et al. 2004) (Figure 3-2) respectivement. Les cinétiques d'adsorption sont aussi dépendantes de la concentration en solution. Il a été

montré que l'équilibre de sorption de Cs sur l'illite et la bentonite FEBEX est atteint plus rapidement à forte concentration, ce qui est attribué à la fixation sur des sites de faible affinité et accessibles, où le Cs est facilement échangeable. À plus faible concentration, l'équilibre de sorption est atteint plus lentement dû à une adsorption sur des sites de forte affinité et moins accessibles (Poinssot et al., 1999a, Missana et al., 2004). Chaif (2021) modélise avec le modèle EK5 la cinétique de sorption de Cs sur les sites de faible capacité et de forte affinité par une cinétique de premier ordre d'adsorption rapide (0,2 à 0,3 heure) et une cinétique de désorption lente (3 à 9 jours). Il modélise alors la sorption en différenciant les sites de forte capacité et de faible affinité par une sorption instantanée et les sites de faibles capacité et de forte affinité par une cinétique. Il choisit ce modèle en considérant qu'il n'y a pas que le processus d'échange d'ions qui contrôle la sorption de Cs. Cherif (2017) modélise avec le modèle EK, les cinétiques d'adsorption de Cs, sur le sol d'Auzeville, par une sorption lente sur les sites de faibles affinités (quelques heures) et une adsorption plus rapide sur des sites de forte affinité (quelques heures à quelques jours) attribués aux FES. Egalement, la désorption de Cs sur les sites de forte affinité est lente. Pour un même substrat, les cinétiques de sorption seront différentes selon la force ionique de la solution, plus la force ionique sera faible plus les cinétiques seront rapides.

Les cinétiques de dissolution des phyllosilicates sont différentes selon les conditions de pH et de température. Furrer (1993) and Zysset and Schindler (1996) ont montré que dans des conditions acides (pH < 5) la montmorillonite potassique a une constante cinétique de dissolution de 10^{-13} à $10^{-11,5}$ mol.m^{-2}.s^{-1}. Bauer and Berger (1998) ont montré que la dissolution de la montmorillonite à des pH basiques (pH > 12 à 35°C) a une constante cinétique de $10^{-11,8}$ mol.m^{-2}.s^{-1}. Huertas et al. (2001) donnent, pour un pH = 8, une constante de dissolution pour la montmorillonite de $10^{-14,13}$ mol.m^{-2}.s^{-1} à 20°C. Le processus de dissolution des argiles est donc négligeable dans notre contexte physico-chimique d'étude, c'est-à-dire dans une gamme de pH entre 6 et 8 pendant 7 jours pour les batchs de sorption à quelques dizaines de jours pour les cultures en pot.

La dissolution et la précipitation de la calcite admet une réaction cinétique de premier ordre dont la constante cinétique de dissolution est égale à $10^{-3,48}$ mol.m^{-2}.s^{-1} (Palandri et Kharaka, 2004). Le processus de précipitation/dissolution n'est pas négligeable pour décrire le processus de sorption dans les sols contenants de la calcite. En conséquence, la description de la sorption par échange d'ions de Cs et de Sr en présence de calcite doit prendre en compte l'équilibre chimique de la calcite.

1.4.3. Réactivité chimique de Cs et de Sr dans le sol

Matière organique (MO)

L'influence de la matière organique (MO) sur l'adsorption de Cs et de Sr dans les sols est faible (Staunton et Roubaud, 1997, Samadfam et al., 2000, D'Orlyé and Reiller, 2012, Dumat et al., 1997, Siroux et al., 2021). L'interaction directe de Cs est négligeable sur la MO (Lofts et al., 2002). Alors que Sr interagit fortement avec les acides fulviques (Sadhu et al., 2015). Fujikawa et al. (1999) rapportent que 1 % de Cs dans un sol japonais contaminé est associé aux acides

humiques et moins de 0,2 % est associé aux acides fulviques. Rigol et al. (2002) montrent aussi que la matière organique n'a qu'un effet indirect sur la sorption de Cs. D'après cette étude, seulement dans les sols avec une teneur en matière organique > 95 % et une faible proportion d'argile, la sorption de Cs est contrôlée par des sites non-spécifiques (sites de bordure et de surface des argiles et sites de la MO). Berns et al., (2018) indiquent que la présence de matière organique contribue à la sorption de Sr dans les sols lorsque la quantité d'argile est faible, mais cette contribution diminue fortement lorsque la quantité d'argile augmente. Aussi, Siroux et al. (2021) ont montré que la présence de matière organique n'avait pas d'effet sur la sorption de Sr et de Cs dans des sols agricoles. Cependant la MO peut indirectement limiter la sorption de Cs et Sr dans les sols. La MO peut s'adsorber à la surface des feuillets des argiles et masquer des sites de sorption disponibles et, par conséquent, diminuer la rétention de Cs et de Sr dans les sols (Tashiro et al.,2018). Dumat et Staunton (1999) ont montré que les substances humiques diminuent la sorption de Cs sur les argiles et que cela n'est pas due à une fixation directe de Cs sur la MO. Les auteurs font l'hypothèse que la MO s'adsorbe sur les sites de fortes affinités des minéraux argileux car la diminution de l'adsorption de Cs est plus importante aux faibles concentrations en Cs. De plus, il n'y a pas de différence significative de la sorption de Cs selon la nature et l'origine des substances humiques (Shaban et Macášek, 1998, Staunton et al., 2002).

Carbonates

Jacquier et al. (2001) montrent que la sorption de Cs sur la calcite est négligeable. Zachara et al. (1991) ont montré que la calcite adsorbe du strontium, mais avec une faible sélectivité par rapport à d'autres ions divalents (Cd, Zn, Mn). Ils expliquent cela par le rayon ionique de Sr plus important que celui des autres ions divalents. La précipitation/co-précipitation des radionucléides d'intérêts diffère selon la type de carbonate. Par exemple, la calcite ($CaCO_3$) incorpore par co-précipitation que très faiblement le césium contrairement à la dolomite et l'ankérite (carbonates contenant du magnésium et du fer), qui adsorbent plus de césium (Kónya et al., 2005). Le Sr ayant des propriétés chimiques analogues à celles de Ca, le strontium s'intègre dans la calcite et l'aragonite ou sous forme de strontianite ($SrCO_3$) (Mitchell et Ferris, 2005). Parkman et al. (1998) montrent qu'à une concentration en Sr supérieure à 3.10^{-4} $mol.L^{-1}$ la strontianite précipite. Alors qu'à une concentration en Sr inférieure, le Ca^{2+} de la calcite et le Sr^{2+} s'échangent. L'activité microbienne peut aussi conduire à la précipitation de Sr par une augmentation de pression partielle de CO_2 ou par production de carbonate dans la solution. Fujita et al. (2004) montrent qu'en présence de bactéries hydrolysant l'urée, la précipitation de Sr peut réduire de 5 % sa concentration dans la solution. La réactivité du sol pour les deux radionucléides d'intérêts est par conséquent contrôlée majoritairement par les phases argileuses du sol.

Phyllosilicates

La sorption de Cs et de Sr a principalement été étudiée sur les minéraux argileux et montre des affinités spécifiques selon les différents types de minéraux. La sorption de Cs est décroissante suivant illite > smectite > kaolinite selon les données de Wissocq et al. (2018) et

de Reinoso-Maset et Ly (2014). Pour Sr, la représentation de la sorption de Sr en fonction de sa concentration en solution montre que l'affinité est décroissante suivant smectite > illite > kaolinite (Rafferty et al., 1981, Siroux et al., 2017, Siroux et al., 2021). L'adsorption sur les phyllosilicates dépend des capacités d'échange cationique, de la structure, de la composition minéralogique et de la taille des particules. L'affinité de ces éléments pour les minéraux argileux dépend également de la sélectivité des sites de sorption.

La sorption de Cs et de Sr est faible sur la kaolinite, d'une part car sa capacité d'échange cationique est faible mais aussi car son affinité pour ces éléments est faible par rapport à l'illite et la smectite. La contribution de la kaolinite à la sorption de Cs et de Sr peut être négligée (Siroux et al., 2021). L'affinité des radionucléides est plus importante pour l'illite, qui présente des sites de fortes sélectivités affiliés aux FES même si leurs capacités d'échange sont faibles. Ces sites sont présents dans les minéraux argileux 2:1 de type illite. La sorption de Sr sur les sites de faible capacité et de forte affinité de la smectite n'a pas encore été mise en évidence (Missana et al., 2008, Siroux et al., 2017, Wissocq et al., 2018). En effet, Wissocq et al. (2018) décrivent la sorption de Sr sur la montmorillonite par un processus d'échange d'ion. Ils montrent une saturation des sites de sorption à fortes concentrations ($> 10^{-4}$ mol.L^{-1}). Alors que le début de la saturation des sites de sorption par le césium se produit à des concentrations plus faibles ($< 10^{-7}$ mol.L^{-1}) (Wissocq et al., 2018).

De plus, la sorption de Cs et de Sr sur la smectite et l'illite est décrite par un échange d'ions, la réaction est donc réversible. Il a été reporté que l'adsorption de Cs reste réversible sur l'illite même à forte concentration (Latrille et Bildstein, 2022, Siroux et al., 2021, Wissocq et al., 2018). Cependant la réversibilité de Cs sur l'illite est un sujet de débat. De Koning et Comans, (2004) étudient la réversibilité de la sorption de Cs sur l'illite en présence de différentes concentrations de NH_4 dans la solution de désorption. Cette étude montre qu'au-dessus d'une concentration en NH_4 supérieure à 10^{-4} mol.L^{-1} Cs n'est plus extractible par NH_4. D'après ces auteurs, la concentration élevée en NH_4 entraine un collapse des sites FES. Egalement, une concentration élevée en Cs dans la solution de désorption a pour effet une inhibition de la désorption. Cependant, cette étude utilise une composition de solution différente entre la sorption (10^{-4} mol.L^{-1}) et la désorption ($>10^{-4}$ mol.L^{-1}) pour montrer l'irréversibilité de la sorption. A l'inverse, les études concluant à une réversibilité de la sorption de Cs, se font dans les mêmes conditions entre l'adsorption et la désorption. Afin de pouvoir décrire le processus de sorption par un processus d'échange d'ion, les conditions de désorption devront être similaires aux conditions d'adsorption pour vérifier la réversibilité de la réaction.

L'incorporation du césium entre les feuillets des illites est décrite dans la littérature par la migration de l'élément des sites de bordures altérées vers l'intérieur des feuillets (Fuller et al., 2015). Deux mécanismes sont identifiés : l'adsorption sélective de Cs sur les FES suivi du collapse du feuillet d'illite ou l'échange d'ion et la diffusion dans l'espace interfoliaire. (a) les ions monovalents, comme K^+ et Cs^+, ayant une sélectivité plus importante que Ca^{2+} pour les sites de bords altérés, s'échangent avec le Ca^{2+}. Ensuite, le césium hydraté se déshydrate et migre dans l'espace interfoliaire. (b) Le césium hydraté est déshydraté et s'échange avec le potassium à l'intérieur du feuillet. Spécifiquement à l'illite, sur des temps plus longs, Cs va

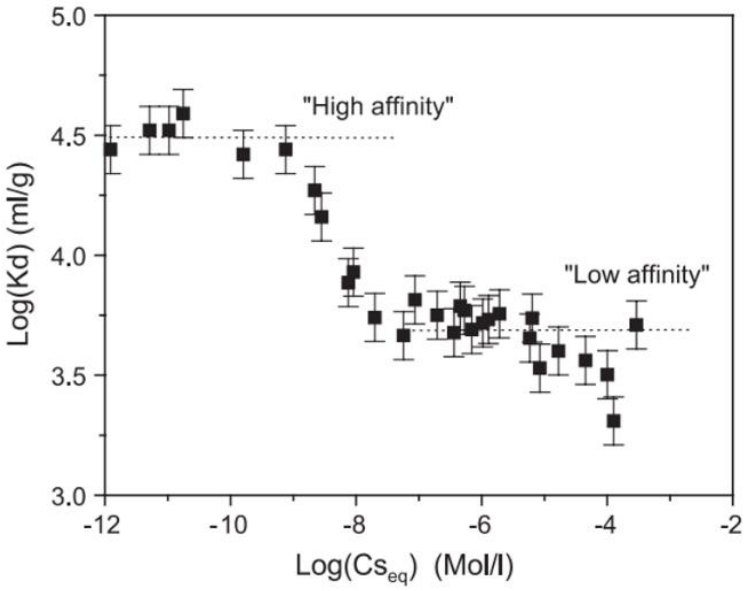
diffuser vers l'intérieur des feuillets par des échanges avec K. Une fois dans l'interfoliaire, Cs ne peut pas ou que très faiblement être désorbé (Kogure et al., 2012, Motokawa et al., 2014).

1.4.4. Influence des paramètres physico-chimiques du sol sur la rétention de Cs et Sr

Composition de la solution

La sorption de Cs et de Sr sur les minéraux argileux ne sont pas linéaires sur toute la gamme de concentration entre 10^{-10} et 10^{-2} mol.L^{-1} (Figure 1-8) (Brouwer et al. 1983, Cornell, 1993, Poinssot et al., 1999a, Bradbury et Baeyens, 2000, Missana et al., 2004, Missana et al., 2014, Wissocq et al., 2018, Latrille et Bildstein, 2022). L'augmentation de la concentration en solution entraine une augmentation de la quantité d'élément adsorbé mais pas de façon linéaire (Cornell, 1993, Wissocq et al., 2018). Lorsque les concentrations sont faibles <10^{-9} mol.L^{-1} pour Cs et < 10^{-4} mol.L^{-1} pour Sr, la sorption est importante. La sorption diminue ensuite avec l'augmentation de la concentration en solution. Lorsque les concentrations en Cs et Sr en solution sont faibles ([Cs] < 10^{-9} mol.L^{-1} et [Sr] < 10^{-4} mol.L^{-1}), la sorption est contrôlée par les sites de forte affinité des minéraux argileux. Avec l'augmentation de la concentration en solution, les coefficients de distribution diminuent avec la saturation successive des sites de plus à moins forte affinité. À [Cs] > 10^{-9} mol.L^{-1} et [Sr] > 10^{-4} mol.L^{-1}, les sites de forte affinité se saturent et les sites de faible affinité prédominent dans l'adsorption.

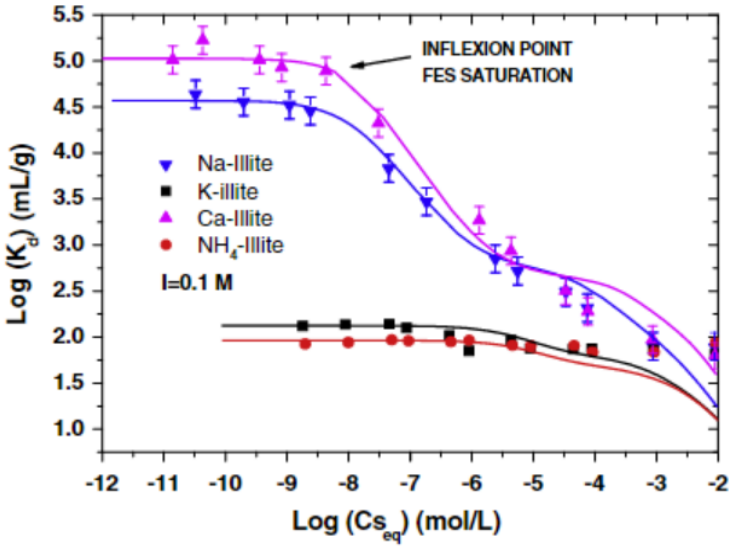
Figure 1-8 : Isotherme de sorption de Cs sur la bentonite (Missana et al., 2004).



La sorption de Cs et de Sr sur les phases argileuses décrite par un processus d'échange d'ions, implique un équilibre chimique entre les ions présents dans la solution et ceux adsorbés sur la phase solide. L'affinité des ions pour les mêmes sites de sorption entraine une compétition entre ces ions (Cornell et al. 1993, Missana et al., 2014). Par conséquent, la composition de la solution de fond influe sur la sorption de Cs sur les différentes phases argileuses (illite, smectite et kaolinite). La compétition des cations divalents sur la sorption de Cs est moins importante qu'en présence d'ions monovalents. La sorption de Cs diminue en fonction du

cation majoritaire dans la solution comme suit : Ca < Na < K < NH_4 (Figure 1-9) (Cornell, 1993, Wu et al., 2009, Missana et al., 2014, Zachara et al., 2002, Galamboš et al., 2010b). Pour Sr, les ions divalents sont des compétiteurs plus importants que les ions monovalents. La sorption de Sr en présence d'ions divalents sera plus faible qu'en présence d'ions monovalents.

Figure 1-9 : Isotherme d'adsorption de Cs sur l'illite selon quatre cations majeurs de conditionnement : (▲) Ca-; (▼) Na-; (■) K-; -et (●) NH4-illite, I = 0.1 M (Missana et al., 2014).



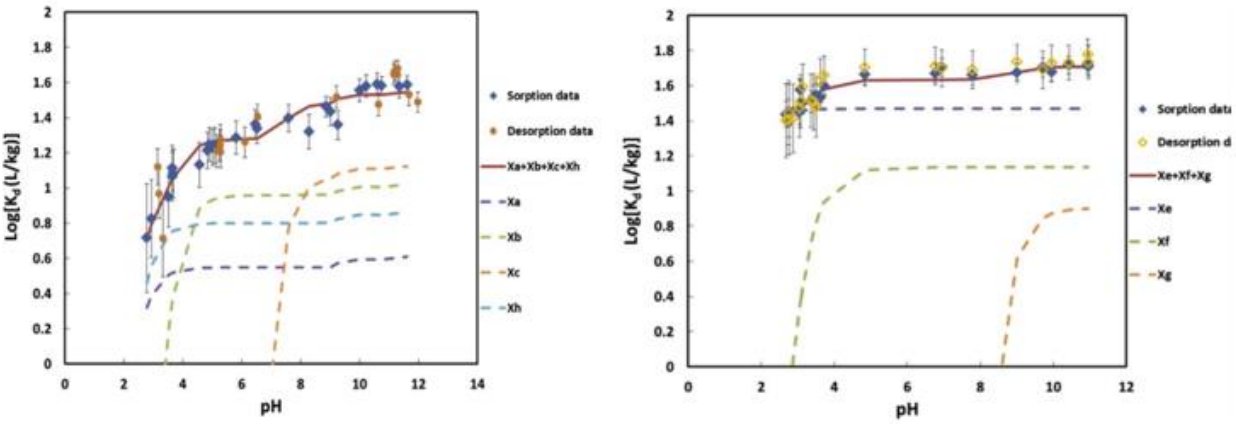
pH

La variation de pH affecte surtout les propriétés d'échange des surfaces réactives. Elle n'a pas le même effet suivant le type d'argile (Wissocq et al., 2018, Siroux et al., 2021). Comme le montre Wissocq et al. (2018), l'adsorption de Sr et de Cs admet une plus faible dépendance au pH sur la smectite que sur l'illite. Ces auteurs montrent que la sorption de Sr et de Cs est linéaire pour la Ca-smectite entre pH 5 et 8. Alors que pour la Ca-illite, les K_d sont croissants sur la même gamme de pH (Wissocq et al., 2018) (Figure 1-10). De plus, la sorption de Cs et de Sr diminution aux pH les plus faibles pour les deux types d'argile. Pour l'illite, il a été observé une diminution de l'adsorption de Cs^+ à pH < 4 et de Ca^{2+}, Na^+, K^+ et Sr^{2+} à pH < 5 (Wissocq et al., 2018, Gorgeon, 1994, Gaucher, 1998, Siroux et al., 2021). Cette évolution résulte d'une faible compétition entre ces cations et H^+, quels que soient le type, la capacité ou la disponibilité des sites. Egalement, l'effet de la spéciation de Cs sur l'évolution de l'adsorption de Cs en fonction du pH sur les phases argileuses pures est négligeable car Cs ne change pas de spéciation en fonction du pH (Cornell, 1993).

Il est possible de décrire l'influence du pH sur les charges variables de bordure par la mesure du point isoélectrique des feuillets. Il décrit le pH auquel la charge de surface globale du sorbant est nulle. Lorsque le pH de la solution dépasse le point de charge nulle (PZC), la surface du solide est globalement chargée négativement. Tandis que la surface est globalement chargée positivement si le pH est inférieur à son PZC. Ce paramètre est surtout utilisé dans la théorie de la complexation de surface.

L'effet indirect du pH sur la sorption de Cs et de Sr sur les minéraux argileux intervient sur les processus de précipitation/dissolution. En fonction du pH, la dissolution des minéraux libère des cations compétiteurs dans la solution, comme K et Ca (Poinssot et al., 1999a). Lorsque le milieu s'acidifie, il y a une dissolution de la calcite et donc une augmentation de la concentration en Ca dans la solution. La présence d'une plus forte concentration en ion compétiteurs va diminuer la sorption des autres cations.

Figure 1-10 : Logarithme du coefficient de distribution de Sr en fonction du pH sur l'illite calcique (à gauche), et de Sr en fonction du pH sur la smectite calcique (à droite) (I=0,03 mol.L^{-1}, [Sr]= 10-7 mol.L^{-1}) (Wissocq et al., 2018).



Force ionique

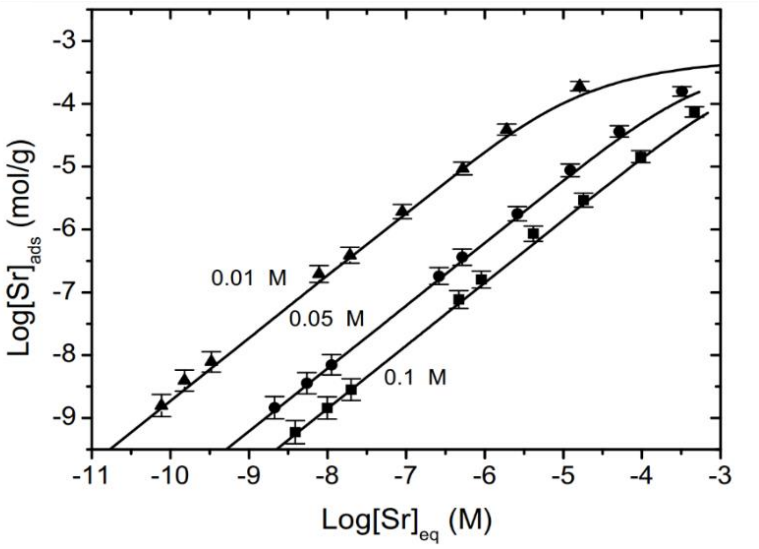
La force ionique représente l'effet des ions en solution sur le potentiel électrostatique. Elle est mesurée par la somme des concentrations d'espèces électriquement chargées en solution. Une solution ne présente jamais de force ionique nulle. Le coefficient d'activité d'un ion en solution peut être estimé par la formule de Debye-Hückel lorsque la force ionique d'une solution est faible.

$$\log \gamma_i = \frac{0.5 z_i^2 \sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \quad \text{et } I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i$$

Avec z_i la charge de l'ion considéré, C_i la concentration de l'ion considéré, I la force ionique de la solution. La théorie de Debye-Hückel suggère qu'un ion en solution est entouré par une sphère composée de plusieurs ions de charge opposée. Les ions présents dans la sphère peuvent être de nature différente, mais leur charge est la même. Cet environnement ionique influence le potentiel chimique de l'ion car cet ensemble d'ions va neutraliser la charge de l'ion central et diminuer sa réactivité (Missana et al., 2008). Missana et al. (2008) représentent la concentration en Sr adsorbé sur une smectite sodique en fonction de la concentration en Sr en solution pour différentes forces ioniques (0,01, 0,05 et 0,1 mol.L^{-1}) (Figure 1-11). L'adsorption de Sr est différente suivant la force ionique de la solution. Plus la force ionique est faible, plus la sorption de Sr sur la smectite est importante. Missana et al. (2014) et Zachara et al. (2002) montrent le même phénomène pour la sorption de Cs sur la smectite et des sédiments respectivement. L'influence de la force ionique sur la réactivité des surfaces est d'autant plus marquée que la charge des ions est importante (Hongxia et al., 2016). Un changement de force ionique de la solution impacte moins la réactivité d'un monovalent

qu'un divalent (Missana et al., 2014) et impacte moins la réactivité d'un ion divalent par rapport à un ion trivalent (Gaines et Thomas, 1955, Frysinger et Thomas, 1960 ; McBride et Bloom, 1977). La force ionique est donc un paramètre dont l'influence est importante sur les réactions d'échange entre le sol et la solution.

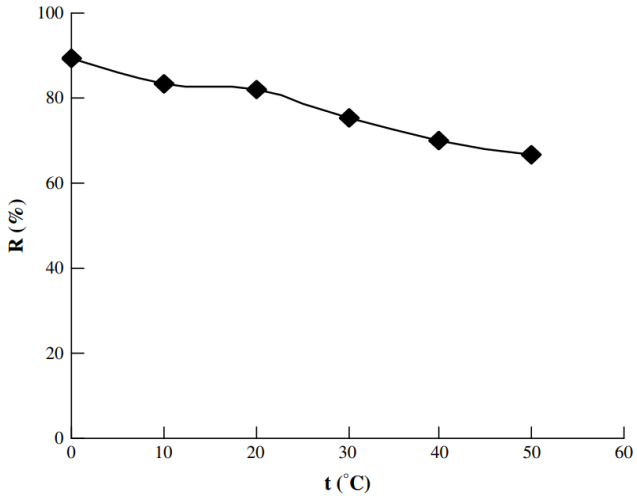
Figure 1-11 : Courbes de sorption de Sr sur la Na-smectite à différentes forces ioniques dans du NaClO4 et [Sr] = 1,6 10^{-6} mol.L^{-1} (Missana et al., 2008)



Température

La température est reliée aux relations thermodynamiques par l'enthalpie libre ΔG. La température va avoir un impact sur la réaction de sorption entre les ions et la surface des argiles. Dans l'équation de Van't Hoff, la constante d'équilibre est inversement proportionnelle à la température : plus la température augmente, plus la réactivité diminue. Wu et al., (2009) ont démontré que lorsque la température augmente entre 0 et 50°C, le taux d'adsorption de Cs sur la montmorillonite diminue, de 85% à 65% (Figure 1-12).

Figure 1-12 : Effet de la température sur l'absorption de Cs^+ sur la montmorillonite avec [Cs^+] = 2,2.10^{-7} mol.L^{-1}, m = 30 mg, pH = 8, t = 1h, V = 10 mL (Wu et al., 2009).



1.5. Absorption et toxicité de Cs et Sr dans les plantes

L'évaluation du devenir des contaminants après des techniques de phytoremédiation et la sélection d'espèces végétales adaptées pour assainir les sols nécessitent une bonne compréhension des capacités d'absorption des plantes.

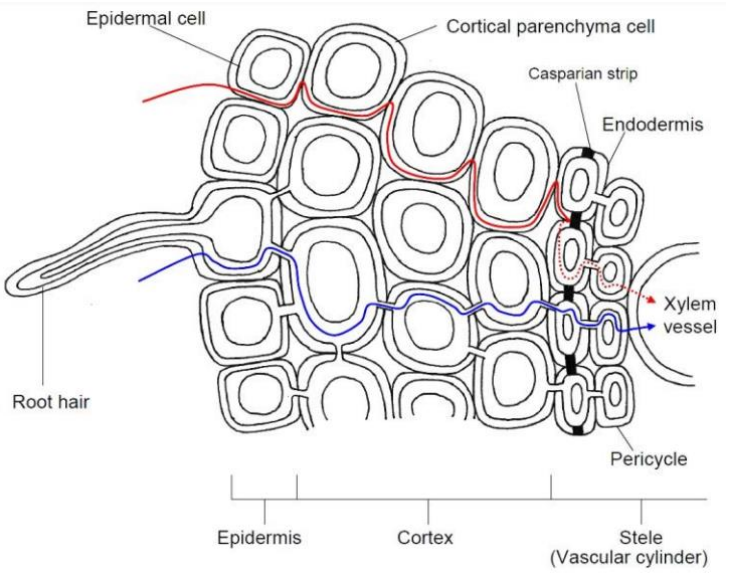
Dans la rhizosphère, l'absorption des éléments par les racines requiert la proximité immédiate des éléments aux surfaces racinaires. Ce transport s'effectue à travers deux flux : un flux convectif, induit par l'absorption d'eau par la plante, et un flux diffusif qui résulte du gradient de concentration des ions. L'absorption d'eau par la racine, stimulée par la transpiration de la plante, crée un gradient hydraulique orienté du sol vers la racine (Lasat et al, 2000). Cette absorption rapide de certains ions génère une zone appauvrie en ions à proximité de la racine, ce qui induit un gradient de concentration de la solution entre la phase solide du sol et la solution au contact direct avec les racines. Ce processus de transfert et d'absorption des contaminants par la plante est essentiel pour comprendre et optimiser les techniques de phytoremédiation.

1.5.1. Systèmes de transport chez les plantes

Le système racinaire absorbe une quantité variable d'ions pour répondre aux besoins physiologiques de la plante selon son stade de développement et les conditions environnementales (humidité relative, température, lumière, …). L'entrée des éléments dans le système racinaire se fait au niveau des poils absorbants ou des cellules épidermales, puis dans les cellules du cortex, plus précisément au niveau du plasmalemme (Grignon et Touraine, 1981). Les ions et l'eau se déplacent ensuite soit par voie apoplastique, c'est-à-dire à travers la matrice extracellulaire entre les parois pectocellulosiques et les espaces intercellulaires, soit par voie symplastique, en empruntant le continuum du cytoplasme des cellules liées entre elles par des plasmodesmes (White, 1998, Ahmad et Maathuis, 2014, Taiz et Zeiger, 2002, White, 2001) (Figure 1-13). Au niveau de l'endoderme, les ions franchissent la bande de Caspari pour rejoindre les cellules de la stèle et le vaisseau conducteur, le xylème (Weatherley, 1982, Touraine et Grignon, 1981). Les éléments sont ensuite transportés vers les parties aériennes, ce mouvement est appelé translocation. Ce processus de translocation des éléments vers les parties aériennes de la plante est dirigé par le flux de transpiration, qui est généré par la différence de pression hydrique entre les racines, où elle est élevée, et les feuilles, où elle est faible. Ce gradient de potentiel hydrique entraîne un flux ascendant d'eau et de nutriments vers les parties foliaires. Parallèlement, la poussée racinaire, un flux d'eau osmotique compensant les concentrations ioniques dans la racine, crée une pression positive permettant de diriger les éléments vers le xylème. Les éléments contenus dans les feuilles peuvent être redistribués dans les autres organes de la plante par le phloème (Marschner et al., 1997). Le phloème permet aussi la redistribution des produits de la photosynthèse (sucre, acides aminés) vers des organes non-photosynthétiques (fruits, graines, racines, jeunes feuilles). La concentration de solutés dans le phloème génère un flux osmotique d'eau vers le phloème et les organes puits par des protéines transmembranaires spécifiques pour chaque élément, comme pour le transport dans le xylème.

Les éléments contenus dans les feuilles peuvent être redistribués dans les autres organes de la plante par le phloème (Marschner et al., 1997). Le phloème permet aussi la redistribution des produits de la photosynthèse (sucre, acides aminés) vers des organes non-photosynthétiques (fruits, graines, racines, jeunes feuilles). La concentration de solutés dans le phloème génère un flux osmotique d'eau vers le phloème et les organes puits par des protéines transmembranaires spécifiques pour chaque élément, comme pour le transport dans le xylème.

Figure 1-13 : Schéma des voies apoplasmique (en rouge) et symplasmique (en bleu) pouvant assurer le transport d'un cation de la solution du sol jusqu'aux vaisseaux de la stèle (Taiz and Zeiger, 2010).



1.5.2. Mécanismes d'absorption des solutés par la plante

Les plantes absorbent des macronutriments (K, Ca, Mg, N, P, S), des micronutriments (Fe, Zn, Mn, Ni, Cu) et divers contaminants (Cd, Pb, Cs, Sr) à travers des mécanismes spécifiques suivant la nature des ions. Les ions sont des éléments chargés donc ne peuvent pas passer à travers les membranes cellulaires librement. Leur absorption nécessite des protéines transmembranaires spécifiques, qui facilitent le passage des ions à travers la membrane lipophile. Selon la nature du transport, passif ou actif, certaines protéines requièrent de l'énergie, sous forme d'ATP, pour fonctionner. La voie d'absorption des ions dépend de la différence de potentiel électrochimique, Δμ entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule, définie par l'équation :

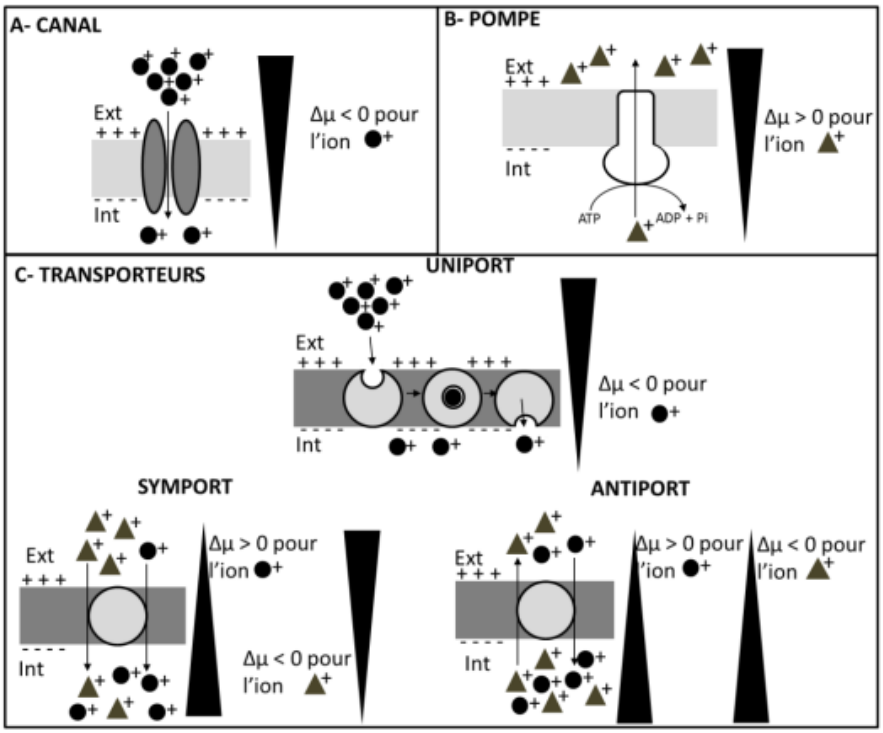
$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = RTln\left(\frac{C_{ext}}{C_{int}}\right) - zF(E_{ext} - E_{int}) \qquad (1.6.2-1)$$

Avec R, constante des gaz parfaits, T, température (°C), C_{ext} et C_{int}, concentrations ioniques à l'extérieur et à l'intérieur de la cellule, z, valence de l'ion, F, constante de Faraday et $E_{ext} - E_{int}$, différence de potentiel membranaire.

Lorsque $\Delta\mu < 0$, l'ion suit le gradient électrochimique ; $\Delta\mu > 0$, l'ion traverse à contresens du gradient électrochimique.

Les mécanismes de transport impliquent trois grands types de systèmes de transport membranaire : les canaux ioniques, les pompes ioniques et les transporteurs (White, 1997, Michelet et Boutry, 1995) (Figure 1-14). Les canaux ioniques agissent comme pouvant s'ouvrir ou se fermer pour permettre le passage passif d'ions selon le gradient électrochimique, assurant un transport rapide. Les pompes ioniques, quant à elles, permettent le passage d'ions contre le gradient électrochimique en consommant de l'ATP (Michelet et Boutry, 1995). Les transporteurs fonctionnent de manière passive ou active et se subdivisent en trois types : les uniports, qui transportent des ions dans le sens du gradient électrochimique ; les symports, qui exploitent le gradient électrochimique d'un autre ion pour aider au transport contre le gradient ; les antiports, où l'entrée d'un ion est équilibrée par la sortie d'un autre ion. L'absorption des nutriments par la plante dépend de différents facteurs : la morphologie du système racinaire, les besoins nutritionnels de la plante, et les caractéristiques physico-chimiques de la solution du sol. Les protéines transmembranaires possèdent des sites extracellulaires spécifiques aux ions, ce qui leur confère une capacité maximale d'absorption, définie par leur saturation et leur sélectivité.

Figure 1-14 : Représentation des types de protéines impliquées dans le transport membranaire d'ions (Jabnoune, 2009).



Les études cinétiques montrent que les plantes présentent un système d'absorption biphasique : un système de haute affinité saturant pour des concentrations inférieures à 0,5 $mmol \cdot L^{-1}$, et un système de basse affinité qui sature à haute concentration ou reste quasi-linéaire (Siddiqi et al., 1990, Epstein et al., 1963, Moyen et Roblin, 2010, Kochian et Lucas,

1982). Ce modèle d'absorption biphasique est lié à l'activité de transporteurs possédant des propriétés cinétiques distinctes.

1.5.3. Absorption et accumulation de Cs et de Sr par la plante

Absorption de Cs

Le Cs n'étant pas un élément essentiel nécessaire pour les plantes, celles-ci ne produisent pas de transporteurs spécifiques pour son absorption. Cependant, du fait de sa ressemblance chimique avec le potassium (K) en termes de valence et de rayon ionique, le Cs peut être absorbé par les plantes via les transporteurs de K. Le potassium, essentiel pour les plantes, participe activement à l'osmorégulation, au contrôle du potentiel hydrique et de la turgescence cellulaire, ainsi qu'à la régulation de la transpiration par le biais de l'ouverture stomatique. En raison de ces rôles vitaux, les plantes expriment divers types de transporteurs pour K, dont l'activation varie en fonction des besoins physiologiques et des conditions environnementales. Les concentrations de K dans les sols étant extrêmement variables, les plantes ont évolué pour exprimer plusieurs voies d'absorption en réponse à cette variabilité (Epstein et al., 1963, Maathuis et Sanders, 1995, Grabov, 2007, Maathuis, 2009). Deux mécanismes sont décrits pour l'absorption du K : un système de faible affinité, activé en présence de fortes concentrations de K, et un système de haute affinité, actif en conditions de faible disponibilité. Ces mécanismes impliquent plusieurs familles de protéines transmembranaires ayant des propriétés cinétiques distinctes. En présence de faibles concentrations de K, les transporteurs de haute affinité de la famille **KUP/HAK/KT** sont sollicités pour maintenir des niveaux suffisants de K dans la plante. Ces transporteurs de haute affinité, comme **HAK5** pour *Arabidopsis thaliana* et **HAK1** pour *Hordeum vulgare*, fonctionnent via un symport H^+/K^+ et sont également perméables au Cs ((Gierth et Mäser, 2007, 2005, Coskun et al., 2013 ; Glass, 1976 ; Glass et Dunlop, 1978, Grabov, 2007, Qi et al., 2008, Fujiwara, 2013). Ces transporteurs sont donc susceptibles de faciliter l'absorption de Cs dans les conditions de faible disponibilité en K. Pour des concentrations plus élevées de K (à partir de l'ordre du $mmol \cdot L^{-1}$), ce sont les transporteurs de faible affinité de la famille **CNGC** et **AKT** qui prennent le relais. Ces canaux sont perméables au Cs et permettent son passage, bien que leur sélectivité soit plus faible pour le Cs que pour le K (Maathuis et Sanders, 1995, Chérel et al., 2014, Caballero et al., 2012, White et Broadley, 2000, Rubio et al., 2008, Pottosin et Dobrovinskaya, 2014). Ainsi, en situation de carence en K, les transporteurs de la famille HAK sont surexprimés, ce qui peut conduire à une absorption accrue de Cs (Maathuis and Sanders, 1997, Nieves-Cordones et al, 2014). En résumé, l'absorption de Cs par les plantes repose sur des transporteurs de K, sans spécificité directe pour le Cs. L'efficacité de cette absorption dépend de la concentration en K dans le sol, activant soit des transporteurs de haute affinité (famille KUP/HAK/KT) en cas de faible disponibilité, soit des canaux de faible affinité (CNGC, AKT) lorsque les concentrations de K sont plus élevées. Le tableau 1-4 présente les systèmes de transport impliqués dans l'absorption de K et de Cs dans la racine.

Tableau 1-14 : Résumé des transporteurs de K et ceux impliqués dans l'absorption de Cs.

Famille de système de transport	Nom du transporteur ou du canal	Concentration extérieure	Espèce	Perméabilité Cs	Référence
KUP/HAK/KT	HAK5	0-100 µmol.L^{-1}	*Arabidopsis thaliana*		Maathuis et Sanders, 1994
			Arabidopsis thaliana	Oui	Rubio et al., 2000
			Arabidopsis thaliana		Gierth et al., 2005
			Solanum lycopersicum		Nieves-Cordones et al., 2007
			Arabidopsis thaliana	Oui	Qi et al., 2008
			Thellungiella halophila		Alemán et al., 2009
	HAK1	0-100 µmol.L^{-1}	*Hordeum vulgare*		Santa-Maria et al., 1997 Coskun et al., 2013
			Capsicum annuum		Martínez-Cordero et al., 2005
			Oryza sativa	Oui	Bañuelos et al., 2002 Rai et al., 2017 Ishikawa et al., 2017

			Arabidopsis thaliana		Hirsch et al., 1998
Canaux potassiques Shaker à rectification entrante (KIRC)	AKT1	100 – 1000 µmol.L^{-1}	*Arabidopsis thaliana*	Non	Kanno et al., 2023 Adams et al., 2019
			Arabidopsis thaliana		Spalding et al., 1999
			Arabidopsis thaliana		Gierth et al., 2005
Canaux cationique voltage indépendant (VICC)	CNGC	1000 – 50000 µmol.L^{-1}	*Triticum aestivum*	Oui	Davenport et Tester, 2000
			Arabidopsis thaliana		Gobert et al., 2006

Absorption de Sr

Les similarités chimiques entre le calcium (Ca) et le strontium (Sr) permettent à ce dernier d'emprunter probablement des voies de transport similaires à celles du Ca dans les plantes. En effet, bien que les études spécifiques aux transporteurs de Sr soient limitées, le parallèle chimique entre les deux éléments suggère que le Sr utilise les mêmes mécanismes que le Ca pour pénétrer et circuler dans la plante (Collander, 1941, White et Broadley, 2000, Kanter et al., 2010).

Les canaux et transporteurs de Ca dans les plantes ont été largement étudiés (Véry et Davies, 2000, White et Broadley, 2003, Demidchik et al., 2002, Park et Shin, 2022, Pantoja, 2021). Parmi ceux-ci, les principaux canaux permettant l'entrée du Ca dans les racines sont les canaux voltage-indépendants, notamment les canaux CNGC (cyclic nucleotide-gated channels) et les GLR (glutamate receptor-like channels), identifiés comme responsables de l'absorption du calcium (Park et Shin, 2022, Pantoja, 2021). Une fois dans le cytoplasme, le calcium est souvent exporté vers l'apoplaste via des transporteurs actifs, tels que les ATPases et les antiporteurs H^+/Ca^{2+}, qui maintiennent l'homéostasie calcique et régulent les signaux intracellulaires liés aux variations des niveaux de Ca (Clarkson, 1993, Kudla et al. 2018 (White et Broadley, 2003 L'absence de documentation spécifique sur les transporteurs de Sr rend son étude plus complexe, mais les canaux impliqués dans l'absorption de Ca, comme les CNGC et GLR, ainsi que les systèmes de régulation de l'homéostasie du Ca (ATPase et H^+/Ca^{2+} antiporteurs),

pourraient aussi être utilisés par le Sr pour sa mobilité et son stockage dans la plante. Ces hypothèses, bien que basées sur des similarités chimiques, nécessiteraient des études ciblées pour confirmer les voies précises empruntées par le Sr dans les cellules végétales (Tableau 1-5).

Tableau 1-5 : Résumé les principaux systèmes de transport impliqués dans l'absorption de Ca.

Famille de système de transport	Nom du transporteur ou du canal	Concentration extérieure	Espèce	Perméabilité Sr	Référence
Canaux cationique voltage indépendant (VICC)	CNGC		*Arabidopsis thaliana*		Guo et al. 2010
			Levure		Ali et al. 2006
			Arabidopsis thaliana		Shih et al., 2015
			Arabidopsis thaliana		Zhang et al., 2017
	GLR		*Arabidopsis thaliana*		Vincill et al., 2012

1.6. Compétition entre éléments chimiques dans le continuum sol-solution-plante

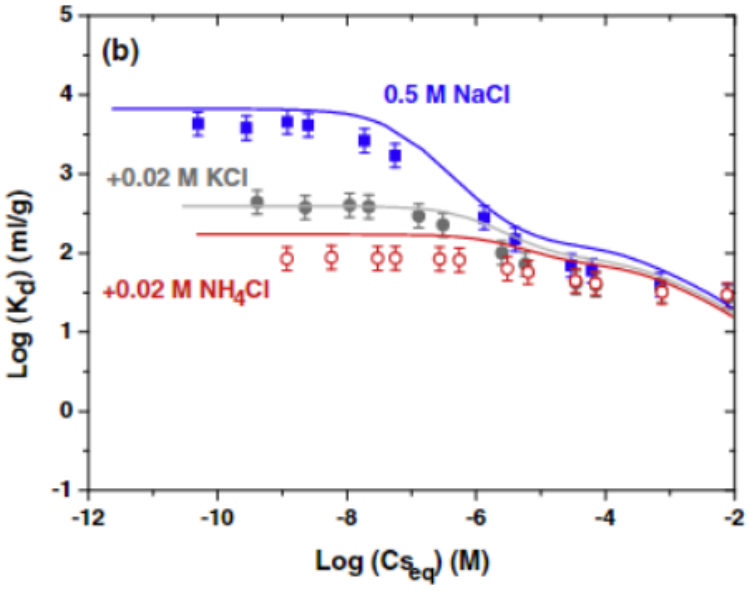
Dans les systèmes naturels, la solution interstitielle présente une composition multi-élémentaire, avec les éléments présents en solution, adsorbés ou intégrés dans des phases solides (phases pures, solutions solides, …). Les éléments échangeables ou en solution peuvent ainsi entrer en compétition pour les sites de sorption et les transporteurs membranaires de la plante. En cas de rejets accidentels de contaminants, la contamination de l'environnement est fréquemment multi-élémentaire. À titre d'exemple, les accidents nucléaires de Tchernobyl et de Fukushima ont entraîné une libération simultanée de plusieurs radioéléments, dont le césium (Cs) et le strontium (Sr), dans les écosystèmes environnants (voir partie 1-1). Lors d'un apport multi-élémentaire de contaminants, la compétition entre les ions présents dans la solution du sol, y compris les contaminants et les nutriments dans la rhizosphère, peut réduire leur rétention dans le sol ainsi que leur absorption par les plantes. Cette compétition influence les dynamiques des éléments, non seulement pour les

contaminants mais aussi pour les nutriments, en perturbant leur disponibilité relative et en altérant leur interaction avec les plantes. Ainsi, l'effet de compétition sur les processus de rétention et d'absorption des contaminants dans la rhizosphère représente un facteur essentiel à explorer pour mieux comprendre et gérer la phytoremédiation et l'impact de contaminations multi-élémentaires sur l'environnement.

Compétition entre éléments majeurs dans le système sol

Lorsque plusieurs cations coexistent en solution, les interactions compétitives entre ces ions influencent leur rétention sur les phases solides. Cette compétition dépend de l'affinité des éléments pour les sites de sorption relative des cations pour les sites de sorption disponibles : plus un ion présente une forte affinité pour les sites de sorption, plus sa rétention sera favorisée. Les principaux ions en compétition avec le césium (Cs) et le strontium (Sr) sont respectivement le potassium (K) et le calcium (Ca) (Missana et al., 2014, Cherif et al., 2017, Gil-Garcia et al., 2008). En présence de concentrations élevées de ces ions compétiteurs, l'adsorption de Cs et de Sr diminue de manière significative (Missana et al., 2014, Semenkova et al., 2018, Gil-Garcia et al., 2008). Une étude menée par Missana et al. (2014) illustre cet effet en comparant la sorption du Cs en présence d'une concentration de Na de 0,5 $mol.L^{-1}$ et de cations supplémentaires (K^+ et NH_4^+ ajoutés à 0,02 $mol.L^{-1}$). L'ajout de ces cations compétiteurs réduit l'adsorption de Cs, en particulier aux faibles concentrations de Cs en solution (Figure 1-15). Lorsque la sorption est dominée par des sites de forte affinité, l'introduction de cations entraîne une diminution du coefficient de distribution (K_d) de Cs d'un ordre de grandeur. À des concentrations élevées de Cs ($[Cs^+] = 10^{-3}$ $mol.L^{-1}$), l'effet des cations compétiteurs est moindre, et la sorption reste stable. Cette diminution d'adsorption sous l'effet des cations peut être représentée par un modèle d'échange d'ions, qui rend compte des variations de sélectivité des sites de sorption pour chaque ion. Ainsi, en présence de concentrations élevées de macroéléments, les interactions compétitives de sorption peuvent être modélisées avec précision par un modèle d'échange ionique, qui prend en compte les différences d'affinité des sites de sorption pour chaque élément en fonction de leurs propriétés chimiques et des concentrations en solution.

Figure 1-15 : Isotherme d'adsorption de Cs sur l'argile naturelle de San Juan, avec une solution de (■) NaCl à 0,5 mol.L^{-1}, (●) NaCl à 0,5 mol.L^{-1} + K à 0,02 mol.L^{-1} et (○) NaCl à 0,5 mol.L^{-1} + NH_4 à 0,02 mol.L^{-1} (Missana et al., 2014).



Compétition entre éléments en trace dans le système sol

La compétition entre les éléments trace ou les contaminants est le plus souvent étudiée dans le domaine des éléments traces métalliques mais moins sur les radioéléments. Comme pour les macroéléments, la présence de compétiteur diminue la sorption (Serrano et al., 2009, Bradbury et Baeyens, 2005, Atanassova, 1999, Srivastava et al., 2005). Selon, Bradbury et Bayens (2005), la compétition entre les ions sur les sites de sorption se fait entre éléments de même nature (valence, comportement d'hydrolyse). La comparaison de l'occupation des sites de sorption en condition seul ou en présence d'un compétiteur permet de mieux comprendre le processus de compétition. Lorsque la sorption n'est pas compétitive, l'occupation des sites ne change pas, donc des sites de sorption différents sont impliqués (Bradbury et Baeyens, 2005). En présence d'une compétition sur le même site de sorption, l'occupation du site par l'ion change. La distribution des ions se fait alors selon leur différence de sélectivité. De plus en présence d'une forte différence d'affinité entre les ions pour un même site de sorption, l'occupation du site par l'ion avec la plus grande affinité est inchangée, alors que l'occupation du site par l'ion avec une affinité moindre diminue. La sorption de ce dernier va diminuer sur ce site et va s'adsorber sur des sites de plus faible affinité (Serrano et al., 2009). Fernandes et Baeyens (2019) ont aussi mis en évidence ces différents effets de compétitions sur la sorption des métaux lourds (Pb, Zn, Ni, Co, Eu). Ils modélisent la sorption des ions sur la montmorillonite et l'illite par un modèle de complexation de surface. Le modèle considère une accessibilité pour les sites de sorption équivalente pour tous les ions mais avec des sélectivités différentes. En présence d'ions non-compétiteurs, la sorption expérimentale de l'ion est constante en fonction de la concentration en ion compétiteur et diffère de la modélisation. Alors qu'en présence d'une compétition, la sorption est correctement décrite

par la différence de sélectivité entre les ions et les données expérimentales sont bien représentées par la modélisation. En présence d'une compétition avec des ions dont les différences de sélectivité sont très importantes, ces auteurs ont considéré une accessibilité restreinte à des sites de forte affinité pour Ni, Co et Eu en présence de Pb afin de pouvoir correctement représenter la sorption.

Gutierrez et Fuentes (1991) ont étudié l'effet de compétition entre Cs, Co et Sr lors de leur sorption sur une fraction argileuse de sol naturel. L'ensemble des expériences montrent une diminution de la sorption de chaque élément en présence d'un compétiteur. Cependant, la compétition de Sr sur la sorption de Cs est la plus faible, alors que la compétition de Cs sur la sorption de Sr est la plus importante.

L'étude des compétitions entre les éléments traces ont montré que suivant les affinités des éléments pour les sites de sorption, le comportement multi-élémentaire sur la sorption peut être différent. La sorption des éléments peut être non-compétitive s'ils ne se sorbent pas sur les sites de sorption. Elle peut être compétitive lors qu'ils se sorbent sur les sites et l'occupation de ces sites est alors contrôlée par la différence de sélectivité des sites. Egalement la compétition peut être partielle, la sorption est alors liée à l'affinité de ions pour les sites de sorption, entrainant la diminution de l'accessibilité à certains sites, notamment sur les sites de fortes affinités. Néanmoins, les études de la compétition entre éléments traces ont principalement été réalisées sur les éléments traces métalliques et peu sur les radioéléments. Il apparait alors nécessaire d'étudier l'effet d'une compétition entre Cs et Sr sur leur sorption dans un sol.

Compétition sur l'absorption d'ion par la plante

La présence d'éléments majeurs biodisponibles ou échangeables dans la rhizosphère influence fortement la quantité de Cs et Sr absorbée par les plantes (Guillaume et al., 2012, Waegeneers et al., 2001, Smolders et al., 1997, Delvaux et al., 2000, Zhu et al., 2000, Hampton et al., 2004).

La présence de cations monovalents diminue l'absorption de Cs suivant l'ordre suivant : $K^+ \geq Rb^+ > NH_4^+ > Na^+ \geq Li^+$ (Bange and Overstreet, 1960, Hampton et al., 2004, Handley and Overstreet, 1961, Shaw and Bell, 1989), tout comme la présence de cations divalents suivant l'ordre : $Ba^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+}$ (Bange and Overstreet, 1960, Hampton et al., 2004; Handley and Overstreet, 1961, Smolders et al., 1997, Sze and Hodges, 1977). L'apport de potassium dans la solution ou le sol diminue les concentrations en Cs dans les plantes (Fujimura et al., 2014, Kato et al., 2015, Kubo et al., 2015, Matsunami et al., 2021, Syaifudin et al., 2023, Shaw et Bell, 1991). Egalement, Guillaume et al. (2012) ont montré que les sols avec des concentrations en K échangeables plus importantes ont des concentrations accumulées en Cs dans les plantes plus faibles. Comme évoqué précédemment, Cs n'est pas un élément essentiel pour la plante. Les plantes n'expriment donc pas de transport spécifique pour cet élément. Cs a des propriétés analogues à K, ce qui lui permet d'être absorbé par les mêmes transporteurs (White et Broadley, 2003, White et Broadley, 2000, Kanter et al., 2010, Rubio et al., 2000). Cependant ces transports expriment des sélectivités différentes selon l'élément et la concentration en

solution (Zhu et smolders, 2000, Sassi et al., 2012, Véry et al., 2014, Kobayashi et al., 2019). En présence d'une faible concentration en K en solution, il y a une forte compétition entre K et Cs sur le système de transport de haute affinité, car la différence de sélectivité entre Cs et K est faible pour ce type de transporteur (Fujimura et al., 2014). Alors que le système de transport de faible affinité a une faible affinité pour Cs (Zhu et Smolders, 2000). Ces effets de compétitions sur le transport de Cs impliquent une diminution de la bioaccumulation de Cs en présence de K (Kanter et al., 2010, Genies et al., 2021, Singh et al., 2008) ou une augmentation de l'accumulation de Cs en carence potassique (Nobori et al., 2014, Kubo et al., 2017). Egalement la présence de Cs a un effet sur l'absorption de K. En présence du radioélément, il y a un blocage des canaux potassiques de faible affinité, AKT (Adams et al., 2019). Sahr et al. (2005) ont décrit une diminution du transport du K vers les feuilles en présence de Cs à 0,2 $mmol.L^{-1}$ et 0,7 $mmol.L^{-1}$ de K en solution. Alors que pour une concentration de 1,5 $mol.L^{-1}$ de K en solution, Burger et al. (2019a et 2019b) ont montré qu'une augmentation de la concentration en Cs en solution sur une grande gamme de concentration n'avait pas d'effet sur la teneur en K dans les feuilles chez *Arabidopsis halleri* et *Plantago major*. Ces résultats montrent bien une compétition entre Cs et K à faible concentration pour le système de transport de haute affinité, alors que pour des fortes concentrations, le système de transport de faible affinité n'exprime pas de compétition entre ces éléments.

Dans la littérature, il est développé que la voie de transport de Sr serait les systèmes de transport de Ca (White, 1998, Gupta et al., 2018, White, 2001, White et al., 2002). La présence d'un système de transport commun entre Sr et Ca implique une compétition entre ces ions lors de leur absorption. Moyen et Roblin, (2010) montrent que l'application de Sr à des concentrations supérieures à 1 $mmol.L^{-1}$ diminue l'absorption de Ca et Mg chez le maïs. L'augmentation du Ca biodisponible induit une diminution des transferts de Sr dans la plante (Veresoglou et al., 1996, Versoglou et al., 1995, Tyler et Olsson, 2001, Tsialtas et al., 2003). Kanter et al. (2010) ont décrit une diminution de la concentration en Sr dans les parties aériennes d'*Arabidopsis thaliana* avec l'augmentation de la concentration en Ca dans la solution. Aussi Burger et al. (2019a et 2019b) ont montré qu'une augmentation de Sr en solution, augmentait la teneur en Ca dans les feuilles. Au contraire, certaines études ont montré que la présence de Ca ne semble pas avoir d'effet sur l'absorption de Sr (Guillaume et al., 2012, White et Broadley, 2003, Roca et Vallejo, 1995). Ces derniers résultats induisent que les systèmes de transport de Ca ne sont pas impliqués dans l'absorption de Sr.

Lors de rejets accidentels de radioéléments, le césium et le strontium peuvent être simultanément biodisponibles pour les plantes. La présence de Cs et Sr ne semble pas influencer leur accumulation respective (Penrose et al., 2016, Chu et al., 2015). Cs et Sr ne partagent pas de système de transport, ce qui limite les effets de compétition entre ces ions. Cependant peu d'études ont décrit l'effet de la présence de Cs et de Sr sur les paramètres d'absorption ainsi que sur une gamme de concentration.

La littérature est claire sur le transport de Cs par les systèmes de transport de K. Les systèmes de transport de haute affinité de K sont perméables à Cs mais ont une sélectivité plus importante pour K que pour Cs. Le transport de faible affinité n'est pas perméable à Cs. Cs a

même un effet bouchon sur ce canal potassique (Qi et al., 2008). L'état de l'art sur l'absorption de Sr et sa compétition avec Ca est incertain. Dans le contexte de cette étude il apparait alors essentiel d'étudier les systèmes de transport de Sr en comparaison de ceux de Ca et l'effet de compétition entre ces éléments. L'effet d'une contamination simultanée en Cs et Sr ne montrent ni de diminution ni d'augmentation de l'absorption de ces ions en raison de leurs différences de propriétés chimiques et de système de transport.

1.7. Modélisation des transferts entre le sol, la solution et la plante

1.7.1. Modélisation du transfert sol/solution

La modélisation de la rétention chimique par les phases minérales permet de comprendre les processus de transfert en présence d'une multi-contamination et de prédire la quantité d'espèce chimique disponible en solution pour l'absorption racinaire. La modélisation permet de simuler des processus d'échange d'ions intervenant dans la sorption des radionucléides sur la phase solide du sol. La littérature sur les modèles de rétention admet deux types de modèles : des modèles empiriques et des modèles thermodynamiques.

Modélisation empirique

Parmi les modèles empiriques, il existe les modèles d'isotherme d'adsorption linéaire, de Langmuir et de Freundlich. Ces modèles sont utilisés pour interpréter des données expérimentales acquises sur le matériau global ou des phases pures. Les modèles d'isotherme mettent en relation l'activité (ou concentration) à l'équilibre en solution d'un soluté avec la quantité de soluté adsorbé sur la surface du solide (Tan, 2011, Burnol et al., 2006). Ils décrivent des données macroscopiques purement descriptives et non un mécanisme réactionnel.

Les différents modèles d'isothermes pouvant être employés pour décrire la réaction de sorption de Cs et de Sr comprend :

- Isotherme d'adsorption linéaire

L'isotherme décrit une relation de proportionnalité entre la quantité de soluté adsorbé sur le sorbant et la concentration du soluté en solution suivant la formule :

$$Q = K_d \times C \qquad (1.7.1\text{-}1)$$

Avec K_d le coefficient de distribution ($L.kg^{-1}$) du soluté, Q la quantité de soluté adsorbé ($mol.kg^{-1}$) et C la concentration du soluté en solution ($mol.L^{-1}$).

Le Kd est un coefficient dépendant des conditions physicochimiques expérimentales (pH, FI, concentration en cations majeurs).

- Isotherme de Freundlich

Cette isotherme décrit la sorption comme la formation de plus d'une couche d'ions sur la surface des argiles ou la sorption sur des sites de sorption hétérogènes avec des énergies de liaisons différentes (Frimmel, 1993). Ce type d'isotherme admet une adsorption à l'infini.

L'isotherme suit la formule (Mishra et Tiwary, 1999) :

$$Q = K_f \times {C_{aq}}^{1/in} \quad (1.7.1\text{-}2)$$

Avec K_f la capacité d'adsorption, *in* l'intensité d'adsorption, Q la quantité de soluté adsorbé par unité de masse ($mol.kg^{-1}$) et C_{aq} la concentration du soluté dans une solution à l'équilibre ($mol.L^{-1}$).

Le coefficient de distribution est mesuré par résolution graphique de la forme linéarisée des données expérimentales avec la formule :

$$logQ = logK_f + \frac{1}{in} \times logC_{aq} \quad (1.7.1\text{-}3)$$

La résolution se fait alors avec logQ fonction de $logC_{aq}$ avec une pente 1/in et une coordonnée à l'origine $logK_f$.

- Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir permet de décrire la sorption d'une monocouche de soluté avec un nombre fini de site de sorption sur le solide. L'isotherme suit l'équation (Adamson, 1967) :

$$Q = \frac{Q_{max} \times K_L \times C_{aq}}{1 + K_L \times C_{aq}} \quad (1.7.1\text{-}4)$$

Avec Q_{max} la capacité de sorption maximale (mg/g), K_L la constante de Langmuir (L/mg) et C_{aq} la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).

Cependant ce type de modèle est limité dans son utilisation car les conditions intrinsèques au modèle imposent :

- l'adsorption sur une surface plane où tous les sites sont identiques,

- l'adsorbants forme une monocouche pour respecter la stœchiométrie,

- l'énergie d'adsorption est la même quel que soit le site et le taux d'occupation des sites.

Or, la description des structures des argiles a révélé plusieurs types de sites structuraux qui supportent divers déficits de charge. Par conséquent, les types de liaison et les énergies mises en jeu sont pluriels.

- Radiocesium Interception Potential (RIP)

Cette représentation de la sorption de Cs sur les argiles se focalise sur la forte sélectivité des FES pour Cs. Elle considère deux types de sites de sorption du césium dans le sol. Le site de faible affinité a une capacité d'échange importante et représente théoriquement la sorption sur la matière organique et les sites de surface (sites basaux, latéraux et interfoliaires). Le deuxième type de site a une forte sélectivité pour le césium mais une faible capacité d'échange (≈2%). Ce site est théoriquement assigné aux FES des illites et des autres phyllosilicates 2:1. Ce modèle prend également en compte l'effet de compétition entre le

césium et le potassium. La sorption de Cs à l'état de trace est directement reliée aux quantités de potassium dans la solution.

Cette approche prend comme hypothèse que :

- La quantité de Cs adsorbé sur les FES ne représente qu'une faible part de la capacité d'échange des argiles,
- Le potassium est le seul compétiteur en concentration connue,
- D'autres ions, comme Ca^{2+}, empêchent la sorption de Cs sur les sites de plus faible affinité.

Le coefficient de sélectivité de Cs par rapport à K sur le site FES s'exprime par :

$$K_c^{FES}(Cs/K) = \frac{z_{Cs} \times m_K}{z_K \times m_K} = \frac{K_d^{Cs} \times m_K}{z_K \times [FES]} \quad (1.7.1\text{-}5)$$

Avec K_c^{FES} le coefficient de sélectivité Cs/K pour les FES, z, la fraction d'un composé associée aux FES, m, la concentration dans la solution ($mol.L^{-1}$), K_D^{Cs}, le coefficient de distribution ($L.kg^{-1}$), [FES], la capacité d'échange des FES ($mol.kg^{-1}$).

Quand Cs est à l'état de trace, les FES sont tous occupés par du potassium donc z_K vaut 1, ce qui donne l'équation :

$$K_d^{Cs} \times m_K = K_c^{FES} \times [\mathrm{FES}] = \mathrm{RIP} \quad (1.7.1\text{-}6)$$

Avec K_d le coefficient de distribution ($L.kg^{-1}$), RIP le radiocesium interception potential (mmol/kg) et m_K la concentration en K^+ dans la solution ($mmol.L^{-1}$).

Ce modèle manque de précision lorsque la proportion en minéraux micacés devient faible et donc que le nombre de sites FES diminue. C'est le cas des sols très organiques ou avec un pourcentage d'argile très faible (Rigol et al., 1995, Valcke et Cremers, 1994). Le calcul du coefficient de distribution K_d^{Cs} intègre les coefficients de distribution de l'ensemble des types de sites. En effet, lorsque les concentrations en Cs augmentent, la sorption de Cs devient non négligeable pour les autres sites que les FES. Pour le calcul du RIP, la concentration en FES est calculée à partir d'une isotherme d'adsorption de Cs en fonction de la concentration en K en présence d'un complexant (AgTU). Ce dernier limite la sorption de Cs sur les sites non spécifiques (sites basales et sites de bordures) (Yera et al., 1999). La représentation du K_d^{Cs} x [K] en fonction de [K] fait apparaitre un plateau. Cette valeur de plateau donne la concentration en FES. Afin d'obtenir K_c^{FES}, il est réalisé des isothermes en concentration de Cs. L'ajustement des valeurs modélisées avec les valeurs expérimentales permet d'obtenir K_c^{FES}, qui est égal au RIP (De Preter et al., 1991).

L'approche de modélisation à partir de modèles empiriques se révèle facile à mettre en œuvre. Les paramètres extraits résultent de l'ajustement des équations sur des données expérimentales. L'utilisation des modèles d'isothermes pour décrire la sorption du césium et du strontium repose sur des hypothèses, des conditions physico-chimiques fixées et des données macroscopiques expérimentales. De plus, ces modèles ne prennent en compte qu'un

échange simple entre deux éléments sans considérer la compétition possible entre les différents ions majeurs présents dans la solution. Ces modèles sont donc critiquables sur leurs aspects prédictifs. La recherche de modèle robuste et précis se tourne alors vers les modèles mécanistiques prenant en compte l'aspect thermodynamique.

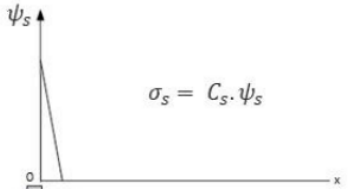
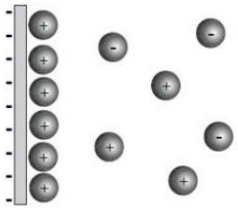
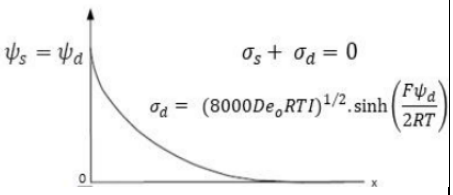
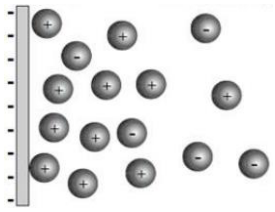
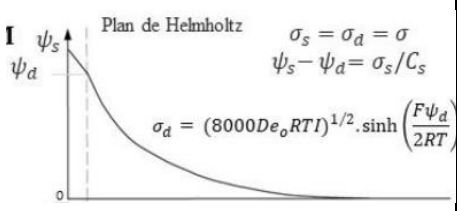
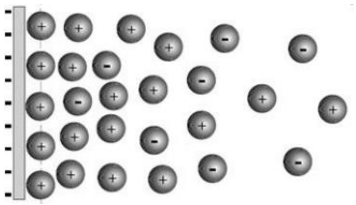
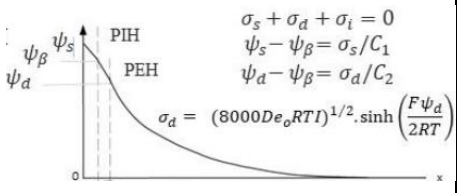
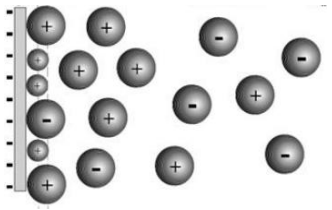
Modélisation thermodynamique

Depuis plusieurs décennies, les modélisateurs essayent de mettre en relation les données expérimentales avec une compréhension mécanistique de la sorption des éléments sur les argiles. Pour ce faire, ils croisent des données expérimentales et des lois générales d'équilibre chimique, comme la loi d'action de masse. Ces modèles dits thermodynamiques apportent une meilleure capacité prédictive. Il existe deux grandes familles de modèles mécanistiques : les modèles de complexation de surface et les modèles d'échange d'ions. Les différences entre ces deux types de modèles seront discutées dans les paragraphes suivants.

- Modèle de complexation de surface

De façon générale, les modèles de complexation de surface représentent à l'échelle microscopique les réactions chimiques entre les ions en solution et la surface chargée négativement. La sorption des éléments sur la surface du sorbant est décrite par les interactions chimiques et électrostatiques entre ces deux parties. La rétention est décrite par la distribution des charges de surface (Davis et al., 2002, Koretsky, 2000, Marmier et al., 1999). Ces charges résultent de substitutions isomorphiques dans le minéral ou du degré d'hydrolyse de groupements fonctionnels ionisables tels que les groupements silanol et aluminol en bordure de feuillet des phyllosilicates. La théorie de ces modèles stipule que la sorption d'un ion sur une surface chargée décrit une réaction avec un groupement fonctionnel spécifique. Cette sorption est décrite par une réaction acido-basique et est fonction de la charge de surface des sites réactifs. Ces modèles découlent donc de l'association de la loi d'action de masse et de la théorie de la double couche électrique. Suivant les différents modèles de complexation de surface, la représentation physique de la répartition des ions adsorbés sur la surface diffère par le nombre de couches, la localisation des ions adsorbés et la variation du potentiel électrostatique. Dans le tableau 1-6, ces différentes représentations de la couche diffuse sont décrites alors par la mise en équation de la variation du potentiel électrique à l'interface solide-liquide (Goldberg, 2013).

Tableau 1-6 : Résumé des différents modèles de complexation de surface. Avec : σ, la charge, Ψ, le potentiel électrostatique, C la capacitance, I, la force ionique, eo, la permittivité du vide, D, la constante diélectrique dans la couche diffuse, R, la constante des gaz parfaits, T, la température, F, la constante de Faraday, PIH, Plan de Helmholtz Interne, PEH, Plan de Helmholtz Externe. s, d, et β désignent la surface, début de la couche diffuse et début du PIH respectivement (d'après Cherif, 2017 et Goldberg, 2013).

Nom des modèles	Variation du potentiel électrique et équation transfert de surface	Schéma localisation des ions
Modèle de capacité constante (CCM)		
Modèle à couche diffuse (DLM)		
Modèle Stern à double couche diffuse (DDLM)		
Modèle à triple couche diffuse (TLM)		

- Modèle d'échange d'ion

L'échange d'ion décrit la réaction d'adsorption macroscopique d'un ion sur un sorbant solide chargé dont la charge est compensée par un contre-ion. La réaction d'échange de cation reflète la capacité d'un solide chargé négativement à échanger les cations en compensation de sa charge avec d'autres cations présents en solution. Basées sur les équilibres thermodynamiques, les réactions d'échanges sont considérées comme immédiates et réversibles. A l'équilibre, solide et liquide sont considérés homogènes et non miscibles, tous deux électriquement neutres. Cette description ne prend pas en considération une attribution structurale précise des sites de sorption, mais rend compte de leur fonctionnalité.

Ce modèle repose sur : (1) l'électroneutralité du système entre la phase solide chargée et la solution qui apporte des ions compensateurs. Chaque charge est compensée par un contre-ion ; (2) le nombre de sites réactifs à la surface des minéraux est un nombre fini ; (3) le caractère réversible de la réaction, qui permet de décrire la réaction par la loi d'action de masse.

La réaction d'échange entre un ion N^{n+} et un ion M^{m+} sur un site chargé Xi^- s'écrit sous la forme suivante :

$$m\{(Xi^-)_n\, N^{n+}\} + nM^{m+} = n\{(Xi^-)_m\, M^{m+}\} + mN^{n+} \qquad (1.7.1\text{-}7)$$

Suivant la loi d'action de masse, la constante d'équilibre thermodynamique décrivant cette réaction est :

$$K^i_{\frac{N^{n+}}{M^{m+}}} = \frac{((Xi^-)_m\, M^{m+})^n (N^{n+})^m}{((Xi^-)_n\, N^{n+})^m (M^{m+})^n} \qquad (1.7.1\text{-}8)$$

Avec $K^i_{N^{n+}/M^{m+}}$ la constante thermodynamique d'échange d'ions sur le site i, ( ) : activité de l'espèce en phase solide ou liquide.

L'activité des espèces étant le produit des concentrations et des coefficients d'activité, la constante d'équilibre s'exprime telle que :

$$K^i_{\frac{N^{n+}}{M^{m+}}} = \frac{[(Xi^-)_m\, M^{m+}]^n\, [N^{n+}]^m}{[(Xi^-)_m\, N^{n+}]^m\, [M^{m+}]^n} \cdot \frac{{f_{M^{m+}}}^n \cdot {y_{N^{n+}}}^m}{{f_{N^{n+}}}^m \cdot {y_{M^{m+}}}^n} \qquad (1.7.1\text{-}9)$$

Avec [ ] : concentration de l'espèce adsorbée ou en solution, *f* le coefficient d'activité d'une espèce adsorbée et *y* le coefficient d'activité d'une espèce en solution.

Les coefficients d'activité des espèces en solution sont calculés selon la théorie de Davis ou de Debye-Huckel.

$$\log({f_{M^{m+}}}^n) = A\, {z_i}^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}3I\right) \qquad (1.7.1\text{-}10)$$

Les coefficients d'activité des espèces adsorbées *f* restant inconnus, leur rapport est supposé être constant. Par conséquent, un coefficient de sélectivité apparent est calculé en incluant les *f* dans l'équation 1.8.1-9 suivant le formalisme du modèle de Ly et al. (1991) ou de Gaines-Thomas (Gaines et Thomas, 1955).

Selon Ly et al. (1991) :

$$K^{*i}_{\frac{N^{n+}}{M^{m+}}} = \frac{[(Xi^-)_m\, M^{m+}]^n\, [N^{n+}]^m \gamma^m_{N^{n+}}}{[(Xi^-)_m\, N^{n+}]^m\, [M^{m+}]^n \gamma^n_{M^{m+}}} \qquad (1.7.1\text{-}11)$$

Selon Gaines-Thomas (Gaines et Thomas, 1953) :

$$((Xi^-)_m\,M^{m+}) = f_M^{GT} \cdot \frac{m[(Xi^-)_m\,M^{m+}]}{m[(Xi^-)_m\,M^{m+}] \cdot n[(Xi^-)_n\,N^{n+}]} = f_M^{GT} \cdot \frac{m[(Xi^-)_m\,M^{m+}]}{CEC} \quad (1.7.1\text{-}12)$$

Avec, f_M^{GT} le coefficient d'activité de Gaines-Thomas des ions adsorbés, [ ] la concentration des ions adsorbés, CEC la capacité d'échange cationique (mol.kg^{-1}).

Les formes libres et complexées d'un cation M^{m+} sont prises en compte dans les équations par le coefficient de Ringböm qui définit une relation entre la concentration des ions sous forme libre [M^{m+}] et la concentration des ions sous forme complexée [M].

$$[M^{m+}] = \frac{[M]}{\alpha_{M^{m+}}} \quad (1.7.1\text{-}13)$$

Où $\alpha_{M^{m+}}$ est le coefficient de Ringböm. Le coefficient de Ringbom prend en compte la spéciation de l'élément, dépend du pH, du ligand et de la concentration du soluté (Ringbom et Still, 1972).

Les modèles d'échangeurs d'ions classiques décrivent la sorption avec un seul type site d'adsorption et ne prennent pas en compte les variations de pH ou de concentration. Les modèles d'échange d'ions initialement conçus permettent seulement d'interpréter les échanges d'ions en termes d'équilibre et considèrent que tous les sites ont le même comportement. Sposito (1980) a montré que la sorption de Cs peut être décrite avec deux sites distincts, un site de forte affinité et faible capacité et un site associé aux substitutions isomorphiques. Par la suite, Brouwer et al. (1983), décrivent la sorption de Cs sur l'illite avec trois types de sites différents.

Le modèle d'échangeur d'ions multisites (MSIE) a été développé et proposé par Ly et al., en 1991, et utilisé par la suite par Motellier et al. (2003), Jacquier et al. (2004), Tertre et al., (2009), Savoye et al. (2012), Reinoso-Maset et Ly (2014), Wissocq et al. (2017), Siroux et al. (2018), Martin et al. (2018), Wissocq et al. (2018), et Latrille et Bildstein (2022). Ce modèle prend en compte le proton comme cation compétiteur de référence. Les réactions d'échange entre plusieurs sites chargés négativement et les cations en solution sont décrites vis-à-vis du proton. Les échanges entre cations sont ensuite déterminés à partir des coefficients de sélectivité établis par rapport au proton. Ce modèle permet de calculer les concentrations en élément adsorbé dans des contextes physico-chimiques complexes et variés. Enfin, ce modèle MSIE permet l'utilisation de l'approche additive comme l'a montré Savoye et al. (2012), Wissocq et al. (2018) et Siroux et al. (2018, 2021).

Le modèle MSIE décrit la réaction d'échange entre un cation M^{m+} et le proton H^+ sur un site X_i, selon la réaction :

$$m\{(Xi^-) - H^+\} + M^{m+} = \{(Xi^-)_m - M^{m+}\} + mH^+ \quad (1.7.1\text{-}14)$$

La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit :

$$K^i_{\frac{mH^+}{M^{m+}}} = \frac{((\mathrm{X}_i^-)_m - M^{m+})(H^+)^m}{(\mathrm{X}_i^- - H^+)^m(M^{m+})} = \frac{((\mathrm{X}_i^-)_m - M^{m+}).10^{-m.pH}}{(\mathrm{X}_i^- - H^+)^m(M^{m+})} \quad (1.7.1\text{-}15)$$

Le coefficient de sélectivité de cette réaction s'exprime :

$$K^{*i}_{\frac{mH^+}{M^{m+}}} = \frac{[(\mathrm{X}_i^-)_m - \mathrm{M}^{m+}]\,.\,[H^+]^m\,.\,\gamma_{H^+}^m}{[(\mathrm{X}_i^-) - \mathrm{H}^+]^m\,.\,[\mathrm{M}^{m+}]\,\gamma_{M^{m+}}} = \frac{[(\mathrm{X}_i^-)_m - \mathrm{M}^{m+}]\,.\,10^{-m.pH}}{[(\mathrm{X}_i^-) - \mathrm{H}^+]^m\,.\,[\mathrm{M}^{m+}]\,.\,\gamma_{M^{m+}}} \qquad (1.7.1\text{-}5)$$

Ce modèle prend toujours en compte un nombre fini de site réactionnel à la surface des argiles et l'électroneutralité du système. Par conséquent, la totalité des charges négatives des sites est compensée par des cations. La capacité d'échange de chaque site de sorption est égale à la somme des différentes concentrations en ions sorbés sur ce site.

$$CE_i = [X_i^- - H^+] + m[(X_i^-)_m - M^{m+}] \qquad (1.7.1\text{-}6)$$

La somme des capacités d'échange des sites est égale à la capacité d'échange totale du substrat tel que :

$$\sum CE_i = CEC \qquad (1.7.1\text{-}78)$$

Et la concentration totale adsorbée sur la phase solide équivaut à la somme des concentrations sur chaque type de sites.

$$\overline{[\mathrm{M}^{m+}]}_{totale} = \sum_i [(X_i^-)_m - \mathrm{M}^{m+}] \qquad (1.7.1\text{-}8)$$

Les sites réactifs sont alors définis par leurs capacités d'échange et leurs coefficients de sélectivité apparents. Les capacités d'échanges des minéraux sont obtenues par l'acquisition de courbes de saturation. Elles sont obtenues expérimentalement dans des conditions homo-ioniques, par la mise en compétition d'un ion M^+ avec le proton. La représentation de la concentration adsorbée en $mol.kg^{-1}$ en fonction du pH permet d'identifier le nombre et la capacité d'échange de chaque type de site. Les courbes de saturation correspondent à la saturation successive des différents sites en fonction du pH. La concentration en M^+ doit être suffisamment élevée pour permettre la saturation de tous les sites d'échange. Cependant, les courbes de saturation ne permettent pas d'identifier les sites de faible capacité d'échange (Reinoso-Maset et Ly, 2014). Afin d'identifier la capacité d'échange des sites de faible capacité et de forte affinité, des isothermes d'adsorption en fonction de la concentration d'un élément à pH constant sont réalisées. Ces sites de faible capacité d'échange sont saturés à faible concentration. Les capacités d'échange des sites sont des propriétés intrinsèques de chaque minéral, car la mesure de ce paramètre est indépendante de l'élément choisi pour le déterminer (Wissocq, 2017).

Le principe de la modélisation est de déterminer la concentration adsorbée sur chaque site à partir de la concentration en solution. L'expression de la concentration en ion d'intérêt adsorbé pour chaque type de sites, s'exprime :

- Pour un échange avec un ion monovalent (m=1) et le proton :

$$[(X_i^-) - \mathrm{M}^+]_i = \frac{CE_i}{1 + \frac{1}{K^{*i}_{\frac{H^+}{M^+}} \cdot \gamma_{M^+} \cdot \frac{[M]}{\alpha_{M^+}}} \cdot 10^{-pH}} \quad (1.7.11\text{-}9)$$

- Pour un échange avec un ion divalent (m=2) et le proton :

$$[(X_i^-)_2 - \mathrm{M}^{2+}]_i = \frac{CE_i}{2} + \frac{1}{8} \frac{10^{-2pH}}{K^{*i}_{\frac{2H^+}{M^{2+}}} \cdot \gamma_{M^{2+}} \cdot \frac{[M]}{\alpha_{M^{2+}}}} - \sqrt{\left(\frac{10^{-2pH}}{K^{*i}_{\frac{2H^+}{M^{2+}}} \cdot \gamma_{M^{2+}} \cdot \frac{[M]}{\alpha_{M^{2+}}}} \right)^2 + 8CE_i \frac{10^{-2pH}}{K^{*i}_{\frac{2H^+}{M^{2+}}} \cdot \gamma_{M^{2+}} \cdot \frac{[M]}{\alpha_{M^{2+}}}}} \quad (1.7.1\text{-}10)$$

Les coefficients de sélectivité K^{*i} sont obtenus par l'ajustement de ces équations sur les courbes de saturation et des isothermes d'adsorption en concentration expérimentales. Pour cela, la capacité d'échange des sites permet de contraindre le modèle. Les coefficients de sélectivité doivent rendre compte de l'ensemble des échanges présents dans le système, ainsi ils doivent être obtenus pour l'ensemble des cations et des sites présents dans le système d'étude. Afin d'avoir les paramètres les plus cohérents possibles, les coefficients de sélectivité sélectionnés ont été obtenus dans une composition en sel de fond de même nature que pour notre système d'étude (calcium).

Afin d'étudier la sorption de Cs et Sr en condition de multi-contamination, l'approche utilisant le proton comme élément de référence permet une plus grande flexibilité dans la description des équations et des compétitions cationiques, aussi bien entre éléments en trace qu'avec les éléments majeurs (Ca, Na, K, Mg,...). La modélisation de ces échanges multi-cationiques permet de calculer la concentration adsorbée d'ions d'intérêt en prenant en compte la capacité d'échange du site CE_i et les coefficients de sélectivité entre les ions et le proton soit pour des ions M monovalent (m=1), N monovalent (n=1) et le proton H^+:

$$CE_i = [(X_i^-) - H^+] + [(X_i^-) - M^+] + [(X_i^-) - N^+] \quad (1.7.1\text{-}11)$$

Connaissant,

$$K^{*i}_{H^+/M^+} = \frac{[(\mathrm{X}_i^-)_m - \mathrm{M}^{m+}] . [\mathrm{H}^+] . \gamma_{H^+}}{[(\mathrm{X}_i^-) - \mathrm{H}^+] . [\mathrm{M}^{m+}] . \gamma_{M^+}} \quad (1.7.1\text{-}12)$$

Et

$$K^{*i}_{H^+/N^+} = \frac{[(\mathrm{X}_i^-)_n - \mathrm{N}^{n+}] . [\mathrm{H}^+] . \gamma_{H^+}}{[(\mathrm{X}_i^-) - \mathrm{H}^+] . [\mathrm{N}^{n+}] . \gamma_{N^+}} \quad (1.7.1\text{-}13)$$

La concentration adsorbée en ions M^+ est exprimée alors :

$$[(X_i^-) - M^+]_i = \frac{CE_i}{1 + \frac{10^{-pH}}{K^{*i}_{H^+/M^+} . \gamma_{M^+} . [M^+]} + \frac{K^{*i}_{H^+/N^+} . \gamma_{N^+} . [N^+]}{K^{*i}_{H^+/M^+} . \gamma_{M^+} . [M^+]}} \quad (1.7.1\text{-}14)$$

Cette expression indique qu'en présence d'un compétiteur N, l'adsorption de l'ion M^+ diminue en fonction de la concentration de l'ion N^+ et de sa sélectivité pour le site i.

Pour l'échange entre un ion M monovalent (m = 1) et N divalent (n = 2), la concentration en ions M adsorbés sur un type de site i s'exprime :

$$[(X_i^-) - M^+]_i = \frac{-(A+1) + \sqrt{(A+1)^2 + 8CE_iA^2B}}{4A^2B} \quad (1.7.1\text{-}15)$$

Avec $A = \frac{10^{-pH}}{K^{*i}_{H^+/M^+} . \gamma_{M^+} . [M^+]}$ et $B = \frac{K^{*i}_{2H^+/N^{2+}} . \gamma_{N^{2+}} . [N^{2+}]}{10^{-2pH}}$

De même, pour l'échange entre un ion M divalent (m = 2) et N monovalent (n = 1), la concentration en ions M adsorbés sur un type de site i s'exprime :

$$[(X_i^-) - M^{2+}]_i = \frac{1}{8}(4CE_i + C^2D - \sqrt{8CE_iC^2D + C^4D^2} \quad (1.7.1\text{-}16)$$

Avec $C = (1 + \frac{K^{*i}_{H^+/N^+} . \gamma_{N^+} . [N^+]}{10^{-pH}})^2$ et $D = \frac{10^{-2pH}}{K^{*i}_{2H^+/M^{2+}} . \gamma_{M^{2+}} . [M^{2+}]}$

Et pour l'échange entre un ion M divalent (m =2) et N divalent (n = 2), la concentration en ions M adsorbés sur un type de site i s'exprime:

$$[(X_i^-) - M^{2+}]_i = \frac{1}{16}\frac{\left(\sqrt{8\,CE_i\,(EF+1) + F} - \sqrt{F}\right)^2}{(EF+1)^2} \quad (1.7.1\text{-}17)$$

Avec $E = \frac{K^{*i}_{2H^+/N^{2+}} . \gamma_{N^{2+}} . [N^{2+}]}{10^{-2pH}}$ et $F = \frac{10^{-2pH}}{K^{*i}_{2H^+/M^{2+}} . \gamma_{M^{2+}} . [M^{2+}]}$

Ces équations vont permettre de tracer deux types de courbes : (1) une courbe représentant l'adsorption d'un ion M^{m+} en fonction des concentrations en ions N^{n+} dans la solution à pH fixé. Cette courbe permet d'identifier la contribution des différents sites dans l'adsorption de

l'ion M^{m+} et leurs coefficients de sélectivité. En particulier, à faible concentration, le site de forte affinité et de faible capacité est mis en évidence par sa saturation ; (2) une courbe représentant l'adsorption d'un ion M^{m+} en fonction du pH avec une concentration en ion N^{n+} fixé. Cette représentation permet d'identifier les sites de sorption dépendants du pH ainsi que leurs sélectivités par rapport au proton.

Les coefficients de sélectivité de l'ion compétiteur N, $K^{*i}_{nH^+/N^{n+}}$, sont calculés à partir de l'ajustement de ces équations sur des isothermes expérimentales et les valeurs de $K^{*i}_{mH^+/M^{m+}}$. Egalement les coefficients de sélectivité $K^{*i}_{M^{m+}/N^{n+}}$ peuvent être calculés à partir des coefficients de sélectivité de M^{m+} et N^{n+} par rapport au proton soit :

$$K^{*i}_{nM^{m+}/mN^{n+}} = \frac{K^{*i}_{nH^+/N^{n+}}{}^{m}}{K^{*i}_{mH^+/M^{m+}}{}^{n}} \qquad (1.7.1\text{-}18)$$

La validation des modèles se fait grâce à la comparaison des résultats de simulation avec des données expérimentales indépendantes de celles utilisées pour la détermination des paramètres de rétention. Ces dernières sont exprimées en concentration d'élément adsorbé ou par un coefficient de distribution K_d (ou de partage R_d). Cette représentation permet d'évaluer la proportion de RN sorbés par rapport à la concentration dans la solution, soit une représentation de la réactivité des sites de sorption.

$$K_d = \frac{\sum_i [((X_i^-)_m - M^{m+}]}{[M^{m+}]} \qquad (1.7.1\text{-}19)$$

Afin de vérifier que le processus en présence est de l'échange d'ion, la réaction doit être réversible. Ainsi des isothermes de désorption sont réalisés à la suite des isothermes d'adsorption dans les mêmes conditions physico-chimiques. La réversibilité de la réaction est vérifiée si les constantes d'échange ne sont pas significativement différentes entre l'adsorption et la désorption (K* adsorption = 1/K*, désorption) pour une même composition en solution de fond (Wissocq et al., 2018, Latrille et Bildstein, 2022).

De plus, selon l'approche additive, un matériau multiphasique peut être modélisé par un assemblage de phases réactives dont la rétention est la somme de la rétention de chaque phase qui le constituent. Il faut alors connaitre l'ensemble des phases réactives qui constitue le matériau et leurs paramètres de rétention (CE_i, K^*_i). Pour valider cette approche, la concentration des cations adsorbés sur le matériau multiphasique obtenue expérimentalement doit être comparable à la somme des concentrations en cations adsorbés modélisés sur les différents sites des phases en présence. Siroux et al. (2021) Wissocq et al. (2018) montrent que l'adsorption de Cs et de Sr dans les sols peut être décrite de façon satisfaisante grâce au modèle MSIE et une approche additive.

En conclusion sur la modélisation du transfert sol/solution, les modèles thermodynamiques sont plus robustes et ont un meilleur pouvoir prédictif. Ces modèles intègrent les variations des conditions physicochimiques du système dans la simulation de la réactivité. Également, ces modèles permettent de différencier la réactivité selon les sites réactionnels.

Les modèles de complexation de surface font intervenir une description microscopique de la sorption, cela entraine une acquisition de paramètres difficile et implique une transposition de l'échelle microscopique à macroscopique. De plus, ils comportent de nombreux paramètres ajustables.

Parmi les modèles d'échange d'ions, le modèle d'échangeur d'ions multisites (MSIE) est modulable et robuste grâce la prise en compte du proton comme cation de référence. De par sa simplicité, ce modèle a moins de paramètres ajustables (coefficient de sélectivité) du fait de la considération macroscopique des phénomènes, adaptée à l'échelle expérimentale.

1.7.2. Modélisation de l'absorption d'ion par la plante

L'absorption racinaire est décrite dans la littérature par des modèles empiriques, semi-mécanistiques et mécanistiques. Dans le cas de modèles empiriques, ces modèles ne rendent pas compte des flux d'éléments absorbés, mais des rapports de concentration dans la plante en fonction des concentrations disponibles dans le milieu extérieur. Les modèles semi-mécanistiques et mécanistiques s'appuient sur la description des processus physico-chimiques lors de l'absorption des ions par la plante. Ces modèles permettent une meilleure compréhension de l'influence des différents paramètres sur l'absorption des nutriments par la plante.

Modélisation empirique

- Facteur de transfert et de bioaccumulation

Dans la plupart des indices réglementaires sur la qualité et la contamination des sols, ces valeurs sont acquises par des modèles considérant que la racine puise dans un réservoir où tous les éléments sont disponibles pour la plante (Balonov et al., 2010). Ces valeurs sont appelées des facteurs de transfert. Ils sont calculés par le rapport entre la concentration dans la plante et la concentration totale dans le sol.

$$FT = \frac{C_v}{C_{sol}} \qquad (1.7.2\text{-}1)$$

Avec FT, facteur de transfert (en $Bq.kg^{-1}$ de matière sèche / $Bq.kg^{-1}$ de sol sec), C_v, concentration dans la plante (en $Bq.kg^{-1}$ de matière sèche) et C_{sol}, concentration totale dans le sol (en $Bq.kg^{-1}$ de sol sec).

L'absorption des éléments par la racine se fait dans la solution du sol. De nombreuses études ont montré que l'absorption des éléments par voie racinaire est mieux représentée par l'activité des ions libres en solution que la concentration totale de ces éléments dans le sol (Ma et al., 1999, McBride, 2001, Cheng et Allen, 2001, Hough et al., 2005, Vigneault et Campbell, 2005). La bioaccumulation est définie par le rapport entre la concentration dans la solution du sol et la concentration dans la plante.

$$F_{BA} = \frac{C_v}{C_{aq}} \quad (1.7.2\text{-}2)$$

Avec F_{BA}, le facteur de bioaccumulation ($L.kg^{-1}$), C_v, la concentration dans la plante (en $Bq.kg^{-1}$ de matière sèche) et C_{aq}, la concentration dans la solution du sol (en $Bq.L^{-1}$ de solution du sol).

Les modèles empiriques de type facteur de transfert et facteur de bioaccumulation ont un domaine de validité restreint. Selon les sols utilisés lors de leur obtention, les facteurs sont très variables pour une même espèce de plante. L'acquisition des facteurs de transfert est décrite pour une texture du sol. Cependant pour une même texture de sol, la minéralogie et notamment la teneur en minéraux argileux peut être différentes. Les facteurs de transfert sont alors très variables. De plus selon l'espèce végétale et la variété, le facteur de transfert peut être très variable (Balonov et al., 2010, Lukšienė et al., 2013, Penrose et al., 2015). Egalement la composition de l'eau porale est un paramètre qui peut faire varier ces facteurs. Selon les cations présents en solution, l'absorption et la rétention de Cs et de Sr sont différentes. En présence de K ou de Ca l'absorption de Cs et de Sr va varier. Ces modèles sont représentatifs du type de sol ou de la condition de cultures ainsi que de l'espèce végétale dans lesquels ils sont obtenus. Egalement, l'absorption par la plante est associée à l'évapotranspiration de la plante. Or selon les conditions climatiques, l'absorption par la plante est différente. De plus, ce modèle admet comme hypothèse que la distribution des éléments entre le sol et la plante est linéaire en fonction de la concentration dans le sol. Ces modèles supposent que la disponibilité des ions dans la solution est régie par des processus de désorption linéaires et instantanés. Or il a été montré qu'il n'y avait pas forcément de corrélation linéaire entre les concentrations totales du sol, les concentrations en solution et les concentrations accumulées dans les végétaux lors de l'absorption des ions (Zhang et al., 2016, Simon et Ibrahim, 1987). Ces modèles empiriques ne permettent pas d'avoir un pouvoir prédictif sur l'absorption racinaire car leur fenêtre de représentativité est réduite. De plus ces modèles décrivent la distribution des éléments radioactifs pour chaque élément pris séparément et ne considèrent pas l'effet d'une multi-contamination sur les transferts.

- Les modèles statistiques

Afin d'avoir une meilleure compréhension des processus au niveau de la plante et l'effet des différents paramètres du système sur l'absorption de nutriment ou de contaminant, des modèles statistiques basés sur des régressions linéaires ou non linéaires sont développés. L'absorption des éléments est calculée à partir de régression linéaire multiple, où les variables sont indépendantes. L'ajustement de coefficient pour les variables sélectionnées permet une description de l'absorption et une compréhension de l'effet des variables sur l'absorption. Ces modèles sont retrouvés sous la forme :

$$[C] = a + \sum b_i(variable_i) \quad (1.7.2\text{-}3)$$

$$\log[C] = a + \sum b_i log(variable_i) \quad (1.7.2\text{-}4)$$

Ces modèles sont spécifiques des conditions expérimentales dans lesquelles ils ont été construits. Il est donc nécessaire de connaitre leut domaine validité avant de les utiliser. De plus, ces modèles nécessitent une base de donnée importante et robuste.

Modèle semi-mécanistiques ou mécanistiques

Les modèles semi-mécanistiques ou mécanistiques décrits dans la littérature couplent la description du processus de transfert entre le sol et la solution ainsi que le processus d'absorption racinaire. Ces modèles sont un mixte entre des modèles mécanistiques complexes mais robustes et des modèles empiriques simples, mais limités à leur domaine de validité (Almahayni et al., 2019). Ce modèle donne l'activité en Cs dans la plante en fonction d'un coefficient calculé à partir des caractéristiques du sol.

- Modèle semi-mécanistique : Modèle d'Absalom

Le modèle d'Absalom est un modèle semi-mécanistique développé par Absalom et al. (1999). Il couple les coefficients de distribution solide/liquide et le processus d'absorption racinaire (Nikitin, 2021, Tarsitano et al., 2011, Absalom et al., 2001). Ce modèle donne l'activité (concentration) en Cs dans la plante en fonction d'un coefficient calculé à partir des caractéristiques du sol. Ce modèle permet une amélioration des modèles empiriques limités à leur domaine de validité, mais avec une application moins complexe qu'un modèle mécanistique robuste (Almahayni et al., 2019). Le coefficient calculé est un facteur de transfert acquis par résolution graphique.

$$C_{plant} = CF \times C_{solution} \quad (1.7.2\text{-}5)$$

Avec C_{plant}, l'activité en radioélément dans la plante (en Bq.kg^{-1} de MF), $C_{solution}$, l'activité en radioélément dans la solution du sol (en Bq.L^{-1}) et CF, le facteur de concentration.

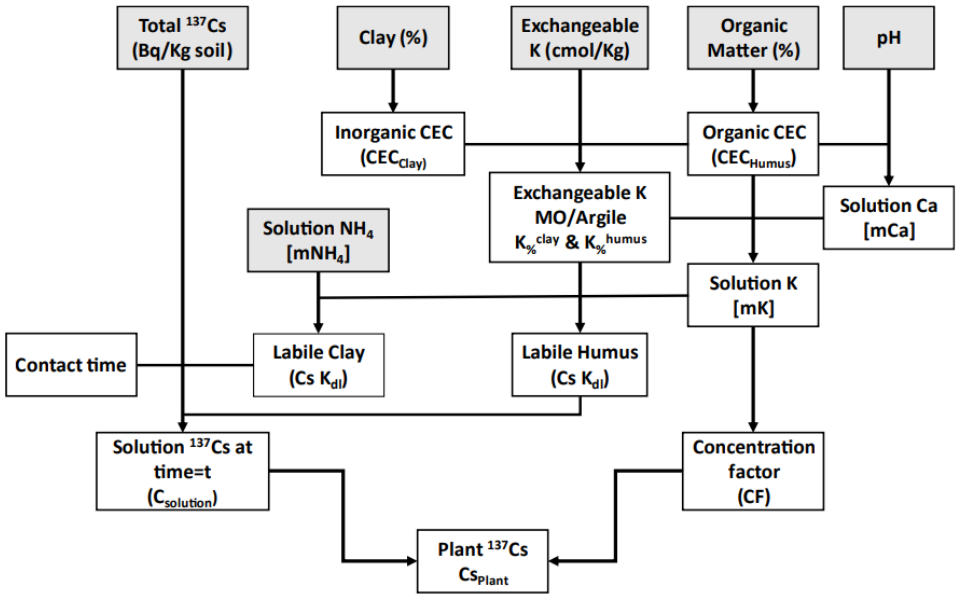
Dans ce modèle, le paramètre $C_{solution}$ est calculé à partir de la fraction de Cs adsorbé de façon réversible dans le sol en considérant seulement une sorption de Cs sur les FES et la concentration en potassium (Absalom et al., 1999). La concentration en solution est calculée à partir d'un paramètre K_{dl} :

$$K_{dl} = \frac{RIP}{m_K} \quad (1.7.2\text{-}6)$$

Avec RIP le radiocesium interception potentiel exprimé précédemment (Partie 1.8.1) et m_K la concentration en potassium dans l'eau porale. Ce modèle a ensuite été amélioré par Absalom et al. (2001). La concentration dans la plante est toujours calculée à partir des paramètres K_{dl}

, CF et la concentration en Cs en solution, mais ces derniers sont déterminés à partir du pourcentage d'argile et de matière organique dans le sol, la concentration en K échangeable, la concentration en NH_4 en solution et le pH (Figure 1-16).

Figure 1-16 : Schéma conceptuel du modèle par Absalom et al. (2001) (Flouret, 2021).



Le modèle utilise de nombreuses variables d'ajustement pour mieux représenter les conditions et les paramètres influençant l'absorption de Cs par la plante. Cependant ces paramètres permettent seulement de calculer des coefficients de distribution (CF et K_{dl}). Il est donc considéré un transfert linéaire entre les compartiments en fonction de la concentration en Cs en solution. Par conséquent il apparait compliqué d'utiliser ce modèle pour prédire l'absorption dans un système dynamique.

Les modèles semi-mécanistiques sont les plus souvent utilisés en cas d'urgence nucléaire grâce à leurs paramètres facilement disponibles. Cependant des études comparant les données du modèle et expérimentales ont montré que ces modèles surestiment les valeurs de K_d, sous-estiment les facteurs de concentration, et sous-estiment les facteurs de transfert dans les sols japonais (Tarsitano et al., 2011, Uematsu et al., 2016).

- Modèle semi-mécanistiques : Modèle de Barber-Cushman

Le modèle semi-mécanistique d'absorption racinaire de Barber-Cushman est composé de trois sous-modèles, un modèle décrivant la désorption des phases solides, un modèle de transport des solutés de la solution du sol vers la plante et un modèle décrivant l'absorption des éléments par la plante. Le premier sous-modèle décrit la désorption des éléments de la phase solide par un facteur tampon, représentant l'équilibre permanent de l'élément entre le sol et la solution. Le deuxième sous-modèle simule le déplacement des ions dans la solution du sol jusqu'à la surface de la racine dans un volume cylindrique en prenant en compte le pouvoir tampon de l'argile. Le deuxième sous-modèle calcule l'absorption des ions par une cinétique de Michaelis-Menten (Barber et Cushman, 1981, Kirk et Staunton, 1989, Darrah et Staunton, 2000, Casadesus et al. 2008, Almahayni et al. 2019).

Afin de prendre en compte le pouvoir tampon de l'argile, la sorption est considérée comme linéaire. Le modèle décrit ce processus par l'équation suivante :

$$\Delta C = \Delta C_1 * b \qquad (1.7.2\text{-}7)$$

Le pouvoir tampon de l'argile, b, caractérise la réaction de sorption/désorption de l'ion d'intérêt dans le sol. D'après le formalisme de la réaction, la réaction de sorption/désorption est toujours à l'équilibre et réversible.

Le modèle décrit le flux d'élément du sol vers la plante par diffusion-advection. Le flux est formulé de la manière suivant :

$$I_n = -D_e \frac{\partial C}{\partial r} + vC_1 \qquad (1.7.2\text{-}8)$$

Avec I_n, le flux d'ions à la racine (mol.cm^{-2}.s^{-1}), D_e, le coefficient de diffusion effectif (en cm^2.s^{-1}), v, le flux d'eau (en cm^3.cm^{-2}.s^{-1}), C_1, la concentration dans la solution (en mol.L^{-1}) , $\frac{\partial C}{\partial r}$,le gradient de concentration dans la solution en fonction de la distance radiale sol/plante (en mol.L^{-1}.cm^{-1}).

En combinant les équation 3-8 et 3-9 :

$$I_n = -D_e \frac{\partial C_1 b}{\partial r} + vC_1 \qquad (1.7.22\text{-}9)$$

Le modèle prend en compte la racine comme un volume cylindrique, le flux doit donc être exprimé en distance radiale (r) :

$$\frac{\partial 2\pi I_n}{\partial r} = \frac{2\pi \partial \mathrm{C}}{\partial t} \qquad (1.7.2\text{-}10)$$

Ce qui donne l'équation :

$$\frac{\partial C_1 b}{\partial t} = \frac{1}{r} * \frac{\partial}{\partial r}\left(rD_e \frac{\partial C_1 b}{\partial r} + r_0 v_0 C_1\right) \qquad (1.7.2\text{-}11)$$

Avec r_0 et v_0 le rayon de la racine et le flux d'eau au niveau de la racine

Le troisième sous-modèle décrit l'absorption des ions à la surface de la racine par une cinétique de Michaelis-Menten. Ce modèle permet de décrire l'absorption d'élément par une plante suivant une réaction cinétique catalysée par une enzyme (Michaelis et Menten, 1913).

$$E + S \rightleftharpoons ES \rightleftharpoons E + P$$

Avec S, le substrat, assimilé à l'ion d'intérêt dans le milieu extracellulaire, E, l'enzyme, assimilé à un transporteur, ES, le complexe enzyme-substrat formé de l'ion et du transporteur et P, le produit, ici l'ion dans le milieu intracellulaire.

L'absorption racinaire est une fonction de la concentration dans la solution du sol à la surface de la racine. Elle est généralement représentée par une fonction de type cinétique Michaelis-Menten (M-M) (Taiz et Zeiger, 2002, Shaw et Bell, 1989, Seeling et Claassen, 1990, Silberbush et al., 2005) :

$$I_n = \frac{I_{max} \times C_1}{K_m + C_1} \qquad (1.7.22\text{-}12)$$

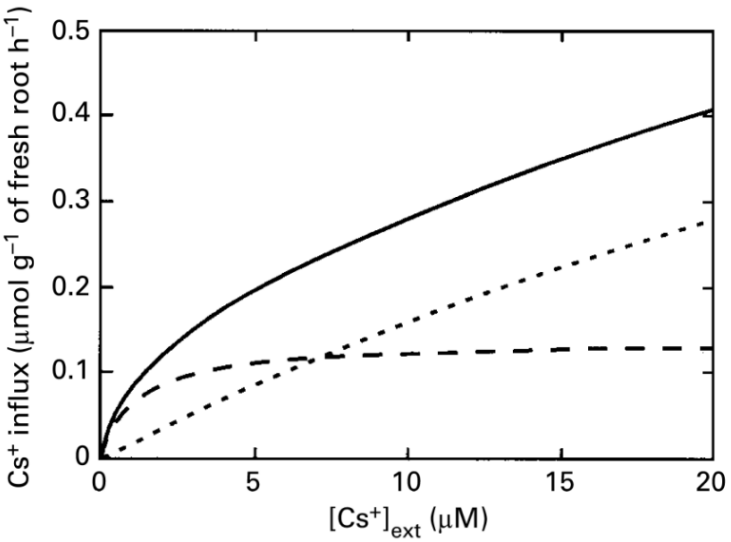
Où I_n, l'influx d'absorption (mmol.g^{-1} de MS.h^{-1}), I_{max} est l'influx maximale à concentration saturante (mmol.g^{-1} de MS.h^{-1}), K_m, la constante de Michaelis-Menten (mmol.L^{-1}) est la concentration pour laquelle la vitesse d'absorption est égale à ½ I_{max}, et C1, la concentration dans le milieu de culture (mmol.L^{-1}).

Comme discuté précédemment l'absorption racinaire peut impliquer un mécanisme de haute affinité et un mécanisme de faible affinité. La modélisation de l'absorption sur l'ensemble de la gamme de concentrations, peut prendre en compte ces deux processus d'absorption. L'absorption est alors décrite par la somme de deux fonctions cinétiques (Figure 1-17) (White et Broadley et al., 2000, Gierth et Mäser, 2007), soit :

$$I_n = \frac{I_{max.HA} \times C_1}{K_{m.HA} + C_1} + \frac{I_{max.LA} \times C_1}{K_{m.LA} + C_1} \qquad (1.7.2\text{-}13)$$

Avec I_n, l'influx d'absorption (mmol.g^{-1} de MS.h^{-1}),), $I_{max.HA}$ et $I_{max.LA}$ est l'influx maximale à concentration saturante pour les systèmes de haute et basse affinité respectivement (mmol.g^{-1} de MS.h^{-1}), $K_{m.HA}$, $K_{m.LA}$, les constantes Michaelis-Menten pour les fonctions de haute et basse affinité respectivement (mmol.L^{-1}) et C_1, la concentration dans le milieu de culture (mmol.L^{-1}).

Figure 1-17 : Flux d'absorption racinaire de Cs chez l'orge en fonction de la concentration extérieure en Cs (White et Broadley et al., 2000).



De nombreuses études modélisent l'absorption racinaire en solution par une cinétique de M-M (Shaw et Bell, 1989, Roose et al., 2001, Silberbush et al., 2005, Perriguey, 2006, Jove et Calzada, 2000, Dunbabin et al., 2013, Fujimura et al., 2014, Custos et al., 2014). Les paramètres d'entrée sont Imax, Km et Cmin. Comme dit précédemment, chaque transporteur sature à partir d'une certaine concentration, le flux est alors constant quelle que soit la concentration. Imax représente cette saturation. Ce paramètre peut être exprimé en fonction de la masse de racine (g de MS) ou par surface de racine (cm^2). K_m est la constante de Michaelis-Menten, ce

paramètre décrit l'affinité du transporteur pour l'élément d'intérêt. Ce paramètre est calculé par la concentration en solution lorsque $I_n = I_{max}/2$ et est exprimé en concentration. C_{min} est la concentration minimale nécessaire à l'absorption racinaire. Ce paramètre est égal à la concentration en solution lors que I_{max} est nul. Les paramètres d'entrée sont obtenus à partir des mesures de flux d'absorption de la plante en fonction de la concentration en solution. Ils sont obtenus par des cultures en hydroponie ou en pot. L'acquisition expérimentales se fait selon deux techniques. Soit des mesures d'absorption sont réalisées dans la plante à l'aide de traceurs radioactifs, soit la diminution de la concentration de l'ion d'intérêt est mesurée dans la solution. La culture en hydroponie permet d'avoir une description précise de la physiologie de la plante. Cependant l'acquisition de ces paramètres en hydroponie entraine une surestimation de l'absorption des éléments dans les sols car la concentration totale en solution est considérée comme biodisponible. Lors de culture en pot, les paramètres ne sont pas liés directement à un type de transporteur.

L'approche de modélisation de Barber-Cushman a permis de décrire de façon correcte l'absorption d'oligo-éléments comme N, P, et K et de microéléments comme Zn ou P (Adhikari et Rattan, 2000, Kelly et al. 1992). Moyen et Roblin (2010) ont décrit l'absorption de Sr dans des racines de maïs par des cinétiques de Michaelis-Menten selon deux systèmes de transport en fonction de la concentration en solution (Jove et Calzada, 2000). Un système de transport majoritaire à faible concentration qui sature à partir de 10^{-3} mol.L^{-1} de Sr en solution. Le deuxième système de transport est linéaire et devient majoritaire lorsque les concentrations sont supérieures à 10^{-3} mol.L^{-1}. Egalement, Shaw et Bell (1989) ont décrit la sorption de Cs chez l'orge par deux systèmes de transport. Le premier système de transport sature à faible concentration et est assimilé à une transporteur de haute affinité. Le deuxième transporteur devient majoritaire pour des concentrations supérieures à 10^{-3} mol.L^{-1}, et est assimilé à un transporteur de faible affinité de type canal.

De par leurs caractères non essentiels, l'absorption de Cs et de Sr passe par les systèmes de transport de leurs oligo-éléments analogues, donc leur modélisation demande la prise en compte des effets de compétition entre les radioéléments et les oligo-éléments. Comme dit précédemment, l'absorption de Cs et de Sr est inhibée par la présence de K et Ca dans la solution. Afin de prendre en compte ce phénomène dans la modélisation de l'absorption de Cs, Shaw et Bell (1991) introduisent une constante d'inhibition et la concentration en ion compétiteur suivant l'équation suivant :

$$I_n = \frac{I_{max}.C_1}{C_1 + K_m\left(1 + \frac{C_i}{K_i}\right)} \qquad (1.7.2\text{-}14)$$

Avec I_n, le flux d'absorption du cation d'intérêt par les racines (mol.cm^{-2}.h^{-1}), Imax, le taux maximal d'absorption des cations par les racines (en mol.cm^{-2}.h^{-1}), Km, constante de Michaelis-Menten (en mol.L^{-1}), Ci, concentration en cation compétiteur i dans la solution (en mol.L^{-1}) , K_i, la constante d'inhibition du compétiteur par rapport au cation d'intérêt (en mol.L^{-1}).

Le coefficient d'inhibition est obtenu par l'ajustement des simulations avec les courbes expérimentales du flux d'absorption en fonction de la concentration en solution. Les paramètres Imax, Km obtenus précédemment et les concentrations en solution des deux ions permettent de contraindre le modèle. Il a été montré, pour le riz, que la prise en compte des concentrations en potassium sur l'expression de certains transporteurs (transport de faible/haute affinité du potassium) améliore la précision des modèles cinétiques de prédiction des transferts de césium dans la plante (Rai et al., 2017).

En conclusion sur la modélisation du transfert solution/plante, la description des processus dynamique d'absorption de nutriments ou de contaminants par la plante est principalement décrite par des cinétiques enzymatiques de type Michaelis-Menten. Ces cinétiques sont notamment utilisées dans des systèmes en hydroponie afin de s'abstenir de l'influence de la phase solide du sol (Jungk et Claassen et al., 1986, Shaw et Bell, 1989, Broadley et al., 2001, Fujimura et al., 2014, Perriguey, 2006, Rubio et al. 2000). Ce modèle permet, d'une part, une meilleure compréhension des processus d'absorption en présence, notamment en caractérisant les types de systèmes de transport impliqués. D'autre part, ce modèle permet de mettre en évidence l'effet des paramètres physico-chimiques de la solution sur l'absorption racinaire des plantes à partir de paramètres cinétiques obtenus au préalable. Les flux d'absorption racinaire semblent donc pouvoir être représentés à partir de cinétiques de Michaelis-Menten. Cependant, il n'a pas été trouvé dans la littérature de représentation de l'influx de Sr par ces cinétiques de Michaelis-Menten. Egalement il n'a pas été identifié d'études montrant, via ce modèle, d'effet d'une multi-contamination en Cs et Sr sur l'absorption de ces ions.

1.8. Bibliographie

Abdel-Karim, A. M., Zaki, A. A., Elwan, W., El-Naggar, M. R., & Gouda, M. M. (2016). Experimental and modeling investigations of cesium and strontium adsorption onto clay of radioactive waste disposal. Applied Clay Science, 132-133, 391-401.

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 & Technology, 33(8), 1218-1223.

Absalom, J. P., Young, S. D., Crout, N. M., 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.

Adams, E., Miyazaki, T., Saito, S., Uozumi, N., & Shin, R. (2019). Cesium Inhibits Plant Growth Primarily Through Reduction of Potassium Influx and Accumulation in Arabidopsis. Plant And Cell Physiology, 60(1), 63-76.

Adamson, A. W., & Gast, A. P. (1967). Physical chemistry of surfaces (Vol. 150, p. 180). New York: Interscience publishers.

Adeleye, S. A., Clay, P. G., & Oladipo, M. O. A. (1994). Sorption of caesium, strontium and europium ions on clay minerals. Journal Of Materials Science, 29(4), 954-958.

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.

Ahmad, I., & Maathuis, F. J. (2014). Cellular and tissue distribution of potassium : Physiological relevance, mechanisms and regulation. Journal Of Plant Physiology, 171(9), 708-714.

Ahammad, J. S., Sumithra, S., & Yamuna, R. T. (2015). Screening for Strontium accumulator plants in the vicinity of Tummalapalle uranium mining site Kadapa District, AP, India. International Journal of Environmental Sciences, 6(1), 37-45.

Alemán, F., Nieves-Cordones, M., Martínez, V., & Rubio, F. (2009). Potassium/sodium steady-state homeostasis in Thellungiella halophila and Arabidopsis thaliana under long-term salinity conditions. Plant Science, 176(6), 768-774.

Ali, R., Zielinski, R. E., & Berkowitz, G. A. (2005). Expression of plant cyclic nucleotide-gated cation channels in yeast. Journal Of Experimental Botany, 57(1), 125-138.

Almahayni, T., Beresford, N. A., Crout, N. M., & 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.

Amaducci, S., Zatta, A., Raffanini, M., & Venturi, G. (2008). Characterisation of hemp (Cannabis sativa L.) roots under different growing conditions. Plant And Soil, 313(1-2), 227-235.

Amram, K., & Ganor, J. (2005). The combined effect of pH and temperature on smectite dissolution rate under acidic conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(10), 2535-2546.

Anguilano, L., Onwukwe, U., Dekhli, A., Venditti, S., Aryani, D., & Reynolds, A. (2022). Hyperaccumulation of lead using Agrostis tenuis. ENVIRONMENTAL SYSTEMS RESEARCH, 11(1).

Arias, J. A., Peralta-Videa, J. R., Ellzey, J. T., Viveros, M. N., Ren, M., Mokgalaka-Matlala, N. S., Castillo-Michel, H., & Gardea-Torresdey, J. L. (2010). Plant Growth and Metal Distribution in Tissues of Prosopis juliflora-velutina Grown on Chromium Contaminated Soil in the Presence of Glomus deserticola. Environmental Science & Technology, 44(19), 7272-7279.

Arshad, M. A., Huang, P. M., & St Arnaud, R. J. (1972). EFFECTS OF SOME CHEMICAL TREATMENTS ON K/Ca CATION EXCHANGE SELECTIVITY OF LAYER SILICATES. Canadian Journal Of Soil Science, 52(2), 151-161.

Atanassova, I. (1999). Competitive effect of copper, zinc, cadmium and nickel on ion adsorption and desorption by soil clays. Water Air & Soil Pollution, 113(1/4), 115-125.

Austruy, A. (2012). Aspects physiologiques et biochimiques de la tolérance à l'arsenic chez les plantes supérieures dans un contexte de phytostabilisation d'une friche industrielle (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).

Austruy, A., Wanat, N., Moussard, C., Vernay, P., Joussein, E., Ledoigt, G., & Hitmi, A. (2013). Physiological impacts of soil pollution and arsenic uptake in three plant species : Agrostis capillaris, Solanum nigrum and Vicia faba. Ecotoxicology And Environmental Safety, 90, 28-34.

Baeyens, B., & Bradbury, M. H. (2004). Cation exchange capacity measurements on illite using the sodium and cesium isotope dilution technique : effects of the index cation, electrolyte concentration and competition : modeling. Clays And Clay Minerals, 52(4), 421-431.

Balonov, M., Barnett, C. L., Belli, M., Beresford, N. A., Berkovsky, V., Bossew, P., ... & Velasco, R. H. (2010). Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments.

Bañuelos, M. A., Garciadeblas, B., Cubero, B., & Rodríguez-Navarro, A. (2002). Inventory and Functional Characterization of the HAK Potassium Transporters of Rice. PLANT PHYSIOLOGY, 130(2), 784-795.

Bange, G. G. J., & Overstreet, R. (1960). Some observations on absorption of cesium by excised barley roots. Plant Physiology, 35(5), 605.

Barber, S. A., & Cushman, J. H. (1981). Nitrogen uptake model for agronomic crops. IK Iskander, 382-409.

Barbosa, B., Boléo, S., Sidella, S., Costa, J., Duarte, M. P., Mendes, B., Cosentino, S. L., & Fernando, A. L. (2015). Phytoremediation of Heavy Metal-Contaminated Soils Using the Perennial Energy Crops Miscanthus spp. and Arundo donax L. BioEnergy Research, 8(4), 1500-1511.

Bauer, A., & Berger, G. (1998). Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35° and 80°C. Applied Geochemistry, 13(7), 905-916.

Belimov, A. A., Safronova, V. I., Tsyganov, V. E., Borisov, A. Y., Kozhemyakov, A. P., Stepanok, V. V., Martenson, A. M., Gianinazzi-Pearson, V., & Tikhonovich, I. A. (2003). Genetic variability in tolerance to cadmium and accumulation of heavy metals in pea (Pisum sativum L.). Euphytica, 131(1), 25-35.

Benavides, B. J., Drohan, P., Spargo, J., Maximova, S., Guiltinan, M., & Miller, D. (2020). Cadmium phytoextraction by Helianthus annuus (sunflower), Brassica napus cv Wichita (rapeseed), and Chyrsopogon zizanioides (vetiver). Chemosphere, 265, 129086.

Benchabane, A.. (2006). Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères: Effets de l'ajout de polymères. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur (Strasbourg).

Benedicto, A., Missana, T., & Fernández, A. M. (2014). Interlayer Collapse Affects on Cesium Adsorption Onto Illite. Environmental Science & Technology, 48(9), 4909-4915.

Bergaya, F., & Lagaly, G. (2006). Chapter 1 General Introduction : Clays, Clay Minerals, and Clay Science. Dans Developments in clay science (p. 1-18).

Berns, A. E., Flath, A., Mehmood, K., Hofmann, D., Jacques, D., Sauter, M., Vereecken, H., & Engelhardt, I. (2018). Numerical and Experimental Investigations of Cesium and Strontium Sorption and Transport in Agricultural Soils. Vadose Zone Journal, 17(1), 1-14.

Bolan, N. S., Park, J. H., Robinson, B., Naidu, R., & Huh, K. Y. (2011). Phytostabilization. Dans Advances in agronomy (p. 145-204).

Boyer, A., Ning, P., Killey, D., Klukas, M., Rowan, D., Simpson, A. J., & Passeport, E. (2018). Strontium adsorption and desorption in wetlands : Role of organic matter functional groups and environmental implications. Water Research, 133, 27-36.

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.

Bradbury, M. H., & Baeyens, B. (2005). Experimental measurements and modeling of sorption competition on montmorillonite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(17), 4187-4197.

Brady, P. V., & Walther, J. V. (1989). Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53(11), 2823-2830.

Brandt, F., Bosbach, D., Krawczyk-Bärsch, E., Arnold, T., & Bernhard, G. (2003). Chlorite dissolution in the acid ph-range : a combined microscopic and macroscopic approach. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67(8), 1451-1461.

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, Willey, N., & Mead, A. (1999). A method to assess taxonomic variation in shoot caesium concentration among flowering plants. Environmental Pollution, 106(3), 341-349.

Brouwer, E., Baeyens, B., Maes, A., & Cremers, A. (1983). Cesium and rubidium ion equilibriums in illite clay. The Journal Of Physical Chemistry, 87(7), 1213-1219.

Burnol, A., Blanc, P., Xu, T., Spycher, N., & Gaucher, E. C. (2006). Uncertainty in the reactive transport model response to an alkaline perturbation in a clay formation.

Burger, A., & Lichtscheidl, I. (2019). Strontium in the environment : Review about reactions of plants towards stable and radioactive strontium isotopes. The Science Of The Total Environment, 653, 1458-1512.

Burger, A., Weidinger, M., Adlassnig, W., Puschenreiter, M., & Lichtscheidl, I. (2019). Response of Arabidopsis halleri to cesium and strontium in hydroponics : Extraction potential and effects on morphology and physiology. Ecotoxicology And Environmental Safety, 184, 109625.

Caassen, N., & Barber, S. A. (1976). Simulation Model for Nutrient Uptake from Soil by a Growing Plant Root System1. Agronomy Journal, 68(6), 961-964.

Caballero, F., Botella, M. A., Rubio, L., Fernández, J. A., Martínez, V., & Rubio, F. (2012). A Ca2+-Sensitive System Mediates Low-Affinity K+ Uptake in the Absence of AKT1 in Arabidopsis Plants. Plant And Cell Physiology, 53(12), 2047-2059.

Caillère, S., Hénin S., & Rautureau M. (1982)." Minéralogie des argiles", Tomes 1 et 2, Inra Actualités scientifiques et agronomiques.

Caner, L. (2011). Phyllosilicates des sols: De l'identification a la quantification (Doctoral dissertation, Université de Poitiers).

Casadesus, J., Sauras-Yera, T., & Vallejo, V. (2008). Predicting soil-to-plant transfer of radionuclides with a mechanistic model (BioRUR). Journal Of Environmental Radioactivity, 99(5), 864-871.

Chaif, H. (2021). Extraction des paramètres de sorption dans un référentiel de modélisation alternatif au Kd: applicabilité des grandeurs obtenues en milieux contrôlés à des situations réelles (Doctoral dissertation, Aix-Marseille Université).

Chen, M., Tang, Y. L., Ao, J., & Wang, D. (2012). Effects of strontium on photosynthetic characteristics of oilseed rape seedlings. Russian Journal Of Plant Physiology, 59(6), 772-780.

Cheng, T., & Allen, H. E. (2001). Prediction of uptake of copper from solution by lettuce (Lactuca sativa Romance). Environmental Toxicology And Chemistry, 20(11), 2544-2551.

Chérel, I., Lefoulon, C., Boeglin, M., & Sentenac, H. (2013). Molecular mechanisms involved in plant adaptation to low K+ availability. Journal Of Experimental Botany, 65(3), 833-848.

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 (Doctoral dissertation, Aix-Marseille Université).

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.

Chino, M., Nakayama, H., Nagai, H., Terada, H., Katata, G., & Yamazawa, H. (2011). Preliminary Estimation of Release Amounts of131I and137Cs Accidentally Discharged from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant into the Atmosphere. Journal Of Nuclear Science And Technology, 48(7), 1129-1134.

Chou, F., Chung, H., Teng, S., & Sheu, S. (2005). Screening plant species native to Taiwan for remediation of 137Cs-contaminated soil and the effects of K addition and soil amendment on the transfer of 137Cs from soil to plants. Journal Of Environmental Radioactivity, 80(2), 175-181.

Chu, Q., Watanabe, T., Sha, Z., Osaki, M., & Shinano, T. (2015). Interactions between Cs, Sr, and Other Nutrients and Trace Element Accumulation in Amaranthus Shoot in Response to Variety Effect. Journal Of Agricultural And Food Chemistry, 63(8), 2355-2363.

Citterio, S., Santagostino, A., Fumagalli, P., Prato, N., Ranalli, P., & Sgorbati, S. (2003). Heavy metal tolerance and accumulation of Cd, Cr and Ni by Cannabis sativa L. Plant and soil, 256, 243-252.

Clarkson, D. T. (1993). Roots and the delivery of solutes to the xylem. Philosophical Transactions Of The Royal Society B Biological Sciences, 341(1295), 5-17.

Clemens, S. (2001). Developing tools for phytoremediation: towards a molecular understanding of plant metal tolerance and accumulation. International journal of occupational medicine and environmental health, 14(3), 235-239.

Collander, R. (1941). Selective absorption of cations by higher plants. Plant physiology, 16(4), 691.

Comans, R. N., 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. (1993). Adsorption of cesium on minerals : A review. Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry, 171(2), 483-500.

Cosio, C., Martinoia, E., & Keller, C. (2004). Hyperaccumulation of Cadmium and Zinc in Thlaspi caerulescens and Arabidopsis halleri at the Leaf Cellular Level. PLANT PHYSIOLOGY, 134(2), 716-725.

Coskun, D., Britto, D. T., Li, M., Oh, S., & Kronzucker, H. J. (2013). Capacity and Plasticity of Potassium Channels and High-Affinity Transporters in Roots of Barley and Arabidopsis. PLANT PHYSIOLOGY, 162(1), 496-511.

Cremers, A., Elsen, A., De Preter, P., & Maes, A. (1988). Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils. Nature, 335(6187), 247-249.

Custos, J., Moyne, C., Treillon, T., & Sterckeman, T. (2013). Contribution of Cd-EDTA complexes to cadmium uptake by maize : a modelling approach. Plant And Soil, 374(1-2), 497-512.

Darrah, P. R., & Staunton, S. (2000). A mathematical model of root uptake of cations incorporating root turnover, distribution within the plant, and recycling of absorbed species. European Journal Of Soil Science, 51(4), 643-653.

Davenport, R. J., & Tester, M. (2000). A Weakly Voltage-Dependent, Nonselective Cation Channel Mediates Toxic Sodium Influx in Wheat. PLANT PHYSIOLOGY, 122(3), 823-834.

Davids, C., & Tyler, A. N. (2003). Detecting contamination-induced tree stress within the Chernobyl exclusion zone. Remote Sensing Of Environment, 85(1), 30-38.

Davis, J. A., Payne, T. E., & Waite, T. D. (2002). Simulating the pH and pCO2 dependence of uranium (VI) adsorption by a weathered schist with surface complexation models. Geochemistry of soil radionuclides, 59, 61-86.

Davis, J. A., Payne, T. E., & Waite, T. D. (2013). Simulating the pH andpCO2Dependence of Uranium(VI) Adsorption by a Weathered Schist with Surface Complexation Models. Dans SSSA special publication series (p. 61-86).

De Koning, A., & Comans, R. N. (2004). Reversibility of radiocaesium sorption on illite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(13), 2815-2823.

De Preter, P., Van Loon, L., Maes, A., & Cremers, A. (1991). Solid/liquid Distribution of Radiocesium in Boom Clay. A Quantitative Interpretation. Radiochimica Acta, 52-53(2), 299-302.

Delvaux, B., Kruyts, N., & Cremers, A. (2000). Rhizospheric Mobilization of Radiocesium in Soils. Environmental Science & Technology, 34(8), 1489-1493.

Demidchik, V., Bowen, H. C., Maathuis, F. J., Shabala, S. N., Tester, M. A., White, P. J., & Davies, J. M. (2002). Arabidopsis thaliana root non-selective cation channels mediate calcium uptake and are involved in growth. The Plant Journal, 32(5), 799-808.

D'Orlyé, F., & Reiller, P. E. (2012). Contribution of capillary electrophoresis to an integrated vision of humic substances size and charge characterizations. Journal Of Colloid And Interface Science, 368(1), 231-240.

Dradrach, A., Karczewska, A., & Szopka, K. (2020). Arsenic Uptake by Two Tolerant Grass Species : Holcus lanatus and Agrostis capillaris Growing in Soils Contaminated by Historical Mining. Plants, 9(8), 980.

Dumat, C., Cheshire, M. V., Fraser, A. R., Shand, C. A., & Staunton, S. (1997). The effect of removal of soil organic matter and iron on the adsorption of radiocaesium. European Journal Of Soil Science, 48(4), 675-683.

Dumat, C., Quiquampoix, H., & Staunton, S. (2000). Adsorption of Cesium by Synthetic Clay−Organic Matter Complexes : Effect of the Nature of Organic Polymers. Environmental Science & Technology, 34(14), 2985-2989.

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.

Dunbabin, V. M., Postma, J. A., Schnepf, A., Pagès, L., Javaux, M., Wu, L., Leitner, D., Chen, Y. L., Rengel, Z., & Diggle, A. J. (2013). Modelling root–soil interactions using three–dimensional models of root growth, architecture and function. Plant And Soil, 372(1-2), 93-124.

Durrant, C. B., Begg, J. D., Kersting, A. B., & Zavarin, M. (2018). Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite. The Science Of The Total Environment, 610-611, 511-520.

Dushenkov, S., Mikheev, A., Prokhnevsky, A., Ruchko, M., & Sorochinsky, B. (1999). Phytoremediation of radiocesium-contaminated soil in the vicinity of Chernobyl, Ukraine. Environmental Science & Technology, 33(3), 469-475.

Dutton, M. V., & Humphreys, P. N. (2005). Assessing The Potential of Short Rotation Coppice (Src) for Cleanup of Radionuclidecontaminated Sites. International Journal Of Phytoremediation, 7(4), 279-293.

Eapen, S., Singh, S., Thorat, V., Kaushik, C., Raj, K., & D'Souza, S. (2006). Phytoremediation of radiostrontium (90Sr) and radiocesium (137Cs) using giant milky weed (Calotropis gigantea R.Br.) plants. Chemosphere, 65(11), 2071-2073.

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, 49(5), 684-692.

Escarré, J., Lefèbvre, C., Gruber, W., Leblanc, M., Lepart, J., Rivière, Y., & Delay, B. (2000). Zinc and cadmium hyperaccumulation by Thlaspi caerulescens from metalliferous and nonmetalliferous sites in the Mediterranean area : implications for phytoremediation. New Phytologist, 145(3), 429-437.

Esnault, M., Legue, F., & Chenal, C. (2010). Ionizing radiation : Advances in plant response. Environmental And Experimental Botany, 68(3), 231-237.

Essington, M. E. (2015). Soil and Water Chemistry : An Integrative Approach, Second Edition.

Fässler, E., Robinson, B. H., Stauffer, W., Gupta, S. K., Papritz, A., & Schulin, R. (2010). Phytomanagement of metal-contaminated agricultural land using sunflower, maize and tobacco. Agriculture Ecosystems & Environment, 136(1-2), 49-58.

Ferrage, E., Lanson, B., Michot, L. J., & Robert, J. L. (2010). Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 1. Results from X-ray diffraction profile modeling. The Journal of Physical Chemistry C, 114(10), 4515-4526.

Fernandes, M. M., & Baeyens, B. (2019). Cation exchange and surface complexation of lead on montmorillonite and illite including competitive adsorption effects. Applied Geochemistry, 100, 190-202.

Flouret, A. (2021). Modélisation dynamique de la mobilité du 137Cs dans le continuum sol-solution-plante: évaluation de la réponse du modèle à des jeux de données expérimentaux contrastés (Doctoral dissertation, Aix-Marseille Université).

Frey, B., Keller, C., & Zierold, K. (2000). Distribution of Zn in functionally different leaf epidermal cells of the hyperaccumulator Thlaspi caerulescens. Plant Cell & Environment, 23(7), 675-687.

Frimmel, F. H. (1993). Chemistry of the Solid-Water Interface. Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems. Von W. Stumm. Wiley, Chichester, 1992. X, 428 S., Broschur 32.50£-ISBN 0–471–57672–7.

Frysinger, G. R., & Thomas, H. C. (1960). ADSORPTION STUDIES ON CLAY MINERALS. VII. YTTRIUM-CESIUM AND CERIUM (III)-CESIUM ON MONTMORILLONITE1. The Journal of Physical Chemistry, 64(2), 224-228.

Fuhrmann, M., Lasat, M. M., Ebbs, S. D., Kochian, L. V., & Cornish, J. (2002). Uptake of Cesium-137 and Strontium-90 from Contaminated Soil by Three Plant Species ; Application to Phytoremediation. Journal Of Environmental Quality, 31(3), 904-909.

Fujikawa, Y., Zheng, J., Cayer, I., Sugahara, M., Takigami, H., & Kudo, A. (1999). Strong association of fallout plutonium with humic and fulvic acid as compared to uranium and137Cs in Nishiyama soils from Nagasaki, Japan. Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry, 240(1), 69-74.

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.

Fujita, Y., Redden, G. D., Ingram, J. C., Cortez, M. M., Ferris, F., & Smith, R. W. (2004). Strontium incorporation into calcite generated by bacterial ureolysis. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(15), 3261-3270.

Fujiwara, T. (2013). Cesium uptake in rice: possible transporter, distribution, and variation. Agricultural implications of the Fukushima nuclear accident, 29-35.

Fuller, A. J., Shaw, S., Peacock, C. L., Trivedi, D., Small, J. S., Abrahamsen, L. G., & Burke, I. T. (2014). Ionic strength and pH dependent multi-site sorption of Cs onto a micaceous aquifer sediment. Applied Geochemistry, 40, 32-42.

Fuller, A. J., Shaw, S., Ward, M. B., Haigh, S. J., Mosselmans, J. F. W., Peacock, C. L., Stackhouse, S., Dent, A. J., Trivedi, D., & Burke, I. T. (2015). Caesium incorporation and retention in illite interlayers. Applied Clay Science, 108, 128-134.

Furrer, G. (1993). Weathering kinetics of montmorillonite: Investigations in batch and mixed-flow reactors. Geochemistry of clay-pore fluid interactions, 243-262.

Gaines, G. L., & Thomas, H. C. (1955). Adsorption Studies on Clay Minerals. V. Montmorillonite-Cesium-Strontium at Several Temperatures. The Journal Of Chemical Physics, 23(12), 2322-2326.

Galamboš, M., Kufčáková, J., & Rajec, P. (2010a). Sorption of strontium on Slovak bentonites. Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry, 281(3), 347-357.

Galamboš, M., Kufčáková, J., Rosskopfová, O., & Rajec, P. (2010b). Adsorption of cesium and strontium on natrified bentonites. Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry, 283(3), 803-813.

Gastberger, M., Steinhäusler, F., Gerzabek, M. H., Lettner, H., & Hubmer, A. (2000). Soil-to-plant transfer of fallout caesium and strontium in Austrian lowland and Alpine pastures. Journal Of Environmental Radioactivity, 49(2), 217-233.

Gaucher, E. (1998). Interactions eaux-argiles etude experimentale (Doctoral dissertation, Paris 7).

Genies, L., Martin, L., Kanno, S., Chiarenza, S., Carasco, L., Camilleri, V., Vavasseur, A., Henner, P., & Leonhardt, N. (2021). Disruption of AtHAK/KT/KUP9 enhances plant cesium accumulation under low potassium supply. Physiologia Plantarum, 173(3), 1230-1243.

Gierth, M., & Mäser, P. (2007). Potassium transporters in plants – Involvement in K+ acquisition, redistribution and homeostasis. FEBS Letters, 581(12), 2348-2356.

Gierth, M., MäSer, P., & Schroeder, J. I. (2005). The Potassium Transporter AtHAK5 Functions in K+ Deprivation-Induced High-Affinity K+ Uptake and AKT1 K+ Channel Contribution to K+ Uptake Kinetics in Arabidopsis Roots. PLANT PHYSIOLOGY, 137(3), 1105-1114.

Gil-García, C. J., Rigol, A., Rauret, G., & Vidal, M. (2008). Radionuclide sorption–desorption pattern in soils from Spain. Applied Radiation And Isotopes, 66(2), 126-138.

Glass, A. D. M. (1976). Regulation of Potassium Absorption in Barley Roots. PLANT PHYSIOLOGY, 58(1), 33-37.

Glass, A. D. M., & Dunlop, J. (1978). The influence of potassium content on the kinetics of potassium influx into excised ryegrass and barley roots. Planta, 141(1), 117-119.

Gobert, A., Park, G., Amtmann, A., Sanders, D., & Maathuis, F. J. M. (2006). Arabidopsis thaliana Cyclic Nucleotide Gated Channel 3 forms a non-selective ion transporter involved in germination and cation transport. Journal Of Experimental Botany, 57(4), 791-800.

Goldberg, S. (2013). Surface complexation modeling. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, 10.

Goto, M., Rosson, R., Wampler, J. M., Elliott, W. C., Serkiz, S., & Kahn, B. (2008). FREUNDLICH AND DUAL LANGMUIR ISOTHERM MODELS FOR PREDICTING 137Cs BINDING ON SAVANNAH RIVER SITE SOILS. Health Physics, 94(1), 18-32.

Grabov, A. (2007). Plant KT/KUP/HAK Potassium Transporters : Single family - Multiple functions. Annals Of Botany, 99(6), 1035-1041.

Greger, M., & Landberg, T. (1999). Use of Willow in Phytoextraction. International Journal Of Phytoremediation, 1(2), 115-123.

Greger, M., & Landberg, T. (2015). Novel Field Data on Phytoextraction : Pre-Cultivation With Salix Reduces Cadmium in Wheat Grains. International Journal Of Phytoremediation, 17(10), 917-924.

Grignon, C., & Touraine, B. (1981). Transport functions of the root. 1. Uptake functions.

Guillaume, T., Chawla, F., Steinmann, P., Gobat, J., & Froidevaux, P. (2012). Disparity in 90Sr and 137Cs uptake in Alpine plants : phylogenetic effect and Ca and K availability. Plant And Soil, 355(1-2), 29-39.

Guo, K. M., Babourina, O., Christopher, D. A., Borsic, T., & Rengel, Z. (2010). The cyclic nucleotide-gated channel AtCNGC10 transports Ca2+and Mg2+inArabidopsis. Physiologia Plantarum.

Gupta, D. K., Chatterjee, S., Datta, S., Voronina, A. V., & Walther, C. (2016). Radionuclides : Accumulation and Transport in Plants. Reviews Of Environmental Contamination And Toxicology, 139-160.

Gupta, D. K., Deb, U., Walther, C., & Chatterjee, S. (2018). Strontium in the Ecosystem : Transfer in Plants via Root System. Dans Springer eBooks (p. 1-18).

Gupta, D. K., Huang, H. G., & Corpas, F. J. (2013). Lead tolerance in plants : strategies for phytoremediation. Environmental Science And Pollution Research, 20(4), 2150-2161.

Gutierrez, M., & Fuentes, H. R. (1991). Competitive adsorption of cesium, cobalt and strontium in conditioned clayey soil suspensions. Journal Of Environmental Radioactivity, 13(4), 271-282.

Gutierrez, M., & Fuentes, H. R. (1996). A mechanistic modeling of montmorillonite contamination by cesium sorption. Applied Clay Science, 11(1), 11-24.

Hakem, N. L., Mahamid, I. A., Apps, J. A., & Moridis, G. J. (2000). Sorption of cesium and strontium on Hanford soil. Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry, 246(2), 275-278.

Handley, R., & Overstreet, R. (1961). Effect of various cations upon absorption of carrier-free cesium. Plant Physiology, 36(1), 66.

Hampton, C. R., Bowen, H. C., Broadley, M. R., Hammond, J. P., Mead, A., Payne, K. A., Pritchard, J., & White, P. J. (2004). Cesium Toxicity in Arabidopsis. PLANT PHYSIOLOGY, 136(3), 3824-3837.

Harmsen, J., Rulkens, W., & Eijsackers, H. (2005). Bioavailability: concept for understanding or tool for predicting?. Land Contamination & Reclamation, 13(2), 161-172.

Hidaka, A., & Yokoyama, H. (2017). Examination of 131I and 137Cs releases during late phase of Fukushima Daiichi NPP accident by using 131I/137Cs ratio of source terms evaluated reversely by WSPEEDI code with environmental monitoring data. Journal Of Nuclear Science And Technology, 54(8), 819-829.

Hillel, D., & Berliner, P. (1974). Waterproofing surface-zone soil aggregates for water conservation. Soil Science, 118(2), 131-135.

Hinsinger, P., Bengough, A. G., Vetterlein, D., & Young, I. M. (2009). Rhizosphere : biophysics, biogeochemistry and ecological relevance. Plant And Soil, 321(1-2), 117-152.

Hirsch, R. E., Lewis, B. D., Spalding, E. P., & Sussman, M. R. (1998). A Role for the AKT1 Potassium Channel in Plant Nutrition. Science, 280(5365), 918-921.

Hongxia, Z., Xiaoyun, W., Honghong, L., Tianshe, T., & Wangsuo, W. (2016). Adsorption behavior of Th(IV) onto illite : Effect of contact time, pH value, ionic strength, humic acid and temperature. Applied Clay Science, 127-128, 35-43.

Hou, X., Fogh, C., Kucera, J., Andersson, K., Dahlgaard, H., & Nielsen, S. (2003). Iodine-129 and Caesium-137 in Chernobyl contaminated soil and their chemical fractionation. The Science Of The Total Environment, 308(1-3), 97-109.

Houben, D., & Sonnet, P. (2015). Impact of biochar and root-induced changes on metal dynamics in the rhizosphere of Agrostis capillaris and Lupinus albus. Chemosphere, 139, 644-651.

Hough, R. L., Tye, A. M., Crout, N. M. J., McGrath, S. P., Zhang, H., & Young, S. D. (2005). Evaluating a 'Free Ion Activity Model' applied to metal uptake by Lolium perenne L. grown in contaminated soils. Plant And Soil, 270(1), 1-12.

Hsu, C., & Chang, K. (1994). Sorption and desorption behavior of cesium on soil components. Applied Radiation And Isotopes, 45(4), 433-437.

Hubert, F. (2008). Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré. Implications minéralogique et pédologique (Doctoral dissertation, Université de Poitiers).

Huertas, F., Caballero, E., De Cisneros, C. J., Huertas, F., & Linares, J. (2001). Kinetics of montmorillonite dissolution in granitic solutions. Applied Geochemistry, 16(4), 397-407.

Hwang, J., Han, W. S., Choung, S., Kim, J., Suk, H., & Lee, J. (2023). Diverse sorption capacities and contribution of multiple sorptive sites on illitic clays to assess the immobilization of dissolved cesium in subsurface environments. Journal Of Hazardous Materials, 441, 129973.

Ishikawa, S., Hayashi, S., Abe, T., Igura, M., Kuramata, M., Tanikawa, H., Iino, M., Saito, T., Ono, Y., Ishikawa, T., Fujimura, S., Goto, A., & Takagi, H. (2017). Low-cesium rice : mutation in OsSOS2 reduces radiocesium in rice grains. Scientific Reports, 7(1).

Jabnoune, M. (2009). Adaptation des plantes au stress salin: caractérisation de transporteurs de sodium et potassium de la famille HKT chez le riz| Theses. fr (Doctoral dissertation, Montpellier SupAgro).

Jackson, M., & Sherman, G. D. (1953). Chemical Weathering of Minerals in Soils. Dans Advances in agronomy (p. 219-318).

Jacquier, P., Ly, J., & Beaucaire, C. (2004). The ion-exchange properties of the Tournemire argillite. Applied Clay Science, 26(1-4), 163-170.

Jacquier, P., Meier, P., & Ly, J. (2001). Adsorption of radioelements on mixtures of minerals — experimental study. Applied Geochemistry, 16(1), 85-93.

Janot, N., Benedetti, M. F., & Reiller, P. E. (2011). Colloidal α-Al2O3, Europium(III) and Humic Substances Interactions : A Macroscopic and Spectroscopic Study. Environmental Science & Technology, 45(8), 3224-3230.

Javed, M. T., Akram, M. S., Tanwir, K., Chaudhary, H. J., Ali, Q., Stoltz, E., & Lindberg, S. (2017). Cadmium spiked soil modulates root organic acids exudation and ionic contents of two

differentially Cd tolerant maize (Zea mays L.) cultivars. Ecotoxicology And Environmental Safety, 141, 216-225.

Jinzhou, D., Wenming, D., Xiangke, W., & Zuyi, T. (1996). Sorption and desorption of radiostrontium on calcareous soil and its solid components. Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry, 203(1), 31-36.

Jordahl, J. L., Foster, L., Schnoor, J. L., & Alvarez, P. J. J. (1997). Effect of hybrid poplar trees on microbial populations important to hazardous waste bioremediation. Environmental Toxicology And Chemistry, 16(6), 1318-1321.

Jove, M. C. R., & Calzada, V. R. V. (2000). Predicting radiocaesium root uptake based on potassium uptake parameters. A mechanistic approach. Plant And Soil, 222(1/2), 35-49.

Jungk, A., & Claassen, N. (1986). Availability of phosphate and potassium as the result of interactions between root and soil in the rhizosphere. Zeitschrift Für Pflanzenernährung Und Bodenkunde, 149(4), 411-427.

Kalingan, M., Rajagopal, S., & Venkatachalam, R. (2016). Effect of metal stress due to strontium and the mechanisms of tolerating it by Amaranthus caudatus Linn. Biochem. Physiol, 5(2).

Kanno, S., Martin, L., Vallier, N., Chiarenza, S., Nobori, T., Furukawa, J., Nussaume, L., Vavasseur, A., & Leonhardt, N. (2023). Xylem K+ loading modulates K+ and Cs+ absorption and distribution in Arabidopsis under K+-limited conditions. Frontiers In Plant Science, 14.

Kanter, U., Hauser, A., Michalke, B., Dräxl, S., & Schäffner, A. R. (2010). Caesium and strontium accumulation in shoots of Arabidopsis thaliana : genetic and physiological aspects. Journal Of Experimental Botany, 61(14), 3995-4009.

Kasar, S., Kumar, S., Kar, A., Bajpai, R. K., Kaushik, C. P., & Tomar, B. S. (2014). Retention behaviour of Cs(I), Sr(II), Tc(VII) and Np(V) on smectite-rich clay. Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry, 300(1), 71-75.

Kashparov, V., Lundin, S., Khomutinin, Y., Kaminsky, S., Levchuk, S., Protsak, V., Kadygrib, A., Zvarich, S., Yoschenko, V., & Tschiersch, J. (2001). Soil contamination with 90Sr in the near zone of the Chernobyl accident. Journal Of Environmental Radioactivity, 56(3), 285-298.

Kato, N., Kihou, N., Fujimura, S., Ikeba, M., Miyazaki, N., Saito, Y., Eguchi, T., & Itoh, S. (2015). Potassium fertilizer and other materials as countermeasures to reduce radiocesium levels in rice : Results of urgent experiments in 2011 responding to the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. Soil Science & Plant Nutrition, 61(2), 179-190.

Kavasi, N., Arae, H., Aono, T., & Sahoo, S. K. (2023). Distribution of strontium-90 in soils affected by Fukushima dai-ichi nuclear power station accident in the context of cesium-137 contamination. Environmental Pollution, 326, 121487.

Kazachonok, N. N., & Popova, I. Y. (2014). Migration of 90Sr and 137Cs in the Soil After Radiation Accidents. Dans Springer eBooks (p. 297-314).

Keller, C., Hammer, D., Kayser, A., Richner, W., Brodbeck, M., & Sennhauser, M. (2003). Root development and heavy metal phytoextraction efficiency : comparison of different plant species in the field. Plant And Soil, 249(1), 67-81.

Kelly, J. M., Barber, S. A., & Edwards, G. S. (1992). Modeling magnesium, phosphorus and potassium uptake by loblolly pine seedlings using a Barber-Cushman approach. Plant And Soil, 139(2), 209-218.

Kim, T. W., & Heinrich, G. (1997). Effect of strontium on chlorophyll content, peroxidase activity, and iron distribution in cell walls. Journal Of Plant Nutrition, 20(2-3), 255-269.

Kirk, G. J. D., & Staunton, S. (1989). On predicting the fate of radioactive caesium in soil beneath grassland. Journal Of Soil Science, 40(1), 71-84.

Kobayashi, D., Okouchi, T., Yamagami, M., & Shinano, T. (2013a). Verification of radiocesium decontamination from farmlands by plants in Fukushima. Journal Of Plant Research, 127(1), 51-56.

Kobayashi, M., Takeno, K., Matsumoto, K., Matsunami, H., Tsuruta, S., & Ando, S. (2013b). Cesium transfer to Gramineae biofuel crops grown in a field polluted by radioactive fallout and efficiency of trapping the cesium stable isotope in a small-scale model system for biomass gasification. Grassland Science, 59(3), 173-181.

Kobayashi, R., Kobayashi, N. I., Tanoi, K., Masumori, M., & Tange, T. (2019). Potassium supply reduces cesium uptake in Konara oak not by an alteration of uptake mechanism, but by the uptake competition between the ions. Journal Of Environmental Radioactivity, 208-209, 106032.

Kochian, L. V., & Lucas, W. J. (1982). Potassium Transport in Corn Roots. PLANT PHYSIOLOGY, 70(6), 1723-1731.

Kogure, T., Morimoto, K., Tamura, K., Sato, H., & Yamagishi, A. (2012). XRD and HRTEM Evidence for Fixation of Cesium Ions in Vermiculite Clay. Chemistry Letters, 41(4), 380-382.

Köhler, S. J., Bosbach, D., & Oelkers, E. H. (2005). Do clay mineral dissolution rates reach steady state ? Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(8), 1997-2006.

Kónya, J., Nagy, N. M., & Nemes, Z. (2005). The effect of mineral composition on the sorption of cesium ions on geological formations. Journal Of Colloid And Interface Science, 290(2), 350-356.

Koretsky, C. (2000). The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems : a geochemist's perspective. Journal Of Hydrology, 230(3-4), 127-171.

Korzeniowska, J., & Stanislawska-Glubiak, E. (2015). Phytoremediation potential of Miscanthus × giganteus and Spartina pectinata in soil contaminated with heavy metals. Environmental Science And Pollution Research, 22(15), 11648-11657.

Kubo, K., Nemoto, K., Kobayashi, H., Kuriyama, Y., Harada, H., Matsunami, H., ... & Shinano, T. (2015). Analyses and countermeasures for decreasing radioactive cesium in buckwheat in areas affected by the nuclear accident in 2011. Field Crops Research, 170, 40-46.

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.

Kudla, J., Becker, D., Grill, E., Hedrich, R., Hippler, M., Kummer, U., Parniske, M., Romeis, T., & Schumacher, K. (2018). Advances and current challenges in calcium signaling. New Phytologist, 218(2), 414-431.

Kumar, P. B. A. N., Dushenkov, V., Motto, H., & Raskin, I. (1995). Phytoextraction : The Use of Plants To Remove Heavy Metals from Soils. Environmental Science & Technology, 29(5), 1232-1238.

Larionova, N., Panitskiy, A., Kunduzbayeva, A., Kabdyrakova, A., Ivanova, A., & Aidarkhanov, A. (2021). Nature of radioactive contamination in soils of the pine forest in the territory adjacent to Semipalatinsk test site. Internatuinal Journal Of Radiation Research, 19(1), 113-120.

Lasat, M. M., Pence, N. S., Garvin, D. F., Ebbs, S. D., & Kochian, L. V. (2000). Molecular physiology of zinc transport in the Zn hyperaccumulator Thlaspi caerulescens. Journal of experimental botany, 51(342), 71-79.

Lasat, M. M., Norvell, W. A., & Kochian, L. V. (1997). Potential for phytoextraction of 137 Cs from a contaminated soil. Plant and soil, 195, 99-106.

Lasat, M. M., Fuhrmann, M., Ebbs, S. D., Cornish, J. E., & Kochian, L. V. (1998). Phytoremediation of a Radiocesium-Contaminated Soil : Evaluation of Cesium-137 Bioaccumulation in the Shoots of Three Plant Species. Journal Of Environmental Quality, 27(1), 165-169.

Latrille, C., & Bildstein, O. (2022). Cs selectivity and adsorption reversibility on Ca-illite and Ca-vermiculite. Chemosphere, 288, 132582.

Lavrentyeva, G. V. (2014). Characteristic of pollution with groundwater inflow 90Sr natural waters and terrestrial ecosystems near a radioactive waste storage. Journal Of Environmental Radioactivity, 135, 128-134.

Li, G., Hu, N., Ding, D., Zheng, J., Liu, Y., Wang, Y., & Nie, X. (2011). Screening of Plant Species for Phytoremediation of Uranium, Thorium, Barium, Nickel, Strontium and Lead Contaminated Soils from a Uranium Mill Tailings Repository in South China. Bulletin Of Environmental Contamination And Toxicology, 86(6), 646-652.

Li, H., Shen, J., Zhang, F., Clairotte, M., Drevon, J. J., Cadre, E. L., & Hinsinger, P. (2008). Dynamics of phosphorus fractions in the rhizosphere of common bean (Phaseolus vulgaris L.)

and durum wheat (Triticum turgidum durum L.) grown in monocropping and intercropping systems. Plant And Soil, 312(1-2), 139-150.

Li, P., Gong, Y., Lu, W., Sakagami, N., Mo, Z., & Komatsuzaki, M. (2022). Radiocesium distribution caused by tillage inversion affects the soil-to-crop transfer factor and translocation in agroecosystems. Science of The Total Environment, 831, 154897.

Liang, Z., Zeng, H., & Kong, J. (2023). Contrasting Responses and Phytoremediation Potential of Two Poplar Species to Combined Strontium and Diesel Oil Stress. Plants, 12(11), 2145.

Linger, P., Müssig, J., Fischer, H., & Kobert, J. (2002). Industrial hemp (Cannabis sativa L.) growing on heavy metal contaminated soil : fibre quality and phytoremediation potential. Industrial Crops And Products, 16(1), 33-42.

Liu, H., Wang, H., Ma, Y., Wang, H., & Shi, Y. (2016). Role of transpiration and metabolism in translocation and accumulation of cadmium in tobacco plants (Nicotiana tabacum L.). Chemosphere, 144, 1960-1965.

Ly, J., Pitsch, H., & Stammose, D. (1991). Description of actinides sorption onto clays by ion exchange mechanisms. Migration, 91.

Lofts, S., Tipping, E., Sanchez, A., & Dodd, B. (2002). Modelling the role of humic acid in radiocaesium distribution in a British upland peat soil. Journal Of Environmental Radioactivity, 61(2), 133-147.

Lukšienė, B., Marčiulionienė, D., Gudelienė, I., & Schönhofer, F. (2013). Accumulation and transfer of 137Cs and 90Sr in the plants of the forest ecosystem near the Ignalina Nuclear Power Plant. Journal Of Environmental Radioactivity, 116, 1-9.

Ma, T. H. (1999). The international program on plant bioassays and the report of the follow-up study after the hands-on workshop in China. Mutation Research/fundamental And Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 426(2), 103-106.

Ma, Y., Prasad, M., Rajkumar, M., & Freitas, H. (2010). Plant growth promoting rhizobacteria and endophytes accelerate phytoremediation of metalliferous soils. Biotechnology Advances, 29(2), 248-258.

Maathuis, F. J. (2009). Physiological functions of mineral macronutrients. Current Opinion In Plant Biology, 12(3), 250-258.

Maathuis, F. J., & Sanders, D. (1994). Mechanism of high-affinity potassium uptake in roots of Arabidopsis thaliana. Proceedings Of The National Academy Of Sciences, 91(20), 9272-9276.

Maathuis, F., & Sanders, D. (1995). Contrasting roles in ion transport of two K+-channel types in root cells of Arabidopsis thaliana. Planta, 197(3).

Madoz-Escande, C., Garcia-Sanchez, L., Bonhomme, T., & Morello, M. (2005). Influence of rainfall characteristics on elimination of aerosols of cesium, strontium, barium and tellurium deposited on grassland. Journal Of Environmental Radioactivity, 84(1), 1-20.

Marang, L. (2007). Influence of natural organic matter on the speciation of radionuclides in a geochemistry context (No. CEA-R--6187). Paris-7 Univ. Denis Diderot.

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., Römheld, V., Horst, W. J., & Martin, P. (1986). Root-induced changes in the rhizosphere : Importance for the mineral nutrition of plants. Zeitschrift Für Pflanzenernährung Und Bodenkunde, 149(4), 441-456.

Marschnert, H., Kirkby, E. A., & Engels, C. (1997). Importance of Cycling and Recycling of Mineral Nutrients within Plants for Growth and Development. Botanica Acta, 110(4), 265-273.

Martin, L. A., Wissocq, A., Benedetti, M., & Latrille, C. (2018). Thallium (Tl) sorption onto illite and smectite : Implications for Tl mobility in the environment. Geochimica et Cosmochimica Acta, 230, 1-16.

Martínez-Cordero, M. A., Martínez, V., & Rubio, F. (2005). High-affinity K+ uptake in pepper plants. Journal Of Experimental Botany, 56(416), 1553-1562.

Matsunami, H., Uchida, T., Kobayashi, H., Ota, T., & Shinano, T. (2021). Comparative dynamics of potassium and radiocesium in soybean with different potassium application levels. Journal Of Environmental Radioactivity, 233, 106609.

McBride, M. (2001). Cupric Ion Activity in Peat Soil as a Toxicity Indicator for Maize. Journal Of Environmental Quality, 30(1), 78-84.

McBride, M. B., & Bloom, P. R. (1977). Adsorption of Aluminum by a Smectite : II. An Al3+-Ca2+ Exchange Model. Soil Science Society Of America Journal, 41(6), 1073-1077.

Meers, E., Ruttens, A., Hopgood, M., Lesage, E., & Tack, F. (2005). Potential of Brassic rapa, Cannabis sativa, Helianthus annuus and Zea mays for phytoextraction of heavy metals from calcareous dredged sediment derived soils. Chemosphere, 61(4), 561-572.

Mendez, M. O., & Maier, R. M. (2008). Phytostabilization of Mine Tailings in Arid and Semiarid Environments—An Emerging Remediation Technology. Environmental Health Perspectives, 116(3), 278-283.

Michaelis, L., & Menten, M. L. (1913). Die kinetik der invertinwirkung. Biochem. z, 49(333-369), 352.

Michelet, B., & Boutry, M. (1995). The Plasma Membrane H+-ATPase (A Highly Regulated Enzyme with Multiple Physiological Functions). Plant physiology, 108(1), 1.

Miletić, Z., Marković, M., Jarić, S., Radulović, N., Sekulić, D., Mitrović, M., & Pavlović, P. (2024). Lithium and strontium accumulation in native and invasive plants of the Sava River : Implications for bioindication and phytoremediation. Ecotoxicology And Environmental Safety, 270, 115875.

Mincher, B. J., Fox, R. V., Riddle, C. L., Cooper, D. G., & Groenewold, G. S. (2004). Strontium and cesium sorption to Snake River Plain, Idaho soil. Radiochimica Acta, 92(1), 55-61.

Mishra, S. P., & Tiwary, D. (1999). Ion exchangers in radioactive waste management. Part XI. Removal of barium and strontium ions from aqueous solutions by hydrous ferric oxide. Applied Radiation And Isotopes, 51(4), 359-366.

Mishra, S., Sahoo, S., Bossew, P., Sorimachi, A., & Tokonami, S. (2016). Vertical migration of radio-caesium derived from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident in undisturbed soils of grassland and forest. Journal Of Geochemical Exploration, 169, 163-186.

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., Garcia-Gutierrez, M., & Alonso, U. (2008). Sorption of strontium onto illite/smectite mixed clays. Physics And Chemistry Of The Earth Parts A/B/C, 33, S156-S162.

Missana, T., & Garcı´a-Gutiérrez, M. (2006). Adsorption of bivalent ions (Ca(II), Sr(II) and Co(II)) onto FEBEX bentonite. Physics And Chemistry Of The Earth Parts A/B/C, 32(8-14), 559-567.

Missana, T., García-Gutiérrez, M., & Alonso, Ú. (2004). Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. Applied Clay Science, 26(1-4), 137-150.

Mitchell, A. C., & Ferris, F. G. (2005). The coprecipitation of Sr into calcite precipitates induced by bacterial ureolysis in artificial groundwater : Temperature and kinetic dependence. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(17), 4199-4210.

Mleczek, M., Gąsecka, M., Waliszewska, B., Magdziak, Z., Szostek, M., Rutkowski, P., Kaniuczak, J., Zborowska, M., Budzyńska, S., Mleczek, P., & Niedzielski, P. (2018). Salix viminalis L. - A highly effective plant in phytoextraction of elements. Chemosphere, 212, 67-78.

Motellier, S., Ly, J., Gorgeon, L., Charles, Y., Hainos, D., Meier, P., & Page, J. (2003). Modelling of the ion-exchange properties and indirect determination of the interstitial water composition of an argillaceous rock. Application to the Callovo-Oxfordian low-water-content formation. Applied Geochemistry, 18(10), 1517-1530.

Motokawa, R., Endo, H., Yokoyama, S., Nishitsuji, S., Kobayashi, T., Suzuki, S., & Yaita, T. (2014). Collective Structural Changes in Vermiculite Clay Suspensions Induced by Cesium Ions. Scientific Reports, 4(1).

Moyen, C., & Roblin, G. (2010). Uptake and translocation of strontium in hydroponically grown maize plants, and subsequent effects on tissue ion content, growth and chlorophyll a/b ratio : comparison with Ca effects. Environmental And Experimental Botany, 68(3), 247-257.

Nakanishi, T. M., & Tanoi, K. (2013). Agricultural Implications of the Fukushima Nuclear Accident. Dans Springer eBooks.

Nehnevajova, E., Herzig, R., Bourigault, C., Bangerter, S., & Schwitzguébel, J. (2009). STABILITY OF ENHANCED YIELD AND METAL UPTAKE BY SUNFLOWER MUTANTS FOR IMPROVED PHYTOREMEDIATION. International Journal Of Phytoremediation, 11(4), 329-346.

Nemes, Z., Nagy, N. M., & Kónya, J. (2005). Kinetics of strontium ion adsorption on natural clay samples. Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry, 266(2), 289-293.

Newman, A. C. D., & Brown, G. (1966). Chemical changes during the alteration of micas. Clay Minerals, 6(4), 297-310.

Nguyen, T. P., Kurosawa, T., Kikuchi, M., Yoschenko, V., & Tsukada, H. (2022). Estimation of rooting depth of 137Cs uptake by plants. Journal Of Environmental Radioactivity, 246, 106847.

Nieves-Cordones, M., Alemán, F., Martínez, V., & Rubio, F. (2014). K+ uptake in plant roots. The systems involved, their regulation and parallels in other organisms. Journal Of Plant Physiology, 171(9), 688-695.

Nieves-Cordones, M., Martínez-Cordero, M. A., Martínez, V., & Rubio, F. (2006). An NH4+-sensitive component dominates high-affinity K+ uptake in tomato plants. Plant Science, 172(2), 273-280.

Nikitin, A. N. (2021). Impact of soil moisture on cesium uptake by plants : Model assessment. Journal Of Environmental Radioactivity, 240, 106754.

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 & 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. (2018). Radiocesium interaction with clay minerals : Theory and simulation advances Post–Fukushima. Journal Of Environmental Radioactivity, 189, 135-145.

Oliva, S. R., Bargagli, R., Monaci, F., Valdés, B., Mingorance, M. D., & Leidi, E. O. (2009). Stress responses of Erica andevalensis Cabezudo &amp ; Rivera plants induced by polluted water from Tinto River (SW Spain). Ecotoxicology, 18(8), 1058-1067.

Oliva, S. R., Mingorance, M. D., Valdés, B., & Leidi, E. O. (2009). Uptake, localisation and physiological changes in response to copper excess in Erica andevalensis. Plant And Soil, 328(1-2), 411-420.

Palandri, J. L., & Kharaka, Y. K. (2004). A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling (No. 2004-1068). US Geological Survey.

Pandey, A. K., Pandey, S. D., & Misra, V. (2000). Stability constants of metal–humic acid complexes and its role in environmental detoxification. Ecotoxicology and environmental safety, 47(2), 195-200.

Pantoja, O. (2021). Recent Advances in the Physiology of Ion Channels in Plants. Annual Review Of Plant Biology, 72(1), 463-495.

Park, C., & Shin, R. (2022). Calcium channels and transporters : Roles in response to biotic and abiotic stresses. Frontiers In Plant Science, 13.

Parkman, R., Charnock, J., Livens, & Vaughan, D. (1998). A study of the interaction of strontium ions in aqueous solution with the surfaces of calcite and kaolinite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(9), 1481-1492.

Patra, D. K., Pradhan, C., & Patra, H. K. (2020). Toxic metal decontamination by phytoremediation approach : Concept, challenges, opportunities and future perspectives. Environmental Technology & Innovation, 18, 100672.

Penrose, B., Payne, K. J. N., Arkhipov, A., Maksimenko, A., Gaschak, S., Meacham, M., Crout, N., White, P., Beresford, N., & Broadley. (2016). Inter-cultivar variation in soil-to-plant transfer of radiocaesium and radiostrontium in Brassica oleracea. Journal Of Environmental Radioactivity, 155-156, 112-121.

Pentyala, V., & Eapen, S. (2020). High efficiency phytoextraction of uranium using Vetiveria zizanioides L. Nash. International Journal Of Phytoremediation, 22(11), 1137-1146.

Perriguey, J. (2006). Modélisation du prélèvement de cadmium par le maïs (Zea mays L.) et le tabouret calaminaire (Thlaspi caerulescens J. & c. Presl). Mémoire de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Vandoeuvre-lès-Nancy.

Petrescu, L., Bilal, E., & Carpth, J. (2006). Natural actinides studies in conifers grown on uranium mining dumps (The East Carpathians, Romania). Carpathian Journal of earth and Environmental Sciences, 1(1), 63-80.

Petrová, Š., Benešová, D., Soudek, P., & Vaněk, T. (2012). Enhancement of metal (loid) s phytoextraction by Cannabis sativa L. Journal of Food, Agriculture and Environment, 10(1), 631-641.

Picchi, C., Giorgetti, L., Morelli, E., Landi, M., Rosellini, I., Grifoni, M., Franchi, E., Petruzzelli, G., & Barbafieri, M. (2021). Cannabis sativa L. and Brassica juncea L. grown on arsenic-contaminated industrial soil : potentiality and limitation for phytoremediation. Environmental Science And Pollution Research, 29(11), 15983-15998.

Pivetz, B. E. (2001). Phytoremediation of contaminated soil and ground water at hazardous waste sites. US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Office of Solid Waste and Emergency Response.

Poinssot, C., Baeyens, B., & Bradbury, M. H. (1999a). Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(19-20), 3217-3227.

Poinssot, C., Baeyens, B., & Bradbury, M. H. (1999b). Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(19-20), 3217-3227.

Pottosin, I., & Dobrovinskaya, O. (2014). Non-selective cation channels in plasma and vacuolar membranes and their contribution to K+ transport. Journal of Plant Physiology, 171(9), 732-742.

Putyatin, Y. V., Seraya, T. M., Petrykevich, O. M., & Howard, B. J. (2006). Comparison of the accumulation of 137Cs and 90Sr by six spring wheat varieties. Radiation And Environmental Biophysics, 44(4), 289-298.

Qi, L., Qin, X., Li, F., Siddique, K. H., Brandl, H., Xu, J., & Li, X. (2015). Uptake and Distribution of Stable Strontium in 26 Cultivars of Three Crop Species : Oats, Wheat, and Barley for Their Potential Use in Phytoremediation. International Journal Of Phytoremediation, 17(3), 264-271.

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 rolein plantaat very low K+concentrations and provides a caesium uptake pathway inArabidopsis. Journal Of Experimental Botany, 59(3), 595-607.

Qiu, L., Scott, K., & Rousseau, S. (2018). Kinetic and equilibrium studies of Cs(I), Sr(II) and Eu(III) adsorption on a natural sandy soil. Radiochimica Acta, 107(1), 55-66.

Rafferty, P., Shiao, S., Binz, C., & Meyer, R. (1981). Adsorption of Sr(II) on clay minerals : Effects of salt concentration, loading, and pH. Journal Of Inorganic And Nuclear Chemistry, 43(4), 797-805.

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.

Rai, H., Yokoyama, S., Satoh-Nagasawa, N., Furukawa, J., Nomi, T., Ito, Y., Fujimura, S., Takahashi, H., Suzuki, R., Yousra, E., Goto, A., Fuji, S., Nakamura, S., Shinano, T., Nagasawa, N., Wabiko, H., & Hattori, H. (2017). Cesium Uptake by Rice Roots Largely Depends Upon a Single Gene, HAK1, Which Encodes a Potassium Transporter. Plant And Cell Physiology, 58(9), 1486-1493.

Read, J., Fletcher, T. D., Wevill, T., & Deletic, A. (2009). Plant Traits that Enhance Pollutant Removal from Stormwater in Biofiltration Systems. International Journal Of Phytoremediation, 12(1), 34-53.

Reiller, P. (2005). Prognosticating the humic complexation for redox sensitive actinides through analogy, using the charge neutralisation model. Radiochimica Acta, 93(1), 43-55.

Reiller, P. E., & Buckau, G. (2012). Impacts of humic substances on the geochemical behaviour of radionuclides. In Radionuclide behaviour in the natural environment (pp. 103-160). Woodhead Publishing.

Reinholdt, M. X., Hubert, F., Faurel, M., Tertre, E., Razafitianamaharavo, A., Francius, G., Prêt, D., Petit, S., Béré, E., Pelletier, M., & Ferrage, E. (2013). Morphological properties of

vermiculite particles in size-selected fractions obtained by sonication. Applied Clay Science, 77-78, 18-32.

Reinoso-Maset, E., & Ly, J. (2014). Study of Major Ions Sorption Equilibria To Characterize the Ion Exchange Properties of Kaolinite. Journal Of Chemical & Engineering Data, 59(12), 4000-4009.

Rich, C. I. (1968). Hydroxy Interlayers in Expansible Layer Silicates. Clays And Clay Minerals, 16(1), 15-30.

Rigol, A., Vidal, M., & Rauret, G. (1995). Radionuclide fractionation in organic matter-enriched soils.

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.

Ringbom, A., & Still, E. (1972). The calculation and use of a coefficients. Analytica Chimica Acta, 59(1), 143-146.

Robinson, B. H., Mills, T. M., Petit, D., Fung, L. E., Green, S. R., & Clothier, B. E. (2000). Natural and induced cadmium-accumulation in poplar and willow: Implications for phytoremediation. Plant and soil, 227, 301-306.

Roca, M., & Vallejo, V. (1995). Effect of soil potassium and calcium on caesium and strontium uptake by plant roots. Journal Of Environmental Radioactivity, 28(2), 141-159.

Rodríguez, N., Amils, R., Jiménez-Ballesta, R., Rufo, L., & De la Fuente, V. (2006). Heavy Metal Content in Erica andevalensis : An Endemic Plant from the Extreme Acidic Environment of Tinto River and its Soils. Arid Land Research And Management, 21(1), 51-65.

Rodríguez-Seijo, A., Lago-Vila, M., Andrade, M. L., & Vega, F. A. (2015). Pb pollution in soils from a trap shooting range and the phytoremediation ability of Agrostis capillaris L. Environmental Science And Pollution Research, 23(2), 1312-1323.

Rodzkin, A., Khroustalev, B., Kundas, S., Chernenok, E., & Krstic, B. (2019). Potential of Energy Willow Plantations for Biological Reclamation of Soils Polluted by 137Cs and Heavy Metals, and for Control of Nutrients Leaking into Water Systems. Environmental And Climate Technologies, 23(3), 43-56.

Roose, T., Fowler, A., & Darrah, P. (2001). A mathematical model of plant nutrient uptake. Journal Of Mathematical Biology, 42(4), 347-360.

Rossini Oliva, S., Leidi, E. O., & Valdés, B. (2009). Germination responses of Erica andevalensis to different chemical and physical treatments. Ecological Research, 24, 655-661.

Rozalen, M., Huertas, F. J., & Brady, P. V. (2009). Experimental study of the effect of pH and temperature on the kinetics of montmorillonite dissolution. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(13), 3752-3766.

Rubio, F., Nieves-Cordones, M., Alemán, F., & Martínez, V. (2008). Relative contribution of AtHAK5 and AtAKT1 to K+ uptake in the high-affinity range of concentrations. Physiologia Plantarum, 134(4), 598-608.

Rubio, F., Santa-María, G. E., & Rodríguez-Navarro, A. (2000). Cloning of Arabidopsis and barley cDNAs encoding HAK potassium transporters in root and shoot cells. Physiologia Plantarum, 109(1), 34-43.

Sadhu, B., Sundararajan, M., & Bandyopadhyay, T. (2015). Water-Mediated Differential Binding of Strontium and Cesium Cations in Fulvic Acid. The Journal Of Physical Chemistry B, 119(34), 10989-10997.

Sahai, N., Carroll, S. A., Roberts, S., & O'Day, P. A. (2000). X-Ray Absorption Spectroscopy of Strontium(II) Coordination. Journal Of Colloid And Interface Science, 222(2), 198-212.

Sahr, T., Voigt, G., Paretzke, H. G., Schramel, P., & Ernst, D. (2005). Caesium-affected gene expression in Arabidopsis thaliana. New Phytologist, 165(3), 747-754.

Saito, K., Tanihata, I., Fujiwara, M., Saito, T., Shimoura, S., Otsuka, T., Onda, Y., Hoshi, M., Ikeuchi, Y., Takahashi, F., Kinouchi, N., Saegusa, J., Seki, A., Takemiya, H., & Shibata, T. (2014). Detailed deposition density maps constructed by large-scale soil sampling for gamma-ray emitting radioactive nuclides from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. Journal Of Environmental Radioactivity, 139, 308-319.

Samadfam, M., Jintoku, T., Sato, S., & Ohashi, H. (2000). Effect of Humic Acid on the Sorption of Sr(II) on Kaolinite. Journal Of Nuclear Science And Technology, 37(2), 180-185.

Sanchez, A. L., Schell, W. R., & Thomas, E. D. (1988). Interactions of 57Co, 85Sr and 137Cs with peat under acidic precipitation conditions. Health physics, 54(3), 317-322.

Santa-María, G. E., Rubio, F., Dubcovsky, J., & Rodríguez-Navarro, A. (1997). The HAK1 gene of barley is a member of a large gene family and encodes a high-affinity potassium transporter. The Plant Cell, 9(12), 2281-2289.

Sarazin, G., Michard, G., & Prevot, F. (1999). A rapid and accurate spectroscopic method for alkalinity measurements in sea water samples. Water Research, 33(1), 290-294.

Sasmaz, A., & Sasmaz, M. (2009). The phytoremediation potential for strontium of indigenous plants growing in a mining area. Environmental And Experimental Botany, 67(1), 139-144.

Sasmaz, M., & Sasmaz, A. (2017). The accumulation of strontium by native plants grown on Gumuskoy mining soils. Journal Of Geochemical Exploration, 181, 236-242.

Sasmaz, M., Senel, G. U., & Obek, E. (2021). Strontium accumulation by the terrestrial and aquatic plants affected by mining and municipal wastewaters (Elazig, Turkey). Environmental Geochemistry And Health, 43(6), 2257-2270.

Sassi, A., Mieulet, D., Khan, I., Moreau, B., Gaillard, I., Sentenac, H., & Véry, A. (2012). The rice Monovalent cation Transporter OSHKT2 ; 4 : Revisited ionic selectivity. PLANT PHYSIOLOGY, 160(1), 498-510.

Savoye, S., Beaucaire, C., Fayette, A., Herbette, M., & Coelho, D. (2012). Mobility of Cesium through the Callovo-Oxfordian Claystones under Partially Saturated Conditions. Environmental Science & Technology, 46(5), 2633-2641.

Savoye, S., Beaucaire, C., Grenut, B., & Fayette, A. (2015). Impact of the solution ionic strength on strontium diffusion through the Callovo-Oxfordian clayrocks : An experimental and modeling study. Applied Geochemistry, 61, 41-52.

Sawhney, B. L. (1970). Potassium and Cesium Ion Selectivity in Relation to Clay Mineral Structure. Clays And Clay Minerals, 18(1), 47-52.

Sawhney, B. L. (1972). Selective Sorption and Fixation of Cations by Clay Minerals : A Review. Clays And Clay Minerals, 20(2), 93-100.

Schofield, R. K. (1950). Clay Minerals and Colloid Chemistry. Clay Minerals, 0(4), 104-106.

Seeling, B., & Claassen, N. (1990). A method for determining Michaelis-Menten kinetic parameters of nutrient uptake for plants growing in soil. Zeitschrift Für Pflanzenernährung Und Bodenkunde, 153(5), 301-303.

Semenkova, A. S., Evsiunina, M. V., Verma, P. K., Mohapatra, P. K., Petrov, V. G., Seregina, I. F., Bolshov, M. A., Krupskaya, V. V., Romanchuk, A. Y., & Kalmykov, S. N. (2018). Cs+ sorption onto Kutch clays : Influence of competing ions. Applied Clay Science, 166, 88-93.

Seregin, I. V., Vooijs, R., Kozhevnikova, A. D., Ivanov, V. B., & Schat, H. (2007). Effects of cadmium and lead on phytochelatin accumulation in maize shoots and different root parts. In Doklady Biological Sciences (Vol. 415, pp. 304-306).

Serrano, S., O'Day, P. A., Vlassopoulos, D., García-González, M. T., & Garrido, F. (2009). A surface complexation and ion exchange model of Pb and Cd competitive sorption on natural soils. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(3), 543-558.

Serratosa, J. M., & Bradley, W. F. (1958). Determination of the orientation of OH bond axes in layer silicates by infrared absorption. The Journal of Physical Chemistry, 62(10), 1164-1167.

Sessitsch, A., Kuffner, M., Kidd, P., Vangronsveld, J., Wenzel, W. W., Fallmann, K., & Puschenreiter, M. (2013). The role of plant-associated bacteria in the mobilization and phytoextraction of trace elements in contaminated soils. Soil Biology And Biochemistry, 60, 182-194.

Shaban, I. S., & Macášek, F. (1998). Influence of humic substances on sorption of cesium and strontium on montmorillonite. Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry, 229(1-2), 73-78.

Shahid, M., Dumat, C., Khalid, S., Schreck, E., Xiong, T., & Niazi, N. K. (2017). Foliar heavy metal uptake, toxicity and detoxification in plants : A comparison of foliar and root metal uptake. Journal Of Hazardous Materials, 325, 36-58.

Shaw, G., & Bell, J. (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. (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. (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.

Shi, G., & Cai, Q. (2009). Cadmium tolerance and accumulation in eight potential energy crops. Biotechnology Advances, 27(5), 555-561.

Shi, G., Liu, C., Cui, M., Ma, Y., & Cai, Q. (2011). Cadmium Tolerance and Bioaccumulation of 18 Hemp Accessions. Applied Biochemistry And Biotechnology, 168(1), 163-173.

Shih, H. W., DePew, C. L., Miller, N. D., & Monshausen, G. B. (2015). The cyclic nucleotide-gated channel CNGC14 regulates root gravitropism in Arabidopsis thaliana. Current Biology, 25(23), 3119-3125.

Shinano, T., Watanabe, T., Chu, Q., Osaki, M., Kobayashi, D., Okouchi, T., Matsunami, H., Nagata, O., Okazaki, K., & Nakamura, T. (2014). Varietal difference in radiocesium uptake and transfer from radiocesium deposited soils in the genusAmaranthus. Soil Science & Plant Nutrition, 60(6), 809-817.

Siddiqi, M. Y., Glass, A. D. M., Ruth, T. J., & Rufty, T. W. (1990). Studies of the Uptake of Nitrate in Barley. PLANT PHYSIOLOGY, 93(4), 1426-1432.

Silberbush, M., Ben-Asher, J., & Ephrath, J. E. (2005). A model for nutrient and water flow and their uptake by plants grown in a soilless culture. Plant And Soil, 271(1-2), 309-319.

Simon, S. L., & Ibrahim, S. A. (1987). The plant/soil concentration ratio for calcium, radium, lead, and polonium: Evidence for non-linearity with reference to substrate concentration. Journal of Environmental Radioactivity, 5(2), 123-142.

Singh, S., Eapen, S., Thorat, V., Kaushik, C., Raj, K., & D'Souza, S. (2008). Phytoremediation of 137cesium and 90strontium from solutions and low-level nuclear waste by Vetiveria zizanoides. Ecotoxicology And Environmental Safety, 69(2), 306-311.

Singh, S., Thorat, V., Kaushik, C., Raj, K., Eapen, S., & D'Souza, S. (2009). Potential of Chromolaena odorata for phytoremediation of 137Cs from solution and low level nuclear waste. Journal Of Hazardous Materials, 162(2-3), 743-745.

Sinha, S., & Mukherjee, S. K. (2007). Cadmium–Induced Siderophore Production by a High Cd-Resistant Bacterial Strain Relieved Cd Toxicity in Plants Through Root Colonization. Current Microbiology, 56(1), 55-60.

Siroux, B., Beaucaire, C., Tabarant, M., Benedetti, M. F., & Reiller, P. E. (2017). Adsorption of strontium and caesium onto an Na-MX80 bentonite : Experiments and building of a coherent thermodynamic modelling. Applied Geochemistry, 87, 167-175.

Siroux, B., Latrille, C., Beaucaire, C., Petcut, C., Tabarant, M., Benedetti, M. F., & Reiller, P. E. (2021). On the use of a multi-site ion-exchange model to predictively simulate the adsorption behaviour of strontium and caesium onto French agricultural soils. Applied Geochemistry, 132, 105052.

Siroux, B., Wissocq, A., Beaucaire, C., Latrille, C., Petcut, C., Calvaire, J., Tabarant, M., Benedetti, M. F., & Reiller, P. E. (2018). Adsorption of strontium and caesium onto an Na-illite and Na-illite/Na-smectite mixtures : Implementation and application of a multi-site ion-exchange model. Applied Geochemistry, 99, 65-74.

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.

Soltermann, D., Fernandes, M. M., Baeyens, B., Miehé-Brendlé, J., & Dähn, R. (2013). Competitive Fe(II)–Zn(II) Uptake on a Synthetic Montmorillonite. Environmental Science & Technology, 48(1), 190-198.

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.

Sowa, I., Wójciak-Kosior, M., Strzemski, M., Dresler, S., Szwerc, W., Blicharski, T., Szymczak, G., & Kocjan, R. (2014). Biofortification of Soy (Glycine max (L.) Merr.) with Strontium Ions. Journal Of Agricultural And Food Chemistry, 62(23), 5248-5252.

Spalding, E. P., Hirsch, R. E., Lewis, D. R., Qi, Z., Sussman, M. R., & Lewis, B. D. (1999). Potassium uptake supporting plant growth in the absence of AKT1 channel activity: inhibition by ammonium and stimulation by sodium. The Journal of general physiology, 113(6), 909-918.

Sposito, G. (1980). Derivation of the Freundlich Equation for Ion Exchange Reactions in Soils. Soil Science Society Of America Journal, 44(3), 652-654.

Sposito, G. (2008). The chemistry of soils. Oxford university press.

Srikhumsuk, P., Peshkur, T., Renshaw, J. C., & Knapp, C. W. (2023). Toxicological response and bioaccumulation of strontium in Festuca rubra L. (red fescue) and Trifolium pratense L. (red clover) in contaminated soil microcosms. ENVIRONMENTAL SYSTEMS RESEARCH, 12(1).

Srivastava, P., Singh, B., & Angove, M. (2005). Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. Journal Of Colloid And Interface Science, 290(1), 28-38.

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., & Roubaud, M. (1997). Adsorption of 137Cs on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. Clays and clay minerals, 45(2), 251-260.

Steinhauser, G. (2014). Fukushima's Forgotten Radionuclides : A Review of the Understudied Radioactive Emissions. Environmental Science & Technology, 48(9), 4649-4663.

Sugiura, Y., Ishidera, T., & Tachi, Y. (2021). Surface complexation of Ca and competitive sorption of divalent cations on montmorillonite under alkaline conditions. Applied Clay Science, 200, 105910.

Syaifudin, M., Suzuki, M., Maruyama, H., Kubo, K., Watanabe, T., & Shinano, T. (2023). Potassium applications reduced cesium uptake and altered strontium translocation in soybean plants. Soil Science & Plant Nutrition, 69(2), 88-98.

Sze, H., & Hodges, T. K. (1977). Selectivity of Alkali Cation Influx Across the Plasma Membrane of Oat Roots. PLANT PHYSIOLOGY, 59(4), 641-646.

Taiz, L., & Zeiger, E. (2010). Plant physiology 5 th (Ed.). Sunderland. Sinauer Assoc. Inc., Publishers, Sunderland Masschusetts.

Tan, L., Jin, Y., Chen, J., Cheng, X., Wu, J., & Feng, L. (2011). Sorption of radiocobalt(II) from aqueous solutions to Na-attapulgite. Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry, 289(2), 601-610.

Tang, S., & Willey, N. J. (2003). Uptake of 134 Cs by four species from the Asteraceae and two varieties from the Chenopodiaceae grown in two types of Chinese soil. Plant and soil, 250, 75-81.

Tarsitano, D., Young, S., & Crout, N. (2011). Evaluating and reducing a model of radiocaesium soil-plant uptake. Journal Of Environmental Radioactivity, 102(3), 262-269.

Tashiro, Y., Nakao, A., Wagai, R., Yanai, J., & Kosaki, T. (2018). Inhibition of radiocesium adsorption on 2 : 1 clay minerals under acidic soil environment : Effect of organic matter vs. hydroxy aluminum polymer. Geoderma, 319, 52-60.

Teodoro, M., Hejcman, M., Vítková, M., Wu, S., & Komárek, M. (2019). Seasonal fluctuations of Zn, Pb, As and Cd contents in the biomass of selected grass species growing on contaminated soils : Implications for in situ phytostabilization. The Science Of The Total Environment, 703, 134710.

Tertre, E., Beaucaire, C., Coreau, N., & Juery, A. (2009). Modelling Zn(II) sorption onto clayey sediments using a multi-site ion-exchange model. Applied Geochemistry, 24(10), 1852-1861.

Tipping, E. (2002). Cation binding by humic substances (Vol. 12). Cambridge university press.

Torstenfelt, B., Andersson, K., & Allard, B. (1982). Sorption of strontium and cesium on rocks and minerals. Chemical Geology, 36(1-2), 123-137.

Touraine, B., & Grignon, C. (1981). LES FONCTIONS DE TRANSPORT DE LA RACINE. II: LES FONCTIONS D'EXPORTATION.

Tournassat, C., Gailhanou, H., Crouzet, C., Braibant, G., Gautier, A., & Gaucher, E. C. (2009). Cation Exchange Selectivity Coefficient Values on Smectite and Mixed-Layer Illite/Smectite Minerals. Soil Science Society Of America Journal, 73(3), 928-942.

Tournassat, C., Tinnacher, R., Grangeon, S., & Davis, J. (2018). Modeling uranium(VI) adsorption onto montmorillonite under varying carbonate concentrations : A surface complexation model accounting for the spillover effect on surface potential. Geochimica et Cosmochimica Acta, 220, 291-308.

Tsialtas, J. T., Matsi, T., Barbayiannis, N., Sdrakas, A., & Veresoglou, D. S. (2003). Strontium absorption by two trifolium species as influenced by soil characteristics and liming. Water Air & Soil Pollution, 144(1/4), 363-373.

Tsukada, H., Takeda, A., Takahashi, T., Fukutani, S., Akashi, M., Takahashi, J., Uematsu, S., Chyzhevskyi, I., Kirieiev, S., Kashparov, V., & Zheleznyak, M. (2023). Transfer of 137Cs and 90Sr from soil-to-potato : Interpretation of the association from global fallout in Aomori to accidental release in Fukushima and Chornobyl. The Science Of The Total Environment, 899, 165467.

Tsukada, H., Takeda, A., Takahashi, T., Hasegawa, H., Hisamatsu, S., & Inaba, J. (2005). Uptake and distribution of 90Sr and stable Sr in rice plants. Journal Of Environmental Radioactivity, 81(2-3), 221-231.

Twining, J., Shotton, P., Tagami, K., Payne, T., Itakura, T., Russell, R., & Wong, H. (2006). Transfer of radioactive caesium, strontium and zinc from soil to sorghum and mung beans under field conditions in tropical northern Australia. Classification of soil systems on the basis of transfer factors of radionuclides from soil to reference plants, 21.

Tyler, G., & Olsson, T. (2001). Plant uptake of major and minor mineral elements as influenced by soil acidity and liming. Plant And Soil, 230(2), 307-321.

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.

United States. Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste, Emergency Response, & Tetra Tech EM Inc. (2001). Brownfields Technology Primer: Selecting and Using Phytoremediation for Site Cleanup. US Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response.

Vakulovsky, S., Nikitin, A., Chumichev, V., Katrich, I., Voitsekhovich, O., Medinets, V., Pisarev, V., Bovkum, L., & Khersonsky, E. (1994). Cesium-137 and strontium-90 contamination of water

bodies in the areas affected by releases from the chernobyl nuclear power plant accident : an overview. Journal Of Environmental Radioactivity, 23(2), 103-122.

Valcke, E., & Cremers, A. (1994). Sorption-desorption dynamics of radiocaesium in organic matter soils. The Science Of The Total Environment, 157, 275-283.

Van Bergeijk, K., Noordijk, H., Lembrechts, J., & Frissel, M. (1992a). Influence of pH, soil type and soil organic matter content on soil-to-plant transfer of radiocesium and -strontium as analyzed by a nonparametric method. Journal Of Environmental Radioactivity, 15(3), 265-276.

Van Bergeijk, K., Noordijk, H., Lembrechts, J., & Frissel, M. (1992b). Influence of pH, soil type and soil organic matter content on soil-to-plant transfer of radiocesium and -strontium as analyzed by a nonparametric method. Journal Of Environmental Radioactivity, 15(3), 265-276.

Vandenhove, H., Goor, F., Timofeyev, S., Grebenkov, A., & Thiry, Y. (2004). Short Rotation Coppice as Alternative Land Use for Chernobyl-Contaminated Areas of Belarus. International Journal Of Phytoremediation, 6(2), 139-156.

Vandenhove, H., Thiry, Y., Gommers, A., Goor, F., Jossart, J., Holm, E., Gäufert, T., Roed, J., Grebenkov, A., & Timofeyev, S. (2001). Short rotation coppice for revaluation of contaminated land. Journal Of Environmental Radioactivity, 56(1-2), 157-184.

Vandenhove, H., & Van Hees, M. (2005). Fibre crops as alternative land use for radioactively contaminated arable land. Journal Of Environmental Radioactivity, 81(2-3), 131-141.

Van der Stricht, S., Janssens, A., 2010. Radioactive effluents from nuclear power stations 518 and nuclear fuel reprocessing sites in the European Union, 2004–08. RP 164. Luxembourg: 519 Publications Office of the European Union doi:10.2833/27366

Vangronsveld, J., Colpaert, J., & Van Tichelen, K. (1996). Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals : Physico-chemical and biological evaluation of the durability of soil treatment and revegetation. Environmental Pollution, 94(2), 131-140.

Veresoglou, D. S., Barbayiannis, N., Matsi, T., Anagnostopoulos, C., & Zalidis, G. C. (1996). Shoot Sr concentrations in relation to shoot Ca concentrations and to soil properties. Plant And Soil, 178(1), 95-100.

Veresoglou, D. S., Barbayiannis, N., Zalidis, G. C., Kalpakis, S., & Batianis, E. (1995). Transfer factors for Sr as influenced by species Ca uptake and soil Ca availability. Plant And Soil, 175(2), 225-232.

Véry, A., & Davies, J. M. (2000). Hyperpolarization-activated calcium channels at the tip of Arabidopsis root hairs. Proceedings Of The National Academy Of Sciences, 97(17), 9801-9806.

Véry, A., Nieves-Cordones, M., Daly, M., Khan, I., Fizames, C., & Sentenac, H. (2014). Molecular biology of K+ transport across the plant cell membrane : What do we learn from comparison between plant species ? Journal Of Plant Physiology, 171(9), 748-769.

Vigneault, B., & Campbell, P. G. C. (2005). UPTAKE OF CADMIUM BY FRESHWATER GREEN ALGAE : EFFECTS OF PH AND AQUATIC HUMIC SUBSTANCES1. Journal Of Phycology, 41(1), 55-61.

Villegas-Jiménez, A., Mucci, A., & Paquette, J. (2009). Proton/calcium ion exchange behavior of calcite. Physical Chemistry Chemical Physics, 11(39), 8895.

Vincill, E. D., Bieck, A. M., & Spalding, E. P. (2012). Ca2+ Conduction by an Amino Acid-Gated Ion Channel Related to Glutamate Receptors. PLANT PHYSIOLOGY, 159(1), 40-46.

Vishnupradeep, R., Bruno, L. B., Taj, Z., Karthik, C., Challabathula, D., Tripti, N., Kumar, A., Freitas, H., & Rajkumar, M. (2021). Plant growth promoting bacteria improve growth and phytostabilization potential of Zea mays under chromium and drought stress by altering photosynthetic and antioxidant responses. Environmental Technology & Innovation, 25, 102154.

Von Fircks, Y., Rosén, K., & Sennerby-Forsse, L. (2002). Uptake and distribution of 137Cs and 90Sr in Salix viminalis plants. Journal Of Environmental Radioactivity, 63(1), 1-14.

Waegeneers, N., Camps, M., Smolders, E., & Merckx, R. (2001). Genotypic effects in phytoavailability of radiocaesium are pronounced at low K intensities in soil. Plant And Soil, 235(1), 11-20.

Wallace, S. H., Shaw, S., Morris, K., Small, J. S., Fuller, A. J., & Burke, I. T. (2012). Effect of groundwater pH and ionic strength on strontium sorption in aquifer sediments : Implications for 90Sr mobility at contaminated nuclear sites. Applied Geochemistry, 27(8), 1482-1491.

Wang, S., Wu, W., Liu, F., Liao, R., & Hu, Y. (2017). Accumulation of heavy metals in soil-crop systems : a review for wheat and corn. Environmental Science And Pollution Research, 24(18), 15209-15225.

Wang, X., Chen, C., & Wang, J. (2017). Phytoremediation of strontium contaminated soil by Sorghum bicolor (L.) Moench and soil microbial community-level physiological profiles (CLPPs). Environmental Science And Pollution Research, 24(8), 7668-7678.

Weatherley, P. E. (1982). Water Uptake and Flow in Roots. Dans Springer eBooks (p. 79-109).

Westrich, H. R., Cygan, R. T., Brady, P. V., Nagy, K. L., Anderson, H. L., & Kirkpatrick, R. J. (1995). The sorption behavior of Cs and Cd onto oxide and clay surfaces (No. SAND--95-0272C). Sandia National Labs..

Wetle, R., Bensko-Tarsitano, B., Johnson, K., Sweat, K. G., & Cahill, T. (2020). Uptake of uranium into desert plants in an abandoned uranium mine and its implications for phytostabilization strategies. Journal Of Environmental Radioactivity, 220-221, 106293.

White, P. (1998). Calcium Channels in the Plasma Membrane of Root Cells. Annals Of Botany, 81(2), 173-183.

White, P. J. (2001). The pathways of calcium movement to the xylem. Journal Of Experimental Botany, 52(358), 891-899.

White, P. J. (2003). Calcium in Plants. Annals Of Botany, 92(4), 487-511.

White, P. J., Bowen, H. C., Demidchik, V., Nichols, C., & Davies, J. M. (2002). Genes for calcium-permeable channels in the plasma membrane of plant root cells. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes, 1564(2), 299-309.

White, P. J., & Broadley, M. R. (2000). Mechanisms of caesium uptake by plants. New Phytologist, 147(2), 241-256.

White, P., & Tester, M. (1992). Potassium channels from the plasma membrane of rye roots characterized following incorporation into planar lipid bilayers. Planta, 186(2).

Willey, N., Hall, S., & Mudigantia, A. (2001). Assessing the Potential of Phytoremediation at a Site in the U.K. Contaminated With137Cs. International Journal Of Phytoremediation, 3(3), 321-333.

Wissocq, A. (2017). Etude du transport réactif de Sr et Cs dans un sédiment gréso-argileux carbonaté du site de Cadarache (Doctoral dissertation, Université Paris-Saclay, Université d'Evry Val-d'Essonne).

Wissocq, A., Beaucaire, C., & Latrille, C. (2018). Application of the multi-site ion exchanger model to the sorption of Sr and Cs on natural clayey sandstone. Applied Geochemistry, 93, 167-177.

Wu, J., Li, B., Liao, J., Feng, Y., Zhang, D., Zhao, J., Wen, W., Yang, Y., & Liu, N. (2009). Behavior and analysis of Cesium adsorption on montmorillonite mineral. Journal Of Environmental Radioactivity, 100(10), 914-920.

Xiangke, W., Wenming, D., Jinzhou, D., & Zuyi, T. (1999). Sorption and desorption of radiocesium on calcareous soil : Results from batch and column investigations. Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry, 240(3), 783-787.

Xiongxin, D., & Zuyl, T. (1999). Effect of carbonates on sorption and migration of radiostrontium in calcareous soil. Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry, 242(3), 727-730.

Yamashita, J., Enomoto, T., Yamada, M., Ono, T., Hanafusa, T., Nagamatsu, T., Sonoda, S., & Yamamoto, Y. (2014). Estimation of soil-to-plant transfer factors of radiocesium in 99 wild plant species grown in arable lands 1 year after the Fukushima 1 Nuclear Power Plant accident. Journal Of Plant Research, 127(1), 11-22.

Yamazaki, K., Tokunaga, T., Iwata, H., Tsutsumi, N., & Fujiwara, T. (2019). Accumulation of radioactive cesium in sorghum (Sorghum bicolor (L.) Moench) accessions cultivated in Fukushima in 2011 and 2012. Soil Science & Plant Nutrition, 65(3), 298-304.

Yera, T. S., Vallejo, V., Valcke, E., Colle, C., Förstel, H., Millán, R., & Jouglet, H. (1999). 137Cs and 90Sr root uptake prediction under close-to-real controlled conditions. Journal Of Environmental Radioactivity, 45(3), 191-217.

Zachara, J., Cowan, C., & Resch, C. (1991). Sorption of divalent metals on calcite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55(6), 1549-1562.

Zachara, J. M., Smith, S. C., Liu, C., McKinley, J. P., Serne, R., & Gassman, P. L. (2002). Sorption of Cs+ to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66(2), 193-211.

Zgorelec, Z., Bilandzija, N., Knez, K., Galic, M., & Zuzul, S. (2020). Cadmium and Mercury phytostabilization from soil using Miscanthus × giganteus. Scientific Reports, 10(1).

Zhang, S., Song, J., Gao, H., Zhang, Q., Lv, M. C., Wang, S., ... & Sun, W. (2016). Improving prediction of metal uptake by Chinese cabbage (Brassica pekinensis L.) based on a soil-plant stepwise analysis. Science of the Total Environment, 569, 1595-1605.

Zhang, S., Pan, Y., Tian, W., Dong, M., Zhu, H., Luan, S., & Li, L. (2017). Arabidopsis CNGC14 mediates calcium influx required for tip growth in root hairs. Molecular Plant, 10(7), 1004-1006.

Zhu, Y., & Smolders, E. (2000). Plant uptake of radiocaesium : a review of mechanisms, regulation and application. Journal Of Experimental Botany, 51(351), 1635-1645.

Zhu, Y. G., Shaw, G., Nisbet, A. F., & Wilkins, B. T. (2000). Effect of potassium starvation on the uptake of radiocaesium by spring wheat (Triticum aestivum cv. Tonic). Plant and soil, 220(1), 27-34.

Zysset, M., & Schindler, P. W. (1996). The proton promoted dissolution kinetics of K-montmorillonite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(6), 921-931.

Chapitre 2 : Problématiques, objectifs et démarche

2.1. Problématiques

Dans le cadre d'une contamination en radionucléides, l'évaluation d'une technique de phytoremédiation doit considérer la rétention dans les sols de ces contaminants afin de limiter leurs transferts vers les nappes phréatiques, ainsi que la capacité d'absorption de ces éléments par des organismes végétaux. La phytostabilisation est un outil précieux avec plusieurs avantages. Elle permet une remédiation de pollution radioactive diffuse ou localisée avec un faible impact environnemental et un faible coût. L'utilisation de la phytostabilisation limite la quantité de déchets produits par la stabilisation de la contamination dans le sol en attendant la décroissance radioactive. Aussi elle permet une possible valorisation de zones contaminées par la production végétale d'intérêt agro-industriel (*Cannabis sativa*, *Miscanthus giganteus*, lin). De nombreuses espèces sont capables de limiter la dissémination de contaminants vers les nappes tout en limitant leur translocation. Cependant, il existe peu de données suffisantes dans la littérature sur l'aptitude des plantes d'intérêt agro-industriel pour des techniques de phytostabilisation.

L'évaluation de techniques de remédiation s'appuie communément sur des modèles empiriques de transfert. Cependant ces modèles ont un domaine de validité restreint et une forte incertitude. Ils ne sont représentatifs que du contexte dans lequel ils ont été acquis, sans rendre compte des processus impliqués. Afin d'avoir une représentation prédictive plus robuste et adaptable à différents contextes physico-chimiques, il apparait nécessaire de se tourner vers des modèles mécanistiques. Ces modèles donnent lieu à une représentation des processus chimiques, physiques et biologiques concernés dans le transfert sol/solution/plante de contaminants. Lors de rejets accidentels de radioéléments, la contamination est le plus souvent multi-élémentaire avec la présence principalement de produits de fission, comme le césium et le strontium. Le caractère multi-élémentaire des solutions de sol entraine des jeux de compétition entre ces éléments. Les cations interagissent lors des équilibres de sorption

mais aussi lors de l'absorption par la plante. Il est donc essentiel d'avoir une bonne compréhension des processus de compétition afin de pouvoir les intégrer dans une modélisation mécanistique.

Lors de la sorption de Cs et de Sr sur le sol, les éléments sont en compétition vis-à-vis des sites de sorption selon un processus d'échange d'ion. Les modèles d'échange d'ion, notamment le modèle MSIE permet de représenter la sorption de Cs et de Sr sur des phases argileuses et des sols, en présence de différents macroéléments. Le césium et le strontium s'adsorbent principalement sur les sites de forte affinité et de faible capacité des minéraux argileux. À ce jour, aucune étude n'a été réalisée sur la capacité de ce modèle à décrire la sorption de Cs et de Sr lorsqu'ils sont simultanément dans la solution. La compétition entre ces ions n'a pas encore été démontrée.

Lors de l'absorption racinaire, le transport d'éléments non essentiels comme Cs et Sr semble faire intervenir les systèmes de transport de leurs analogues chimiques, Ca et K. Les études sur l'absorption de Cs s'accordent sur le passage de Cs par les transporteurs de K. Tandis qu'aucune étude n'a mis en évidence les transporteurs impliqués dans l'absorption de Sr. Les effets de compétition lors de l'absorption sont liés à la sélectivité des systèmes de transport selon les éléments. De nombreuses études ont mis en évidence l'effet compétitif entre K et Cs, alors que la littérature diverge sur l'effet de Ca sur l'absorption de Sr. Les systèmes de transport de Cs et de Sr sont différents. La présence d'une multi-contamination en Cs et Sr n'a donc pas d'effet sur l'absorption de ces éléments. Les études sur l'effet d'une multi-contamination en Cs et Sr sont réalisées pour des concentrations uniques, par des modélisations empiriques, sans considérer d'effet sur les paramètres d'absorption. Egalement, l'absorption et l'accumulation de Cs et de Sr sont peu documentées pour les espèces d'intérêt agro-industriel (*Cannabis sativa*, *Miscanthus giganteus*, lin).

2.2. Objectifs

L'évaluation et l'optimisation de technique de phytostabilisation pour des sols multi-contaminés nécessite une modélisation robuste et précise des transferts entre le sol, la solution et la plante. L'utilisation d'une représentation mécanistique implique une bonne compréhension des processus impliqués pour des conditions physico-chimiques variées. C'est dans ce contexte que ce travail de thèse s'inscrit. L'objectif général est d'avoir une meilleure compréhension des processus de compétition entre Cs et Sr dans le système sol-plante. Il s'agit d'étudier les effets de compétition à l'interface solide-solution et sur les capacités d'absorption des plantes.

Le premier axe se focalise sur le processus de sorption de Cs et de Sr sur le sol d'étude en condition multi-élémentaire. Comme évoqué précédemment, Cs et Sr sont principalement adsorbés sur les minéraux micacés. L'étude s'est intéressée aux comportements de Cs et de Sr lors de leurs mises en contact simultanément avec une illite et une smectite calciques. Aussi les sols sont des assemblages minéralogiques complexes. Il a alors été étudié l'effet d'une multi-contamination sur la contribution des différents sites de sorption des minéraux argileux et l'influence des carbonates sur ces équilibres. Le sol a une composition multi-cationiques. Il

est donc essentiel d'étudier la sorption de Cs et de Sr dans un système multi-phasique et multi-élémentaire afin d'avoir une compréhension globale des effets de compétition entre les éléments. De plus, les modèles mécanistiques utilisés dans la littérature n'ont pas encore représenté la sorption de Cs et de Sr simultanément. Cette étude vise, d'une part à améliorer la représentation de la rétention des contaminants en présence d'une multi-contamination, et d'autre part déterminer la biodisponibilité de Cs et Sr à partir de la modélisation thermodynamique de l'échange d'ion en considérant la physico-chimie du système complexe sol.

Le deuxième axe s'intéresse à l'effet d'une solution multi-élémentaire sur l'absorption de Cs et de Sr chez *Cannabis sativa*. À partir d'une description macroscopique de l'absorption de K, Cs, Ca et de Sr, cette étude vise à identifier les systèmes de transport impliqués chez le chanvre. L'étude s'est intéressée à l'effet des ions analogues et d'une multi-contamination sur l'absorption de Cs et de Sr par la variation des paramètres macroscopiques d'absorption. Aussi l'absorption, la translocation et l'accumulation de Cs et de Sr chez le chanvre ont été étudiées afin d'évaluer le potentiel du chanvre pour des techniques de phytostabilisation.

2.3. Démarche

La première partie de ce travail se focalise sur les compétitions à l'interface entre la phase solide et la solution du sol. Dans le but de décrire les processus de compétition entre Cs et Sr sur la phase solide du sol une modélisation thermodynamique a été choisie avec le modèle MSIE. Il permet une description macroscopique des réactions d'échange à l'interface solide/solution. Précédemment, ce modèle a permis de décrire la sorption de Cs et de Sr sur les principales phases réactives du sol, l'illite et la smectite, en compétition avec des macroéléments (Wissocq et al., 2018) ainsi que sur des assemblages minéralogiques complexes (Siroux et al., 2021). De plus, une importante base de données est disponible (capacités d'échange et coefficients de sélectivité) suite à de nombreuses études pour développer le modèle. L'étude du comportement de compétition sur la sorption dans le sol a été réalisée suivant une approche pas à pas. Elle permet de discriminer les processus mis en jeu et la contribution des différentes phases du sol. Suivant cette démarche progressive, la description de la rétention de Cs et de Sr est réalisée dans un système simple, soit, des phases minérales pures (illite ou smectite), avec une solution homoionique (Ca) en présence d'un élément en compétition (Cs ou Sr). Puis le système est complexifié petit à petit. La solution est ensuite multi-contaminée (Cs et Sr) puis la phase solide réactive est complexifiée (fraction argileuse décarbonatée, fraction argileuse carbonatée, sol). Dans une première étape, le sol d'étude a été caractérisé dans le but de définir le contexte physico-chimique du milieu et ainsi obtenir les données d'entrée du modèle. Les données collectées sont converties dans le formalisme du modèle. L'étude de la compétition sur la sorption débute par l'acquisition d'isothermes de sorption en condition mono-contaminée de Cs et Sr sur une illite et une smectite calciques. Lors de cette étape, l'adéquation de la base de donnée de rétention est vérifiée sur les isothermes de sorption en condition mono-contaminée. En effet, les paramètres de rétention de chaque phase ont été déterminés précédemment à des forces

ioniques supérieures au contexte du sol étudié. Les isothermes de sorption acquis dans cette étude doivent pouvoir être simulées avec les paramètres de la base de donnée. Egalement, les incertitudes liées aux paramètres d'entrée et de rétention sont introduites dans la modélisation. Ces étapes permettent de s'assurer que la mise en équation des processus en présence soit représentative de la phénoménologie et de la validité de la modélisation. Une représentation précise des processus en condition mono-contaminée s'assure d'identifier par la suite une possible compétition entre les contaminants. La compétition entre Cs et Sr est abordée en sélectionnant des conditions de concentration en Cs et Sr favorisant l'expression d'une compétition. Les compositions des solutions pour chaque isotherme de sorption en compétition comprennent une gamme de concentration d'un cation et une concentration fixée de l'autre cation. Les concentrations sont choisies à partir de la différence d'affinité de Cs et de Sr pour l'illite, issues de la littérature (Wissocq et al., 2018, Latrille et Bildstein, 2022). La sélectivité de Cs étant beaucoup plus importante que celle de Sr. La concentration en Cs fixée sera toujours très faible par rapport à la concentration en Sr et inversement pour la concentration en Sr fixée. Pour chaque isotherme de sorption acquis, des expériences d'adsorption et de désorption ont été réalisées à partir des mêmes solutions de fond afin de s'assurer de la présence d'un processus d'échange d'ion. Des isothermes en compétition de Cs et Sr ont été réalisées sur les phases argileuses pures. La comparaison des données expérimentales avec les conditions homo-ioniques et des données simulées informe sur la compétition entre ces ions sur la sorption. Ensuite, des isothermes de sorption de Cs et Sr sur la fraction argileuse décarbonatée extraite du sol d'étude permettent de discrimer la contribution de chaque phase réactive, en simulant ces isothermes suivant une approche d'additivité de leurs propriétés de rétention. Ainsi l'effet d'une compétition entre Cs et Sr peut être abordée sur un milieu composite. Egalement, l'influence des carbonates sur la rétention de Cs et de Sr en condition de compétition est évaluée à partir d'isothermes de sorption sur la fraction argileuse carbonatée. La comparaison avec les conditions décarbonatées permet une bonne représentation de l'effet des carbonates. Enfin, des isothermes de sorption et désorption de Cs et de Sr ont été réalisées en condition de multi-contamination sur le sol de Cadarache avec la solution d'eau porale en équilibre.

La deuxième partie de cette étude concerne l'étude des effets de compétition sur l'absorption de Cs et de Sr chez *Cannabis sativa*. Dans cette étude, les transferts des éléments de la solution vers la racine sont décrits par des cinétiques de Michaelis-Menten sur des temps longs. Le choix de l'équation de Michaelis-Menten et d'un temps long permet de représenter de façon macroscopique la dynamique du flux d'absorption. Les principaux modèles utilisés pour caractériser les flux macroscopiques d'élément dans les plantes comprennent des cinétiques d'absorption. La littérature existante propose des paramètres de Michaelis-Menten pour plusieurs éléments et espèces mais n'en fournit pas pour la plante modèle de cette étude. Les cinétiques de déplétion de K, Ca, Cs et Sr seul, en hydroponie, ont donc été acquises pour une large gamme de concentration. Ces expériences ont été réalisées en hydroponie car elles permettent de s'affranchir des effets d'une phase solide sur la physico-chimie de la solution. Dans ces conditions de culture, la concentration totale dans la solution peut être considérée comme biodisponible. Les paramètres cinétiques d'absorption des éléments sont obtenus par

la représentation de Lineweaver-Burk des données expérimentales d'absorption. Aussi les mesures d'absorption sont rapportées à la masse sèche racinaire par choix expérimental. À ces fins, une caractérisation de la masse surfacique racinaire de notre variété de chanvre a été réalisée. Ce paramètre intrinsèque permet de rapporter les paramètres cinétiques d'absorption à la surface racinaire et de pouvoir comparer l'absorption du chanvre avec les données de la littérature sur d'autres espèces dans ce formalisme. Egalement, ce formalisme est utilisé dans les modèles de simulation de transfert sol/solution/plante. L'étude de la compétition entre Cs et Sr est abordée par la comparaison des flux d'absorption en présence ou non d'une multi-contamination en Cs et Sr pour deux concentrations en solution. Les flux d'absorption de Cs obtenu expérimentalement en présence de K sont aussi comparés avec les flux obtenus précédemment. L'étude du système de transport de Sr implique la comparaison des flux d'absorption de Sr en présence ou en absence de Ca. Enfin, l'aptitude du chanvre à être utilisé dans des techniques de phytoremédiation est discutée. La représentation de la capacité du chanvre à limiter l'absorption et la translocation du chanvre de Cs et Sr s'appuie sur le calcul de facteur de transfert, c'est-à-dire les facteurs de bioaccumulation et de translocation.

Chapitre 3 : Matériels et méthodes

3.1. Caractérisation des matériaux d'étude

3.1.1. Matériaux d'étude :

a- Sol du Ravin de la bête, Cadarache

Le sol étudié, appelé « sol du Ravin de la bête », est prélevé sur la commune de Saint-Paul-Lez-Durance sur le centre du CEA de Cadarache. Ce sol se situe dans la vallée d'un ancien ruisseau le « Ravin de la bête », suivant un axe NO-SE traversant le centre du CEA. Ce sol est caractérisé comme un calcosol formé à partir d'alluvion du Quaternaire. Le matériau d'étude est échantillonné à partir de l'horizon A du sol, à une profondeur comprise entre 5 et 15 cm (Figure 3-1). Cet horizon de sol a été sélectionné car il correspond au principal horizon de stockage du Cs et Sr dans les sols et à l'horizon sous l'influence des espèces végétales. Après le prélèvement, le sol est émietté, séché à l'air libre et tamisé à 2 mm.

Figure 3-1 : Photo du prélèvement du sol du Ravin de la bête, Cadarache



b- Illite du Puy

L'illite du Puy en Velay est la phase argileuse illitique utilisée dans cette thèse. L'illite du Puy est issue de la formation géologique Oligocène située dans la région du Puy en Velay (Haute

Loire, France). Sa composition minéralogique a été identifiée dans des études précédentes et comprend de la kaolinite, des carbonates, du quartz et des feldspaths (Poinssot et al. 1999). L'illite est préalablement purifiée et séparée des minéraux mineurs selon le protocole de Siroux et al. (2018) et Wissocq et al. (2018). La matière organique et la calcite sont éliminées par traitement avec H_2O_2 à 80°C et HCl 0,1 mol.L^{-1}, respectivement. Ensuite, l'illite est dispersée dans de l'eau ultra-pure (MQ) avec un rapport solide solution de 1/10. Le mélange est tamisé à 25 µm. Un diffractogramme à rayon X est réalisé pour s'assurer de la purification de la phase (Annexe 3-1A).

c- Smectite du Wyoming

La smectite utilisée est une montmorillonite extraite de la bentonite du Wyoming MX80. Elle contient des traces de quartz, de carbonates, de feldspaths, de pyrite et de micas ou d'illite (Gorgeon 1994, Nolin 1997). Comme pour l'illite, cette smectite est préalablement purifiée. Le protocole utilisé est le même que pour l'illite (voir 3.1.1.b.). Le mélange 1/10 de smectite / eau est tamisé à 63 µm. Un diffractogramme à rayon X est réalisé pour s'assurer de la purification de la phase (Annexe 3-1B).

3.1.2. Méthodes de caractérisation

a- Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique renseigne sur la distribution des tailles des particules contenues dans le sol d'étude. La distribution granulométrique permet de caractériser la texture du sol et de quantifier le pourcentage relatif de chaque fraction granulométrique. Le fractionnement granulométrique sépare les tailles de particule en 5 fractions : le sable grossier correspond à des tailles > 200 µm, le sable fin à 200-50 µm, le limon grossier à 50-20 µm, le limon fin à 20-2 µm, et la fraction argileuse à < 2 µm. L'analyse de la granulométrie est réalisée ici par voie humide, soit après la dispersion des particules dans l'eau ultra-pure. Cette mesure est réalisée par des tamisages humides pour les fractions supérieures à 20 µm et par sédimentation pour les fractions inférieures à 20 µm, selon un protocole inspiré de la norme AFNOR NF X31-107. L'analyse granulométrique est réalisée sur le sol brut et décarbonaté. Préalablement, la décarbonatation est effectuée par attaque acide avec une solution de HCl 0,1 mol.L^{-1} à 70°C.

Pour réaliser la mesure granulométrique, 15 g de sol (brut ou décarbonaté) est mis en suspension dans 150 ml d'eau ultra-pure et agité pendant 1 nuit. Puis le mélange est sonifié 10 minutes dans un bain à ultrasons pour s'assurer de la bonne dispersion des particules. Ensuite le mélange est passé à travers des tamis humides de 200 µm, 50 µm et 20 µm. Les fractions 20-2 µm et < 2 µm sont séparées par sédimentation de la suspension dans une éprouvette. La sédimentation se base sur la loi de Stockes :

$$v = \frac{h}{t} = \frac{2r^2 g(\rho_s - \rho_f)}{9\eta}$$

Avec v, la vitesse de sédimentation (cm.s^{-1}), h, la profondeur de sédimentation (cm), t, le temps (s), r, le rayon de la particule (cm), g, l'accélération de la pesanteur (981 cm.s^{-2}), ρ_s, la

masse volumique des particules ($g.cm^{-3}$), ρ_f, masse volumique du fluide ($g.cm^{-3}$) et η, la viscosité du fluide ($g.cm^{-1}.s^{-1}$).

Plus les particules sont grosses plus leurs vitesses de sédimentation sont élevées. Il suffit de calculer le temps nécessaire pour collecter des particules d'une taille précise à une profondeur donnée.

$$t = \frac{9\eta h}{2r^2 g(\rho_s - \rho_f)}$$

La fraction < 20 µm récupérée après tamisage est placée dans une éprouvette de 1 L. Elle est agitée par retournement 20 fois et passée dans un bain à ultrasons. Après un certain temps de sédimentation, la loi de Stockes nous donne la profondeur à laquelle prélever. Une pipette reliée à une pompe à vide est plongée à cette profondeur. Le volume prélevé comporte la fraction la plus fine car elle est la plus lente à sédimenter. Ce volume de suspension prélevé est centrifugé (10000 tours/min pendant 45 minutes) et le surnageant est réincorporé dans l'éprouvette. L'agitation et le prélèvement sont réalisés de nouveau jusqu'à épuisement (obtention d'une phase quasi transparente au-dessus de la profondeur de séparation pour les particules < 2 µm. Une fois toute la fraction < 2 µm prélevée, la fraction 20-2µm reste dans le fond de l'éprouvette. Cette dernière est alors récupérée. Les fractions séparées par tamisage et sédimentation sont séchées à l'étuve à 105°C pendant 48 h puis pesées. La masse de chaque fraction est alors rapportée à la somme des masses des fractions. Celle-ci est comparée à la masse initiale. Une perte de masse ne doit pas excéder 3 %.

b- Mesure du pH_{eau} du sol

Le pH_{eau} du sol est mesuré à l'aide d'un rapport sol/eau de 1/5 selon la norme française NF ISO 10390. La calibration du pHmètre est faite à 4,01 ; 7 ; 9,18 et 12 avec des solutions standards.

c- Taux de carbonates

La mesure du taux de carbonates est faite par calcimétrie Bernard (AFNOR NF ISO 10693). Le principe est de mesurer le volume de CO_2 libéré suite à la réaction entre les carbonates de calcium solubilité par l'acide chlorhydrique suivant la réaction :

$$CaCO_3 + 2\,HCl \leftrightarrow CaCl_2 + H_20 + CO_2$$

Dans un ballon tricol, 0,2 g de sol sec broyé est introduit. Le ballon tricol est relié à une éprouvette graduée et elle-même reliée à une ampoule de solution NaCl saturée. Le niveau de NaCl dans l'ampoule doit être ajusté pour être au même niveau que celui dans la pipette. Le niveau dans la pipette est noté V_0. Puis 5 ml d'acide chlorhydrique 2 $mol.L^{-1}$ sont ajoutés dans le ballon. Le contenu du ballon est agité à l'aide d'un agitateur magnétique. Au fur et à mesure que la calcite est dissoute, le CO_2 est libéré et le niveau de la pipette augmente. Lorsque l'équilibre est atteint, le volume du niveau dans la pipette est noté V_1. Le volume de CO_2 est alors $V_{CO2} = V_1 - V_0 - V_{HCl}$. Le taux de carbonates est calculé par :

$$Taux\ de\ carbonates = \frac{(V_{CO_2} * 100)}{22400 * m_{sol}}$$

d- Teneur en matière organique

La mesure de teneur en matière organique (M.O.) faite selon deux techniques, une technique de perte au feu et une attaque au peroxyde d'hydrogène.

La perte au feu consiste à mesurer la perte de masse suite à la libération de CO_2 lors de la calcination de la matière organique. Dans des creusets, 1 g de sol brut sec (à l'air libre) broyé (< 2 mm) ou 0,5 g de fraction argileuse sèche broyée (< 2 µm) sont pesés. Les échantillons sont séchés à l'étuve à 105 °C pendant 12 h puis pesés. Ensuite, les creusets sont placés au four à 500°C pendant 4 h et sont à nouveau pesés après calcination. La teneur en carbone organique (C. Organique) est calculée suivant :

$$Teneur\ en\ C.Organique = \frac{m_{après\ 105°C} - m_{après\ 500°C}}{m_{après\ 105°C}}$$

La mesure par attaque au peroxyde d'hydrogène consiste à détruire la matière organique par l'ajout de H_2O_2 15%, dans une suspension de sol et d'eau de rapport 1/10 chauffée à 70°C. Lors de l'attaque au H_2O_2, la réaction est arrêtée lorsqu'il n'y a plus de production de bulle, indiquant un excès de H_2O_2. Ensuite, le mélange est centrifugé à 10000 tours/min pendant 45 minutes et séché à l'étuve à 105°C pendant 24 h. La teneur en M.O. est calculée à partir de la perte de masse entre avant et après l'attaque au peroxyde d'hydrogène.

e- Capacité d'échange cationique et cations échangeables

La mesure de la capacité d'échange cationique CEC et des cations échangeables est faite par la saturation et désaturation des sites d'échange des minéraux. Il est mis en suspension 0,3 g de sol < 2 mm ou 0,1 g de < 2 µm de sol dans 5 ml de KCl à 5.10^{-2} mol.L^{-1}. Afin de tamponner le pH autour de 9, 60 µL de solution KOH à 0,2 mol.L^{-1} est ajouté. Les tubes sont sonifiés dans un bain à ultrasons afin de s'assurer de la bonne dispersion et mis en agitation pendant 7 jours. Ensuite, les tubes sont centrifugés à 10000 tours/min pendant 45 minutes et le surnageant est récupéré. Les culots sont rincés deux fois à l'éthanol pendant 2 heures et séchés pendant 24 heures à 60°C. Ensuite une deuxième saturation est réalisée avec Cs. Elle permet de saturer en Cs les sites d'échange compensés par K. Cette deuxième saturation est réalisée avec 5 ml de CsCl à 5.10^{-2} mol.L^{-1} et un ajout de CsOH à 0,1 mol.L^{-1} pour tamponner le pH autour de 9. Les tubes sont sonifiés dans un bain à ultrasons et agités pendant 7 jours. Après ce temps d'équilibre, les tubes sont centrifugés à 10000 tours/min. pendant 45 minutes et le surnageant est récupéré. La concentration en K dans le surnageant est dosée par chromatographie ionique. La mesure de la capacité d'échange correspond à la concentration en K libérée par la saturation des sites en Cs par unité de masse du solide. Les capacités d'échange cationique sont exprimées en meq/100 g de solide ou cmol (+) /kg de solide.

La mesure de cations échangeables est réalisée par remplacement des cations échangeables des sites d'échange par Cs à saturation de ces sites. Pour cela, 0,3 g de sol < 2 mm ou 0,1 g de <2 µm de sol sont mis en suspension dans 5 ml de CsCl à 5.10^{-2} mol.L^{-1} et un ajout de CsOH à

0,1 mol.L^{-1} pour tamponner le pH à 9. Les tubes sont sonifiés dans un bain à ultrasons et agités pendant 7 jours. Après cette période, les tubes sont centrifugés à 10000 tours/min. pendant 45 minutes et le surnageant est récupéré. Les concentrations en cations majeurs (Ca, K, Na, Mg) dans le surnageant sont mesurées par chromatographie ionique ou ICP-AES. Les cations échangeables sont exprimés en mmol/100 g de solide et la somme des cations échangeables en meq/100 g de solide.

f- Quantification des minéraux argileux

L'analyse minéralogique de la fraction argileuse consiste en l'identification des minéraux constitutifs de la fraction < 2 µm et la quantification de leurs proportions relatives.

La composition minéralogique de la fraction argileuse du sol a été identifiée sur la fraction argileuse brute et exempte de carbonate à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert au rayonnement Cu Kα (λ = 1,54 Å) équipé d'un détecteur X'Celerator. Les échantillons ont été préparés sous forme de dépôts orientés sur une plaque de verre, séchés à l'air ou solvatés à l'éthylène glycol. Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 3 et 40°, avec un pas de 0,02 pour un temps de comptage d'environ 30 minutes.

La quantification des phyllosilicates par déconvolution des diffractogrammes à l'état séché à l'air et à l'état solvaté par l'éthylène glycol, acquis sur la fraction d'argile exempte de carbonate avec le logiciel Sybilla© développé par Chevron™ (Aplin et al., 2006). La déconvolution a été pratiquée sur les deux difractogrammes afin de trouver une composition minéralogique similaire ayant une CEC globale comparable à la CEC mesurée sur cette fraction.

g- Stock de solutés labiles

Les mesures de lixiviation du sol dans l'eau ultra pure renseignent sur la composition des ions mobiles dans le milieu d'étude. Les ions mobiles ne sont pas impliqués dans des équilibres secondaires de précipitation de phases et donc, présentent des relations linéaires et constantes en fonction, respectivement, du rapport m/V et du temps. Elles permettent de calculer par la suite la composition de l'eau porale. Pour ce faire, des échantillons de sol < 2 mm broyé sont mis en suspension dans de l'eau ultra-pure selon différents rapports m/v, 0,1 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,8 et 1 g/ml. Ces suspensions sont agitées pendant 48 heures puis le surnageant est récupéré. Des cinétiques ont aussi été réalisées à partir d'un rapport m/V de 1 g/ml et avec des temps d'équilibre de 2, 6 et 7 jours. Les concentrations en cations majeurs (Ca^{2+}, K^{+}, Na^{+}, Mg^{2+}) et anions majeurs (NO_3^{-}, SO_4^{2-}, Cl^{-}) sont mesurés par chromatographie ionique. De plus, la concentration en HCO_3^{-} est mesurée par une mesure de l'alcalinité par spectrométrie UV-Visible.

h- Modélisation de la composition de l'eau porale

L'eau porale dans un sol de culture est difficilement extractible du fait de son fort rapport m/v. par conséquent, la composition de la solution en équilibre avec les phases minérales du sol est modélisée. Le calcul de la composition de l'eau porale du sol d'étude est réalisé à partir de la composition minéralogique, des caractéristiques de rétention des minéraux argileux et du stock de cations et d'anions présents dans le système sol/solution (Latrille et Beaucaire, 2016).

Les caractéristiques de rétention incluent la concentration totale des sites d'échange et la composition des ions échangeables. La modélisation de la solution d'eau porale est réalisée avec le module « SOLUTION » du logiciel de modélisation géochimique PHREEQC. La modélisation utilise comme paramètres d'entrée : la concentration des différents sites d'échange, les coefficients de sélectivité pour les cations majeurs (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}) pour les phases argileuses présentes (simplifiées à un mélange d'illite et smectite), la composition de la solution à mettre en équilibre ainsi que les quantités des autres phases réactives du système telle que la calcite.

La description de la composition en minéraux argileux dans le sol repose sur leur quantification par DRX dans la fraction argileuse < 2 µm du sol, la proportion d'argile dans le sol et les mesures de capacité d'échange cationique de la fraction argileuse décarbonatée et du sol brut. La réactivité de Cs et de Sr dans les sols est principalement attribuée à leur sorption sur l'illite et la smectite. La phase réactive du solide est donc décrite comme un mélange d'illite et de smectite. Les propriétés d'échange de chaque phase pure sont intrinsèques aux minéraux et sont conservées pour décrire la réactivité du sol comme un mélange de ces phases pures. Par conséquent, les proportions d'illite et de smectite dans la fraction argileuse est recalculée à partir des quantifications DRX pondérée de leur représentation dans le mélange calculé par DRX puis rapportée à la CEC mesurée sur la fraction argileuse décarbonatée tel que :

$$CEC_{<2\mu m\ décarbonaté} = \%_{illite}\ CEC_{illite} + \%_{smectite}\ CEC_{smectite}$$

$$(1)\ \%_{illite<2\mu m\ DRX} = \frac{\%\ illite_{\ dans\ le\ mélange\ par\ DRX}/100 * CEC_{illite+smectite\ par\ DRX}}{CEC_{<2\mu m\ \ par\ DRX}}$$

$$\%_{smectite<2\mu m\ DRX} = \frac{\%\ smectite_{\ dans\ le\ mélange\ par\ DRX}/100 * CEC_{illite+smectite\ par\ DRX}}{CEC_{<2\mu m\ \ par\ DRX}}$$

$$(2)\ \%_{illite<2\mu m\ décarbonatée} = \frac{\%\ illite_{<2\mu m\ DRX}/100 * CEC_{<2\mu m\ \ décarbonaté\ mesurée}}{CEC_{<2\mu m\ \ par\ DRX}}$$

$$\%_{smectite<2\mu m décarbonatée} = \frac{\%\ smectite_{<2\mu m\ DRX}/100 * CEC_{<2\mu m\ \ décarbonatée\ mesurée}}{CEC_{<2\mu m\ \ par\ DRX}}$$

Les pourcentages des minéraux argileux dans le sol sont calculés suivant :

$$CEC_{sol} = \%\ \text{fraction}_{<2\mu m\ sol} * CEC_{<2\mu m\ décarbonatée}$$

$$\%\ Argile_{sol} = \%Argile_{<2\mu m\ décarbonatée} * \%_{<2\mu\ sol}/100$$

Les concentrations des sites d'échange sont calculées à partir des concentrations de sites pour les phases pures rapportées aux pourcentages de chaque phase dans le mélange d'illite et de smectite du sol. La concentration de chaque site d'échange en $mol.L^{-1}$ est calculée suivant :

$$[X_i{}'] = [X_i].\%Argile_{sol}.\frac{\rho_{app}}{P}$$

Avec [X_i'] et [X_i] les concentrations de site en mol.L^{-1} et mol.kg^{-1} respectivement. ρ_{app}, (g.cm^{-3}) la densité apparente. P, la porosité est calculée à partir de la densité apparente et de la densité réelle (assimilée à celle du quartz à 2,65 g.cm^{-3})

$$P = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{réelle}}$$

La composition de l'eau porale est modélisée à partir des stocks de cations et d'anions labiles et échangeable du sol. Ce stock d'ions est obtenu à partir des mesures de cations échangeables et de lixiviations. La concentration dans la solution des ions mobiles rapportées en mmol/100g sont linéaires en fonction du rapport m/V. Le comportement de Ca n'est pas linéaire en fonction du rapport m/V et constant en fonction du temps car il intervient dans les réactions d'échanges comme cation d'échange majoritaire et est controlé par l'équilibre avec la calcite. La linéarité s'applique aux anions SO_4^{2-} et Cl^-, même si leurs concentrations sont très faibles voire négligeables. Pour les cations, les cations échangeables ont peu ou pas d'influence sur les valeurs de concentration obtenues avec les tests de lixiviation. Car les cinétiques de lixiviation ont montré des concentrations constantes (Na, K, Mg) ou avec une faible augmentation (Ca) en fonction du temps de mise en contact. Le stock de cation pris en compte comprend seulement les cations mobiles.

La démarche de modélisation se base sur le principe d'additivité des propriétés de rétention des phases. La réactivité d'un mélange de phases est considérée comme la somme des réactivités de chaque phase pure rapportée à sa proportion dans le mélange. Ici, le système est considéré comme un mélange d'illite, de smectite et de calcite. Également, la composition de l'eau porale est calculée à partir des réactions d'échange d'ions entre les sites réactifs à la surface des minéraux et les cations présents dans la solution. La réaction est la suivante :

$$m\{(Xi^-) - H^+\} + M^{m+} = \{(Xi^-)_m - M^{m+}\} + mH^+$$

Cette réaction d'échange est décrite par la loi d'action de masse. La constante d'échange apparente ou coefficient de sélectivité est donné par :

$$K^{*i}_{\frac{mH^+}{M^{m+}}} = \frac{[(\mathrm{X}_i{}^-)_m - \mathrm{M}^{m+}] \,.\, [H^+]^m \,.\, \gamma^m_{H^+}}{[(\mathrm{X}_i{}^-) - \mathrm{H}^+]^m \,.\, [\mathrm{M}^{m+}]\, \gamma_{M^{m+}}}$$

Avec K^{*i}, constante thermodynamique d'échange d'ions sur le site i, [ ] la concentrations de l'espèce adsorbée ou en solution et γ, le coefficient d'activité d'une espèce en solution.

Egalement, le système n'admet pas de perte de masse. Le bilan de masse des espèces est donné par :

$$[M_{totale}] = \sum_{i=1}^{n}[(Xi^-)_m - M^{m+}] + [M^{m+}] + \sum_{j}^{p}[ML_j] + \sum_{k}^{q}[M(OH)_q^{m-q}]$$

Avec [ ], la concentrations de l'espèce adsorbée ou en solution quelque soit sa spéciation

Selon le bilan de masse, la concentration de chaque site X_i^- est décrite par la somme des concentrations des différentes espèces adsorbées sur ce site suivant la relation suivante :

$$CE_i = [X_i^- - H^+] + m[(X_i^-)_m - M^{m+}]$$

Les coefficients de sélectivité choisis pour la modélisation de l'eau porale sont récupérés de la littérature (Tableau 3-1)

Tableau 3-1: Capacité d'échange et coefficient de sélectivité de la smectite et de l'illite. [a] Wissocq et al. 2018, [b] Siroux et al. 2021, [c] Wissocq, 2017.

Smectite	Capacité d'échange (mol/kg)	logK $_{H/Na}$	logK $_{H/K}$	logK $_{2H/Ca}$	logK $_{2H/Mg}$
Xa	1,00e-4[a]	-1,380 ± 0,177 [c]		-1,460 ± 0,182[a]	-1,460 ± 0,182
Xb	0,387[a]	-0,263 ± 0,036 [c]	0,060 ± 0,12[b]	-0,491 ± 0,486[a]	-0,491 ± 0,486
Xc	0,361[a]	-2,619 ± 0,085 [c]	-10,260 ± 0,14[b]	-4,352 ± 0,032[a]	-4,352 ± 0,032
Xd	0,139[a]	-8,454 ± 0,184 [c]	-2,390 ± 0,22[b]	-14,84 ± 0,063[a]	-14,84 ± 0,063
Illite					
Xe	1,00e-3[a]	-2,020 ± 1,52[c]	1,910 ± 0,084[b]	-0,400 ± 1,980[a]	-0,400 ± 1,98
Xf	0,131[a]	-2,774 ± 0,102[c]	-0,700 ± 0,047[b]	-2,170 ± 0,070[a]	-2,170 ± 0,070
Xg	0,043[a]	-4,192 ± 0,268[c]	-4,320 ± 0,048[b]	-4,310 ± 0,216[a]	-4,310 ± 0,216
Xh	0,074[a]	-8,946 ± 0,177[c]	-7,980 ± 0,037[b]	-11,740 ± 0,205[a]	-11,740 ± 0,205

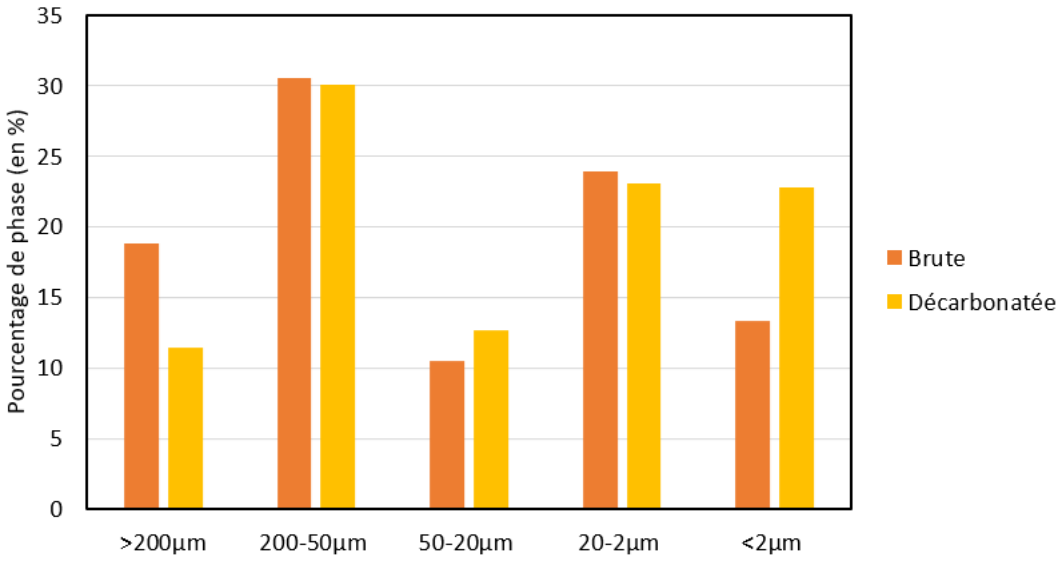
La solution initiale mise en contact avec le sol pour calculer la composition de la solution à l'équilibre est composée des stocks de cations et d'anions présentés précédemment. La

simulation prend en compte les réactions d'échange en fonction de la sélectivité des ions pour les sites et l'équilibre avec la calcite. La solution d'équilibre doit satisfaire l'électroneutralité de la solution. A cet effet, l'électroneutralité est assurée par l'ajout d'ions NO_3^- dans la composition de simulation sans pour autant que cet ion soit présent dans la solution porale réelle.

3.1.3. Caractérisation physico-chimique du sol du Ravin de la Bête

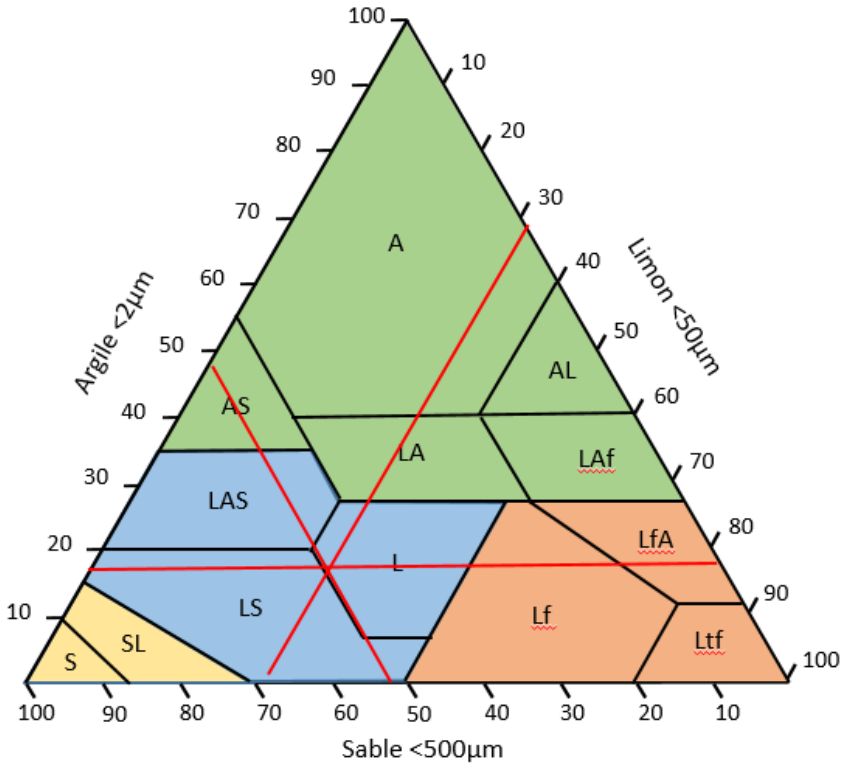
a- Analyse granulométrique

Figure 3-2 : Distribution granulométrique du sol brut et décarbonaté du Ravin de la bête.



Les analyses granulométriques du sol (< 2 mm) brut et décarbonaté indiquent que les proportions en sable fin (200-50 µm) et limons fins (20-2 µm) sont les plus abondantes pour les deux conditions (Figure 3-2). Dans le sol brut, la proportion de sable grossier (> 200 µm) est plus importante (19 %) que celle des argiles (< 2 µm) contenue à 13 %. Inversement dans le sol décarbonaté, la proportion de la fraction argileuse est plus importante (22.7%) que celle en sable grossier (11,5%). Cette différence peut s'expliquer par la présence d'un ciment carbonaté liant les particules entre elles. En effet, les valeurs de perte de masse lors de la décarbonatation de l'échantillon est cohérent avec les valeurs de carbonate mesurés par calcimétrie Bernard, soit 26,2 % dans ce cas. Le sol d'étude brut présente une composition de 52% de sable, 31% de limon et 17% d'argile. Alors que le sol décarbonaté présente une composition de 41% de sable, 36 % de limon et 23 % d'argile. La composition du sol brut permet de caractériser la typologie du sol. La composition du sol décarbonaté est utilisée pour déterminer les paramètres de rétention du sol. Selon le triangle de texture de la classification américaine, ce sol a une texture limoneuse (Figure 3-3)(U.S. Dept.Agriculture, 1951).

Figure 3-3 : Triangle de texture selon la classification américaine (U.S.D.A. 1951 Soil survey manual. U.S. Dept.Agriculture. Handbook n°18, Washington D.C., 503p.).



b- pHeau

Le pHeau est mesuré sur 6 réplicas de sol < 2 mm brut, préalablement mis en suspension dans de l'eau ultra-pure avec un rapport 1/5. Le pH_{eau} du sol est de 8,56 ± 0,17. Le sol d'étude est un sol basique.

c- Taux de carbonates

Les mesures de calcimétrie Bernard ont été effectuées sur le sol brut < 2 mm, préalablement broyé, avec 5 réplicas. Le pourcentage de carbonate est de 25 ± 1,2 %. Pour la fraction argileuse < 2 µm brute, le pourcentage de carbonate mesuré sur 3 réplicas est de 11 ± 1,5 %. La diminution du taux de carbonates peut s'expliquer par la présence d'un ciment carbonaté dans la fraction > 50 µm. Une partie des carbonates se retrouvent donc dans la fraction granulométrique supérieure à la fraction argileuse.

d- Teneur en matière organique

Les mesures de teneur en matière organique par calcimétrie à 500°C ont été réalisées avec 6 réplicas. Le pourcentage de matière organique dans le sol brut < 2 mm est de 6,4 ± 0,2 %. Pour la fraction argileuse décarbonatée, des mesures sont effectuées avec une prise d'essai de 0,5 g. Les pourcentages de M.O. est de 24,1 ± 0,5 % à 19,1 ± 0,4 % selon les prises d'essai. La mesure de teneur en matière organique par attaque au peroxyde d'hydrogène sur la fraction argileuse décarbonatée est de 13,4 ± 4,0 %. Cette mesure de teneur en M.O. présente une plus grande variabilité et est plus faible que de celle mesurée par calcimétrie. Cette différence

peut s'expliquer par une réaction non complète entre le H_2O_2 et la M.O, notamment parce que la M.O. prise dans les agrégats n'est pas entièrement détruite.

e- Capacité d'échange cationique et Cations échangeables

Les mesures de CEC sont réalisées sur les fractions < 2mm brute, < 2 µm brute, < 2 µm décarbonatée et < 2 µm décarbonatée sans M.O. Les résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous (Tableau 3.2).

Tableau 3-2 : Cations échangeables et capacités d'échange des différentes fractions du sol de Cadarache.

Conditions	Cations échangeables (mmol/100g)				∑cations échangeables (meq/100g)	CEC (meq/100g)
	[Na]	[K]	[Mg]	[Ca]		
< 2 mm brute	<LD	<LD	<LD	3,13	6,25 ± 0,9	3,95 ± 0,08
< 2 µm brute	<LD	<LD	<LD	14,6	29,2 ± 1,2	16,1 ± 1,36
< 2 µm décarbonatée	0,53	1,93	0,34	12	27,2 ± 7,4	32,6 ± 0,38
< 2 µm décarbonatée sans M.O.						26,4 ± 0,25

Les résultats indiquent une valeur de CEC pour le sol < 2 mm brut de 3,95 ± 0,08 meq/100 g et pour la phase argileuse décarbonatée sans M.O. de 26,4 ± 0,25 meq/100 g.

La valeur de CEC de la fraction argileuse brute comparée à celle de la fraction argileuse décarbonatée présente une diminution de la valeur de CEC après dissolution des carbonates. Cela indique que la présence de carbonates influence la valeur de CEC, probablement par le comblement de certains sites de sorption par la calcite ou une légère dissolution de la calcite au cours du traitement.

La valeur de CEC de la fraction argileuse décarbonatée comparée à celle de la fraction argileuse décarbonatée sans M.O. indique une diminution de la valeur de CEC après destruction de la M.O. Ceci implique que la présence de matière organique, bien que sa proportion soit faible, a une influence sur la mesure de la CEC. En effet, la M.O. possède de nombreux sites fonctionnels chargés négativement et une surface spécifique élevée, ce qui lui confère une capacité d'échange cationique très importante.

En appliquant le pourcentage de la fraction argileuse (22,7 %) à la mesure CEC dans le sol < 2 µm décarbonaté sans M.O., une valeur de 6 meq/100 g est obtenue, soit une valeur proche de la somme des cations échangeables estimée sur la fraction < 2 mm brute. Néanmoins elle diffère de la valeur de CEC obtenue sur cette fraction, soit 3,95 meq/100 g. Les valeurs comparables entre les cations échangeables sur le sol brut et la valeur de CEC calculée à partir de la fraction argileuse décarbonatée sans MO et du pourcentage de fraction argileuse confirment les valeurs obtenues pour la granulométrie, la CEC sur la fraction argileuse et les cations échangeables. Tandis que la différence avec la valeur de CEC mesurée sur le sol brut indique possiblement une légère sous estimation de cette dernière. Elle pourrait s'expliquer par une saturation incomplète en potassium des sites d'échange sur le sol brut liée à une forte compétition avec le Ca (échangeable et dissous par la calcite).

D'après les mesures de cations échangeables sur les phases < 2 mm et < 2 µm, le Ca est le cation échangeable majoritaire. Le K, Na et Mg sont des cations d'échange minoritaires. Pour la fraction < 2 mm brute et < 2 µm décarbonatée, la somme des cations échangeables est de 6,25 ± 0,9 meq/100 g et de 27,2 ± 7,4 meq/100 g respectivement. La valeur de la somme des cations échangeables pour la fraction < 2 µm décarbonatée est cohérente avec la valeur de CEC mesurée pour cette fraction granulométrique. L'écart-type important de la somme des cations échanges sur la fraction < 2 µm décarbonatée s'explique par une forte variabilité de la concentration en Ca observée dans les réplicas. L'équilibre de précipitation/dissolution de la calcite joue un role prépondérant dans les équilibres physico-chimiques du sol.

f- Quantification des minéraux argileux

Les minéraux argileux identifiés par DRX dans la fraction argileuse extraite du sol sont : illite, smectite, kaolinite et chlorite. Leur quantification réalisée à partir de la déconvolution des diffractogrammes à RX acquis sur des échantillons séchés à l'air et saturé à l'éthylène glycol est présentée dans le tableau 3-3.

Tableau 3-3 : Quantification des minéraux argileux dans la fraction argileuse du sol.

%kaolinite	%illite	%smectite	%chlorite	Rapport illite/smectite	CEC calculée <2µm	CEC calculée <2mm
21,8	70	7	1,2	9,94	24,4	6

A partir de ces proportions de minéraux et connaissant les valeurs de CEC de chaque minéral pur du mélange, la CEC du mélange déterminé par DRX est calculée. Sa valeur est de 24,4 meq/100g pour la fraction < 2 µm décarbonatée. De même, en pondérant cette valeur de CEC avec la proportion d'argile du sol, la valeur de CEC de la fraction < 2 mm brute est estimée à 6,00 meq/100g. Ces données calculées sont proches des valeurs de CEC mesurées. Les minéraux argileux d'illite et de smectite représentent à eux deux 97% de la CEC du matériau (Tableau 3-3).

Par la suite, la description de la sorption de Cs et de Sr sur les fractions argileuses (< 2 µm) et brute (< 2 mm) du sol de Cadarache, sera menée suivant une approche d'additivité des propriétés de rétention chimique des minéraux argileux. La réactivité chimique représentative des minéraux argileux du sol est alors simplifiée par la combinaison de la réactivité de l'illite et de la smectite pondérée de leur proportion dans le mélange. En effet, ces phyllosilicates sont les plus réactifs vis-à-vis de Cs et Sr. Les pourcentages d'illite et de smectite représentatifs de la réactivité globale de la fraction argileuse du sol sont calculés suivant la démarche présentée dans le paragraphe de modélisation de l'eau porale, soit à partir des pourcentages obtenus par le traitement des spectres DRX. Pour le sol brut, la phase réactive sera décrite par les pourcentages d'illite et de smectite calculés rapportés au pourcentage de fraction <2µm dans le sol.

- ⇨ Proportion illite et smectite équivalentes pour représenter la réactivité de la fraction < 2 µm : 78,3 % illite et 7,9 % de smectite
- ⇨ Proportion illite et smectite équivalentes pour représenter la réactivité de la fraction < 2 mm de sol brut : 17,8 % illite et 1,8 % de smectite

g- Stock de solutés labiles

Les concentrations en cations et en anions mesurées sur les surnageant des tests de lixiviation à 7 jours sont présentées en fonction du rapport m/v dans le tableau 3-4.

Tableau 3-4 : Concentrations en ions mobiles (mmol.L^{-1}) mesurées sur les surnageants de lixiviations à 48 h de temps de contact.

Rapport m/v	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO_4	Alcalinité
0,1	0,03	0,035	0,04	1,100	< LD	< LD	2,47
0,2	< LD	< LD	< LD	0,963	0,091	< LD	2,75
0,4	< LD	< LD	< LD	1,270	0,099	0,060	3,66
0,8	0,113	0,054	0,099	1,783	0,183	0,187	4,36
1	0,088	0,056	0,104	1,865	0,151	0,198	4,62

Les concentrations en cation Na, K et Mg dans les surnageants de lixiviation sont en dessous des limites de détection pour les rapports m/V 0,2 et 0,4. Pour le Ca, il y a une augmentation linéaire de la concentration en solution en augmentant le rapport m/V (Annexe 3-2). Cependant, lorsque la concentration est rapportée en mmol/100g, cette augmentation n'est plus linéaire (Annexe 3-3). Une partie de Ca est mobile mais cette concentration est contrôlée par l'équilibre avec les carbonates. Ca^{2+} est le cation majoritaire dans les mesures de lixiviation. Les concentrations en anions, Cl^- et SO_4^{2-} sont faibles comparées aux

concentrations en HCO_3^-. Egalement les concentrations en HCO_3^- augmente en fonction du rapport m/v mais ne sont pas linéaires lorsqu'elles sont rapportées à la masse de sol (Annexe 3-2 et 3-3). L'équilibre des carbonates semble contrôler l'équilibre des ions en solution. Les ions Na^+, Mg^{2+} et K^+ sont des cations minoritaires dans le système. Na et K ont un comportement linéaire en fonction du rapport m/V mais sont constants en fonction du temps, ce qui indiquerait que ces ions sont mobiles (Annexe 3-2). Néanmoins, les concentrations de ces ions rapportées à la masse de sol ne sont pas constants en fonction du rapport m/V (Annexe 3-3). Ces ions ne sont donc pas des ions mobiles car ils participent aux réactions d'échanges d'ions. Cependant, leur quantité lors des lixiviations sont prises en compte pour le calcul de l'eau porale. Les anions Cl^- et SO_4^{2-} sont considérés dans le stock d'anions comme des ions mobiles car ils ont un comportement linéaire en fonction du rapport m/V, ils ne sont donc pas impliqués dans des réactions secondaires ou d'échange d'ions.

h- Modélisation de la composition de l'eau porale

La composition chimique de l'eau interstitielle du sol d'étude ne peut être obtenue par extraction car le rapport m/V est important. Cette composition est alors obtenue à partir des caractéristiques physico-chimique du sol, c'est-à-dire la composition minéralogique, la concentration totale des sites d'échange d'ions, le stocks d'anions et de cation présent et les propriétés de rétention de l'échangeur d'ions.

Les concentrations en cations mobiles Na^+, K^+, Mg^{2+} et Ca^{2+} et en anions Cl^-, SO_4^{2-}, et HCO_3^- sont utilisées comme stock d'ions initial (Tableau 3-5). Les concentrations des ions mobiles utilisées pour calculer le stock d'ions sont celles du rapport m/V de 0,8 car il manquait des valeurs pour certains ions dans les mesures de lixiviation à plus faible rapport m/V. Les concentrations sont calculées en mmol/L à partir des concentrations en mmol/100g de sol. La conversion est appliquée à partir de la porosité et de la densité apparente du sol en place (porosité 48,7% et densité apparente 1,36). Le pH considéré est le pH d'équilibre avec la calcite, 8,18.

Tableau 3-5 : Stock d'ions considéré pour la modélisation de l'eau porale (mmol.L^{-1}).

Na	K	Mg	Ca	Cl	SO_4	NO_3	Alcalinité
0,394	0,188	0,346	6,223	0,637	0,653	0,337	11,4

Egalement, le sol est considéré en équilibre avec la calcite. La calcite s'équilibre en fonction de la concentration en CO_2 atmosphérique. Pour calculer l'eau porale dans le sol à l'équilibre avec l'atmosphère, il est utilisé une concentration en CO_2 atmosphérique de 407 ppm soit une pCO_2 de -3,39.

La composition de la solution d'eau porale à l'équilibre modélisée est représentée dans le tableau 3-6. Le script PHREEQC utilisé est fourni en annexe (Annexe 3-4).

Tableau 3-6 : Composition de la solution d'eau porale, modélisée avec le code PHREEQC.

Composition de la solution modélisée (mmol.L^{-1})	
pH	8,08
HCO_3^-	0,842
Ca	1,124
Cl	0,638
K	0,107
Mg	0,076
NO_3-	0,003
Na	0,305
SO_4^{2-}	0,653

Afin de valider l'adéquation de la composition chimique de l'eau porale modélisée avec celle en équilibre avec le sol, un échantillon de sol est mis en contact avec cette solution synthétisée. Pour préparer cette solution, il est utilisé une solution de $CaCO_3$ à l'équilibre avec la calcite et des solutions de sels concentrées de $CaNO_3$, NaCl, $KHCO_3$, $CaCl_2$, $MgSO_4$, $CaSO_4$, $NaNO_3$. Un aliquote de 15 g sol < 2 mm brut est mis en suspension dans 11 mL de cette eau porale synthétisée, soit avec un rapport m/v 1,36, pendant 4 jours. Les résultats des analyses de la solution synthétique et après la mise en équilibre avec le sol sont présentés dans le Tableau 3-7.

Tableau 3-7 : Composition des solution d'équilibre avec le sol : synthétique et mesurée après la mise en équilibre de la solution modélisée avec le sol.

	Solution modélisée	Solution préparée	Solution à l'équilibre
pH	8,08	8,08	8,07 ± 0,08
HCO_3	0,842	0,560	0,923 ± 0,029
Ca	1,124	1,085	2,970 ± 0,268
Cl	0,638		
K	0,107	0,112	0,089 ± 0,016
Mg	0,076	0,070	0,128 ± 0,011
NO_3	0,003		
Na	0,305	0,302	0,289 ± 0,011
SO_4	0,653	0,650	0,824 ± 0,039

Les concentrations obtenues à l'équilibre sont proches de celles modélisées avec PHREEQC (Tableau 3-7). Ces résultats montrent que la modélisation de l'eau porale est cohérente avec la composition de la solution de sol à ce rapport m/v. Cependant la concentration en Ca mesurée à l'équilibre est très importante comparée à la concentration modélisée et préparée. Cela peut s'expliquer car la solution d'équilibre ne serait pas à l'équilibre avec la calcite (Indice de saturation avec la calcite de -0,19) ce qui entrainerait une dissolution de la calcite et une libération de Ca en solution.

3.2. Expériences de rétention

3.2.1. Protocole expérimental

a. Conditionnement des phases solides

Les expériences de rétention de Cs et Sr sont réalisées sur l'illite pure, la smectite pure et les fractions argileuses du sol bute et décarbonatée.

La fraction argileuse de sol est extraite du sol brut par voie humide. Le sol est dispersé dans de l'eau ultra-pure, avec un rapport de 1/10 pendant 24 h, puis tamisé à 20 µm. La fraction argileuse est prélevée de la suspension <20 µm à l'aide d'une pipette reliée à une pompe, suivant la loi de Stokes. La solution extraite est centrifugée à 10 000 rpm pendant 45 minutes. Ces étapes sont répétées jusqu'à épuisement de la suspension en fraction < 2 µm. La fraction argileuse brute récupérée est séchée à 105°C pendant 48 h.

Un lot de cette fraction argileuse est ensuite décarbonaté. La décarbonatation permet d'éliminer la calcite et la dolomite. La décarbonatation est réalisée par attaque acide à l'aide de HCl 0,1 mol.L^{-1} à 70°C. La fraction argileuse est mise en suspension dans de l'eau ultra-pure avec un rapport 1/10 et des ajouts successifs de HCl sont effectués. Lors de l'ajout du HCl dans le mélange sol/solution, la calcite agit comme un tampon et bloque le pH au-dessus de 5,5-6. Lorsque qu'une quantité significative de carbonate est dissoute, le pH chute fortement. Le pH est suivi pour ne pas descendre en dessous de pH 4 et éviter la dissolution des autres minéraux. La fraction argileuse décarbonatée est ensuite rincée à l'éthanol et séchée à l'air. La décarbonatation de la fraction argileuse est contrôlée par DRX (Annexe 3-3).

Les expériences de rétention sur l'illite, la smectite et les fractions argileuses décarbonatée et brute sont réalisées en milieu calcique car c'est le cation majoritaire d'échange dans le sol étudié. Les phases solides doivent être sous forme homo-ionique calcique, c'est-à-dire que la majorité des sites d'échange sont occupés par des ions calcium (Ca^{2+}).

L'illite, la smectite et la fraction argileuse décarbonatée du sol sont dispersées dans une solution de $CaCl_2$ à 1 mol.L^{-1} avec un rapport solide/solution. 20 µL de $Ca(OH)_2$ à 2.10^{-2} mol.L^{-1} est ajouté pour fixer le pH au-dessus de 8. Le mélange solide/solution est agité pendant 72 heures, puis centrifugé à 10000 tours/min pendant 45 minutes et le surnageant est retiré. Ces étapes sont répétées deux fois. Ensuite, la phase solide est rincée à l'eau puis dispersée dans une solution de $CaCl_2$ 10^{-3}M pendant 24 heures. Cette étape est renouvelée trois fois. Après centrifugation, la phase solide est rincée avec de l'éthanol et séchée à l'air pendant 2 jours.

Pour la fraction argileuse carbonatée, le conditionnement est effectué dans une solution de $CaCO_3$ en équilibre avec la calcite. La fraction d'argile est mise en suspension deux fois pendant 24 heures. Entre chaque étape de conditionnement, les tubes sont centrifugés et le surnageant changé. A la fin du conditionnement, le solide est rincé à l'éthanol et séché à l'air.

Le conditionnement du sol est réalisé dans une solution synthétique ayant la composition de l'eau porale du sol. Cette eau porale synthétique est en contact avec le sol pendant 1 jour avec un rapport m/V de 0,06 kg/L, soit 0,3 g de sol avec 5 ml de solution.

b. Isothermes d'adsorption et de désorption de Cs et Sr

Des isothermes de sorption de Cs et Sr à l'équilibre sont acquises à partir d'expériences en batch en fonction de la concentration en solution. Les isothermes d'adsorption et de désorption sont réalisées sur l'illite du puy, de la smectite du Wyoming, les fractions argileuses décarbonatée et brute du sol d'étude ainsi que le sol brut. L'acquisition de ces données expérimentales permet une description pas à pas des contributions des phases réactives présentent dans le sol et des effets de compétition.

Les expériences sont réalisées en fonction de la concentration en solution, en condition calcique pour les phases pures et fractions argileuses et en présence d'eau porale synthétique pour le sol brut. Les isothermes sont effectuées dans des conditions semblables de force ionique (I≈0,003M) et de sel de fond (calcique). Les isothermes sur l'illite, la smectite et les

fractions argileuses sont acquises avec du calcium comme sel de fond car il est le cation d'échange majoritaire dans le sol d'étude.

Les isothermes de compétition de Cs et de Sr sur l'illite, la smectite et les fraction argileuses décarbonatée et carbonatée sont réalisées en fonction de la concentration avec un pH fixé et une concentration de l'ion compétiteur fixée. Pour le sol brut, la compétition entre le Cs et le Sr est étudiée par des expériences en batch avec des conditions de concentration croisées.

L'ensemble des batchs de sorption sont réalisés à température ambiante (22°C ± 2) dans des tubes de centrifugation Nalgene en polycarbonate de 10 ml. Entre chaque ajout de solide et de solution, les tubes sont pesés pour déterminer le rapport solide/solution et les concentrations introduites. Les batchs sont préparés avec un rapport solide/solution de 19 g/L pour les phases pures et les fractions argileuses et un rapport solide/solution de 56 g/L pour le sol brut. Le rapport sol/solution est plus élevé pour le sol brut en raison de la capacité d'échange plus faible du sol brut par rapport aux phases pures et aux fractions argileuses.

La réversibilité de la réaction d'équilibre est vérifiée afin de s'assurer de la mise en œuvre d'un processus d'échange d'ion. Les conditions de la solution sont identiques aux conditions d'adsorption initiales mais sans Cs et Sr (même rapport solide/solution, solution de fond, pH). Après le prélèvement du surnageant pour étudier l'adsorption, celui-ci est remplacé par une solution de fond de $CaCl_2$, de $CaCO_3$ ou d'eau porale. Après 7 jours d'agitation, le surnageant est prélevé. L'activité, le pH et les concentrations du surnageant sont mesurés.

L'expression des données d'adsorption et de désorption se fait sous la forme d'un coefficient de distribution. Le coefficient de distribution K_d(L/kg) exprime la distribution des ions entre la phase solide et liquide selon l'expression suivante :

$$K_d = \frac{[\bar{M}]}{[M]_{sol,eq}} = \left(\frac{[M]_{ini}}{[M]_{sol,eq}} - 1\right) = \left(\frac{A_{ini}}{A_{sol,eq}} - 1\right)\frac{V}{m}$$

Avec $[\bar{M}]$ et $[M]_{sol,eq}$, les concentrations totales adsorbée et en solution à l'équilibre respectivement, A_{ini} et $A_{sol,eq}$, les activités initiale et à l'équilibre en solution, m, la masse de solide et V, le volume total de solution.

Pour la désorption, le coefficient de distribution $K_{d\ des}$(L/kg) est exprimé par la relation :

$$K_{d\ des} = \left(\frac{A_{ini} - A_{sol,eq}}{A_{sol,eq\ des}} - 1\right)\frac{V}{m}$$

Avec $A_{sol,eq\ des}$, l'activité à l'équilibre en solution lors de la désorption.

3.2.2. Conditions expérimentales

a. Isothermes de sorption de Cs et de Sr sur illite et smectite

Les isothermes Cs et Sr sur les phases argileuses pures ont pour but de vérifier la bonne description des données expérimentales par le modèle utilisé et donc de confirmer les paramètres de rétention utilisés. Les isothermes de sorption homo-ionique de l'illite et de la smectite sont réalisées à un pH fixé de 8.

Dans chaque tube 0,1 g de solide est pesé pour obtenir un rapport solide/solution de 19 g/L. 5 mL de la solution de fond $CaCl_2$ à 10^{-3} mol.L^{-1} sont ajoutés. Les suspensions sont mises en équilibre pendant 1 jour. Des solutions de CsCl de 7.10^{-7} mol.L^{-1} à 5.10^{-3} mol.L^{-1} ou de $SrCl_2$ de 1.10^{-6} mol.L^{-1} à 1.10^{-1} mol.L^{-1} sont ajoutées pour atteindre les gammes de concentration souhaitées (1.10^{-10} à 5.10^{-6} mol.L^{-1} et 3.10^{-9} mol.L^{-1} à 7.10^{-6} mol.L^{-1} pour le Cs sur l'illite et la smectite et de 2.10^{-8} mol.L^{-1} à 3.10^{-4} mol.L^{-1} et de 9.10^{-8} mol.L^{-1} à 5.10^{-3} mol.L^{-1} pour le Sr sur l'illite et la smectite). Ensuite, 50 µL de solutions de ^{137}CsCl ou de $^{85}SrCl_2$ dans HCl 0,1 mol.L^{-1} sont ajoutées. L'apport en protons dû à l'ajout des solutions actives de ^{137}Cs et de ^{85}Sr est compensé par l'ajout de $Ca(OH)_2$ à 2.10^{-2} mol.L^{-1}. La solution de $Ca(OH)_2$ est préparée en faisant barboter de l'eau avec du N_2. Les batchs sont agités pendant 7 jours pour atteindre l'équilibre. Ensuite, les tubes sont centrifugés à 10000 rpm pendant 45 minutes, et 4 ml du surnageant sont prélevés pour les analyses et le reste de surnageant est stocké. L'activité de chaque surnageant est mesurée à l'aide d'un compteur gamma (1480 Wizard 3, Perkin Elmer) et le pH est mesuré. Les concentrations de Ca sont mesurées par chromatographie ionique. Ensuite les tubes sont pesés afin de déterminer le volume de solution résiduelle adhérente aux particule du culot. La solution de fond est ajoutée pour garder le même rapport m/V pendant l'étape de désorption. Les tubes sont de nouveau sonifiés et agités pendant 7 jours. Enfin les batchs sont centrifugés pendant 45 minutes à 10000 rpm et le surnageant est récupéré. Le pH est mesuré, l'activité est comptée à l'aide d'un compteur gamma et la concentration en Ca de la solution de fond est mesurée par chromatographie ionique.

b. Isotherme de sorption sur l'illite et la smectite de Cs et de Sr en compétition

Les isothermes de compétition de Cs et de Sr sur l'illite et la smectite sont réalisées en fonction de la concentration, à un pH fixé et avec une concentration de l'ion compétiteur fixée. Les conditions de concentration sont choisies en fonction de la différence d'affinité entre le Cs et le Sr pour l'illite calcique. Latrille et Bildstein (2022) fournissent une saturation du site de forte affinité à logKd de 4,0 L.kg^{-1} pour le Cs sur la Ca-illite (I=0,03 mol.L^{-1}) pour une solution à l'équilibre à 10^{-8} mol.L^{-1}, tandis que Wissocq et al. (2018) fournissent une saturation de ce même site à logKd de 1,3 L.kg^{-1} pour le Sr sur la Ca-illite (I=0,03 mol.L^{-1}) dans une solution à l'équilibre à $10^{-5,3}$ mol.L^{-1}. La différence de concentration entre Cs et Sr est utilisée pour fixer les concentrations de l'ion compétiteur. En présence d'une compétition selon la sélectivité des sites de sorption, l'augmentation de la concentration en solution de l'ion avec la plus faible affinité permettrait de compenser cette différence d'affinité. Il devrait alors y avoir alors une diminution de la sorption de l'ion de plus forte affinité.

Pour les isothermes de sorption en fonction de la concentration en Cs, la gamme de concentration varie de 5.10^{-7} mol.L^{-1} à 5.10^{-5} mol.L^{-1} avec une concentration fixe de Sr en 5.10^{-4} mol.L^{-1}. Pour les isothermes de sorption en fonction de la concentration en Sr, la gamme de concentration en Sr est comprise entre 2.10^{-8} mol.L^{-1} et 1.10^{-3} mol.L^{-1} avec une concentration fixe en Cs de 5.10^{-8} mol.L^{-1}. La préparation des batchs est effectuée de la même manière que pour les isothermes de Cs ou de Sr sur l'illite et la smectite.

c. Isothermes de sorption sur fraction argileuse décarbonatée et brute de Cs et de Sr en compétition

Dans chaque tube 0,1 g de solide est pesé pour obtenir un rapport solide/solution de 19 g/L. La solution de fond ajoutée est du $CaCl_2$ à 10^{-3} mol.L^{-1} pour les isothermes sur la fraction argileuse décarbonatée et du $CaCO_3$ à l'équilibre avec la calcite (0,543 mol.L^{-1} en Ca et 1,07 mol.L^{-1} en HCO_3^-) pour les isothermes sur la fraction argileuse brute. Les suspensions sont mises en équilibre pendant 1 jour. Des solutions concentrées de CsCl et $SrCl_2$ sont ajoutées pour atteindre les gammes de concentration souhaitées, 1.10^{-9} mol.L^{-1} à 5.10^{-5} mol.L^{-1} pour le Cs et 1.10^{-8} à 5.10^{-3} mol.L^{-1} pour le Sr. Ensuite, des solutions de ^{137}CsCl et de $^{85}SrCl_2$ dans HCl à 0,1 mol.L^{-1} sont ajoutées. L'apport de protons du aux solutions actives de 137Cs et de 85Sr est compensé par l'ajout de $Ca(OH)_2$ à 2.10^{-2} mol.L^{-1}. La solution de $Ca(OH)_2$ est préparée en faisant barboter de l'eau avec du N_2. Les batchs sont agités pendant 7 jours pour atteindre l'équilibre. Ensuite, les tubes sont centrifugés à 10000 rpm pendant 45 minutes et 4 ml du surnageant sont extraits. Le reste du surnageant est stocké. L'activité des solutions est mesurée par un compteur gamma, le pH est mesuré et les concentrations des ions sont mesurées par chromatographie ionique. De plus, pour les isothermes sur la fraction argileuse brute, la concentration en carbonate est mesurée selon un protocole d'absorption UV-Visible. La désorption est réalisée par la mise en contact des culots d'adsorption avec la solution de fond de $CaCl_2$ à 10^{-3} mol.L^{-1} ou la solution en équilibre avec $CaCO_3$ selon la fraction argileuse, avec le même rapport m/V que pour l'adsorption. Les batchs sont agités pendant 7 jours. Les solutions à l'équilibre de désorption sont extraites et mesurées de la même façon que pour l'adsorption.

d. Isothermes de sorption sur le sol de Cadarache de Cs et de Sr en compétition

Les batchs comprennent 0,3 g de sol brut <2 mm et 5 mL d'eau porale pour obtenir un rapport masse/volume de 57 g/L. La solution d'eau porale modélisée est ajoutée et mise en équilibre pendant 1 jour. La composition de l'eau porale est calculée en prenant en compte le rapport m/V utilisé (57g/L) pour ces batchs. Ensuite, des solutions de $SrCl_2$ et de CsCl stables sont ajoutées suivant les concentrations à l'équilibre souhaitées, entre 1.10^{-7} et 1.10^{-4} mol.L^{-1} pour le Cs et Sr ainsi que pour la condition croisée entre 1.10^{-7} et 1.10^{-4} mol.L^{-1} pour le Cs et entre 1.10^{-4} et 1.10^{-7} mol.L^{-1} pour le Sr. Des solutions de ^{137}CsCl et de $^{85}SrCl_2$ dans HCl 0,1 mol.L^{-1} sont utilisées comme traceurs radioactifs. Les quantités de protons ajoutées via les solutions de ^{85}Sr et de ^{137}Cs sont compensées par l'ajout de $Ca(OH)_2$ à 2.10^{-2} mol.L^{-1}. Les batchs sont agités pendant 7 jours afin d'atteindre l'équilibre. Les tubes sont ensuite centrifugés à 10000 rpm pendant 45 minutes et 4 ml de surnageant sont prélevés. Le reste de surnageant est stocké. Les surnageants sont comptés à l'aide d'un compteur gamma et le pH est mesuré. Les

concentrations de cations (Na, K, Mg, Ca) sont mesurées par chromatographie ionique et les concentrations en carbonates sont mesurées par absorption UV-Visible.

3.2.3. Méthodes d'analyse et paramètres mesurés dans les batchs sol/solution

a. Mesure Chromatographique

Les mesures des ions Ca, K, Na et Mg sont réalisées par chromatographie ionique (Metrohm IC). Les chromatographies ioniques sont réalisées avec un étalonnage entre 0,05 et 1 mmol.L^{-1}. Les solutions d'étalonnage sont réalisées à partir de solution standard à 1g/L dans du HNO_3 3%. Les gammes d'étalonnage et les échantillons sont dilués par pesée. Les mesures pour la caractérisation du sol sont réalisées avec une pré-colonne et une colonne C6 et pour les isothermes avec une pré-colonne et une colonne C4. Les colonnes sont chauffées à 45°C et il est utilisé du HNO_3 3% comme éluant avec un débit de 0,8ml/min. Les incertitudes de mesure étaient de 2%.

b. Compteur gamma

Les activités en ^{137}Cs et ^{85}Sr des surnageants sont mesurées par comptage gamma avec un compteur Perkin Elmer Wizard 3. Un échantillon de référence est effectué en mesurant une cuve équivalente aux volumes de ^{137}Cs et de ^{85}Sr ajoutés à chaque batch. Egalement avant chaque run de mesure, il est réalisé un blanc avec un volume d'eau équivalent aux échantillons, afin d'avoir une mesure du bruit de fond dans les conditions de mesure. Les volumes d'échantillons mesurés sont toujours de 4ml mais préalablement pesés pour connaitre le volume exact de comptage.

c. Absorption UV-Visible

Les mesures de carbonate en solution sont réalisées par absorption UV-visible à une longueur d'onde de 591nm selon la méthode de Sarazin et al. (1999). La mesure repose sur le principe de dosage de la réaction acide / base. Il est dosé la transformation de l'acide formique $HCOOH/HCOO^-$ par la déprotonation du bleu de bromophénol (BBP). Le BBP décolore lorsqu'il se déprotonne en présence de $HCOO^-$. La bande d'absorption de l'indicateur protonné est à 438 nm et déprotonné à 591 nm. Les carbonates sont dosés par la déprotonation du BBP en présence de HCO_3^- . Il est réalisé une gamme d'étalonnage à 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 1 ; 2 mM de $CaCO_3$.

d. Calcul des incertitudes sur les valeurs des coefficients de distribution d'adsorption et de désorption

Les incertitudes des coefficients de distribution d'adsorption et de désorption sont calculées à partir de la loi de propagation des erreurs suivant l'équation suivante. Cette loi permet d'obtenir la variance d'une grandeur, G, en fonction des variables, x, dont elle est dépendante.

$$\sigma_G^2 = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial G}{\partial x_i}\right)^2 . \sigma_{x_i}^2 + 2 \sum_i \sum_j \frac{\partial G}{\partial x_i} \frac{\partial G}{\partial x_j} \sigma_{x_{ij}}$$

Avec $\sigma_{x_i}^2$ la variance de la variable xi et $\sigma_{x_{ij}}$ la covariance des variables xi et xj.

Le développement de cette équation est en annexe (Annexe 3-5).

Les incertitudes des modélisations des isothermes sont calculées à partir des incertitudes des coefficients de sélectivité.

3.2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes de sorption expérimentales de Cs et de Sr sur l'illite et la smectite sont modélisées sur Excel à partir des équations du modèle d'échange d'ion multi-sites, développées dans la partie 1.5.1.b..

Les isothermes de sorption de Cs et Sr en compétition sur les phases argileuses pures, les fractions argileuses et le sol brut sont interprétées à partir du modèle de rétention MSIE implémenté dans le logiciel de géochimie PHREEQC. Ce logiciel permet une description de la rétention par les équations d'échange d'ions avec le module SURFACE.

Les coefficients de sélectivité intégrés dans le module SURFACE sont les coefficients de sélectivité utilisés pour la simulation des isothermes de sorption de Cs et de Sr sur l'illite et la smectite. Selon le formalisme de PHREEQC, les capacités d'échange des sites de sorption sont converties en mol/kg d'eau à partir du rapport m/V utilisé dans les batchs, soit 19g/L pour les phases pures et les fractions argileuses et 57 g/L le sol brut. Egalement le formalisme de PHREEQC impose l'expression des coefficients de sélectivité selon Gaines-Thomas. Les coefficients de sélectivité acquis selon le formalisme du modèle MSIE sont alors convertis selon l'équation suivante :

$$K^{GT}_{nH/X^{n+}} = n.(CEi)^{n-1}.K_{nH/X^{n+}}$$

Les paramètres de rétention utilisés pour modéliser les isothermes de rétention de Cs et de Sr avec le modèle d'échange d'ion multi-site sur EXCEL et avec le module SURFACE de PHREEQC sont décrits dans le tableau 3.8. Les coefficients de sélectivité du Mg choisis sont égaux au calcium car il n'y a pas de données de sorption du Mg sur l'illite et la smectite dans la littérature qui puissent être exploitable avec le formalisme du modèle MSIE et les deux éléments sont des analogues chimiques.

Les concentrations de sites d'échange de l'illite et de la smectite pour la simulation des isothermes sur les fractions argileuses et le sol brut sont calculées en prenant en compte le pourcentage d'illite et de smectite dans les fractions décrites. Les pourcentages de phase sont obtenus à partir du traitement des diffractogramme à DRX de la fraction argileuse (voir 3.1.4.f.). Il est appliqué 78 % d'illite et 7,9 % de smectite pour les fractions argileuses et 17,8% d'illite et 1,8% de smectite pour le sol brut.

Egalement, pour les fractions en présence de carbonate, il est pris en compte l'équilibre de précipitation/dissolution de la calcite en fonction de la concentration en CO_2 des batchs. La pCO_2 est calculée à partir des concentrations en HCO_3^- mesurées dans chaque batch à l'équilibre. La base de données pour cet équilibre est « minteq.v4.dat ».

Tableau 3-8 : Capacités d'échange des sites de l'illite et de la smectite et coefficients de sélectivité exprimés par rapport à H^+ de Cs^+, Sr^{2+}, Ca^{2+}, K^+, Na^+ et Mg^{2+}.

Concentrations de sites	Illite	Smectite
Xa (mol/kg)	3,03E-04	2,20E-04
Xb (mol/kg)	0,131	0,387
Xc (mol/kg)	0,043	0,361
Xd (mol/kg)	0,074	0,139
Coefficients de sélectivité des réactions d'échange $LogK_{nH/Xn+}$		
$XaH + Cs^+ \leftrightarrow XaCs + H^+$	4,862 ± 0,069[d]	3,193 ± 0,318 [e]
$XbH + Cs^+ \leftrightarrow XbCs + H^+$	-0,522 ± 0,273 [d]	0,643 ± 0,170 [e]
$XcH + Cs^+ \leftrightarrow XcCs + H^+$	-0,189 ± 0,118 [d]	-2,271 ± 1,638 [e]
$XdH + Cs^+ \leftrightarrow XdCs + H^+$	-4,876 ± 0,632 [d]	-7,001 ± 5 10^4 [e]
$2XaH + 2Sr^{2+} \leftrightarrow (2Xa)Sr + 2H^+$	2,279 ± 0,283 [e]	2,293 ± 0,383 [e]
$2XbH + 2Sr^{2+} \leftrightarrow (2Xb)Sr + 2H^+$	-2,283 ± 0,239 [e]	-0,310 ± 0,042 [e]
$2XcH + 2Sr^{2+} \leftrightarrow (2Xc)Sr + 2H^+$	-3,849 ± 0,170 [e]	-4,318 ± 0,127 [e]
$2XdH + 2Sr^{2+} \leftrightarrow (2Xd)Sr + 2H^+$	-11,246 ± 0,064 [e]	-14,988 ± 0,582 [e]
$2XaH + 2Ca^{2+} \leftrightarrow (2Xa)Ca + 2H^+$	-0,223 ± 0,507 [a]	-0,217 ± 0,182[a]
$2XbH + 2Ca^{2+} \leftrightarrow (2Xb)Ca + 2H^+$	-2,274 ±0,269 [a]	-0,490 ± 0,486 [a]
$2XcH + 2Ca^{2+} \leftrightarrow (2Xc)Ca + 2H^+$	-4,359 ± 0,131 [a]	-4,350 ± 0,032 [a]
$2XdH + 2Ca^{2+} \leftrightarrow (2Xd)Ca + 2H^+$	-11,805 ± 0,082 [a]	-14,840 ± 0,063 [a]

$XaH + K^+ \leftrightarrow XaK + H^+$	1,440 ± 0,084 [f]	
$XbH + K^+ \leftrightarrow XbK + H^+$	-0,510 ± 0,047 [f]	0,06 ± 0,12 [b]
$XcH + K^+ \leftrightarrow XcK + H^+$	-3,970 ± 0,048 [f]	-10,26 ± 0,14 [b]
$XdH + K^+ \leftrightarrow XdK + H^+$	-8,736 ± 0,037 [f]	-2,39 ± 0,22 [b]
$XaH + Na^+ \leftrightarrow XaNa + H^+$	-0,87 ± 0,14 [c]	-1,38 ± 0,177 [c]
$XbH + Na^+ \leftrightarrow XbNa + H^+$	-2,774 ± 0,13 [c]	0,263 ± 0,036 [c]
$XcH + Na^+ \leftrightarrow XcNa + H^+$	-4,192 ± 0,18 [c]	-2,619 ± 0,085 [c]
$XdH + Na^+ \leftrightarrow XdNa + H^+$	-8,946 ± 3,78 [c]	-8,454 ± 0,184 [c]
$2XaH + 2Mg^{2+} \leftrightarrow (2Xa)Mg + 2H^+$	-0,223 ± 0,507	-0,217 ± 0,182
$2XbH + 2Mg^{2+} \leftrightarrow (2Xb)Mg + 2H^+$	-2,274 ±0,269	-0,490 ± 0,486
$2XcH + 2Mg^{2+} \leftrightarrow (2Xc)Mg + 2H^+$	-4,359 ± 0,131	-4,350 ± 0,032
$2XdH + 2Mg^{2+} \leftrightarrow (2Xd)Mg + 2H^+$	-11,81 ± 0,082	-14,840 ± 0,063

[a] Wissocq et al. 2018 ,[b] Siroux et al. 2021, [c] Wissocq 2017, [d] Latrille et Bildstein 2022, [e] C. Latrille 2023 (Wissocq et al. 2018 réinterprété), [f] C. Latrille 2022 (Poinssot, 1999 et Missana et al. 2014 réinterprétés)

3.3. Etude de l'absorption et de l'accumulation de Cs et de Sr chez *Cannabis sativa*

3.3.1. Protocole de culture sur du sable

Les graines de *Cannabis sativa* proviennent d'un semencier spécialisé dans le chanvre, HEMP-it (France). La variété de *Cannabis sativa* étudiée est S18. Les graines sont stockées à l'obscurité et à 4°C.

Les cultures de *Cannabis sativa* en hydroponie sont réalisées sur du sable car des tests de culture en hydroponie dans une solution se sont avérés non concluants. Les tests en hydroponie dans une solution ont été effectués dans des bacs d'hydroponie équipés de bulleur. Les plantes ont été disposées sur des plateformes flottantes afin d'avoir une immersion complète des racines. Après plusieurs jours de culture, les racines ont montré des symptômes d'anoxie et une inhibition de la croissance. Il a été décidé de pratiquer une culture sur sable, dans lequel le chanvre présente une croissance homogène et un développement correct. De plus, le sable est préféré au sol car c'est un matériau chimiquement inerte. La concentration introduite dans la solution est considérée comme la concentration biodisponible pour la plante. Le sable utilisé est un sable d'aquarium composé à 100% de quartz avec une granulométrie de 1,5 à 2,5 mm.

La germination des graines commence par une étape de stérilisation. Un mélange d'éthanol et d'eau de javel a été utilisé. Une pastille d'eau de javel (NaClO) est dissoute dans 40 ml d'eau déminéralisée. 5 ml de cette solution sont ajoutés à 45 ml d'éthanol 100 %. Les graines sont plongées dans le mélange pendant 2 minutes. Puis, elles sont rincées 2 fois avec de l'éthanol 100 % et séchées à l'air. Ensuite les graines sont disposées dans une boîte de Petri avec 4 papiers filtres humidifiés. Les papiers sont humidifiés avec de l'eau déminéralisée et les boîtes fermées afin de garder une humidité constante au cours de la germination. Les boîtes sont recouvertes de papier aluminium pour garder les graines dans l'obscurité. Chaque boîte contient au maximum 50 graines (figure 3.3.A). Les boîtes sont maintenues à 4°C pendant 48 h et ensuite transférées dans les conditions de température de culture du phytotron pendant 5 jours.

Après la germination, les plantules sont repiquées dans des pots de sable (1 plante/pot). Le sable a été préalablement lavé et autoclavé. Les pots sont mis en culture dans un phytotron afin d'avoir des conditions culture contrôlées favorisant un développement optimal des plantes. La photopériode est fixée à 16 h, avec une humidité relative de 60 % et une intensité lumineuse de 115 µE. La température est maintenue à 23,5°C le jour et 19,5°C la nuit. Les plantes sont disposées dans des barquettes, avec 15 plantes par barquette (figure 3.3.B). Les pots sont partiellement immergés dans la solution nutritive à environ 1 cm du bas du pot, avec 1 L de solution nutritive par barquette. Cette méthode est choisie pour éviter une situation d'anoxie car des tests préliminaires de cultures ont montrés des symptômes d'anoxie avec un volume plus important de solution.

La composition de la solution nutritive est de [$MgSO_4$] = 0,75 mmol.L^{-1}, [$Ca(NO_3)$] = 2 mmol.L^{-1}, [H_3PO_4] = 0,5 mmol.L^{-1}, [KCl] = 5 mmol.L^{-1}, [MES] = 3,5 mmol.L^{-1}, [Fe-EDTA] = 10 µmol.L^{-1}, [$NH_4Mo_7O_{24}$, $4H_2O$] = 74 nmol.L^{-1}, [$MnSO_4$, H_2O] = 3,6 µmol.L^{-1}, [$ZnSO_4$, $7H_2O$] = 3 µmol.L^{-1}, [H_3BO_3] = 9,25 µmol.L^{-1} et [$CuSO_4$, $5H_2O$] = 0,785 µmol.L^{-1}. Les plantes sont cultivées pendant 15 jours dans la solution nutritive. Le volume de solution dans les barquettes est ajusté quotidiennement pour s'assurer qu'il y est suffisamment de solution pour le bon développement de la plante.

3.3.2. Protocole de déplétion en hydroponie

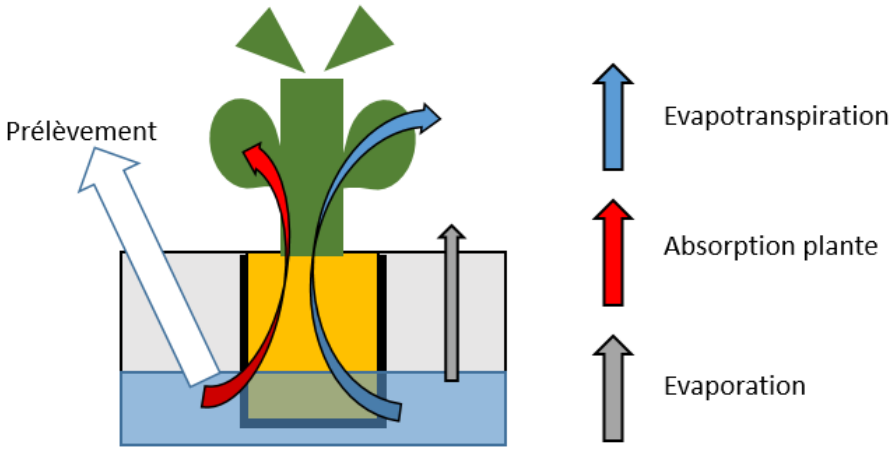
Afin d'obtenir les paramètres d'absorption d'eau ($ml.h^{-1}.g_{racine\ MS}^{-1}$) et d'ion ($I_{max}$ en $\mu mol.g_{racine\ MS}^{-1}.h^{-1}$, K_m en $mmol.L^{-1}$ et C_{min} en $mmol.L^{-1}$), un protocole de déplétion est choisi, inspiré du protocole de Classeen et Barber, 1974 et de Yam-Chimal et al. 2022. Les diminutions de la masse du système et de la concentration des éléments d'intérêt dans la solution sont suivies au cours du temps. La diminution de la concentration au cours du temps est attribuée à l'absorption par la plante. Il est alors possible de calculer un influx In ($\mu mol.g_{racine\ MS}^{-1}.h^{-1}$) et d'obtenir les paramètres d'absorption I_{max}, K_m et C_{min} à partir de la concentration initiale C_i ($mmol.L^{-1}$) par l'équation suivant :

$$In = \frac{I_{max}(C_i - C_{min})}{K_m + (C_i - C_{min})}$$

Après 15 jours de croissance dans la solution nutritive, les plantes sont carencées en l'élément d'intérêt pour l'application du protocole de déplétion (figure 3.3.C). La carence vise à obtenir une concentration initial minimum dans les plantes. Selon la littérature, la concentration en potassique dans la plante influence l'absorption racinaire. En présence d'une carence, le paramètre I_{max} augmente, le paramètre K_m diminue ce qui contribue à augmenter l'influx. La carence augmente la capacité d'absorption maximale et l'affinité pour l'élément (Zhu et al., 2000, Broadley et al., 1999, Drew et al., 1984). Il est réalisé une carence en K pour les tests de déplétion en K et Cs et une carence en Ca pour les tests de déplétion en Ca et Sr. Les pots contenant les plantes cultivées avec la solution nutritive sont égouttés pendant 30 min. puis immergés dans un bain d'eau osmosée pendant 1 h. Ensuite les pots sont égouttés à nouveau et replacés dans les barquettes où la solution nutritive est exempte de K ou de Ca. Ces étapes sont répétées une fois par jour pendant 3 jours. Ensuite les cultures de plante sont poursuivies la solution d'eau porale synthétique du sol (Tableau 3-9) sans K ou Ca pendant 4 jours afin de stabiliser le cortège ionique dans la plante. La solution est renouvelée tout les deux jours.

Les tests de déplétion sont réalisés sur 48 h, avec 3 réplicas biologiques pour chaque condition de concentration. Les plantes sont âgées de 32 jours ± 1 jour au début du test. Un groupe de plante homogène est disposé aléatoirement dans les systèmes de déplétion. Chaque système de déplétion est constitué d'une boîte contenant un pot de sable avec une plante et de 150 ml de solution. Le système est fermé par du parafilm afin de limiter l'évaporation de la solution tout en permettant les échanges gazeux. Les systèmes sont disposés sur des tables d'agitation pour s'assurer une concentration homogène dans l'ensemble de la solution (Figure 3-4 et 3-5D). Lors des expériences de déplétion la luminosité était de 245 µE, la photopériode de 16 h, l'humidité de 60% et la température maintenue à 23,5°C le jour et 19,5°C la nuit.

Figure 3-4 : Schéma de l'expérience de déplétion



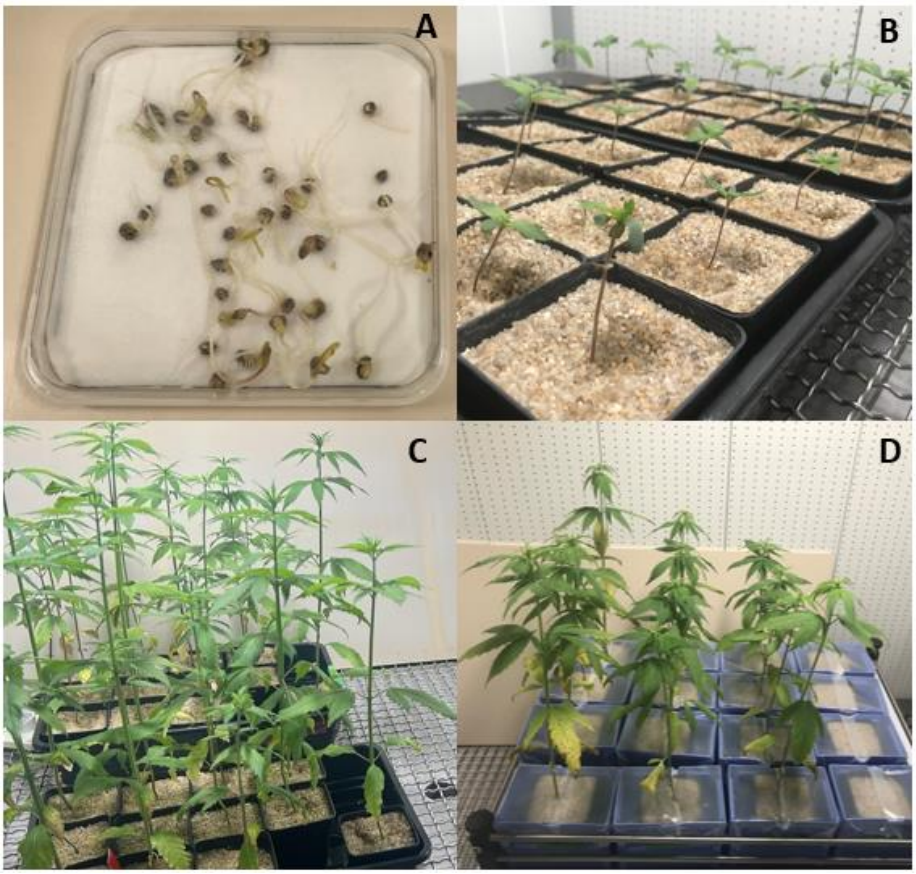
Les solutions de déplétion sont préparées sur une large gamme de concentration, entre 50 µmol.L^{-1} et 50 mmol.L^{-1} pour le K et Ca, entre 50 µmol.L^{-1} et 6 mmol.L^{-1} pour le Cs et entre 50 µmol.L^{-1} et 7 mmol.L^{-1} pour le Sr. Des solutions de KCl, $CaCl_2$, $CsNO_3$ et $SrCl_2$ concentrées sont utilisées pour obtenir les concentrations souhaitées. La solution d'eau porale synthétique est choisie comme composition de la solution de fond. Elle permet d'avoir une meilleure représentation de l'absorption du chanvre vis-à-vis du sol d'étude. Les solutions de déplétion sont préparées dans un volume de 700 ml suivant le Tableau 3.9. Le volume d'eau est ajusté en fonction du volume de solution mère de KCl, $CaCl_2$, $CsNO_3$ ou $SrCl_2$. Les solutions sont préparées par pesée.

Tableau 3-9 : Préparation de l'eau porale synthétique pour les solutions de déplétion.

Déplétion K et Cs	Volume (ml)	Déplétion Ca et Sr	Volume (ml)
$CaCO_3$ (0,5.10^{-3} mol.L^{-1})	511,5	$KHCO_3$ (0,1 mol.L^{-1})	2,050
$CaNO_3$ (0,1 mol.L^{-1})	0,239	NaCl (0,1 mol.L^{-1})	0,728
$CaCl_2$ (1 mol.L^{-1})	1,924	$MgSO_4$ (0,1 mol.L^{-1})	0,518
$CaSO_4$ (5.10^{-3} mol.L^{-1})	81,26	$NaNO_3$ (0,05 mol.L^{-1})	0,147
NaCl (0,1 mol.L^{-1})	2,050	H_2O	696,6
$MgSO_4$ (0,1 mol.L^{-1})	0,518		
$NaNO_3$ (0,05 mol.L^{-1})	0,147		
H2O	101,6		

La concentration dans la solution est suivie au cours du temps à partir de prélèvements faits à 0, 0,5, 1, 1,5, 2, 4, 8, 24 et 48 h. Lors de chaque prélèvement, le système est pesé et 2,5 ml de solution est prélevé dans la solution au niveau du bas du pot de sable. Afin de connaitre le volume exact prélevé, les tubes sont pesés avant et après le prélèvement, à l'aide d'une balance de précision. Les prélèvements sont acidifiés avec de l'acide nitrique 70%. K, Ca et Sr sont analysés par ICP-OES et le Cs par ICP-MS. À la fin de la déplétion, les plantes sont récoltées. La racine, la tige et les feuilles sont séparées et les masses fraiches de la tige et de la feuille sont pesées. Les racines, les tiges et les feuilles sont séchées à l'étuve à 55°C pendant 7 jours et leurs masses sèches sont pesées. Les concentrations dans les plantes sont obtenues par broyage et minéralisation des parties racinaires et aériennes, puis les solutions obtenues sont mesurées, après dilution, par ICP-MS et ICP-OES. Les échantillons de plante sont broyés à l'aide d'un broyeur à bille refroidi avec de l'azote liquide. 0,25g de chaque échantillon broyé est introduit dans les réacteurs de minéralisation en téflon. La solution d'attaque est composée de 1ml d'eau ultra-pure et 4ml d'acide nitrique 70%. Les réacteurs sont fermés et mis dans le four de minéralisation. Le four de minéralisation est un four micro-onde (Anton Paar, Multiwave 5000) et le programme utilisé consiste en une étape de montée en température jusqu'à 200°C pendant 20 minutes puis la température reste constante à 200°C pendant 10 minutes et une étape de refroidissement jusqu'à 70°C. Les échantillons sont récupérés puis dilués afin d'être analysés en ICP-OES ou en ICP-MS.

Figure 3-5 : Images des étapes du protocole de déplétion. A, germination, B, croissance avec solution nutritive, C, carence, D, déplétion.



3.3.3. Mesure ICP-OES et ICP-MS

Les prélèvements sont préalablement minéralisés avec de l'acide nitrique 70%. Les concentrations en K, Ca et Sr sont mesurées en ICP-OES. Les concentrations en Cs sont mesurées en ICP-MS. Les ICP-OES et ICP-MS sont réalisées avec un étalonnage entre 0,05 et 5ppm et 0,01 et 5ppb, respectivement. Les étalons sont réalisés à partir de solutions standards pour chaque élément. Lors de chaque mesure en ICP-OES et ICP-MS, des contrôles analytiques sont mesurées tous les 10 échantillons afin de contrôler une possible contamination. Les mesures des raies d'émissions en ICP-OES sont réalisées à 767nm, 318 ou 423nm, 461nm, respectivement, pour le K, Ca et Sr.

3.3.4. Paramètres de la plante suivis

Afin de s'assurer des conditions de culture et de caractériser l'absorption d'eau et d'ions par *Cannabis sativa*, différents paramètres sont suivis en fonction du temps.

Les mesures de masses fraiches et sèches des parties racinaires, de la tige et des feuilles permettent de calculer les teneurs en eau de ces compartiments. Ce paramètre est suivi sur l'ensemble des expériences de déplétion pour s'assurer d'être toujours dans des conditions biologiques semblables.

$$Teneur\ en\ eau = \frac{MF - MS}{MF}$$

Les solutions prélevées et les pesées à chaque temps de prélèvement lors des expériences de déplétion permettent de suivre le volume et la concentration de la solution au cours du temps (Figure 3-3) et de calculer les paramètres d'absorption d'eau (EVPT) et des cinétiques de Michaelis-Menten (Vmax, K_m, C_{min}).

Le paramètre d'absorption d'eau, EVPT ($ml.g_{racine\ MS}^{-1}.h^{-1}$), est obtenu en calculant la perte de masse du système au cours du temps rapportée à la masse racinaire sèche. Pour cela, il est pesé le système à $t_{initial}$ et à chaque temps de prélèvement. De plus, afin de soustraire l'évaporation de la solution, il est ajouté témoin constitué par un pot de sable sans plante pour chaque condition de concentration.

$$EVPT = \frac{V_{évapotranspiré}}{MS_{racine} \cdot t_{final}}$$

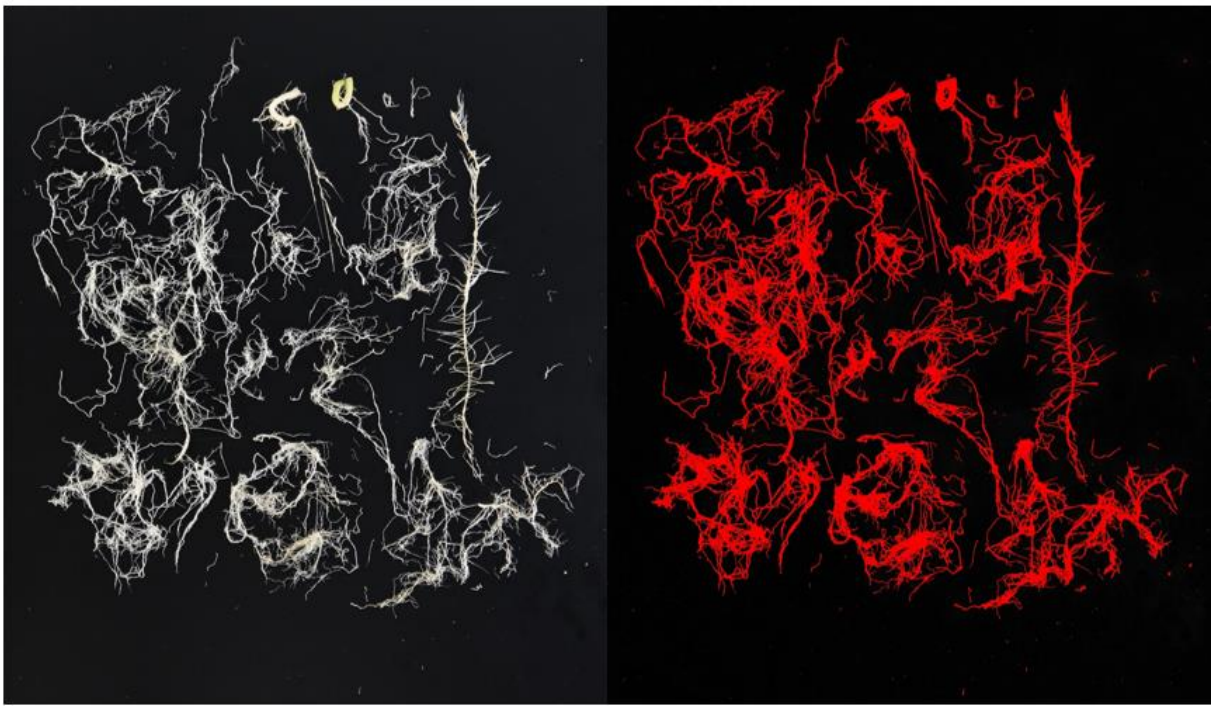
$$V_{évapotranspiré} = V_{initial} - (V_{initiale} - (m_{sys,ini} - m_{sys,final}) - V_{prélèvement} - V_{évaporé}$$

Avec, $V_{évapotranspiré}$, $V_{initial}$, $V_{prélèvement}$ et $V_{évaporé}$, les volumes (ml) total évapotranspiré, initial, total prélevé et total évaporé. MS_{racine}(g), la masse sèche de la racine, t_{final} (h), le temps final. $m_{sys,ini}$ et $m_{sys,final}$ (g), les masses du système à t_{intial} et t_{final}.

3.3.5. Mesure de la surface racinaire

L'unité du paramètre V_{max} utilisé dans la littérature et aussi dans le modèle HP1 pour décrire le transfert sol/solution/plante est en $mol.cm^{-2}.h^{-1}$. Or les valeurs de Imax calculés dans les expériences sont en $mol.g^{-1}.h^{-1}$. Il est nécessaire de convertir les I_{max} calculés en fonction de la masse de racine sèche à des V_{max} en fonction de la surface racinaire. Pour cela, il est réalisé des mesures de surface racinaire sur 10 plantes indépendantes. Les plantes sont cultivées dans les mêmes conditions que les tests de déplétion. Après 31 jours de croissance, les plantes sont récoltées et les racines sont séparées des parties aériennes. Les racines sont mises à plat sur un fond noir et prises en photo. Les images sont traitées sur Imagej, afin d'obenir la surface racinaire (cm^2) (Figure 3-6) (Annexe 3-7). Ensuite, les racines sont séchées à 55°C pendant 7 jours et les masses sèches sont pesées. En représentant la masse sèche en fonction de la surface, il est obtenu une droite de corrélation linéaire. Le coefficient de cette droite représente le paramètre de masse surfacique ($g.cm^{-2}$).

Figure 3-6 : Photo d'une racine et de la sélection faite sur ImageJ.



3.3.6. Calcul des influx à partir des courbes de déplétion

Les diminutions des concentrations dans les prélèvements au cours du temps permettent de calculer les influx de K, Ca, Cs et Sr dans le chanvre. La quantité absorbée par la plante au cours du temps est calculée par la différence entre le stock d'ion initial et final dans le système à chaque pas de temps en considérant aussi la quantité du prélèvement. Tout d'abord, deux valeurs de quantité dans la solution ($n_{solution}$, en mmol)) sont calculées au cours du temps. La première représente la quantité initiale dans la solution soustraite par les quantités des prélèvements. La seconde représente la quantité (en mmol) dans la solution aux cours du temps en considérant que la concentration du prélèvement équivaut à la concentration dans

la solution. La différence entre ces deux quantités est considérée comme le prélèvement racinaire à chaque pas de temps.

Le coefficient linéaire de la quantité absorbée par la plante entre 0 et 4h est utilisé comme la vitesse d'absorption de l'ion par la plante (µmol.h^{-1}). Enfin la vitesse d'absorption est rapportée à la masse de la racine sèche pour obtenir l'influx de la plante en µmol.g_{racine} MS^{-1} .h^{-1}.

3.3.7. Paramètres d'absorption et évaluation de l'adaptation à la phytoremédiation

Les paramètres d'absorption de la plante I_{max}, K_m et C_{min}, sont obtenus par ajustement l'équation de Michaelis-Menten sur les influx obtenus expérimentalement. La courbe est calculée en considérant un influx généré par un transporteur de haute et de basse affinité pour le K et le Ca et avec un transporteur seulement de haute affinité pour le Cs et le Sr. Il est utilisé le module « solveur » de EXCEL pour ajuster les paramètres vis-à-vis des données expérimentales. L'ajustement des paramètres de Michaelis-Menten est réalisé à partir de la fonction « GRG non-linéaire ». Il est demandé l'erreur quadratique moyenne, RMSE, minimum entre les influx expérimentaux et calculés. Le RMSE est calculé par la formule suivante :

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(In_{calculé} - In_{expérimental})^2}{N}}$$

L'étude de l'adaptation du chanvre pour la phytostabilisation est fait par le calcul des facteurs de bioaccumulation et de translocation de Cs et de Sr dans le chanvre. Le facteur de bioaccumulation et de translocation doit être < 1 pour considérer le chanvre comme une espèce adaptée pour la phytostabilisation. Le facteur de bioaccumulation, FBA, est calculé à partir des concentrations totales mesurées dans la plante et de la concentration initiale dans la solution C_i selon les équations :

$$FBA = \frac{C_{plante}}{C_i}$$

Le facteur de translocation, FT, est calculé à partir des concentrations mesurées dans les plantes après les expériences de déplétion.

$$FT = \frac{C_{feuille}}{C_{racine}}$$

3.3.8. Incertitudes expérimentales

Les incertitudes associées aux paramètres d'absorption, notamment K_m et I_{max}, ont été estimées à partir des erreurs standard de la régression de Lineweaver-Burk. Les pentes, les ordonnées à l'origine et leurs incertitudes respectives ont été calculées en utilisant la fonction

« LINEST » de Microsoft Excel. Les incertitudes sur la pente (σ_a) et l'ordonnée à l'origine (σ_b) ont été obtenues a partir des relations suivantes :

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{\sum\left(y_i - (ax_i + b)\right)^2}{(n-k-1)\sum(x_i - \bar{x})^2}}$$

$$\sigma_b = \sqrt{\frac{\sum\left(y_i - (ax_i + b)\right)^2}{(n-k-1)}} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}}$$

où *n* représente le nombre d'échantillons, *k* le nombre de coefficients, x_i et y_i, les inverses de des concentrations en solution (L.mmol $^{-1}$) et de l'influx (mmol.$g_{racine\ MS}$.h.mmol $^{-1}$), $\bar{x}$ la moyenne des valeurs de x_i, et $\sum\left(y_i - (ax_i + b)\right)^2$, la somme des carrés des résidus.

Les incertitudes de I_{max} et K_m ont ensuite été calculée par propagation des incertitudes. L'incertitude sur I_{max} a été calculée selon la relation

$$\sigma_{I_{max}} = \left|\frac{dI_{max}}{db}\right| \sigma_b = \left|-\frac{1}{b^2}\right| \sigma_b = \frac{\sigma_b}{b^2}$$

Pour K_m, l'incertitude a été déterminée par :

$$\sigma_{K_m} = \sqrt{\left(\frac{\partial K_m}{\partial a}\sigma_a\right)^2 + \left(\frac{\partial K_m}{\partial b}\sigma_b\right)^2}$$

sachant que $Km = \frac{a}{b}$, les dérivées partielle sont données par :

$\frac{\partial K_m}{\partial \sigma_a} = \frac{1}{b}$ et $\frac{\partial K_m}{\partial \sigma_b} = -\frac{a}{b^2}$

L'incertitude totale sur K_m s'écrit alors :

$$\sigma_{K_m} = \sqrt{\left(\frac{1}{b}\sigma_a\right)^2 + \left(-\frac{a}{b^2}\sigma_b\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{b}\right)^2 + \left(\frac{a.\sigma_b}{b^2}\right)^2}$$

Chapitre 4 : Effet de la compétition entre Cs et Sr sur les propriétés de rétention du sol et leur biodisponibilité.

4.1. Introduction

Lors de rejets nucléaires accidentels, des volumes importants de sols sont contaminés. Les principaux radionucléides présents dans les sols après les accidents de Tchernobyl et Fukushima sont le césium et le strontium (Kasar et al., 2013, Steinhauser et al., 2014, Tsukada et al., 2023, Kavasi et al., 2023). La dispersion de ces éléments dans l'environnement et leur passage dans la chaine alimentaire engendrent des risques pour la santé. Une fois déposés sur les sols, ces radionucléides ont une faible mobilité en raison de leur affinité avec les argiles et restent dans la partie supérieure du sol (Madoz-Escande et al., 2002, Kazachonok et Popova, 2014, Mishra et al., 2014). Du fait de cette proximité spatiale avec les racines, le césium et le strontium sont potentiellement biodisponibles pour les plantes. Afin de comprendre et prédire le devenir de ces contaminants dans les sols et adapter les techniques de remédiation, il est important d'étudier la rétention de Cs et de Sr dans ce compartiment (Durrant et al., 2018, Siroux et al., 2021, Berns et al., 2018). De plus, lors de rejets accidentels, les contaminations peuvent être multi-élémentaires (Steinhauser et al., 2014, Larionova et al., 2021, Mishra et al., 2014). La rétention de contaminants multiples dans le sol va dépendre des compétitions entre ces éléments vis-à-vis des phases réactives. La rétention d'un élément va pouvoir être limitée par celle d'un autre élément plus affine. Ceci va influer sur la biodisponibilité des contaminants.

La rétention des radionucléides dans les sols implique de nombreux processus tels que l'échange d'ions, la complexation et la précipitation. Dans le contexte d'une contamination d'un sol par Cs et Sr, le principal processus impliqué dans la rétention est l'adsorption sur les minéraux argileux (Siroux et al., 2021, Zhang et al., 2022, Hwang et al., 2023). Le césium et le strontium ont des affinités différentes selon les minéraux. Le césium a une plus grande affinité pour l'illite que pour la vermiculite, la smectite et la kaolinite (Durrant et al., 2018, Missana et al., 2014, Siroux et al., 2021, Latrille et Bildstein, 2022). La réactivité des argiles est liée aux charges négatives situées à leur surface. Selon leur origine et leur localisation, ces charges négatives forment des sites de sorption compensés par un cation. La contribution principale de la forte rétention de Cs et de Sr sur ces minéraux est attribuée à des sites de faible capacité et de haute affinité (Galamboš et al., 2013, Wissocq et al., 2018, Siroux et al., 2018, Siroux et al., 2021). L'affinité de Cs pour ces sites est plus importante que celle de Sr (Missana et al., 2008, Wissocq et al., 2018, Siroux et al., 2018). Divers paramètres influent sur la sorption de ces éléments, tels que leurs concentrations en solution, le pH et la force ionique de la solution (Missana et al., 2014, Fuller et al., 2014, Wallace et al., 2012). La matière organique présente

dans les sols n'a pas une influence majeure sur la sorption de Cs (Siroux et al., 2021). Elle peut parfois conduire à une diminution de la sorption de Cs (Dumat et al., 2000, Dumat et al., 1997, Lofts et al., 2002). En effet l'interaction entre le césium et les acides humiques est faible (d'Orlyé et Reiller, 2012) et la matière organique peut limiter l'accessibilité de Cs aux sites de sorption des minéraux argileux (Dumat et al., 2000). La littérature sur l'influence de la matière organique sur la sorption de Sr a montré une augmentation de la sorption de Sr dans les sols en présence de matière organique (Boyer et al., 2018, Zhang et al., 2006, Qiu et al., 2018, Van Bergeijk et al., 1992). Le Sr se fixe sur la matière organique par des processus de complexation de surface (Berns et al., 2018, Sadhu et al., 2015). Cependant, Siroux et al. (2021) décrivent une sorption de Sr identique avant et après la suppression de la matière organique dans des sols agricoles. L'interaction de Sr sur la matière organique est un processus mineur dans la rétention de cet élément dans le sol. Sa prédominance dépend de la quantité de matière organique et de sa nature. La présence de carbonate dans le système n'a pas d'effet direct sur la sorption de Cs, le césium ne précipite pas sous la forme de carbonate (Gutierrez et Fuentes, 1996). La sélectivité de la sorption de Sr sur la calcite est très faible par rapport à d'autres divalents (Zachara et al., 1991). La sorption de Sr en milieu carbonaté peut augmenter par la précipitation de Sr en strontianite, $SrCO_3$ ou la complexation avec des bicarbonates sous la forme $SrHCO_3$. Cependant ce processus est un contributeur minoritaire de la sorption de Sr dans les sols (Jinzhou et al., 1996, Xiongxin et al., 1999).

Généralement, l'adsorption dans les sols est représentée par des modèles empiriques basés sur des facteurs de transfert ou des modèles semi-empiriques basés sur des isothermes de Freundlich ou de Langmuir (Mincher et al., 2004, Gotto et al., 2008, Abdel-Karim et al., 2016, Galamboš et al., 2009, Comans et al., 1991, Staunton et Roubaud, 1997). Cependant, la rétention décrite par ces modèles est valable dans des conditions physico-chimiques spécifiques et ne peut pas être extrapolée à des conditions différentes. En conséquence, ces modèles ne permettent pas de décrire la sorption d'éléments traces dans un milieu naturel en présence d'ions compétiteurs. L'étude de la sorption dans des conditions physico-chimiques complexes nécessite l'utilisation de modèles thermodynamiques. La sorption de Cs et de Sr est bien décrite par des modèles macroscopiques d'échange d'ions et mécanistiques de complexation de surface (Gutierrez et Fuentes, 1996, Tournassat et al., 2009, Cherif et al., 2017, Siroux, et al., 2021, Wissocq et al., 2018, Missana et al., 2008, Fuller et al., 2014, Poinssot et al., 1999). En particulier, la sorption de Cs et de Sr sur différents minéraux argileux ainsi que sur des sols naturels a été interprétée avec le modèle d'échangeur d'ions multisites (MSIE) (Jacquier et al., 2004, Reinosot-Masset et Ly, 2014, Siroux et al., 2017, Wissocq et al., 2018, Siroux et al., 2021). Ce modèle permet une description macroscopique du processus d'adsorption sur différents sites de sorption. Il prend en compte la chimie de la solution et les compétitions entre les ions pour l'adsorption. Il décrit les échanges sur les sites de sorption des minéraux, entre les cations présents dans la solution et un ion de référence, le proton. Ces échanges sont décrits par la loi d'action de masse selon les capacités d'échange des sites et leurs sélectivités pour les ions par rapport au cation de référence. En présence d'une solution multi-élémentaire, la compétition est décrite par la différence de sélectivité entre ces ions vis-à-vis du proton, pour chaque site de sorption (Tertre et al., 2009, Siroux et al., 2021).

Cependant, la description de la sorption de Cs et de Sr par ce modèle n'a été appliquée que sur des cas de mono-contamination et reste à être éprouvée sur leur présence simultanée dans le système. Ce modèle permet aussi la description de la sorption sur des assemblages minéralogiques, comme des phases argileuses naturelles ou des sols (Tertre et al., 2009, Wissocq et al., 2018, Savoye et al., 2012, 2015, Siroux et al., 2018, 2021), en associant une approche d'additivité des propriétés de rétention des phases réactives pondérées de leurs proportions dans l'assemblage.

L'étude de la compétition entre Cs et Sr sur les propriétés de sorption d'un solide est peu développée dans la littérature. Qiu et al. (2018) montrent une diminution de la sorption de Sr en présence de Cs mais non l'inverse, entre pH = 5 et 8 avec des concentrations initiales de 10^{-5} mol.L^{-1} sur un sol sableux naturel. Les auteurs expliquent ce comportement par des sites de sorption spécifiques différents entre Cs et Sr. Selon Bradbury et Baeyens (2005), seuls les métaux ayant des propriétés chimiques similaires (état de valence, comportement à l'hydrolyse, spéciation aqueuse) entrent en compétition les uns avec les autres. Fernandes et Baeyens (2019) ont étudié les effets de compétition sur la sorption d'ions de métaux lourds (Pb, Zn, Ni, Co, Eu). Ils montrent que des ions présents simultanément peuvent être non-compétiteurs, compétiteurs ou partiellement compétiteurs entre eux à l'égard de la sorption. En présence de deux ions non-compétiteurs, la sorption de chaque ion est semblable à leur sorption en condition mono-élémentaire. Ces ions ne se fixent pas sur les mêmes phases ou sites de sorption. En présence d'ions compétiteurs, la compétition entre ces ions se fait vis-à-vis de leur sélectivité pour les sites de sorption et de la capacité d'échanges des sites. En effet, une forte sorption des cations à l'état de trace est généralement associée aux sites de forte affinité et faible capacité. Par conséquent, tout effet de compétition sera plus significatif pour ces sites lorsqu'ils deviennent saturés (Bradbury et Bayens, 2005). Les modèles thermodynamiques considèrent intrinsèquement la compétition entre ces ions selon leurs sélectivités. Dans ce cas, le modèle décrit convenablement les données expérimentales de sorption d'ions compétiteurs. Une compétition partielle considère une diminution de la sorption d'un ion en présence d'un compétiteur, qui peut être différente de celle simulée par le modèle. Cette compétition partielle rend compte d'une différence d'accessibilité des sites suivant les ions en présence (Fernandes et Baeyens, 2019).

Dans les situations où le césium et le strontium sont présents simultanément, des interactions compétitives peuvent se produire entre ces ions pour leur sorption sur les sites de sorption. Ces effets compétitifs peuvent diminuer ou augmenter la sorption de ces ions sur les sites de sorption. Les expériences suivantes visent à évaluer, s'il existe, un effet compétitif entre Cs et Sr lors de leur sorption sur le sol d'étude, bien que leurs propriétés chimiques diffèrent. L'approche suit une démarche pas à pas en complexitée qui consiste à évaluer la compétition entre ces éléments sur des isothermes de sorption acquises sur des phases pures (illite et smectite), sur un mélange de ces phases extrait de la fraction argileuse d'un sol décarbonatée, ainsi que d'évaluer l'impact des carbonates sur la rétention simultanée de Cs et Sr. L'interprétation des données expérimentales s'appuit sur leurs modélisations. Cette étude vise, d'une part à améliorer la représentation de la rétention des contaminants en présence

d'une multi-contamination, et d'autre part déterminer la biodisponibilité de Cs et Sr à partir de la modélisation thermodynamique de l'échange d'ion en considérant la physico-chimie du système complexe sol.

4.2. Matériels et méthodes

4.2.1. Matériels

L'illite utilisée dans les expériences en batch est l'illite du Puy en Velay (Haute Loire, France). La smectite utilisée est une montmorillonite extraite de la bentonite du Wyoming MX80. Ces minéraux ont été préalablement purifiés pour éliminer les carbonates et la matière organique, et séparer les minéraux mineurs selon le protocole de Siroux et al. (2018) et Wissocq et al. (2018). Le sol étudié a été prélevé sur le centre du CEA de Cadarache, à Saint-Paul-Lez-Durance (Bouches-du-Rhône, 13099). L'horizon A a été prélevé à une profondeur de 5 à 15 cm sous la couverture végétale. Le sol a été émietté, séché à l'air libre puis tamisé à 2 mm.

La distribution granulométrique des particules de sol a été determinée par tamisage par voie humide et la sédimentation dans l'eau, suivant un protocole inspiré de la norme AFNOR NF X31-107. La fraction de taille > 200 µm correspond au sable grossier, le sable fin à 200-50 µm, le limon grossier à 50-20 µm, le limon fin à 20-2 µm et la fraction argileuse à < 2 µm. Cette mesure a été effectuée sur le sol décarbonaté. La décarbonatation du sol tamisé à 2mm a été réalisée par une attaque acide avec une solution de HCl 0,1 mmol.L^{-1} à 70 °C avant l'analyse granulométrique. La teneur en matière organique a été déterminée par perte au feu à 500°C et la teneur en carbonates de calcium par calcimétrie Bernard selon la norme AFNOR NF ISO 10693. Le pH_{eau} a été mesuré en utilisant un rapport de 1/5, sol/eau milliQ, conformément à la norme française NF ISO 10390.

Les mesures de la CEC et des cations échangeables ont été réalisées par la saturation des sites d'échange des minéraux par échange cationique K/Cs. La mesure de la CEC a été réalisée sur 0,3 g de sol < 2 mm ou 0,1 g de la fraction granulométrique < 2 µm décarbonatée, sans M.O. dispersées dans 5 ml de KCl à 5.10^{-2} mol/L^{-1}, avec un ajout de KOH à 0,2 mol.L^{-1} pour ajuster le pH autour de 9. Les suspensions ont été agitées pendant 7 jours, puis centrifugées à 10000 tours/min pendant 45 minutes, pour récupérer la fraction solide. Les cations K^+ adsorbés sur les sites d'échange sont ensuite remplacés par des cations Cs^+. La CEC est determinée par le nombre de mole de K extrait par gramme de solide. La phase solide saturée en K est mise en suspension dans 5 ml de CsCl à 5.10^{-2} mol.L^{-1} avec l'ajout de CsOH à 0,1 mol.L^{-1} pour ajuster le pH autour de 9. La suspension a été de nouveau agitée pendant 7 jours. Le surnageant a été prélevé après centrifugation à 10000 tours/min. pendant 45 minutes et la concentration en K a été mesurée en chromatographie ionique. Entre chaque saturation, le surnageant a été éliminé et la phase solide a été rincée avec de l'éthanol et séché à 60°C. La mesure de la CEC correspond à la concentration de K libéré par la saturation des sites avec Cs. La mesure des cations échangeables a été réalisée par la désaturation des cations échangeables en saturant les sites d'échange avec Cs. 0,1 g de la fraction < 2 µm extraite sans traitement du sol < 2 mm a été mis en suspension dans 5 ml de CsCl à 5.10^{-2} mol.L^{-1} et CsOH 0,1 mol.L^{-1} pour ajuster le

pH à 9. Le surnageant a été récupéré et les concentrations des cations majeurs (Ca, K, Na, Mg) ont été mesurées par chromatographie ionique.

La quantification des minéraux argileux a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX), suivie d'un traitement spectral pour obtenir les pourcentages de minéraux argileux cohérents avec les capacités d'échange cationique mesurées dans le sol.

Tableau 4-1 : Résultats de la caractérisation du sol pour les mesures de pH_{eau}, de la distribution granulométrique du sol < 2 mm décarbonatée en pourcentage, des pourcentages de matière organique (M.O.) et de carbonate ($CaCO_3$).

	pH_{eau}	Argile	Limon fin	Limon grossier	Sable fin	Sable grossier	M.O.	$CaCO_3$
Sol de Cadarache-5cm décarbonaté	8,5 ± 0,2	22,8	23,0	12,6	30,1	11,5	6,4 ± 0,2	25,8 ± 1,2

Le sol est un sol basique avec un pH_{eau} de 8,5 ± 0,2 (Tableau 4-1). La teneur en matière organique est de 6,4 ± 0,2 % (Tableau 4-1). La teneur en matière organique est faible, similaire à celles obtenus pour des sols agricoles (Siroux et al., 2021). Le sol a une teneur en carbonate importante de 25,8 ± 1,2 % (Tableau 4-1). Le pH basique, la présence d'argile et la forte teneur en carbonate sont représentatifs d'un calcosol.

Les analyses granulométriques ont été réalisées sur le sol décarbonaté. Les résultats révèlent une proportion plus élevée de la fraction de sable fin (200-50 µm), 30,1 %, suivie de la fraction argileuse (< 2 µm), 22,7 % et des limons fins (20-2 µm), 23 % (Tableau 4-1). Le sol étudié comprend de 41,6 % de fractions grossières, 35,7 % de limons et 22,7 % d'argiles, ce qui lui confère une texture limoneuse (U.S. Dept.Agriculture, 1951).

Tableau 4-2 : Caractéristiques du sol < 2 mm brut et de la fraction argileuse < 2 µm décarbonatée pour les mesures de CEC, cations échangeables et de la quantification des minéraux argileux. Pour la mesure de CEC sur la fraction argileuse décarbonatée, la matière organique a été préalablement éliminée.

Cation exchange <2 µm ($meq.100g^{-1}$)				CEC <2mm brut ($meq.100g^{-1}$)	CEC <2µm décarbonatée sans M.O. ($meq.100g^{-1}$)	Illite (% <2 mm brut)	Smectite (% <2 mm brut)
Na	K	Mg	Ca				
0,53	1,93	0,68	24,06	3,95 ± 0,08	24,02 ± 1,89	17,7	1,8

La CEC sur le sol brut < 2 mm et sur la fraction argileuse sont respectivement de 3,95 ± 0,08 $meq.100g^{-1}$ et 24,02 ± 1,89 $meq.100g^{-1}$. En considérant que la réaction d'échange entre Cs et K a lieu uniquement sur les minéraux argileux présents dans le sol, la CEC < 2 mm et la CEC < 2 µm décarbonatée et sans M.O. sont reliées par le pourcentage de la fraction argileuse dans le sol. Or, l'application du pourcentage de fraction argileuse dans le sol à la valeur de CEC <2 µm décarbonatée et sans M.O. ne permet pas de retrouver sur la valeur de CEC < 2 mm (5,45 au lieu de 3,95 $meq.100g^{-1}$). Cette différence peut être due à une diminution de l'accessibilité

des sites de sorption en présence de matières organiques et de carbonates lors de la mesure de la CEC du sol brut < 2 mm. Les résultats des mesures des cations échangeables sur la fraction < 2 µm ont montré que Ca^{2+} est le cation échangeable majoritaire dans le système, 24,06 meq.100g^{-1}. La somme des cations échangeables est de 27,2 meq.100g^{-1}. La somme des cations échangeables de la fraction < 2 µm décarbonatée est légèrement supérieure à la valeur de CEC pour la fraction < 2 µm décarbonatée, sans M.O. L'élimination de la matière organique pour la mesure de CEC entraine une diminution de 3 meq.100g^{-1}.

Des mesures par diffraction des rayons X (DRX) sur la fraction argileuse décarbonatée, ont permis d'identifier les phases minérales argileuses telles que l'illite, la smectite mais aussi la kaolinite et la chlorite. Cet assemblage minéralogique a été simplifié aux phases réactives dominantes (illite et smectite) en considérant la CEC de chaque minéral et des CEC mesurées sur le sol brut et la fraction argileuse. La contribution de la kaolinite à la CEC de la fraction argileuse est faible comparée à l'illite et la smectite. L'illite et la smectite sont plus réactives vis-à-vis de Cs et de Sr (Reinoso-Maset et Ly, 2014, Siroux et al., 2017, Wissocq et al., 2018) et présentent des CEC largement supérieures à celle de la kaolinite (respectivement 24,88 et 3 meq.100g^{-1}). La kaolinite n'est alors pas considérée dans la description de la sorption sur la fraction argileuse. De même, le pourcentage de chlorite et sa contribution dans la sorption des éléments cibles est négligeable. Les pourcentages d'illite et de smectite sont respectivement de 78 % et 7,8 % dans la fraction argileuse. Le pourcentage d'illite et de smectite dans le sol est obtenu à partir du pourcentage d'illite et de smectite calculé pour la fraction argileuse et le pourcentage d'argile dans le sol. Les pourcentages d'illite et de smectite dans le sol sont respectivement de 17,8 % et 1,8 %.

L'eau interstitielle en équilibre avec la phase solide du sol est appelée eau porale. Cette eau porale a été modélisée selon l'approche décrite par Beaucaire et al. (2016). Les concentrations sont calculées à partir des cations échangeables, de la CEC, de mesures des ions labiles par lixiviation et de la proportion d'illite et de smectite dans le sol d'étude ainsi que de leurs propriétés d'adsorption (Voir partie 3.1.4.h.). La modélisation de l'eau porale est réalisée avec le logiciel PHREEQC. Pour contraindre la modélisation des isothermes de rétention, la pCO_2 est calculée à partir de la concentration en HCO_3^- mesurée dans la solution à l'équilibre dans les batchs, selon l'équation suivante :

$$pCO_2 = \frac{\gamma_{HCO3} * [HCO_3^-] * [H^+]}{Ka * \alpha} \qquad \alpha = \frac{(H_2CO_3)}{pCO_2} = 10^{-1,4} \text{ à } 20°C \qquad Ka = 10^{-6,4}$$

Avec Ka, le constante d'acidité entre H_2CO_3 et HCO_3^-, α constante globale, γ_{HCO3^-}, le coefficient d'activité du HCO_3^-.

4.2.2. Conditionnement des échantillons

Le conditionnement des minéraux argileux et du sol permet de saturer les sites de sorption à un cortège cationique choisi. Le cation échangeable majeur dans le sol d'étude est Ca^{2+}. Les phases argileuses pures et les fractions argileuses du sol ont donc été conditionnées en Ca, afin de simplifier les réactions d'échange lors des isothermes de sorption de Cs et de Sr. Le conditionnement a été réalisé par des étapes d'extraction humide, de décarbonatation et de

saturation. D'abord, pour récupérer la fraction argileuse, le sol a été dispersé dans de l'eau ultra-pure, avec un ratio de 1:10 pendant 24 h et ensuite tamisé à 20 µm. La fraction argileuse dans la solution restante a été séparée de la fraction 2-20 µm par décantation puis siphonée après une durée de décantation et hauteur de colonne fixées selon la loi de Stokes. La suspension extraite a ensuite été centrifugée à 10000 tours/min pendant 45 minutes. Ces étapes ont été répétées jusqu'à épuisement de la fraction < 2 µm dans la suspension < 20 µm. Le culot de centrifugation a été séché à 105 °C. La décarbonatation d'une partie de la fraction argileuse a été effectuée pour éliminer la calcite et la dolomite. Cette étape a été réalisée par une attaque acide avec une solution de HCl à 0,1 mol.L^{-1} à 70 °C. La fraction argileuse décarbonatée a ensuite été rincée avec de l'éthanol et séchée à l'air.

Pour l'illite, la smectite et la fraction argileuse décarbonatée, la saturation a été ensuite réalisée avec du Ca. Les phases argileuses pures et la fraction argileuse décarbonatée du sol ont été dispersées dans du $CaCl_2$ à 1 mol.L^{-1}, selon un ratio solide/solution de 1:10, soit 0,5 g dans 5 ml. Du $Ca(OH)_2$ à 2.10^{-2} mol.L^{-1} a été ajouté pour fixer le pH au-dessus de 8. Le mélange solide/solution a été agité pendant 72 heures, suivi d'une centrifugation. Ces étapes ont été répétées deux fois. Par la suite, la phase solide a été dispersée trois fois dans une solution de $CaCl_2$ à 10^{-3} mol.L^{-1} pendant 24 heures. Après centrifugation, la phase solide a été rincée à l'éthanol et séchée à l'air libre pendant 2 jours. Pour la fraction argileuse carbonatée, le conditionnement a été réalisé dans une solution de CaCO3 en équilibre avec la calcite. La fraction argileuse a été mise en suspension deux fois pendant 24 heures. Entre chaque étape de conditionnement, les tubes ont été centrifugés et le surnageant a été renouvelé. À la fin du conditionnement, le solide a été rincé avec de l'éthanol et séché à l'air libre.

Pour le conditionnement du sol, la solution de fond correspond à la composition de l'eau porale. Cette eau porale modélisée a ensuite été utilisée pour mettre en suspension le sol avant les expériences de sorption.

4.2.3. Expériences d'isotherme d'adsorption

a. Solutions

Les solutions préparées de $CaCl_2$, $SrCl_2$ et de CsCl stables ont des concentrations de 1.10^{-3} mol.L^{-1} pour $CaCl_2$, entre 1.10^{-6} et 1,2 mol.L^{-1} pour $SrCl_2$, et entre 8.10^{-6} et 0,1 mol.L^{-1} pour CsCl. Les solutions ont été préparées par pesée en utilisant de l'eau MilliQ. Les solutions de $^{85}SrCl_2$ et $^{137}CsCl$ ont été préparées par pesée à partir de sources mères calibrées ELSB45 N°83524/1 pour Sr et ELSB45 N°81501/3 pour Cs.

L'eau porale a été préparée avec une solution de 5.10^{-4} mol.L^{-1} de $CaCO_3$, 0,2 mol.L^{-1} de K_2CO_3, 0,02 mol.L^{-1} de Na_2CO_3, 0,1 mol.L^{-1} de NaCl, 0,4 mol.L^{-1} de Na_2SO_4, 0,02 mol.L^{-1} de NaOH et 0,001 mol.L^{-1} de $MgSO_4$. Le pH de la solution préparée a été ajusté avec une solution de NaOH. Les concentrations de l'eau porale modélisées et mesurées sont présentées dans le Tableau 4-3.

Tableau 4-3 : Concentrations modélisées et mesurées de l'eau porale utilisée lors des expériences d'isotherme de sorption sur le sol brut < 2 mm.

	Na	K	Mg	Ca	Alcalinité
Eau porale modélisée	0,02	0,06	0,002	0,45	0,95
Eau porale mesurée	0,03	0,06	0,004	0,35	0,48

b. Expériences en batch

Conditions expérimentales

Les expériences de sorption ont été réalisées en batch avec des isothermes de sorption à l'équilibre en fonction de la concentration. L'étude de la compétition entre Cs et Sr sur la sorption dans un sol naturel a été réalisée suivant une démarche pas à pas. Elle permet une description des contributions des phases réactives présentent dans le sol et des effets de compétition.

Dans un premier temps, des isothermes de sorption de Cs et de Sr ont été réalisées sur des phases argileuses pures d'illite et de smectite, en conditions homo-ioniques. Cela a permis de vérifier la fiabilité de la base de donnée, notamment les paramètres de rétention, utilisée dans le modèle pour bien décrire les données expérimentales et valider le script du modèle. Ensuite, la compétition entre Cs et Sr a été étudiée sur les mêmes phases argileuses pures à partir d'isothermes en concentration de sorption de Cs et Sr à des concentration fixes en cation compétiteur. Les données expérimentales et modélisées issues de la sorption de Cs et de Sr en présence d'une solution multi-élémentaire (Cs + Sr) ont été comparées aux isothermes effectués sans compétition. Ces isothermes permettent de mettre en évidence les effets d'une multi-contamination sur la contribution des sites de sorption de ces minéraux. Ensuite, des isothermes en concentration de sorption de Cs et de Sr avec une concentration en compétiteur fixe ont été réalisées sur les fractions argileuses décarbonatée et carbonatée du sol d'étude. L'objectif est de valider l'approche additive, d'évaluer la contribution des minéraux argileux et des carbonates dans la sorption de Cs et de Sr en condition multiphasique et multi-contaminée ainsi que l'effet d'une multi-contamination sur ces contributions. Enfin, des isothermes de sorption de Cs et de Sr ont été effectuées sur le sol brut de Cadarache avec les mêmes concentrations en cation compétiteur. Ces expériences ont pour but de vérifier la description des données expérimentales par le modèle et de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la sorption de Cs et de Sr en condition multi-contaminée et multiphasique sur le sol d'étude et de prévoir la concentration en Cs et Sr désorbés à l'équilibre dans la solution.

Concernant les isothermes de sorption sur l'illite et la smectite sans compétition, le pH a été maintenu à 8, avec des concentrations initiales en Cs comprise entre 10^{-7} et 5.10^{-5} mol.L^{-1} et de Sr entre 9.10^{-8} et 9.10^{-4} mol.L^{-1}. Les isothermes de sorption en compétition entre Cs et Sr sur l'illite, la smectite et la fraction argileuse ont été réalisées en maintenant le pH constant et en fixant une concentration en l'ion compétiteur. Les conditions de concentration ont été choisies selon les différences d'affinité entre Cs et le Sr pour l'illite calcique. D'après Latrille et Bildstein (2022), le logK_d de Cs sur la Ca-illite est de 1,3 L.kg^{-1} pour une concentration en solution à l'équilibre de 10^{-2} mol.L^{-1} de Cs (I = 0,03 mol.L^{-1} $CaCl_2$), tandis que Wissocq et al. (2018) rapportent un logK_d de 1,3 L.kg^{-1} pour le Sr sur la Ca-illite pour une concentration en solution à l'équilibre de $10^{-6,2}$ mol.L^{-1} (I = 0,03 mol.L^{-1} $CaCl_2$). Il a alors été appliqué la différence de concentration entre le Sr et le Cs pour fixer les concentrations des ions compétiteurs. Pour l'isotherme en concentration de sorption de Cs, avec des concentrations en Cs entre 5.10^{-7} et 5.10^{-5} mol.L^{-1}, une forte concentration en Sr, [Sr] = 10^{-4} mol.L^{-1}, a été utilisée. Alors que pour l'isotherme en concentration de sorption de Sr, avec des concentrations en Sr entre 2.10^{-8} et 1.10^{-3} mol.L^{-1}, une concentration faible en Cs, [Cs] = 10^{-8} mol.L^{-1}, a été fixée. Les expériences sur le sol brut ont été réalisées avec une gamme de concentration initiale en Cs, entre 10^{-5} et 10^{-3} mol.L^{-1} et en Sr entre 10^{-6} et 10^{-4} M. Les concentrations de chaque élément sont croissantes. Pour chaque isotherme, le pH et les concentrations en cations ont été mesurés dans chaque batch.

Les batchs de sorption ont été réalisés à température ambiante (22 ± 2 °C) dans des tubes de centrifugation en polycarbonate Nalgene de 10 ml. Après chaque ajout de solide et de solution, les tubes ont été pesés pour déterminer précisément le rapport solide/solution, ainsi que les concentrations des éléments dans chaque batch.

Protocole expérimental

Pour les expériences sur l'illite, la smectite et les fractions argileuses, 0,1 g de solide a été pesé pour obtenir un rapport solide/solution de 19 g.L^{-1}. Ensuite, une solution de $CaCl_2$ à 10^{-3} mol.L^{-1} a été ajoutée pour l'illite, la smectite et la fraction argileuse décarbonatée, tandis qu'une solution de $CaCO_3$ en équilibre avec la calcite a été ajoutée pour la fraction argileuse carbonatée ([Ca] = 0,54 mol.L^{-1} et [HCO_3^-] = 1,07 mol.L^{-1}). Les batchs ont été mis en équilibre 1 jour. Des solutions de CsCl et de $SrCl_2$ ont été ajoutées pour atteindre les gammes de concentrations souhaitées. Ensuite, les solutions de ^{137}Cs et ^{85}Sr dans HCl à 0,1 mol.L^{-1} ont été ajoutées. L'ajout de protons dû à l'ajout des solutions actives de ^{137}Cs et ^{85}Sr (dans HCl à 0,1 mol.L^{-1}) a été compensé par l'ajout de $Ca(OH)_2$ à 2.10^{-2} mol.L^{-1}. La solution de $Ca(OH)_2$ a été préparée en faisant barboter de l'eau avec du N_2 gaz. Les batchs ont été agités pendant 7 jours pour atteindre l'équilibre. Ensuite, les tubes ont été centrifugés à 10000 tours/min pendant 45 minutes, et 4 ml du surnageant sont extraits. Le reste du surnageant est stocké. L'activité des solutions a été mesurée à l'aide d'un compteur gamma (1480 Wizard 3, Perkin Elmer). Les concentrations de Ca ont été mesurées par chromatographie ionique. Les concentrations en carbonate ont été mesurées par absorption UV-Visible.

Les batchs sur le sol brut < 2 mm comprennent 0,3 g de sol et 5 ml d'eau porale pour obtenir un rapport masse/solution de 57 g.L^{-1}. La solution d'eau porale modélisée a été ajoutée et mise à l'équilibre pendant 1 jour. Ensuite, des solutions de $SrCl_2$ et CsCl puis des solutions de ^{137}Cs et ^{85}Sr dans HCl à 0,1 mol.L^{-1} ont été ajoutées. Les quantités de protons ajoutées via les solutions de ^{85}Sr et ^{137}Cs ont été compensées par l'ajout de $Ca(OH)_2$ à 2.10^{-2} mol.L^{-1}. Les batchs ont été agités pendant 7 jours. Les tubes ont ensuite été centrifugés à 10000 tours/min pendant 45 minutes, et 4 ml de surnageant a été mesuré. Le reste du surnageant a été stocké. Les concentrations en cations (Na, K, Mg, Ca) dans le surnageant ont été mesurées par chromatographie ionique. Les concentrations en carbonate ont été mesurées par absorption UV-Visible.

Des mesures de désorption ont été effectuées pour vérifier la réversibilité de la réaction d'équilibre. Les argiles ou le sol restant avec le volume de solution résiduel dans les tubes de centrifugation ont été pesés. Pour évaluer la réversibilité, les solutions de fond ($CaCl_2$ ou à l'équilibre avec la calcite) sont introduites identiques à celles de la réaction d'adsorption mais sans Cs ni Sr (même rapport solide/solution et pH). Une solution de $CaCl_2$ à 10^{-3} mol.L^{-1} a été ajoutée pour l'illite, la smectite et la fraction argileuse décarbonatée, du $CaCO_3$ en équilibre avec la calcite pour la fraction argileuse carbonatée et la solution d'eau porale modélisée pour le sol brut < 2 mm. Les tubes ont été agités pendant 7 jours. Le surnageant a été prélevé, compté à l'aide d'un compteur gamma. Le pH et la concentration des principaux cations et des carbonates dans les surnageants ont été mesurés de la même manière que pour l'adsorption.

Paramètres calculés

À partir des comptages gamma et des concentrations introduites, les données d'adsorption et de désorption sont exprimées sous la forme d'un coefficient de distribution, K_d. Ce coefficient K_d (L.kg^{-1}) représente la distribution des ions entre la phase solide et liquide à l'équilibre. Il a été calculé en utilisant la formule suivante :

$$K_d = \frac{[\overline{M}]}{[M]_{sol,eq}} = \left(\frac{[M]_{ini}}{[M]_{sol,eq}} - 1\right) = \left(\frac{A_{ini}}{A_{sol,eq}} - 1\right)\frac{V}{m} \qquad (4.2.3\text{-}1)$$

Avec $[\overline{M}]$, la concentration totale adsorbée (mol.L^{-1}), $[M]_{sol,eq}$, la concentration en solution à l'équilibre (mol.L^{-1}), $[M]_{ini}$, la concentration initiale introduite (mol.L^{-1}), A_{ini}, l'activité initiale (Bq), $A_{sol,eq}$, l'activité en solution à l'équilibre (Bq), V, le volume total de solution (L), m, la masse de phase solide (kg).

Pour la désorption, le coefficient de distribution K_d,des (L.kg^{-1}) est exprimé par la relation :

$$K_{d\ des} = \left(\frac{A_{ini} - A_{sol,eq}}{A_{sol,eq\ des}} - 1\right)\frac{V}{m} \qquad (4.2.3\text{-}2)$$

Avec $A_{sol,eq\ des}$, l'activité en solution à l'équilibre lors de la désorption (Bq).

Méthode analytique

La mesure du pH a été réalisée à l'aide d'une microélectrode en verre (Ag/AgCl, Mettler Toledo). L'électrode a été préalablement étalonnée avec des solutions tampons à 4,01, 7,00 et 12,00. Les mesures des concentrations en Ca, Na, K et Mg ont été réalisées par chromatographie ionique (Metrohm IC) avec une pré-colonne et une colonne C4 à 45°C. L'éluant est du HNO_3 3% avec un débit de 0,8 ml/min. Les gammes d'étalonnage ont été effectuées entre 0,005 et 1 mmol.L^{-1} par pesée à partir de solutions standards à 1 g.L^{-1} (standard Chem-Lab) dans HNO_3 3%. Les dilutions des échantillons ont été réalisées par pesée. Les incertitudes de mesure sont de 2 %. Les mesures de la concentration en carbonate ont été réalisées par absorption UV-Visible à 591 nm selon la méthode de Sarazin et al. (1999). Les activités des surnageants ont été mesurées par comptage gamma (Perkin Elmer Wizard 3). Une mesure de référence a été réalisée pour chaque isotherme afin de connaître l'activité initiale introduite dans chaque batch. Cette solution a été préparée à partir du même volume de solution active de ^{137}Cs et ^{85}Sr ajoutée dans les batchs et complétée avec de l'eau ultra-pure afin d'avoir le même volume total. Lors du comptage gamma, les cuves de comptage sont remplies avec le même volume de solution afin de respecter la géométrie de comptage. Les cuves de comptage ont été pesées avant et après l'ajout de l'échantillon pour connaître précisément le volume de comptage. De plus, avant chaque batch de mesure, une mesure du bruit de fond a été réalisée à l'aide d'une cuve contenant un volume d'eau équivalent aux échantillons.

4.2.4. Modélisation par modèle d'échange d'ion multi-site (MSIE)

Le modèle MSIE

Les isothermes de sorption de Cs et Sr sont modélisés à partir du modèle d'échange d'ion multi-sites (MSIE) développé par Li et al. (1991) et utilisé par la suite par de nombreux auteurs (Gorgeon, 1994, Motellier et al. 2003, Tertre et al., 2009, Savoye et al., 2015, Reinoso-Maset et Ly 2014, Siroux et al., 2017, Siroux et al., 2018, Wissocq et al., 2018, Latrille et Bildstein, 2022, Martin et al., 2018). Les argiles minéralogiques comportent plusieurs sites de sorption formés par des charges négatives permanentes ou variables résultantes de substitutions isomorphiques ou de groupes hydroxyles protonnés ou déprotonnés selon le pH. Le modèle d'échange d'ion décrit une phase réactive en considérant la réactivité chimique des différents sites de sorption chargés négativement. Ces sites sont nommés X_i, et la somme de ces sites contribue à la réactivité totale de la phase réactive (Reinoso-Maset et Ly, 2016). Les charges négatives sont compensées par des cations, le modèle MSIE considère le proton H^+ comme cation de référence. Le modèle considère ensuite l'échange entre un proton adsorbé sur un site X_i et un cation M^{m+} suivant l'équilibre suivant :

$$\{(Xi^-) - H^+\} + M^{m+} = \{(Xi^-)_m - M^{m+}\} + mH^+ \qquad (4.2.3\text{-}3)$$

Cette réaction d'échange est décrite par la loi d'action de masse avec une constante d'échange apparente ou un coefficient de sélectivité selon la relation suivante :

$$K^{*i}_{\frac{mH^+}{M^{m+}}} = \frac{[(\mathrm{X}_i{}^-)_m - \mathrm{M}^{m+}] \,.\, [H^+]^m \,.\, \gamma_{H^+}^m}{[(\mathrm{X}_i{}^-) - \mathrm{H}^+]^m \,.\, [\mathrm{M}^{m+}]\, \gamma_{M^{m+}}} \qquad (4.2.3\text{-}4)$$

Avec K^{*i} le coefficient de sélectivité, X_i^- le type de site de sorption, $[(\mathrm{X}_i{}^-)_m - \mathrm{M}^{m+}]$ la concentration de l'espèce M adsorbée (mol.kg^{-1} de sol sec), $[M^{m+}]$ la concentration de l'espèce M en solution, γ, le coefficient d'activité de l'espèce en solution.

Le modèle considère un nombre fini de sites réactionnels dont la somme des sites réactifs correspond à la réactivité totale de la phase réactive. Aussi, le modèle décrit un système électriquement neutre, c'est-à-dire que l'ensemble des charges négatives sont compensées par des cations. Ainsi la capacité d'échange de chaque site de sorption est égale à la somme des différentes concentrations en ions adsorbés sur ce site. De même la capacité d'échange d'une phase réactive est égale à la somme des capacités d'échange des sites de sorption de cette phase. Ces descriptions donnent les relations suivantes :

$$CE_i = [X_i{}^- - H^+] + m[(X_i{}^-)_m - M^{m+}] \qquad (4.2.3\text{-}5)$$

$$CEC = \sum CE_i \qquad (4.2.3\text{-}6)$$

Avec CEi la capacité d'échange du site X_i^- (mol.kg^{-1}), [ ] la concentration des espèces adsorbées (mol.kg^{-1} de sol sec) et CEC la capacité d'échange cationique de la phase (mol.kg^{-1}).

Les capacités d'échange des sites des illites et smectites ont été déterminées à partir de courbes de saturation établies sur de larges gammes de pH (2-11) (Peynet, 2003, Reinoso-Maset, 2014, Siroux et al., 2017, Wissocq et al., 2018). Ces courbes sont établies sur les phases minérales conditionnées homo-ioniques mises en présence de cations majeurs ayant une concentration assez importante pour saturer l'ensemble des sites de sorption. Ces résultats sont représentés par des courbes de concentrations adsorbées (mol.kg^{-1}) en fonction du pH. Les capacités maximales d'absorption de chaque site sont décrites par des plateaux sur les courbes de saturation. Les capacités d'échange de chaque site étant les mêmes quelle que soit le cation d'échange, elles sont considérées comme des propriétés intrinsèques au matériau. Pour les cations en traces, les capacités d'échanges des sites mineurs (faible capacité) sont déterminées sur des isothermes en concentration acquises sur des phases pures.

À partir du modèle MSIE, les concentrations en cations M^+ et M^{2+} absorbés sur la phase solide sont calculées à partir de l'équation 4 et 5 et donnent l'équation 7 pour un monovalent et 8 pour un divalent :

$$[(X_i{}^-) - \mathrm{M}^+]_i = \frac{CE_i}{1 + \frac{1}{K^{*i}_{\frac{H^+}{M^+}} \,.\, \gamma_{M^+} \,.\, [M^+]} \,.\, 10^{-pH}} \qquad (4.2.3\text{-}7)$$

$$[(X_i{}^-)_2 - \mathrm{M}^{2+}]_i = \frac{CE_i}{2} + \frac{1}{8}\frac{10^{-2pH}}{K^{*i}_{\frac{2H^+}{M^{2+}}} \,.\, \gamma_{M^{2+}} \,.\, [M^{2+}]} - \frac{1}{8}\sqrt{\left(\frac{10^{-2pH}}{K^{*i}_{\frac{2H^+}{M^{2+}}} \,.\, \gamma_{M^{2+}} \,.\, [M^{2+}]}\right)^2 + 8CE_i \frac{10^{-2pH}}{K^{*i}_{\frac{2H^+}{M^{2+}}} \,.\, \gamma_{M^{2+}} \,.\, [M^{2+}]}} \qquad (4.2.3\text{-}8)$$

Afin de calculer les concentrations adsorbées en fonction des sites de sorption, d'un assemblage polyphasique, les coefficients de sélectivité exprimés par rapport à H^+ sont nécessaires pour tous les sites de sorption des phases présentes dans le système et pour tous les éléments d'intérêt. À partir des équations 7 et 8, les coefficients de sélectivité sont ajustés sur des courbes de saturation expérimentales sur chaque phase pure dans des conditions homo-ioniques en fonction du pH. Pour les isothermes en concentration, les concentrations en cation d'intérêt sont variables et le pH fixé. Les coefficients de sélectivité des sites de faible capacité sont ajustés sur des isothermes d'adsorption en concentration (Siroux et al. 2017, Wissocq et al., 2018, Latrille et Bildstein, 2022). Les capacités d'échange CE_i permettent de contraindre le modèle.

Les paramètres de sorption sont des propriétés intrinsèques à chaque phase pure et sont maintenues dans un assemblage de phase (Savoye et al., 2012). Selon l'approche additive, un matériau multiphasique peut être modélisé par un assemblage de phases réactives, dont la rétention est la somme de la rétention de chaque phase qui le constituent pondérée de leur proportion dans l'assemblage. Savoye et al. (2012), Wissocq et al. (2018) et Siroux et al. (2021) ont montré la possibilité d'utiliser le modèle MSIE avec une approche additive. Cette approche a donc été utilisée pour modéliser la sorption dans les fractions argileuses et le sol brut <2mm. Les fractions argileuses et le sol ont été décrits comme des échangeurs dont la réactivité est liée à la somme des sites réactifs de l'illite et de la smectite proportionnellement à leur quantité dans l'assemblage suivant l'équation suivante :

$$CEC_{\text{assemblage}} = \sum [X_i] = [X_i]_{illite}.x_{illite} + [X_i]_{smectite}.x_{smectite} \qquad (4.2.3\text{-}9)$$

Avec $CEC_{assemblage}$, la capacité d'échange de l'assemblage minéralogique (mol kg^{-1}), $\Sigma[X_i]$, la somme des capacités d'échange de chaque site de sorption X_i^- de l'assemblage minéralogique (mol kg^{-1}), $[X_i]_{illite}$, $[X_i]_{smectite}$, respectivement les concentrations de chaque site de sorption X_i^- de l'illite et de la smectite (mol kg^{-1}) et x_{illite} et $x_{smectite}$, respectivement la teneur en illite et en smectite dans l'assemblage minéralogique.

Dans un système multi-élémentaire, l'approche de modélisation doit prendre en compte les compétitions entre les différents ions du système (H, Ca, Cs et Sr) pour chaque site de sorption (X_i^-). Le modèle MSIE intègre les effets compétitifs par les différences de sélectivité de ces ions vis-à-vis de l'échange de référence avec le proton à partir des équations 4 et 5. L'approche du modèle MSIE en utilisant le proton comme élément de référence permet une plus grande flexibilité dans la description des équations et des compétitions cationiques, entre éléments en trace (Cs, Sr) ainsi qu'avec les éléments majeurs (Ca, Na, K, Mg). La représentation de la quantité adsorbée d'un cation monovalent, M^{m+} (m = 1) sur le site de sorption X_i^-, en présence d'un autre cation monovalent, N^{n+} (n = 1) et du proton, H^+, est décrite par l'équation suivant :

$$[(X_i^-) - M^+]_i = \frac{CE_i}{1 + \frac{10^{-pH}}{K^{*i}_{H^+/M^+}.\ \gamma_{M^+}.\ [M^+]} + \frac{K^{*i}_{H^+/N^+}.\ \gamma_{N^+}.\ [N^+]}{K^{*i}_{H^+/M^+}.\ \gamma_{M^+}.\ [M^+]}} \qquad (4.2.3\text{-}10)$$

L'échange entre un cation monovalent, M^{m+} (m=1), et un ion divalent, N^{n+} (n=2), vis-à-vis d'un site d'un site d'échange X_i^-, s'exprime selon la même approche que précédemment par l'équation suivante :

$$[(X_i^-) - M^+]_i = \frac{-(A+1) + \sqrt{(A+1)^2 + 8CE_iA^2B}}{4A^2B} \quad (4.2.3\text{-}11)$$

Avec $A = \frac{10^{-pH}}{K^{*i}_{H^+/M^+} \cdot \gamma_{M^+} \cdot [M^+]}$ et $B = \frac{K^{*i}_{2H^+/N^{2+}} \cdot \gamma_{N^{2+}} \cdot [N^{2+}]}{10^{-2pH}}$

Inversement, la quantité adsorbée d'un cation divalent, M^{m+} (m = 2) sur un site de sorption X_i^-, en présence d'un cation monovalent, N^{n+} (n = 1) et du proton s'exprime par la relation :

$$[(X_i^-) - M^{2+}]_i = \frac{1}{8}\left(4CE_i + C^2D - \sqrt{8CE_iC^2D + C^4D^2}\right) \quad (4.2.3\text{-}12)$$

Avec $C = (1 + \frac{K^{*i}_{H^+/N^+} \cdot \gamma_{N^+} \cdot [N^+]}{10^{-pH}})^2$ et $D = \frac{10^{-2pH}}{K^{*i}_{2H^+/M^{2+}} \cdot \gamma_{M^{2+}} \cdot [M^{2+}]}$

Enfin la quantité adsorbée d'un cation divalent M^{m+} (m = 2) sur le site de sorption X_i^-, en présence d'un autre cation divalent N^{n+} (n = 2) et du proton est représentée par l'équation :

$$[(X_i^-) - M^{2+}]_i = \frac{1}{16}\frac{\left(\sqrt{8\,CE_i\,(EF+1) + F} - \sqrt{F}\right)^2}{(EF+1)^2} \quad (4.2.3\text{-}13)$$

Avec $E = \frac{K^{*i}_{2H^+/N^{2+}} \cdot \gamma_{N^{2+}} \cdot [N^{2+}]}{10^{-2pH}}$ et $F = \frac{10^{-2pH}}{K^{*i}_{2H^+/M^{2+}} \cdot \gamma_{M^{2+}} \cdot [M^{2+}]}$

Dans cette étude, il a été considéré la compétition entre Cs, Sr, Ca et H sur chaque site de sorption X_i^-, pour les isothermes de sorption sur les phases argileuses pures (illite et smectite) ainsi que sur les fractions argileuses. Egalement afin de modéliser les isothermes de sorption sur le sol brut, il a été considéré les compétitions entre les cations majeurs (Ca, K, Na et Mg) et les éléments traces (Cs et Sr).

Base de données

La base de données utilisée comprend les paramètres de rétention de l'illite et de la smectite : les capacités d'échange de chaque site de sorption et les coefficients de sélectivités de chaque site de sorption pour les cations d'intérêt (Ca^{2+}, K^+, Na^+, Mg^{2+}, Cs^+ et Sr^{2+}). Il est considéré que les coefficients de sélectivité de Mg sont les mêmes que ceux de Ca en raison leurs similitudes chimiques. Les paramètres sont représentés dans le tableau 4-4 pour les éléments majeurs et dans le tableau 4-5 pour les éléments traces.

Certains coefficients de sélectivité sont différents de ceux donnés dans les articles (Wissocq et al., 2018, Poinssot, 1999 et Missana et al., 2014, Martin et al., 2018). Ils ont été retraités

afin d'être exprimés pour 4 sites d'échanges pour l'illite et la smectite et pour des incertitudes plus faibles. Les simulations des isothermes de sorption de Cs et de Sr mono-élémentaire sur les phases argileuses pures sont réalisées par le modèle MSIE, à partir des équations données précédemment, retranscrites sur Excel. Les modélisations des isothermes de sorption de Cs et de Sr en compétition sur les phases argileuses pures, les fractions argileuses du sol et le sol brut sont réalisées sur le logiciel PHREEQC avec le module « SURFACE ». Il a été veillé à ce que les représentations des isothermes par Excel et PHREEQC soient les mêmes en comparant les courbes de sorption de Cs et de Sr mono-élémentaire sur les phases argileuses pures. Les résultats n'ont pas montré de différence, ce qui permet de valider l'utilisation du logiciel PHREEQC pour les isothermes en compétition entre Cs et Sr (Annexe 4-1).

Tableau 4-4 : Les capacités d'échange et les coefficients de sélectivité des éléments majeurs pour les sites de sorption de l'illite et de la smectite, utilisés dans cette étude. [A], Wissocq et al. 2018, [B], C. Latrille 2023 (Wissocq et al., 2018 réinterprété), [C], Siroux et al. 2021, [D], C. Latrille 2022 (Poinssot, 1999 et Missana et al., 2014 réinterprétés), [E], Siroux et al., 2021, [E], Martin et al., 2018, [F], C. Latrille 2023 (Martin et al., 2018 retraitées avec capacités d'échange de Latrille et Bildstein, 2022). Les coefficients de sélectivité de Mg sont les similaire à ceux de Ca. Les incertitudes correspondent à 1σ.

Minérale	Sites	CE_i (eq.kg^{-1})	$Log\ K^{*i}_{Ca^{2+}/2H^+}$	$Log\ K^{*i}_{K^+/H^+}$	$Log\ K^{*i}_{Na^+/H^+}$	$Log\ K^{*i}_{Mg^{2+}/2H^+}$
Smectite	Xa	2,20E-04[B]	-0,217 ± 0,182[A]		-1,380 ± 0,177[E]	-0,217 ± 0,182
	Xb	0,387 ± 0,038[A]	-0,490 ± 0,486[A]	0,060 ± 0,120[C]	-0,263 ± 0,036[E]	-0,490 ± 0,486
	Xc	0,361 ± 0,068[A]	-4,350 ± 0,032[A]	-10,260 ± 0,140[C]	-2,619 ± 0,085[E]	-4,350 ± 0,032
	Xd	0,139 ± 0,098[A]	-14,840 ± 0,063[A]	-2,390 ± 0,220[C]	-8,454 ± 0,184[E]	-14,840 ± 0,063
Illite	Xe	3,03E-04[C]	-0,223 ± 0,507[A]	1,440 ± 0,084[D]	-0,870 ± 0,140[F]	-0,223 ± 0,507
	Xf	0,131 ± 0,008[A]	-2,274 ± 0,269[A]	-0,510 ± 0,047[D]	-2,774 ± 0,102[F]	-2,274 ± 0,269
	Xg	0,043 ± 0,008[A]	-4,359 ± 0,131[A]	-3,970 ± 0,048[D]	-4,192 ± 0,268[F]	-4,359 ± 0,131
	Xh	0,074 ± 0,015[A]	-11,805 ± 0,082[A]	-8,736 ± 0,037[D]	-8,946 ± 3,78[F]	-11,805 ± 0,082

Tableau 4-5 : Les capacités d'échange et les coefficients de sélectivité des éléments traces pour les sites de sorption de l'illite et de la smectite, utilisés dans cette étude. [A], Wissocq et al. 2018, [B], C. Latrille 2023 (Wissocq et al., 2018 reinterprété), [C], Latrille et Bildstein, 2022. Les incertitudes correspondent à 1σ.

Minérale	Sites	CE_i (eq.kg^{-1})	$Log\ K^{*i}_{Cs^+/H^+}$	$Log\ K^{*i}_{Sr^{2+}/2H^+}$
Smectite	Xa	2,20E-04[B]	3,193 ± 0,318[B]	2,293± 0,383[B]
	Xb	0,387 ± 0,038[A]	0,643 ± 0,170[B]	-0,310 ± 0,042[B]
	Xc	0,361 ± 0,068[A]	-2,271 ± 1,638[B]	-4,318 ± 0,127[B]
	Xd	0,139 ± 0,098[A]	-7,001 ± 1,510[B]	-14,988 ± 0,582[B]
Illite	Xe	3,03E-04[C]	4,862 ± 0,069[C]	2,279 ± 0,283[B]
	Xf	0,131 ± 0,008[A]	-0,522 ± 0,273[C]	-2,283 ± 0,239[B]
	Xg	0,043 ± 0,008[A]	-0,189 ± 0,118[C]	-3,849 ± 0,170[B]
	Xh	0,074 ± 0,015[A]	-4,876 ± 0,632[C]	-11,246 ± 0,064[B]

Représentation et incertitudes

Dans cette étude, les cations ont été considérés majoritairement sous la forme libre suite à une étude de la spéciation en solution (Annexe 4-2). Les spéciations sont obtenues par le logiciel PHREEQC suite à la modélisation de la sorption avec le module « SURFACE ». Les spéciations des solutions pour les isothermes de sorption de Cs et de Sr sur toutes les phases ont été modélisées suivant les concentrations mesurées en solution à l'équilibre de l'ensemble des cations, le pH mesuré à l'équilibre et les phases en équilibre. Les résultats des isothermes de sorption expérimentaux sont représentés sous la forme d'un coefficient de distribution K_d. De même, les simulations des isothermes de sorption par le modèle MSIE suivant la contribution de chaque site ont été représenté par des coefficients de distribution.

Les incertitudes des isothermes de sorption expérimentales sont calculées à partir de la loi de propagation d'erreur, selon l'équation suivante :

$$\sigma_G^2 = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial G}{\partial x_i}\right)^2 . \sigma_{x_i}^2 + 2 \sum_i \sum_j \frac{\partial G}{\partial x_i} \frac{\partial G}{\partial x_j} \sigma_{x_{ij}} \qquad (4.2.3\text{-}24)$$

Avec , G, une grandeur, x, une variable, $\sigma_{x_i}^2$ la variance de la variable xi et $\sigma_{x_{ij}}$ la covariance des variables x_i et x_j. Ici, la grandeur G était le coefficient de distribution K_d.

Les incertitudes de modélisation ont été calculées à partir des incertitudes des coefficients de sélectivité. Les incertitudes des coefficients de sélectivité ont été intégrées dans les calculs des quantités adsorbées et donc dans la représentation des coefficients de distribution.

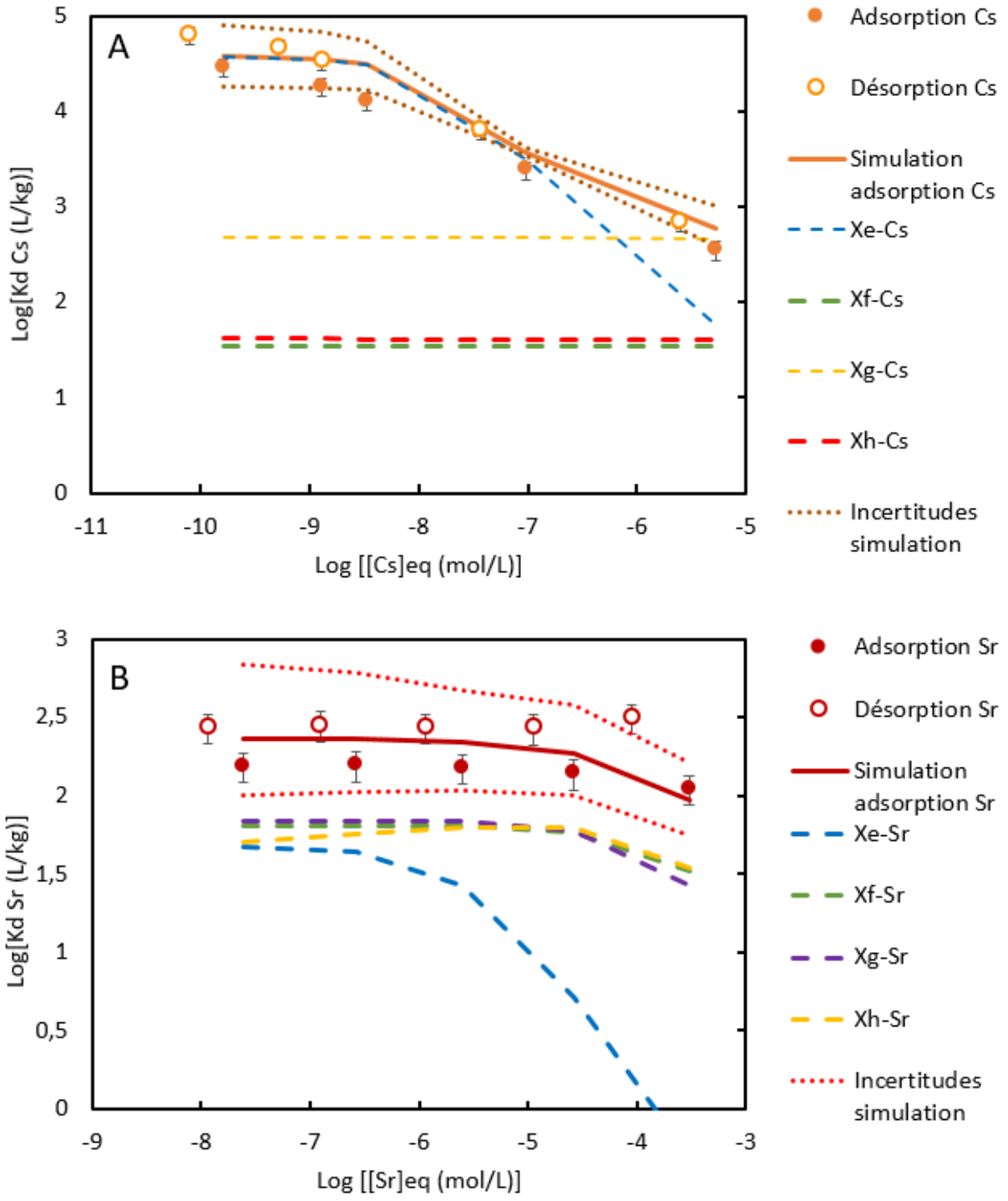
4.3. Résultats et discussion

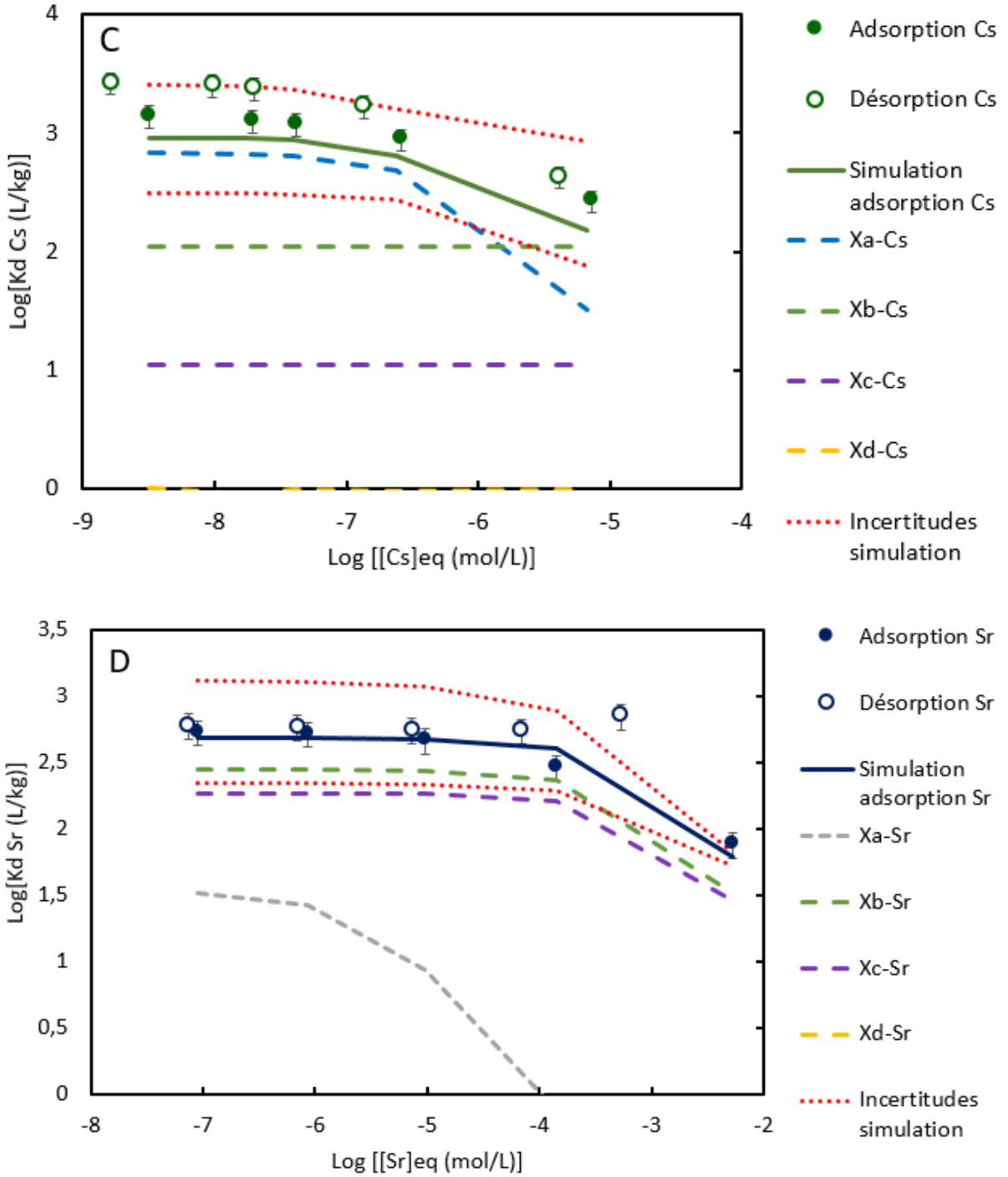
4.3.1. Sorption de Cs et Sr sur l'illite et la smectite : vérification de la base de données

La première étape a été de vérifier la bonne adéquation de la base de données sélectionnée pour simuler la sorption de Cs et de Sr sur les fractions argileuses et le sol. Cette base de donnée est établie à partir des coefficients de sélectivité et de la capacité d'échange des sites de sorption de l'illite et la smectite calciques acquises dans une solution de $CaCl_2$ à 10^{-2} $mol.L^{-1}$. Dans cette étude, les forces ioniques des conditions expérimentales sont un ordre de grandeur inférieures. Afin de vérifier la bonne capacité de simulation des expériences avec la mise en compétition de Cs et Sr, des isothermes de sorption en fonction de la concentration de Cs et de Sr seuls ont été acquises sur la Ca-illite et la Ca-smectite à pH_{eau} = 8 et I = 0,003 $mol.kg_{eau}^{-1}$ de $CaCl_2$. Les conditions expérimentales ont été sélectionnées pour simplifier le système sol/eau porale d'étude, avec le calcium comme cation échangeable majeur, ainsi qu'une force ionique et un pH proche de celui du sol. La sorption de Cs sur la smectite et l'illite a été décrite par 4 types de sites de sorption pour chaque minéral. Les sites de sorption sur l'illite sont nommés X_e, X_f, X_g et X_h, et sur la smectite nommés X_a, X_b, X_c et X_d. Les simulations des isothermes de sorption de Cs et de Sr sur la Ca-illite et la Ca-smectite sont représentées dans la Figure 4-1. La contribution de chaque site de sorption a été aussi rapporté sur chaque isotherme.

Les isothermes de sorption de Cs et de Sr sur l'illite et la smectite ont montré une forme typique d'isothermes de sorption de Cs et de Sr sur ces minéraux argileux (Latrille et Bildstein, 2022, Wissocq et al., 2018, Siroux et al., 2017 et Missana et al., 2014). À faible concentration, la sorption est la plus importante, puis la sorption diminue avec l'augmentation de la concentration en solution due à la saturation progressive des sites de sorption, notamment ceux de forte affinité et de faible capacité. Egalement les modélisations des isothermes de sorption de Cs et de Sr sur Ca-illite et Ca-smectite représentent de façon satisfaisante les données expérimentales.

Figure 4-1 : A) Isotherme d'adsorption et de désorption de Cs (logarithme du coefficient de distribution vs. logarithme de la concentration en solution à l'équilibre) sur la Ca-illite à pH = 7,9 et I = 0,004 mol.L^{-1} ; B) Isotherme d'adsorption et de désorption de Sr (logarithme du coefficient de distribution vs. logarithme de la concentration en solution à l'équilibre) sur la Ca-illite à pH = 8,0 et I = 0,003 mol.L^{-1} ; C) Isotherme d'adsorption et de désorption de Cs (logarithme du coefficient de distribution vs. logarithme de la concentration en solution à l'équilibre) sur la Ca-smectite à pH = 8,0 et I = 0,004 mol.L^{-1} ; D) Isotherme d'adsorption et de désorption de Sr (logarithme du coefficient de distribution vs. logarithme de la concentration en solution à l'équilibre) sur la Ca-smectite à pH = 8,0 et I = 0,004 mol.L^{-1}. La contribution des sites est présentée en courbes achurées, le cumul de la contribution des sites en courbe continue et le domaine d'incertitude du modèle en pointillés.





L'isotherme d'adsorption de Cs sur la Ca-illite (Figure 4-1A) indique une diminution de la sorption de Cs avec l'augmentation de la concentration en solution (Missana et al., 2014, Wissocq et al., 2018). L'isotherme montre une diminution du log Kd de 4,47 à 2,6 $L.kg^{-1}$ pour des concentrations entre 10^{-10} et 10^{-5} $mol.L^{-1}$. La simulation de la sorption de Cs sur la Ca-illite à pH = 8 montre une contribution des sites de sorption de l'illite suivante : $X_e > X_g > X_h \approx X_f$. La sorption de Cs sur la Ca-illite pour les faibles concentrations entre 10^{-10} et 10^{-6} $mol.L^{-1}$ est assurée principalement par le site X_e. Ce site de sorption commence à être saturé à une concentration de $10^{-8,5}$ $mol.L^{-1}$ de Cs. Ce site dont la capacité d'échange est de $3{,}03.10^{-4}$ $eq.kg^{-}$

^{1}, est représentatif d'un site de faible capacité et de forte sélectivité sur l'illite, assimilé dans la littérature aux sites FES (Wissocq et al., 2018, Poinssot, 1999). Lorsque, la concentration devient supérieure à 10^{-6} mol.L^{-1}, le site X_e sature et le site X_g (CEi =0,043 eq.kg^{-1}) devient le contributeur majoritaire de la sorption de Cs sur la Ca-illite. Les sites X_h (CEi = 0,074 eq.kg^{-1}) et X_f (CEi = 0,131 eq.kg^{-1}) ont une contribution secondaire pour la sorption de Cs sur la Ca-illite. Les contributions des sites pour la sorption de Cs sur la Ca-illite sont en accord avec les contributions données par Latrille et Bildstein (2022) pour des isothermes de sorption de Cs sur Ca-illite à pH = 11 et I = 0,03 mol.L^{-1}.

L'isotherme de sorption de Sr sur la Ca-illite (Figure 4-1B) est linéaire pour des concentrations comprises entre 10^{-8} et $10^{-4,5}$ mol.L^{-1} avec log K_d = 2,2 L.kg^{-1}, puis la sorption diminue légèrement pour des concentrations supérieures, jusqu'à $10^{-3,5}$ mol.L^{-1} avec log K_d = 2,0 L.kg^{-1}. La sorption de Sr est faiblement dépendante de la concentration initiale en solution pour cette gamme de concentrations (Siroux et al., 2017, Wissocq et al., 2018). La représentation de la sorption de Sr sur la Ca-illite montre une contribution des sites suivante : $X_g \approx X_f > X_h \approx X_e$. Tout comme pour Cs, le site X_e sature avec l'augmentation de la concentration en solution à l'équilibre, à partir de $10^{-6,6}$ mol.L^{-1}. La sorption de Sr sur la Ca-illite (log $K_{d\,Sr}$ = 2,37 L.kg^{-1}) est plus faible que celle de Cs (log $K_{d\,Cs}$ = 4,47 L.kg^{-1}). L'illite a une affinité plus importante pour Cs que pour Sr (Wissocq et al., 2018). De plus, la contribution des sites de sorption est différente suivant l'élément, le site X_e est le contributeur principal de la sorption de Cs tandis que ceux sont les sites X_g et X_f pour Sr.

L'isotherme de sorption de Cs sur la Ca-smectite à pH = 8 et I = 0,003 mol.L^{-1} de $CaCl_2$ (Figure 4-1C) décrit une sorption décroissante avec l'augmentation de la concentration en solution de Cs entre $10^{-8,5}$ et 10^{-5} mol.L^{-1}. Les valeurs de log K_d vont de 3,15 L.kg^{-1} pour une concentration de $10^{-8,5}$ mol.L^{-1} jusqu'à 2,43 L.kg^{-1} pour une concentration de 10^{-5} mol.L^{-1}. La représentation de la sorption de Cs sur la Ca-smectite par le modèle MSIE sous-estime légèrement les données expérimentales. Néanmoins les valeurs de log K_d s'inscrivent dans le domaine d'incertitudes de la modélisation. La sorption de Cs sur les sites de sorption $X_a > X_b > X_c >> X_d$. Le site X_a est le contributeur majeur à faible concentration puis commence à saturer à partir de $10^{-7,4}$ mol.L^{-1} et devient un contributeur secondaire derrière X_b, pour une concentration en solution de Cs à 10^{-6} mol.L^{-1}. Cette représentation est comparable à l'isotherme de sorption de Sr sur la Ca-smectite à pH = 4 et I = 0,03 mol.L^{-1} obtenue par Wissocq et al. (2018).

L'isotherme de sorption de Sr sur la Ca-smectite à pH = 8 et I = 0,003 mol.L^{-1} (Figure 4-1D) est linéaire (log K_d = 2,7 L.kg^{-1}) jusqu'à 10^{-5} mol.L^{-1} puis la sorption diminue légèrement jusqu'à log K_d = 1,9 L.kg^{-1} à une concentration en solution de $10^{-2,3}$ mol.L^{-1}. La sorption de Sr sur la Ca-smectite est représentée par les sites $X_b > X_c >> X_a >> X_d$. La contribution des sites de sorption pour le Sr sur la Ca-smectite est semblable à celle proposée par Wissocq et al. (2018). L'affinité de Cs pour la smectite est proche de celle de Sr, avec log $K_{d\,Cs}$ = 3,0 L.kg^{-1} et log $K_{d\,Sr}$ = 2,7 L.kg^{-1}. Cependant les contributions des sites de sorption sont différentes. Pour Cs, la sorption est principalement attribuée au site X_e à faible concentration, alors que pour Sr, ceux sont les sites X_b et X_c qui contribuent majoritairement à la sorption de Sr. De plus, l'adsorption de Sr sur l'illite (log $K_{d\,Sr}$ = 2,36 L.kg^{-1}) est proche de celle de la smectite (log $K_{d\,Sr}$ = 2,73 L.kg^{-1}) (Siroux et

al., 2021). Or les CEC entre ces deux minéraux argileux sont différentes (CEC_{illite} = 24,8 meq.100g^{-1} et $CEC_{smectite}$ = 88,7 meq.100g^{-1}), ce qui représente une quantité adsorbée (mol.kg^{-1}) plus importante sur la smectite que sur l'illite de plus d'un ordre de grandeur. Néanmoins, les quantités adsorbées rapportées à la CEC de chaque minéral, montrent que l'affinité de l'illite pour Sr est supérieure à celle de la smectite.

La réversibilité de la réaction est confirmée car les coefficients de distribution des isothermes d'adsorption et de désorption de Cs et Sr sur la Ca-illite et la Ca-smectite sont proches. Lors des réactions de désorption, les quantités d'élément désorbées dans la solution permettent d'atteindre le même point d'équilibre que lors des réactions d'adsorption (Durrant et al., 2018, Missana et al., 2004, Latrille et Bildstein, 2021). Cette réversibilité confirme le choix d'un modèle d'échange d'ion pour la description de l'adsorption de Cs et de Sr sur ces minéraux argileux.

En présence d'une force ionique de 0,003 mol.L^{-1}, les sorptions de Cs et de Sr sur la Ca-illite et la Ca-smectite sont plus importantes en comparaison avec les données de Wissocq et al. (2018) réalisées à I = 0,03 mol.L^{-1}. La force ionique a un effet important sur la sorption des éléments (Missana et al., 2008, Missana et al., 2014, Zachara et al., 2002). En effet, la force ionique représente l'environnement autour d'un ion en solution. Un ion est entouré par une sphère composée d'un cortège d'ions de charges opposées : plus la force ionique est importante, plus la charge de l'ion est neutralisée et par conséquent sa réactivité diminue. Ici, une augmentation de la sorption a été observée d'un ordre de grandeur pour Sr sur la Ca-illite et la Ca-smectite par rapport à Wissocq et al. (2018) dont la force ionique est un ordre de grandeur plus importante, avec log $K_{d\ Sr\ illite}$ = 2,34 L.kg^{-1} à I = 0,003 mol.L^{-1} et log $K_{d\ Sr\ illite}$ = 1,3 L.kg^{-1} à I = 0,03 mol.L^{-1}, log $K_{d\ Sr\ smectite}$ = 2,7 L.kg^{-1} à I = 0,003 mol.L^{-1} et log $K_{d\ Sr\ smectite}$ = 1,6 L.kg^{-1} à I = 0,03 mol.L^{-1}. Par ailleurs, l'augmentation de la sorption de Cs sur la Ca-illite (log $K_{d\ Cs\ illite}$ = 4,5 L.kg^{-1}) et la Ca-smectite (log $K_{d\ Cs\ smectite}$ = 2,8 L.kg^{-1}) à I = 0,003 mol.L^{-1}, est plus faible avec la diminution de la force ionique, en comparaison avec les données de Latrille et Bildstein (2022), à I = 0,03 mol.L^{-1} (log $K_{d\ Cs\ illite}$ = 4,2 L.kg^{-1}) et Wissocq et al. (2018) à I = 0,03 mol.L^{-1} (log $K_{d\ Cs\ smectite}$ = 2,4 L.kg^{-1}). De plus, les isothermes obtenus par Wissocq et al. (2018) sont obtenus à un pH comparable (pH = 7) et supérieur pour Latrille et Bildstein (2022) (pH = 11) de celui de l'étude, ce qui peut expliquer un différence plus faible pour Cs sur l'illite. Egalement, en comparant ces données, le site de forte affinité et de faible capacité de l'illite sature à partir d'une concentration plus faible à une force ionique plus faible ($10^{-8,5}$ mol.L^{-1} pour I = 0,003 mol.L^{-1} et 10^{-8} mol.L^{-1} pour I = 0,03 mol.L^{-1}). La sensibilité à la force ionique est plus faible pour Cs que pour Sr car la force ionique a une influence plus importante plus la charge de l'ion est importante (Hongxia et al., 2016). Les ions divalents sont donc plus sensibles à la force ionique que les ions monovalents.

Egalement, les isothermes expérimentaux ont été réalisées à une force ionique de 0,003 mol.L^{-1}, représentative de la force ionique dans le sol d'étude. Alors que les coefficients de sélectivité sélectionnés pour constituer la base de donnée ont été ajustés sur des données obtenues à des forces ioniques plus fortes, 0,03 mol.L^{-1}. Malgré cette différence de force ionique, les paramètres permettent une bonne représentation des données expérimentales. Comme l'a

montré Siroux et al. (2017), des isothermes obtenus à différentes forces ioniques (I = 0,1 et 0,05 mol.L^{-1}) peuvent être représentées par les mêmes paramètres de capacité d'échange et de sélectivité. Ces résultats confirment le choix du modèle MSIE qui permet une large gamme d'applicabilité suivant la force ionique.

Ces résultats confortent le choix de la base de données. Egalement, ces résultats montrent la possibilité d'utiliser les coefficients de sélectivité indépendamment des conditions d'acquisition des paramètres de sorption pour des forces ioniques entre 10^{-2} et 10^{-3} mol.L^{-1}.

4.3.2. Effet d'une compétition entre Cs et Sr sur leur sorption sur la Ca-illite et la Ca-smectite

Les isothermes de sorption de Cs et de Sr en fonction de la concentration en solution sur la Ca-illite et la Ca-smectite sont obtenues en présence d'une compétition entre ces deux éléments. Afin de mettre en évidence une compétition, il a été réalisé des isothermes de sorption en concentration de Cs et Sr avec une concentration en l'ion compétiteur fixée. La concentration de l'ion compétiteur fixée est de 10^{-10} mol.L^{-1} pour Cs et de 10^{-4} mol.L^{-1} pour Sr. Le choix des concentrations des compétiteurs est expliqué partie 3.2.2.b (c.f. p138). Les isothermes obtenues pour l'illite sont présentées dans la Figure 4-2 et pour la smectite dans la Figure 4-3. Ces batchs sont réalisés en milieu calcique (concentration en $CaCl_2$ à 10^{-3} mol.L^{-1}) à pH = 7,8 sur l'illite et pH = 7,4 sur la smectite.

En présence d'une compétition entre les éléments, il est attendu une diminution de la sorption des cations Cs et Sr. Egalement, avec l'augmentation de la concentration de Cs ou de Sr, il est attendu une diminution progressive de la sorption de l'ion compétiteur différenciée selon l'occupation des sites de sorption selon leur affinité pour Cs et Sr. Si ces cations ne sont pas compétitifs, la sorption devrait être la même en présence ou non du cation compétiteur. Le modèle MSIE, choisi pour décrire la sorption de Cs et de Sr en compétition, décrit la sorption par un processus d'échange d'ions à l'équilibre thermodynamique en considérant les sites comme tous accessibles à tous les cations. Tous les éléments peuvent s'adsorber sur l'ensemble des sites suivant leurs sélectivités par rapport au proton. Il intègre donc une adsorption compétitive entre ces ions suivant leur sélectivité par rapport au proton, pour chaque site de sorption.

Illite

Les coefficients de distribution expérimentaux de sorption de Cs sur la Ca-illite en présence de Sr à 10^{-4} mol.L^{-1} (Figure 4-2A) sont similaires à ceux obtenus en présence de Cs seul (log K_d = 4,15 L.kg^{-1}, à [Cs] =$10^{-8,7}$ mol.L^{-1} avec [Sr] =10^{-4} mol.L^{-1} et log K_d = 4,27 L.kg^{-1} à [Cs] =$10^{-8,9}$ mol.L^{-1} sans Sr). Les coefficients de distribution d'adsorption et de désorption de Cs sur la Ca-illite montrent une réversibilité de la réaction et présentent des comportements similaires en présence ou non de Sr à 10^{-4} mol.L^{-1}. Les coefficients de distribution de Sr sur l'isotherme de Cs sur la Ca-illite sont linéaires en fonction de la concentration en Cs en solution à l'équilibre, log K_d ≈ 1,74 L.kg^{-1} (Figure 4-2B). Néanmoins, les coefficients de distribution de Sr sur la Ca-illite en présence de Cs à 10^{-10} mol.L^{-1} montrent une diminution de la sorption comparée aux

conditions sans Cs, tant pour l'adsorption que pour la désorption (log $K_{d\ Sr\ adsorption}$ = 1,75 ± 0,19 $L.kg^{-1}$ avec Cs, log $K_{d\ Sr\ adsorption}$ = 2,19 ± 0,11 $L.kg^{-1}$ sans Cs, log $K_{d\ Sr\ désorption}$ = 2,16 ± 0,19 $L.kg^{-1}$ avec Cs, log $K_{d\ Sr\ désorption}$ = 2,44 ± 0,11 $L.kg^{-1}$ sans Cs) (Figure 4-2C). Les coefficients de distribution de Cs sur l'isotherme de Sr sur la Ca-illite sont également linéaires en fonction de la concentration en Sr en solution à l'équilibre (Figure 4-2D).

Les résultats expérimentaux des isothermes de sorption sur la Ca-illite montrent que la présence de Sr n'a pas d'impact sur la sorption de Cs, mais que la présence de Cs, même à très faible concentration ([Cs] = $2{,}5.10^{-10}$ $mol.L^{-1}$), diminue la sorption de Sr. De plus, la diminution de la sorption de Sr ne varie pas en fonction de la concentration en Cs en solution. Aussi, le K_d de désorption de Sr en présence de Cs (log $K_{d\ desorption}$ = 2,22 $L.kg^{-1}$) est similaire au K_d d'adsorption et de désorption de Sr sans Cs (log $K_{d\ désorption}$ = 2,19 $L.kg^{-1}$) (Figure 4-2C). Lors de la désorption de Sr, la solution initiale introduite pour cette réaction exempte de Cs favorise un échange Ca^{2+}/Sr^{2+} sans compétition avec Cs présent sur les sites de sorption. Ainsi, l'équilibre de désorption de Sr après l'adsorption simultanée de Cs et Sr est équivalent à celui d'adsorption de Sr seul. La contribution des sites majeurs dans l'adsorption de Cs et Sr sur la Ca-illite a montré que le site de sorption X_g est commun pour Cs et Sr sur toute la gamme de concentration. Par conséquent, l'adsorption de Cs sur le site X_e à faible concentration en Cs ($<10^{-6}$ $mol.L^{-1}$ de Cs) ne devrait pas être limitée par Sr. Par ailleurs, Cs devrait limiter l'adsorption de Sr sur le site X_g sur toute la gamme de concentration.

La simulation de l'isotherme de sorption de Cs en présence de Sr à 10^{-4} $mol.L^{-1}$ par le modèle MSIE (Figure 4-2A) exprime une sorption de Cs plus faible à des concentrations entre 10^{-9} et 10^{-7} $mol.L^{-1}$ que celle observée sur les données expérimentales et sur la simulation de l'adsorption de Cs seul. Cette diminution de l'adsorption de Cs est attribuée principalement à l'occupation du site de faible capacité et de forte affinité, X_e. En effet, la simulation géochimique donne accès à la répartition de Cs, Sr, Ca et H sur les sites de sorption de l'illite. Ainsi, lorsque la concentration en Cs est inférieure à $10^{-7,6}$ $mol.L^{-1}$ en présence de Sr à 10^{-4} $mol.L^{-1}$, la simulation montre que le site X_e est occupé à plus de 90 % par Sr. La sorption de Cs sur ce site est par conséquent réduite (Annexe 4-3). Les sites X_f, X_g et X_h sont occupés par Sr et Ca en proportions relatives quasi-constantes. À noter que l'occupation du site X_h par le proton est supérieure à Ca. Par ailleurs, la simulation de la sorption de Sr sur la Ca-illite en fonction de la concentration en Cs (Figure 4-2B) surestime la sorption de Sr, bien que cette surestimation reste dans les incertitudes du modèle. Elle s'explique par une surestimation de l'occupation du site de forte affinité X_e par Sr, en présence de Cs.

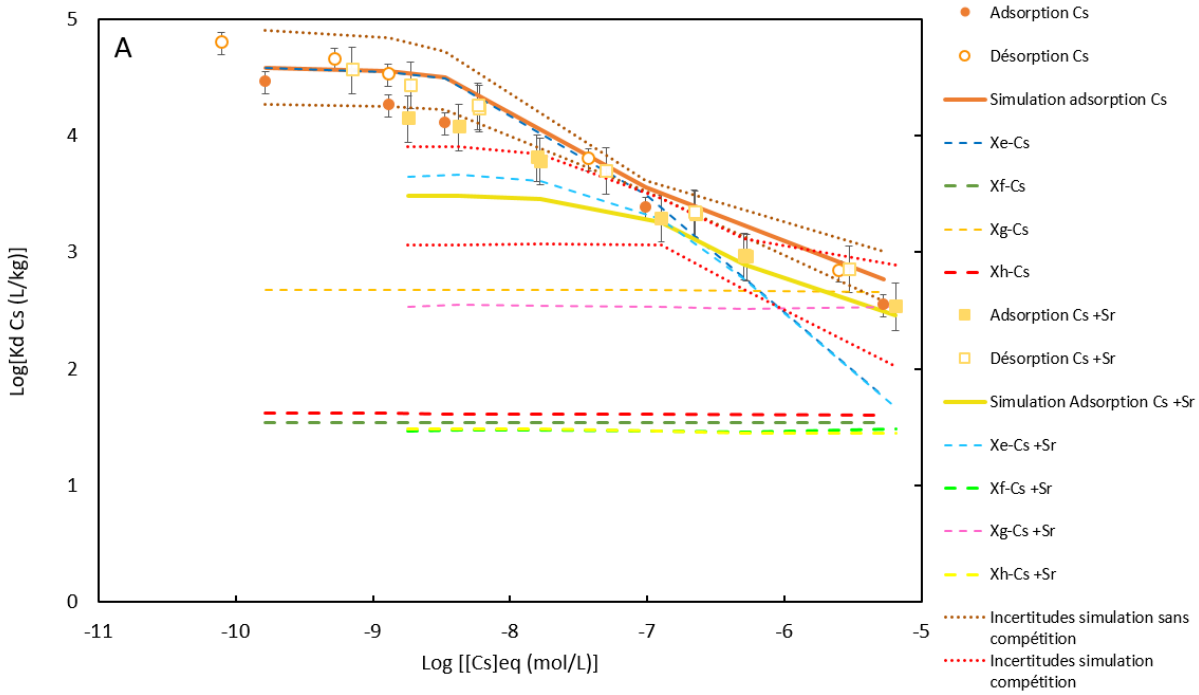
L'isotherme de sorption de Sr en présence de Cs à $10^{-9,6}$ $mol.L^{-1}$ (Figure 4-2C), indique des coefficients de distribution inférieurs à ceux obtenus en condition mono-élémentaire. La sorption maximale est de log K_d = 2,38 $L.kg^{-1}$ pour une concentration en Sr à $10^{-7,63}$ $mol.L^{-1}$. La simulation de cette isotherme est similaire à celle d'adsorption de Sr seul. Ceci suggère que le Cs en trace ne devrait pas interférer sur l'adsorption de Sr sur toute la gamme de concentration de Sr testée. Néanmoins, expérimentalement, l'adsorption de Sr en présence de Cs est moindre aux faibles concentrations. Par ailleurs, l'isotherme de sorption de Cs dans ces conditions (Figure 4-2D) montre des valeurs de log $K_{d\ Cs}$ en adsorption quasi-constantes

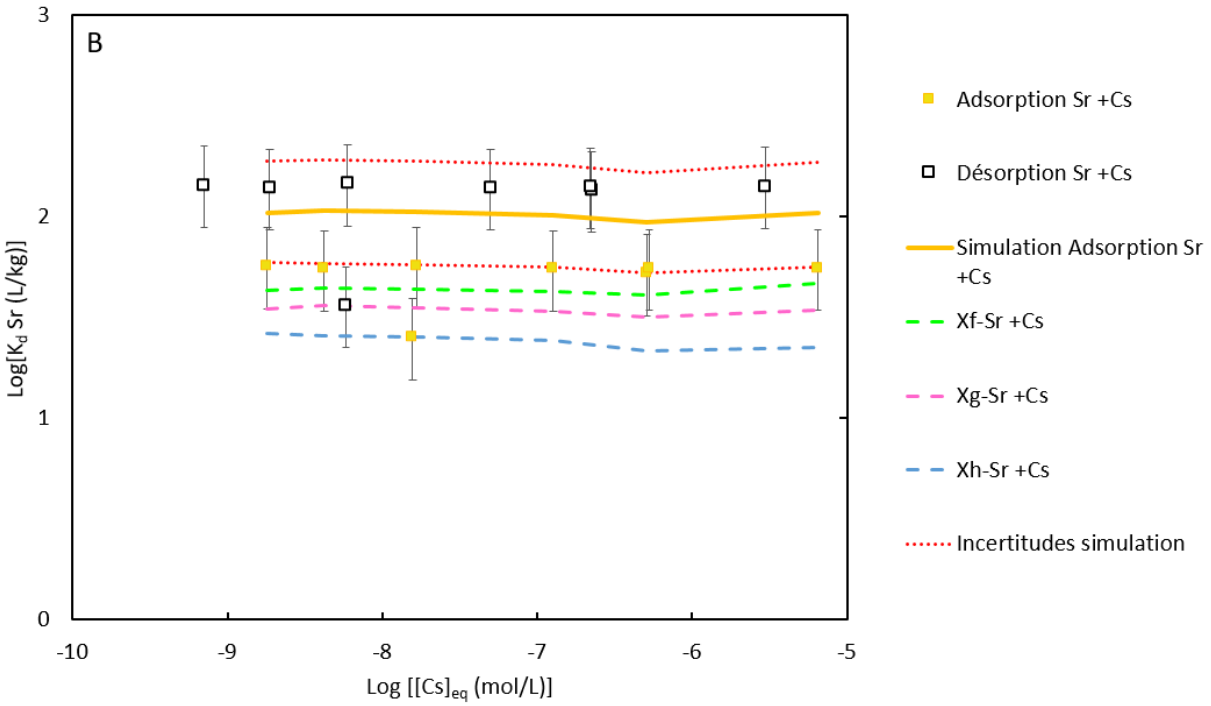
sur toute la gamme de concentration en Sr. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues sur l'isotherme de sorption de Cs en présence de Sr et en adsorption de Cs seul. Par conséquent, Sr ne limite pas l'adsorption de Cs en trace sur l'illite calcique. Par ailleurs, la simulation des coefficients de distribution de l'ion compétiteur, Cs, en fonction de la concentration en Sr indique une diminution des coefficients de distribution de Cs à partir d'une concentration $10^{-4,35}$ mol.L^{-1} de Sr. À partir de cette concentration, la capacité d'échange du site X_e sature et l'occupation de ce site est à 91% de Sr et 0,8% de Cs au lieu de 0,7 et 3% respectivement à log[Sr] = -7,63 mol.L^{-1} (Figure 4-2D, Annexe 4-3). Cette répartition de Ca, Sr et Cs indiquent que le site X_e, est initialement occupé par Ca, Cs s'adsorbe préférentiellement à Sr lorsqu'ils sont à des concentrations traces. La compétition de Sr avec Cs devient significative au-delà de 10^{-6} mol.L^{-1} de Sr. En dessous de cette concentration en Sr, Sr s'échange avec Ca et, au dessus de 10^{-6} mol.L^{-1} de Sr, Sr s'échange avec Ca et limite l'adsorption de Cs. Les sites X_f, X_g, X_h sont occupés majoritairement par Ca. À noter que l'occupation du site X_h par le proton est supérieure à Ca. La description de la compétition entre Cs et Sr par le modèle MSIE ne permet pas de décrire correctement les données expérimentales.

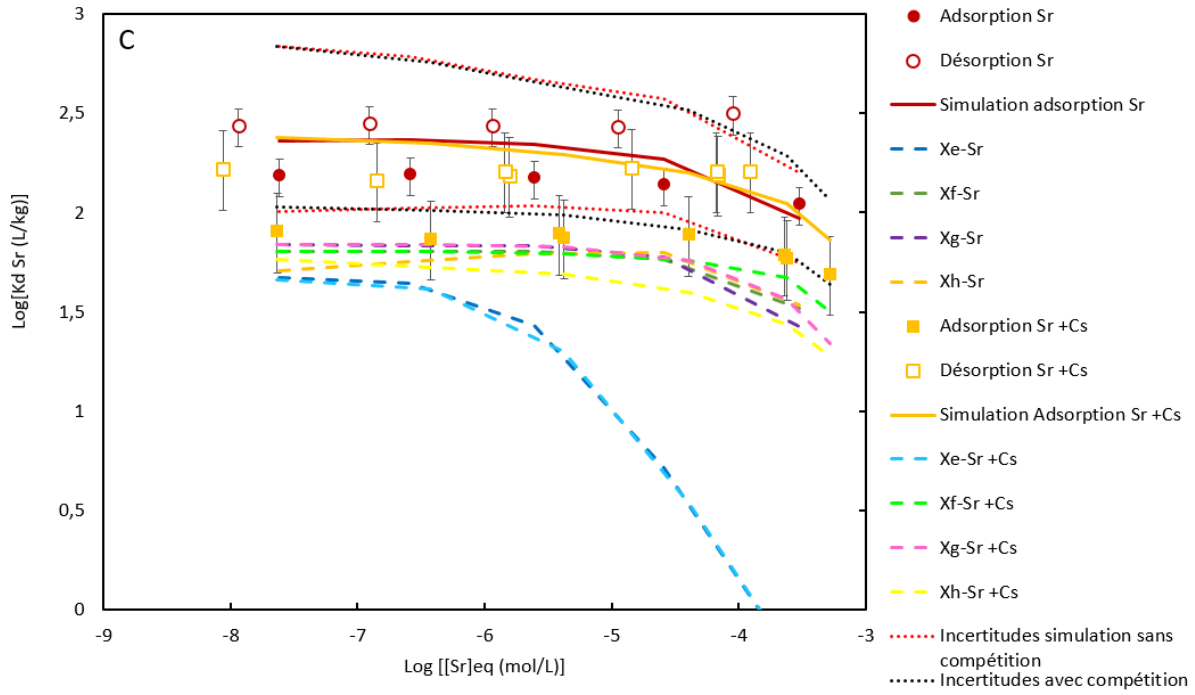
Néanmoins, la forte différence de sélectivité entre Cs et Sr pour chaque site de sorption est par conséquent prise en considération dans le modèle. Au vu des résultats expérimentaux la compétition de Cs sur Sr ne serait pas uniquement liée à une différence d'affinité de Cs par rapport à Sr pour les sites de sorption mais aussi au cation majoritaire initialement présent sur les sites de sorption, ici Ca. Missana et al. (2014) ont montré que les ions divalents ne sont pas particulièrement impliqués dans la compétition avec Cs, c'est-à-dire que la présence d'ions divalents influence peu la sorption de Cs. Egalement, d'autres auteurs ont décrit que la compétition entre les ions ne se fait que pour des ions avec des propriétés chimiques similaires (Bradbury et Baeyens, 2005, Soltermann et al., 2014, Sugiura et al., 2021). Fernandes et Baeyens (2019) ont montré des effets de compétition non réciproques sur l'illite pour des métaux lourds divalents. L'adsorption de Co, Ni et Eu ont montré une compétition partielle en présence de Pb. Alors que l'adsorption de Pb n'est pas diminuée par la présence de Co, Ni ou Eu. Or les résultats obtenus dans cette étude montrent aussi un effet compétitif d'un ion monovalent en trace, Cs, sur un ion divalent, Sr à 10^{-4} mol.L^{-1}. Fernandes et Baeyens (2019) ont proposé une modification d'un modèle de complexation de surface pour améliorer la description d'une compétition partielle. Leur approche considère une sorption non compétitive sur le site de forte affinité, en réduisant l'accessibilité des ions compétiteurs sur ce site. À partir de cette approche appliquée au modèle MSIE, la sorption de Sr sur le site de forte affinité et de faible capacité de l'illite X_e n'a pas été prise en compte, mais Sr peut toujours se fixer sur les sites de plus faibles affinités (Annexe 4-4). Le modèle modifié permet une meilleure représentation de la sorption de Cs sur l'illite calcique. La sorption de Sr diminue et reste toujours légèrement surestimée par rapport aux données expérimentales (Log $K_{d\ Sr\ simulé}$ = 2,26 L.kg^{-1}, Log $K_{d\ Sr\ expérimental}$ = 1,90 L.kg^{-1}). Néanmoins les données de sorption de Sr expérimentales sont dans l'incertitude du modèle. Ces résultats montrent que la compétition entre les ions monovalents et divalents est complexe et nécessite des études supplémentaires pour améliorer la description de ce type de compétition par le modèle MSIE.

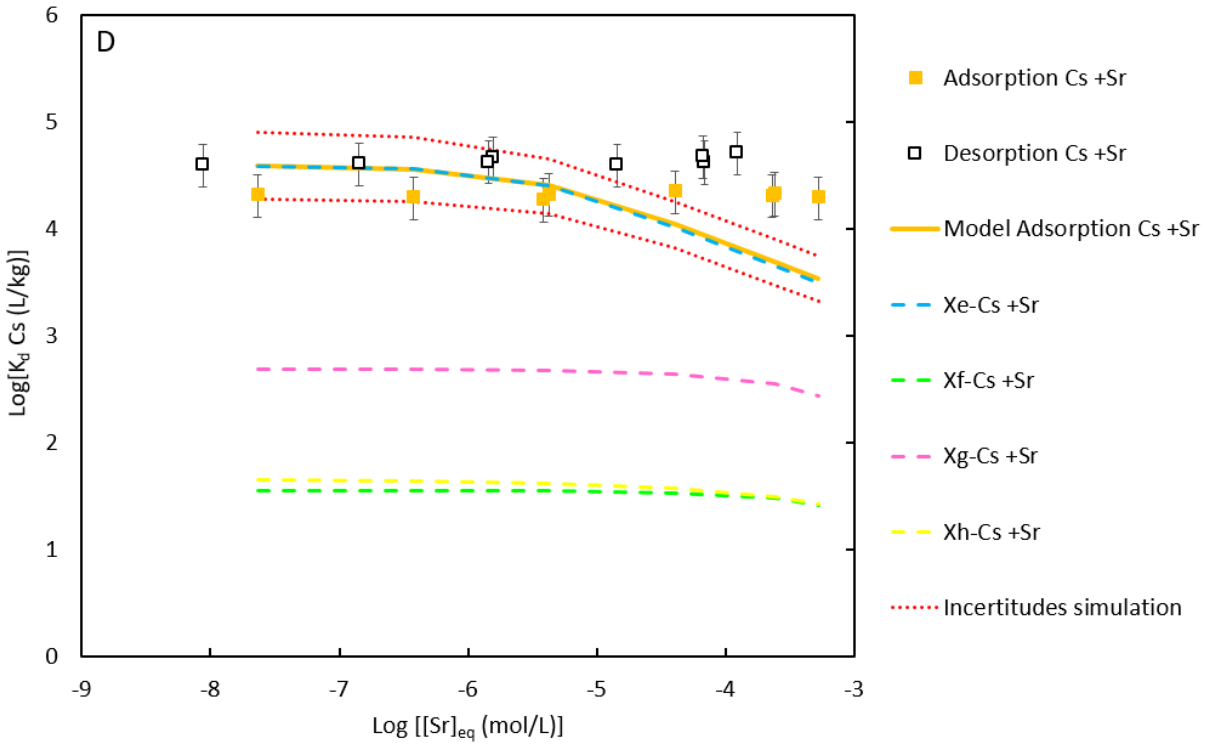
La mise en place d'un fort rapport de concentrations entre les ions compétiteurs pour compenser la différence de sélectivité a permis d'indiquer un processus de compétition plus complexe qu'attendu. Selon les isothermes de sorption de Cs et Sr seuls de la littérature (Wissocq et al., 2018, Latrille et Bildstein, 2022), à la concentration en Sr à 10^{-4} mol.L^{-1} introduite dans l'isotherme en concentration de Cs, il était attendu un effet compétitif de Sr sur la sorption de Cs mais pas inversement. Or les données expérimentales ont indiqué l'inverse, une diminution de la sorption de Sr en présence de Cs et pas d'effet de la présence de Sr sur la sorption de Cs. Cette compétition partielle serait due à une forte différence d'affinité entre Cs et Sr sur Ca-illite notamment sur le site de forte affinité et de faible capacité de ce minéral et moins par la contribution des autres sites.

Figure 4-2 : A) Isotherme de sorption de Cs en concentration (logarithme du coefficient de distribution de Cs vs. logarithme de la concentration en solution à l'équilibre de Cs) sur la Ca-illite, avec [Sr] = $10^{-3,6}$ mol.L^{-1} à pH = 7,7 et I = 0,003 mol.L^{-1} ; B) Coefficient de distribution de Sr en fonction de la concentration en Cs (logarithme du coefficient de distribution de Sr vs. logarithme de la concentration en solution à l'équilibre de Cs) sur la Ca-illite, avec [Sr] = $10^{-3,6}$ mol.L^{-1} à pH = 7,7 et I = 0,003 mol.L^{-1} ; C) Isotherme de sorption de Sr en concentration (logarithme du coefficient de distribution de Sr vs. logarithme de la concentration en solution à l'équilibre de Sr) sur la Ca-illite, avec [Cs] = $10^{-9,6}$ mol.L^{-1} à pH = 7,8 et I = 0,004 mol.L^{-1} ; D) Coefficient de distribution de Cs en fonction de la concentration de Sr (logarithme du coefficient de distribution de Cs vs. logarithme de la concentration en solution à l'équilibre de Sr) sur la Ca-illite, avec [Cs] = $10^{-9,6}$ mol.L^{-1} à pH = 7,8 et I = 0,004 mol.L^{-1}. La contribution des sites est présentée en courbes achurées, le cumul de la contribution des sites en courbe continue et le domaine d'incertitude du modèle en pointillés.




B
Log[K_d Sr (L/kg)]
Log [[Cs]$_{eq}$ (mol/L)]
Adsorption Sr +Cs
Désorption Sr +Cs
Simulation Adsorption Sr +Cs
Xf-Sr +Cs
Xg-Sr +Cs
Xh-Sr +Cs
Incertitudes simulation


C
Log[Kd Sr (L/kg)]
Log [[Sr]eq (mol/L)]
Adsorption Sr
Désorption Sr
Simulation adsorption Sr
Xe-Sr
Xf-Sr
Xg-Sr
Xh-Sr
Adsorption Sr +Cs
Désorption Sr +Cs
Simulation Adsorption Sr +Cs
Xe-Sr +Cs
Xf-Sr +Cs
Xg-Sr +Cs
Xh-Sr +Cs
Incertitudes simulation sans compétition
Incertitudes avec compétition



Smectite

Les coefficients de distribution de Cs obtenus expérimentalement sur Ca-smectite en présence de Sr à 10^{-4} mol.L^{-1} à pH = 7,7 et I = 0,003 mol.L^{-1} sont similaires à ceux obtenus sans la présence de Sr (Log $K_{d\ Cs}$ = 3,04 L.kg^{-1} avec Sr et log $K_{d\ Cs}$ = 3,11 L.kg^{-1} respectivement) (Figure 4-3A). Les coefficients de distribution de désorption ont aussi les mêmes valeurs que celles obtenues précédemment sans Sr (log $K_{d\ Cs\ désorption}$ = 3,39 L.kg^{-1} avec Sr et log $K_{d\ Cs\ désorption}$ = 3,4 L.kg^{-1}). Les coefficients de distribution de Sr pour les isothermes de Cs avec [Sr] = 10^{-4} mol.L^{-1}, sont linéaires et constants en fonction de la concentration en Cs dans la solution, log Kd = 2,3 L.kg^{-1} (Figure 4-3B). De plus, les coefficients de distribution de Sr sur Ca-smectite, avec [Cs]= $10^{-8,4}$ mol.L^{-1} à pH = 7,4 et I = 0,004 mol.L^{-1}, sont légèrement plus faibles que ceux obtenus sans Cs, à des concentrations en Sr < 10^{-5} mol.L^{-1} (Log K_d = 2,45 L.kg^{-1} avec Cs et log K_d = 2,78 L.kg^{-1} sans Cs) (Figure 4-3C). Les coefficients de distribution de désorption de Sr sont proches entre les conditions en présence ou non de Cs. Les effets de compétition de Cs sur Sr sur la smectite ne sont pas significatifs car les valeurs expérimentales sont dans le domaine d'incertitudes du modèle de la sorption sans compétition. Lors de la désorption, il n'y a pas de Cs dans la solution initiale, le césium désorbé à l'équilibre n'est pas en compétition avec le strontium. Les coefficients de distribution de Cs dans l'isotherme de sorption de Sr en présence de Cs sont constants en fonction de la concentration en Sr en solution (Log $K_{d\ Cs}$ = 3,12 L.kg^{-1}) (Figure 4-3D). Les résultats expérimentaux des isothermes de sorption sur Ca-smectite montrent que la présence de Sr à 10^{-4} mol.L^{-1}, n'a pas d'impact sur la sorption de Cs, alors que la présence de Cs à partir de $10^{-8,4}$ mol.L^{-1} diminue la sorption de Sr. De plus, la sorption de Sr diminue en présence de Cs, mais ne varie pas avec la concentration en Cs en solution.

La simulation de l'isotherme de sorption de Cs en concentration en présence de Sr à 10^{-4} mol.L^{-1} sur Ca-smectite sous-estime la sorption de Cs obtenue expérimentalement sur la Ca-smectite

(Figure 4-3A). Elle exprime une sorption beaucoup plus faible de Cs comparée à la simulation de l'isotherme de sorption de Cs sans compétition avec Sr avec une diminution de $\log K_{d\ Cs}$ = 0,72 $L.kg^{-1}$. La simulation de l'isotherme de sorption de Cs sur la Ca-smectite décrit une contribution des sites tel que $X_b > X_a > X_c >> X_d$, différente de la condition sans compétition. La saturation du site X_a par la présence de Sr à 10^{-4} $mol.L^{-1}$, entraine une diminution de la contribution du site X_a pour la sorption de Cs. Ceci ne limite pas la sorption globale de Cs sur la Ca-smectite en présence de Sr.

Également la simulation de la sorption de Sr sur la Ca-smectite en fonction de la concentration en Cs décrit correctement la sorption de Sr, avec le site X_b comme contributeur majeur suivi du site X_c (Figure 4-3B). La sorption de Sr est constante en fonction de la concentration en Cs. La simulation de la sorption de Sr sur la Ca-smectite en présence de Cs à $10^{-8,4}$ $mol.L^{-1}$ représente correctement les données obtenues expérimentalement (Figure 4-3C).

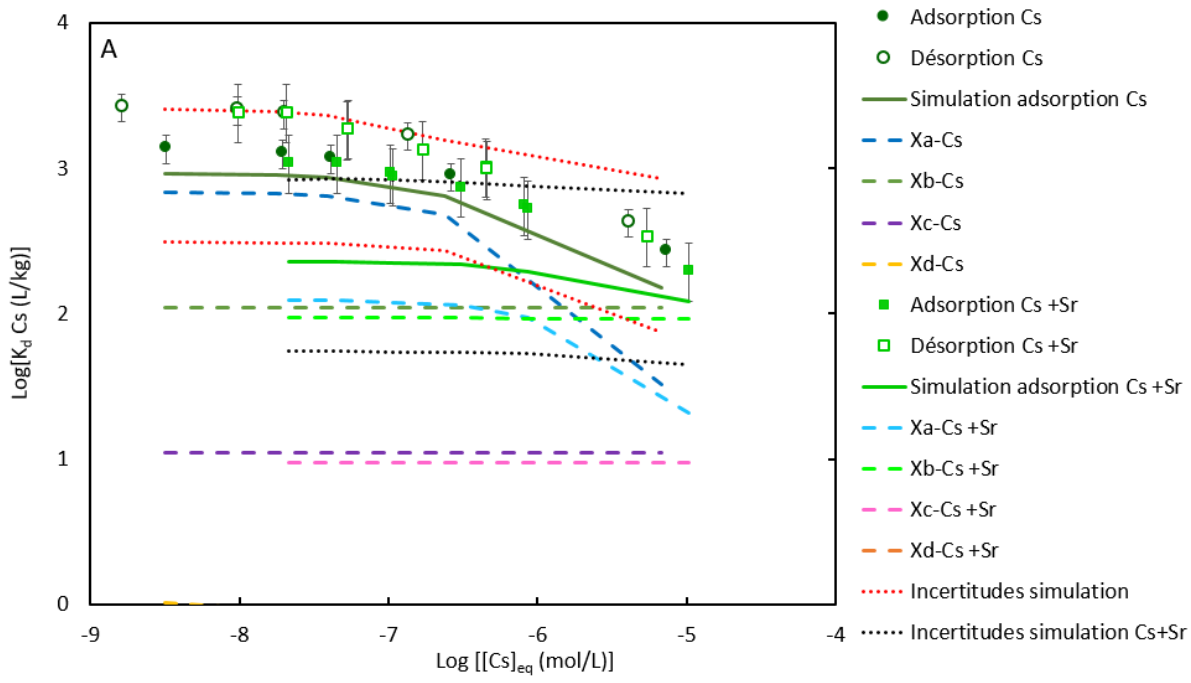
La simulation sous-estime légèrement la sorption de Cs de isothermes de sorption de Sr en fonction de la concentration en Sr, même si la représentation des données expérimentales reste dans les incertitudes de modélisation pour les concentrations inférieures à $10^{-3,97}$ $mol.L^{-1}$ (Figure 4-3D). Ce constat a aussi été fait sur la simulation de l'isotherme de sorption de Cs seul. Ce décalage peut être dû à la forte incertitude sur les coefficients de sélectivité K^*H^+/Cs^+ estimés à une force ionique supérieure aux conditions expérimentales de ce travail. Aussi le modèle décrit une diminution de la sorption de Cs avec l'augmentation de la concentration en Sr. Or les données expérimentales ne montrent pas d'effet compétitif sur la sorption de Cs en fonction de la concentration en Sr sur la smectite calcique (Figure 4-3D). La simulation montre un effet compétitif de Sr sur Cs (à [Sr] > 10^{-6} $mol.L^{-1}$) à l'inverse des données expérimentales. La compétition entre Cs et Sr telle que prise en compte dans le modèle MSIE ne permet pas de décrire correctement les effets compétitifs entre le Cs et le Sr obtenues expérimentalement sur la Ca-smectite.

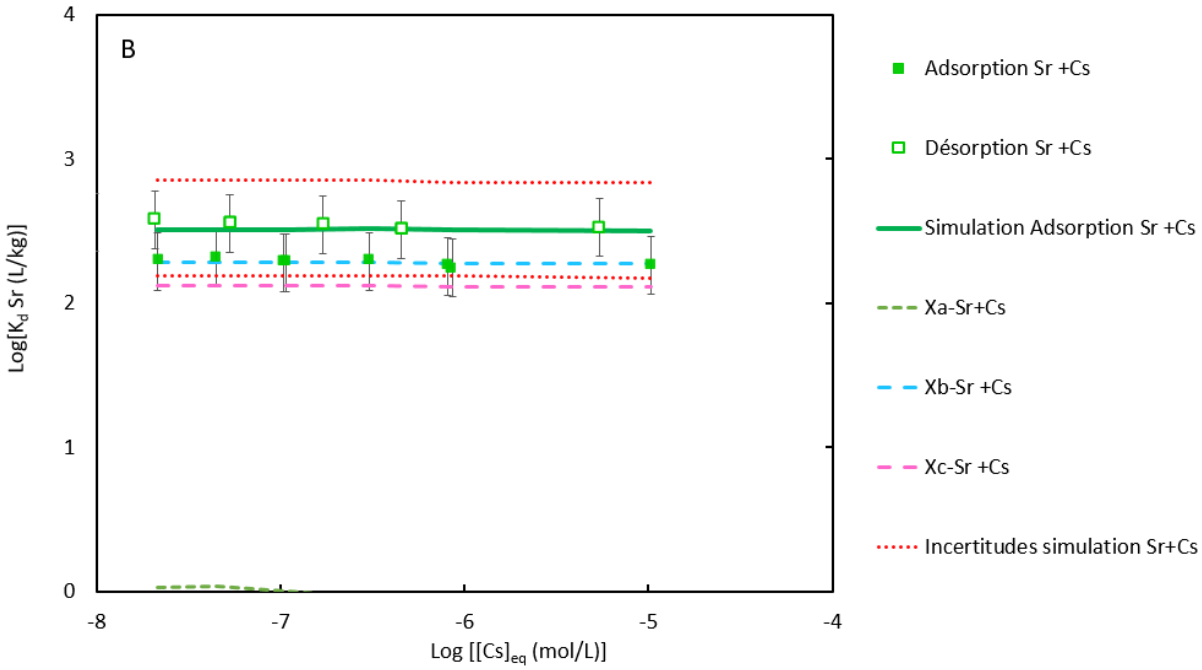
Par conséquent, ces résultats mettent en évidence un effet compétitif partiel entre Cs et Sr pour leur sorption sur la smectite calcique. La présence de Sr n'a pas d'effet sur la sorption de Cs, tandis que la présence de Cs diminue légèrement la sorption de Sr sur la smectite mais pas significativement. Comme pour l'illite, la forte différence d'affinité entre Cs et Sr entraîne une sorption plus importante de Cs par rapport à Sr sur la smectite. La présence d'un cation monovalent produit un effet compétitif sur un ion divalent. Ces résultats diffèrent des résultats de la littérature, lesquels décrivent un effet compétitif seulement avec des cations dont les propriétés chimiques sont similaires (Bradbury et Baeyens, 2005, Soltermann et al., 2014, Sugiura et al., 2021, Fernandes et Baeyens, 2019). Les données expérimentales ont alors été simulées avec le modèle modifié, en masquant l'échange de Sr sur le site X_a et X_c de la Ca-smectite (CEi = $2{,}2.10^{-4}$ et 0,361 $eq.kg^{-1}$) (Annexe 4-4E). Les modélisations sans la prise en compte des échanges de Sr sur ces sites montrent une meilleure description de la sorption de Cs et de Sr. Le résultat de simulation montre une diminution de la sorption de Sr en présence de Cs sur l'isotherme de sorption de Sr. Aussi il décrit correctement la sorption constante de Cs avec la concentration en Sr croissante sur l'isotherme de sorption de Sr en présence de Cs. Au vu de ces résultats, des études complémentaires sur la modélisation de la compétition

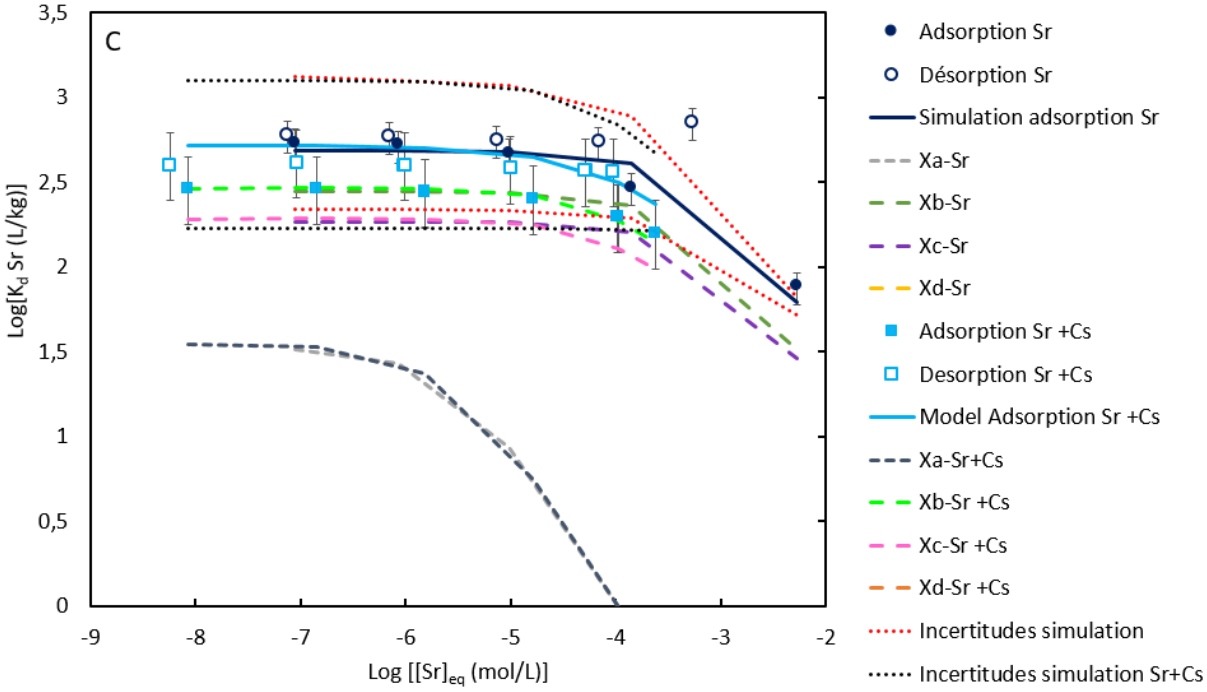
entre deux cations de valences différentes apparaissent nécessaires pour permettre une meilleure intégration des effets compétitifs entre les cations dans le modèle. La prise en compte de cette compétition permettrait d'avoir une meilleure description de la sorption en condition multi-élémentaires.

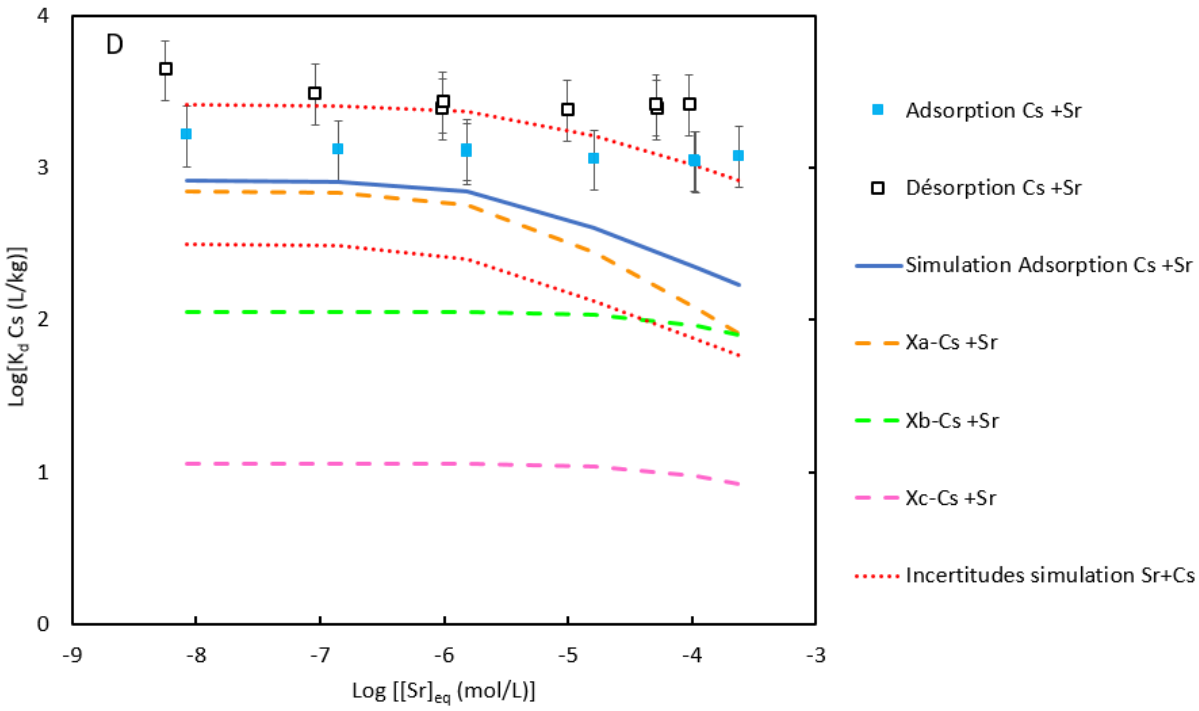
Comme pour l'illite, la mise en place d'un fort rapport de concentrations entre les cations compétiteurs pour compenser la différence de sélectivité a permis d'indiquer un processus de compétition de Cs sur le Sr et non compétitif de Sr sur le Cs lors de leur adsorption sur la Ca-smectite. La prise en compte de la compétition par la différence de sélectivité entre les cations pour les sites de sorption n'a pas permis une bonne description des données expérimentales. Néanmoins, ces résultats de simulation permettent de cibler les sites réactifs sur lesquels la compétition entre Cs et Sr est effective. La compétition entre Cs et Sr serait due à une forte différence d'affinité entre Cs et Sr sur les sites X_a et X_c de la Ca-smectite. Egalement contrairement à la littérature, les résultats indiquent un effet compétitif entre des cations dont les propriétés chimiques sont différentes (valence et comportement d'hydrolyse).

Figure 4-3 : A) Isotherme de sorption de Cs en concentration (logarithme du coefficient de distribution de Cs vs. logarithme de la concentration en solution à l'équilibre de Cs) sur la Ca-smectite, avec [Sr] = 10^{-4} mol.L^{-1}, pH = 7,4 , I = 0,004 mol.L^{-1} ; B) Coefficient de distribution de Sr en fonction de la concentration de Cs (logarithme du coefficient de distribution de Sr vs. logarithme de la concentration en solution à l'équilibre de Cs) sur la Ca-smectite, avec [Sr] = 10^{-4} mol.L^{-1}, pH = 7,4, I = 0,004 mol.L^{-1} ; C) Isotherme de sorption de Sr en concentration (logarithme du coefficient de distribution de Sr vs. logarithme de la concentration en solution à l'équilibre de Sr) sur la Ca-smectite, avec [Cs] = $10^{-8,4}$ mol.L^{-1}, pH = 7,4, I = 0,004 mol.L^{-1} ; D) Coefficient de distribution de Cs en fonction de la concentration de Sr (logarithme du coefficient de distribution de Cs vs. logarithme de la concentration en solution à l'équilibre de Sr) sur la Ca-smectite, avec [Cs] = $10^{-8,4}$ mol.L^{-1}, pH = 7,4, I = 0,004 mol.L^{-1}.




B
Log[K_d Sr (L/kg)]
Log [[Cs]$_{eq}$ (mol/L)]
Adsorption Sr +Cs
Désorption Sr +Cs
Simulation Adsorption Sr +Cs
Xa-Sr+Cs
Xb-Sr +Cs
Xc-Sr +Cs
Incertitudes simulation Sr+Cs


C
Log[K_d Sr (L/kg)]
Log [[Sr]$_{eq}$ (mol/L)]
Adsorption Sr
Désorption Sr
Simulation adsorption Sr
Xa-Sr
Xb-Sr
Xc-Sr
Xd-Sr
Adsorption Sr +Cs
Desorption Sr +Cs
Model Adsorption Sr +Cs
Xa-Sr+Cs
Xb-Sr +Cs
Xc-Sr +Cs
Xd-Sr +Cs
Incertitudes simulation
Incertitudes simulation Sr+Cs



4.3.3. Effet d'une compétition entre Cs et de Sr sur leur sorption sur la fraction argileuse décarbonatée et carbonatée du sol.

Des isothermes de sorption de Cs et de Sr en compétition ont été réalisées sur la fraction < 2 µm décarbonatée et carbonatée du sol d'étude. La modélisation de ces isothermes en concentration permet une approche d'additivité des propriétés de rétention des phases pour interpréter l'adsorption de Cs et Sr sur un matériaux poly-phasique. Egalement cette modélisation permet de connaitre la distribution de Cs et de Sr entre l'illite et la smectite dans la fraction argileuse décarbonatée ainsi que l'effet des carbonates sur la sorption de Cs et de Sr dans la fraction argileuse carbonatée du sol d'étude.

Fraction argileuse décarbonatée

Les isothermes de sorption de Cs et de Sr en compétition sur la fraction argileuse du sol d'étude décarbonatée ont été réalisées à pH =6,7 et I = 0,003 mol.L^{-1} de $CaCl_2$. La simulation des isothermes de sorption sur cette fraction est basée sur un mélange de phase simplifiée. La réactivité de cette fraction argileuse est assimilée à celle d'un mélange de 78,3 % d'illite et de 7,9 % de smectite dont les proportions ont été établies à partir de la quantification des minéraux argileux par diffraction de rayon X. Egalement la solution du sol a été simplifiée par une solution de $CaCl_2$ car le calcium est le principal cation échangeable dans le sol. Les isothermes de sorption de Cs et de Sr sur la fraction argileuse décarbonatée, en présence d'une compétition entre ces deux cations, sont représentées par la contribution de l'illite et de la smectite ainsi que la contribution de leurs sites de sorption. Par l'approche additive, il est considéré la sorption totale de Cs et de Sr sur la fraction argileuse comme la somme de la sorption sur chacune des phases réactives (illite + smectite) (Figure 4-4).

Les isothermes de sorption en concentrations de Cs et de Sr en compétition sur la fraction argileuse décarbonatée obtenues expérimentalement montrent des coefficients de distribution décroissants avec l'augmentation de la concentration en solution. À faible concentration, la sorption est la plus importante, log $K_{d\ Cs}$ = 4,2 L.kg^{-1} pour Cs et log $K_{d\ Sr}$ = 2,2 L.Kg^{-1} pour Sr (Figure 4-4A et 4-4C). La sorption de Cs en présence de Sr sur la phase argileuse décarbonatée (Figure 4-4A) est comparable à celle sur l'illite pure dans les mêmes conditions de concentration de Cs en solution (Figure 4-2A). En effet la contribution de l'illite est très largement majoritaire et son affinité pour Cs est supérieure à celle de la smectite (Latrille et Bildstein, 2022).

Pour l'isotherme d'adsorption de Sr sur la fraction argileuse décarbonatée (Figure 4-4C), la sorption de Sr en fonction de la concentration, est constante (log $K_{d\ Sr}$ = 2,2 L.kg^{-1}) jusqu'à $10^{-4,6}$ mol.L^{-1} de Sr en solution à l'équilibre, puis diminue jusqu'à log $K_{d\ Sr}$ = 1,9 L.kg^{-1} à [Sr] = $10^{-3,4}$ mol.L^{-1}. La forme de l'isotherme d'adsorption de Sr en présence de Cs sur la fraction argileuse de sol décarbonatée est cohérente avec celles observées dans la littérature sur des sols et des sédiments naturels (Siroux et al., 2021, Wissocq et al., 2018) et celles acquises sur de l'illite et de la smectite pure en absence de Cs ne comprenant pas de cation compétiteur autre que Ca ou Na (Figure 4-1B et D, Poinssot et al., 1999, Wissocq et al., 2018).

Les coefficients de distribution des ions compétiteurs (Figure 4-4B et Figure 4-4D) sont constants (log $K_{d\ Cs}$ = 4,25 L.kg^{-1} et log $K_{d\ Sr}$ = 2,0 L.kg^{-1}), quelle que soit la concentration en solution de l'autre cation (Sr ou Cs). Par conséquent, l'adsorption de Sr et Cs introduit à des concentrations fixes n'est pas perturbée par l'augmentation de la concentration Cs ou Sr en compétition. De plus, les résultats montrent une réversibilité de la réaction d'adsorption de Cs et de Sr sur la fraction argileuse décarbonatée (Figure 4-4). L'obtention d'équilibres similaires entre l'adsorption et la désorption indique la réversibilité de la réaction thermodynamique pouvant être décrite par un processus d'échange d'ions pour la sorption de Cs et de Sr sur ce matériau. Ces résultats sont cohérents avec les résultats précédents sur l'illite et la smectite.

La simulation de l'adsorption de Cs, en présence de Sr à $10^{-5,8}$ mol.L^{-1} à pH = 6,7 et I = 0,003 mol.L^{-1} de $CaCl_2$, sous-estime les valeurs expérimentales de l'adsorption de Cs, pour des concentrations en solution inférieures à $10^{-5,5}$ mol.L^{-1} (Figure 4-4A). La description de la contribution des sites indique que l'adsorption est majoritairement pilotée par le site X_e de l'illite entre 10^{-9} mol.L^{-1} et 10^{-6} mol.L^{-1}. Or, comme évoqué précédemment la simulation sous estime l'adsorption de Cs en présence de Sr à 10^{-4} mol.L^{-1} sur la Ca-illite en considérant l'adsorption de Sr sur le site X_e. La sous-estimation de la sorption de Cs sur la fraction argileuse est semblable à la sous-estimation de la sorption sur Ca-illite, avec une différence de log Kd = 0,5 et 0,58 L.kg^{-1} pour l'illite et la fraction argileuse, respectivement. Le processus de compétition entre le Cs et Sr sur ce site est le même. Egalement à partir de 10^{-6} mol.L^{-1} de Cs, le site X_g devient le contributeur principal de l'adsorption de Cs. La simulation de l'adsorption de Cs dans l'isotherme de sorption de Sr (Figure 4-4D) décrit convenablement les données expérimentales pour des concentrations inférieures à 10^{-5} mol.L^{-1}. Pour les concentrations en Sr plus importantes, la simulation montre une diminution de la sorption concordant avec la

saturation du site X_e par Sr et la compétition de Cs et Sr pour ce site, ce qui conduit à la diminution de l'adsorption de Cs. D'après les données expérimentales il n'y a donc pas ou peu d'effet de compétition de Sr sur l'adsorption de Cs sur la fraction argileuse décarbonatée, notamment au niveau du site X_e et X_g de l'illite. Egalement, les coefficients de distribution de la sorption de Sr en fonction de la concentration en Cs en solution sont constants et bien représentés par le modèle (Figure 4-4B). Ceci résulte de la réactivité dominante des sites X_g, X_f, X_h ainsi que X_b, X_c vis-àvis de Sr et Cs, *au prorata* de leurs proportions dans l'assemblage poly-phasique.

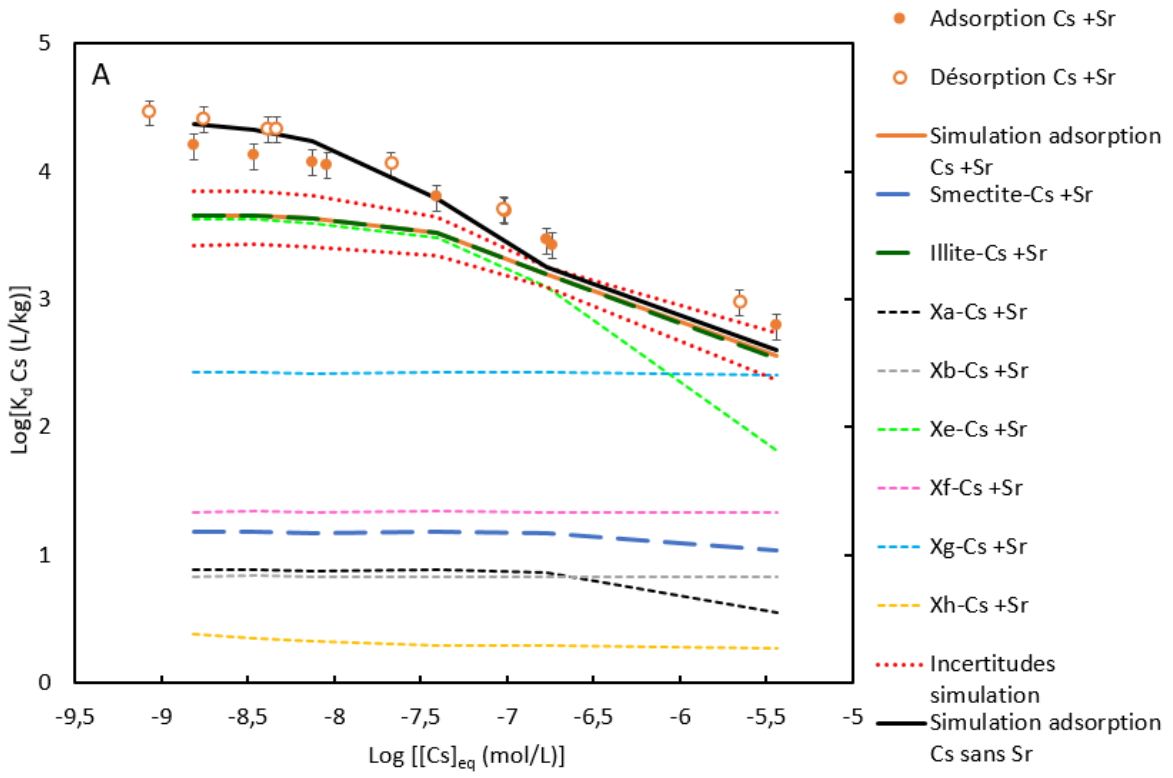
La simulation de l'adsorption de Sr, en présence de Cs à $10^{-9,4}$ mol.L^{-1} à pH = 6,7 et I = 0,003 mol.L^{-1} de $CaCl_2$ (Figure 4-4C), décrit correctement les coefficients de distribution de Sr expérimentaux, sur l'ensemble de la gamme de concentration. L'adsorption de Sr est décrite par la contribution majoritaire des sites X_f et X_g de l'illite et minoritaire des sites X_b et X_c de la smectite sur toute la gamme de concentrations de Sr. La compétition de Cs sur l'adsorption de Sr est prise en compte dans le modèle. Pourtant, la simulation de la sorption de Sr en présence de Cs sur la Ca-illite (Figure 4-2C) a montré une légère surestimation de l'adsorption de Sr et est concordante avec l'adsorption de Sr seul. Le Cs ne s'adsorbe donc pas majoritairement sur les mêmes sites que Sr sur l'illite. Ces resultats de simulation sur un mélange d'illite et de smectite amène à distinguer une répartition de Cs et Sr différente que sur l'illite pure. L'adsorption de Sr sur la smectite pure ou dans ce mélange est majoritairement pilotée par les sites X_b et X_c sur toute la gamme de concentrations de Sr (Figure 4-3C), sans effet compétitif probant simulé de Cs sur Sr. Par conséquent, la compétition de Cs sur Sr, résultant de la simulation des contributions de l'illite et de la smectite, est négligeable. Dans le cas de la fraction argileuse décarbonatée, la contribution simultanée des sites de sorption de l'illite et de la smectite, même en faible proportion, amène à considérer une compétition de Cs sur Sr, différente de celle de l'illite pure.

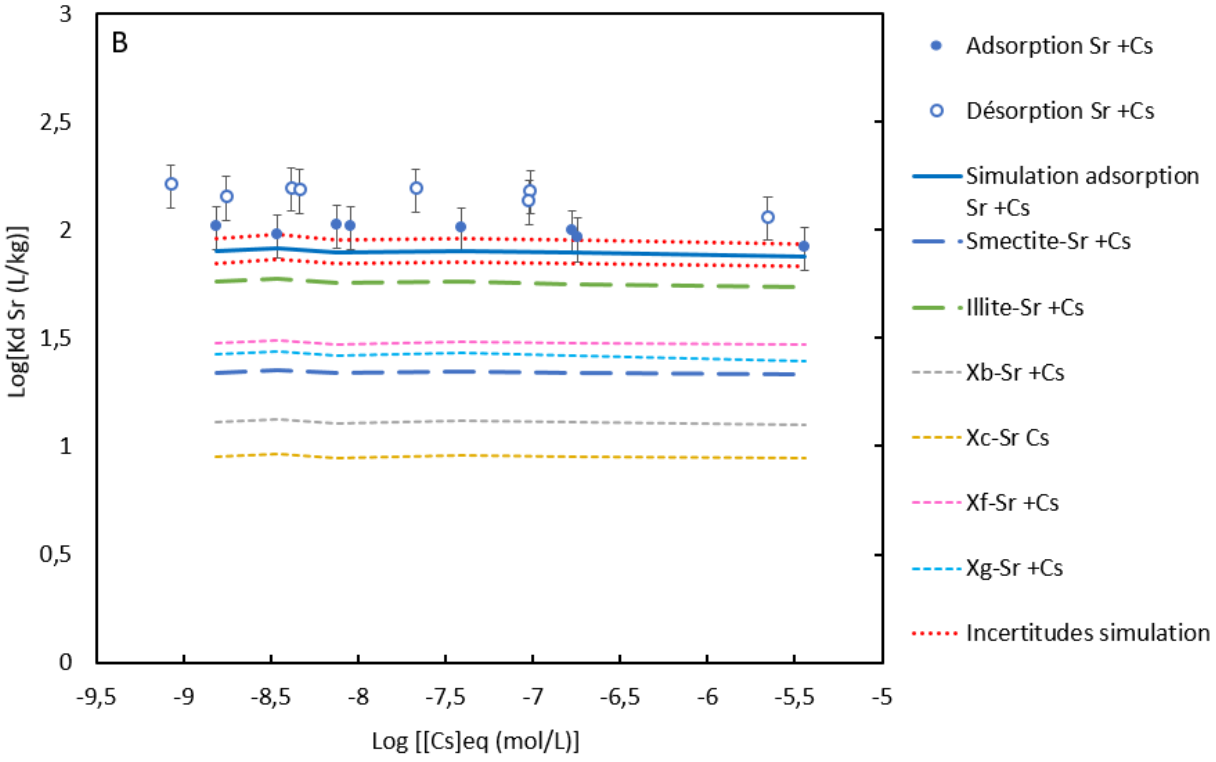
L'approche additive permet de décrire correctement la contribution de chaque minéral argileux dans l'assemblage minéralogique de la fraction argileuse. Il est donc possible de connaitre la contribution de chaque phase argileuse à la sorption. L'illite constitue la phase réactive principale dans le processus de sorption de Cs et Sr (Siroux et al. 2021, Missana et al., 2014, Cherif et al., 2017, Fuller et al., 2014, Savoye et al., 2012). Cette contribution majeure de l'illite s'explique par une affinité plus importante des éléments d'intérêt pour cette phase et une quantité d'illite beaucoup plus importante que celle de smectite dans la fraction argileuse (78 % d'illite et 7,8 % de smectite).

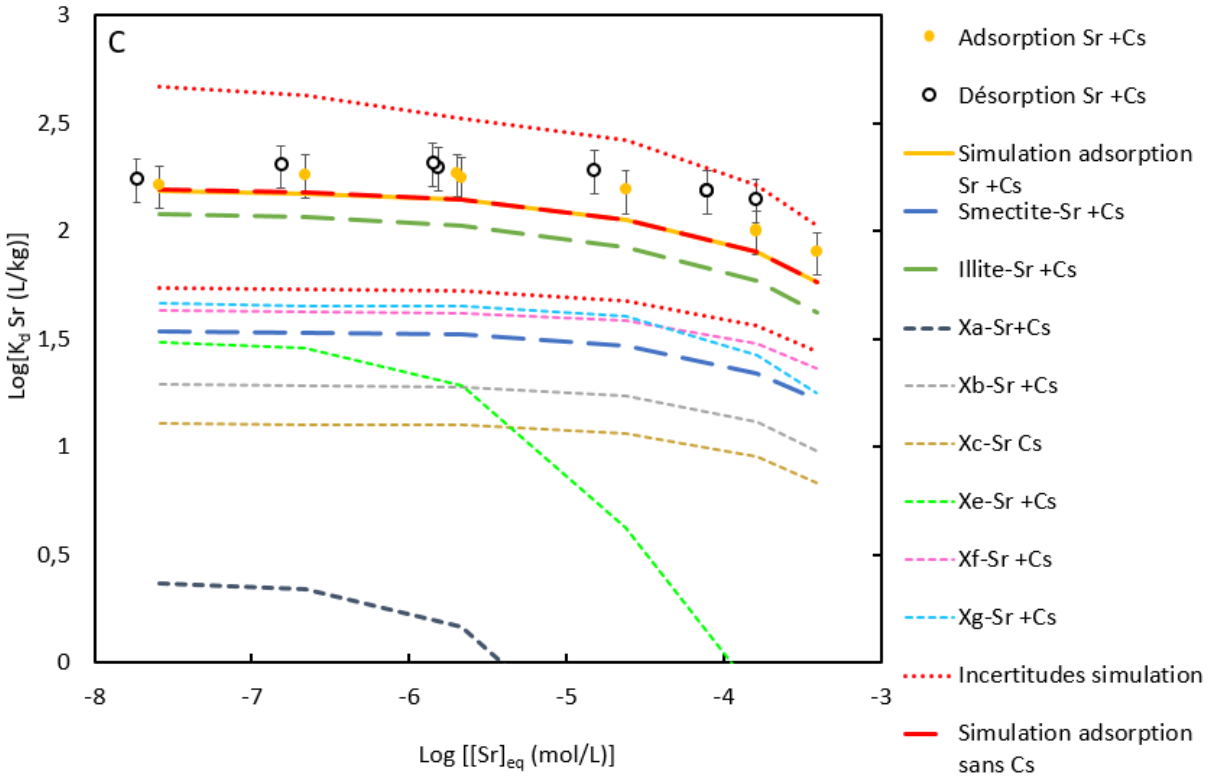
Les isothermes de sorption de Cs et de Sr sur la fraction argileuse ont permis de valider l'approche additive pour la description des données expérimentales. L'illite est le principal contributeur de la sorption de Cs et de Sr pour la fraction argileuse décarbonatée. L'illite a une sélectivité importante pour Cs que la smectite (Latrille et Bildstein, 2022). Ces minéraux argileux ont une sélectivité proche pour Sr (Tableau 4-4), mais la plus grande quantité d'illite dans la fraction argileuse du sol explique la contribution majeure de ce minéral à la sorption de Sr. Contrairement aux observations sur l'illite et la smectite pures, la compétition entre Cs et Sr sur la fraction argileuse décarbonatée est faible. La description de l'adsorption par le

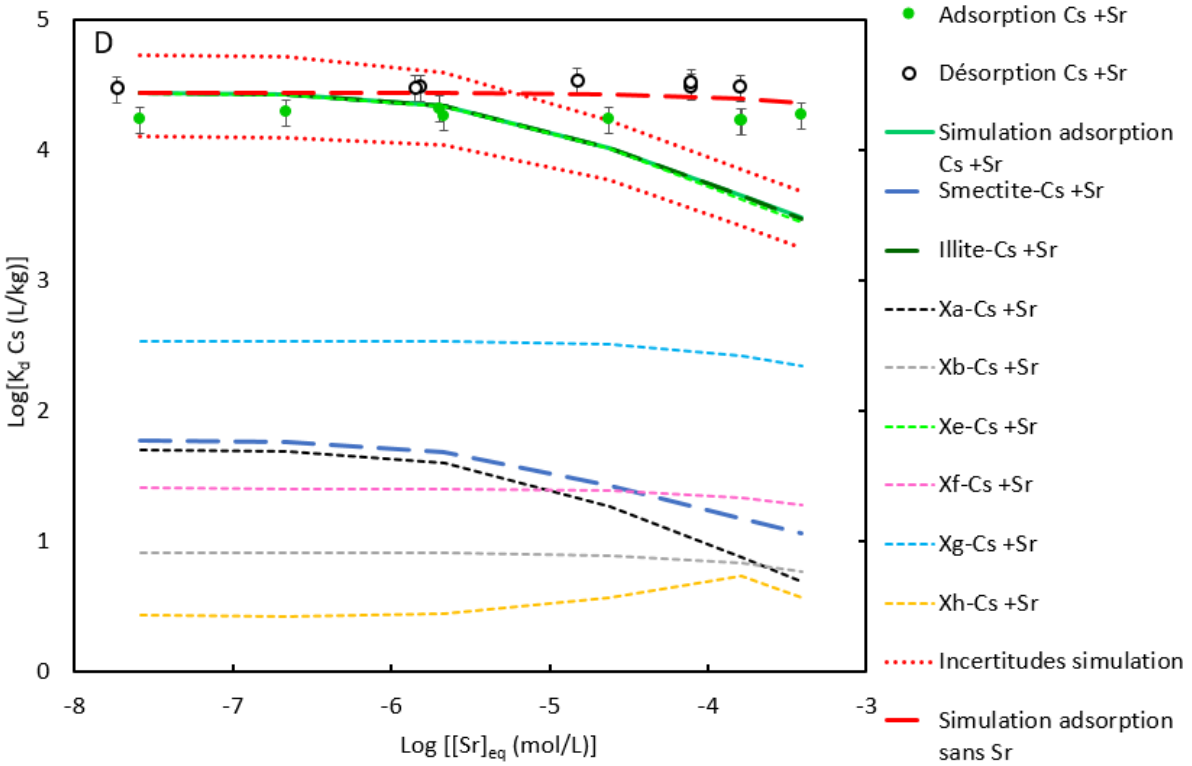
modèle MSIE, permet une bonne représentation des données expérimentales sur la fraction argileuse décarbonatée. Cependant, la simulation de l'adsorption de Cs pour des concentrations inférieures à $10^{-6,5}$ mol.L^{-1} montre une sous-estimation de la sorption, de par une surestimation de la compétition de Sr sur la sorption de Cs. La simulation de la sorption de Cs peut être améliorée en ne considérant pas de sorption de Sr sur le site X_e, car Sr n'induit pas de compétition sur la sorption de Cs sur ce site (Annexe 4-5).

Figure 4-4 : A) Isotherme de sorption de Cs en concentration sur la fraction argileuse décarbonatée en présence de Sr à $10^{-3,8}$ mol.L^{-1} à pH = 6,7 et I = 0,003 mol.L^{-1}, avec les courbes orange et noir représentant les simulations de l'adsorption de Cs respectivement en présence de Sr ou sans la présence de Sr ; B) Coefficient de distribution du Sr en fonction de la concentration de Cs pour l'isotherme de sorption de Cs sur la fraction argileuse décarbonatée, avec [Sr] = $10^{-3,8}$ mol.L^{-1} à pH = 6,7 et I = 0,003 mol.L^{-1} ; C) Isotherme de sorption de Sr en concentration sur la fraction argileuse décarbonatée avec [Cs] = $10^{-9,43}$ mol.L^{-1} à pH = 6,7 et I = 0,003 mol.L^{-1}, avec les courbes pleine jaune et pointillée rouge représentant les simulations de l'adsorption de Sr respectivement en présence de Cs ou sans la présence de Cs ; D) Coefficient de distribution de Cs en fonction de la concentration en Sr de l'isotherme de sorption de Sr, avec [Cs] = $10^{-9,43}$ mol.L^{-1} à pH = 6,7 et I = 0,003 mol.L^{-1} sur la fraction argileuse décarbonatée, avec les courbes pleine verte et pointillée rouge représentant les simulations de l'adsorption de Cs respectivement en présence de Sr ou sans la présence de Sr. Les autres courbes pointillés sur les qutres isothermes représentent la contribution de chaque phase argileuse et site de sorption.




B
Log[Kd Sr (L/kg)]
Log [[Cs]eq (mol/L)]
Adsorption Sr +Cs
Désorption Sr +Cs
Simulation adsorption Sr +Cs
Smectite-Sr +Cs
Illite-Sr +Cs
Xb-Sr +Cs
Xc-Sr Cs
Xf-Sr +Cs
Xg-Sr +Cs
Incertitudes simulation


C
Log[Kd Sr (L/kg)]
Log [[Sr]eq (mol/L)]
Adsorption Sr +Cs
Désorption Sr +Cs
Simulation adsorption Sr +Cs
Smectite-Sr +Cs
Illite-Sr +Cs
Xa-Sr+Cs
Xb-Sr +Cs
Xc-Sr Cs
Xe-Sr +Cs
Xf-Sr +Cs
Xg-Sr +Cs
Incertitudes simulation
Simulation adsorption sans Cs



Fraction argileuse carbonatée

Les isothermes de sorption de Cs et de Sr en compétition sur la fraction argileuse carbonatée ont été réalisées sur la fraction argileuse extraite du sol d'étude, à pH =8 et I = 0,003 mol.kg_w^{-1} de $CaCO_3$. La simulation de la phase réactive a été simplifiée. Il a été considéré la sorption de Cs et de Sr sur l'illite et la smectite dans un mélange illite/smectite dont le rapport est identique à celui de la fraction argileuse décarbonatée. La sorption de Cs et de Sr en compétition est simulée avec le modèle MSIE, comme pour la fraction argileuse décarbonatée. Aussi, le système sol/solution est décrit en équilibre avec la calcite (carbonate de calcium), à une pression partielle de CO_2 (pCO_2) égale à celle mesurée dans les batchs de sorption. La pCO_2 a été calculée à partir des constantes d'équilibre de la calcite, de la concentration en ion HCO_3^- dans la solution, de la force ionique et du pH (Annexe 4-6). Egalement, la solution du sol est simplifiée à une solution de $CaCO_3$ en équilibre avec la calcite ([$CaCO_3$] = 1,07 mmol.L^{-1}], afin de limiter la dissolution de la calcite. Les isothermes de sorption de Cs et de Sr sur la fraction argileuse carbonatée, en présence d'une compétition entre ces deux cations, sont représentées par la contribution de l'illite et de la smectite ainsi que la contribution de leurs sites de sorption (Figure 4-5).

Les formes des isothermes montrent un comportement similaire à celui observé pour la fraction argileuse décarbonatée (Figure 4-5 et Figure 4-4). Les isothermes de sorption en concentration de Cs, en compétition avec Sr, sur la fraction argileuse carbonatée (Figure 4-5A) montrent des coefficients de distribution décroissants en fonction de la concentration en solution. À faible concentration, l'adsorption de Cs est la plus importante, log $K_{d\ Cs\ carbonatée}$ = 4,5 L.kg^{-1}. Pour l'isotherme en concentration de sorption de Sr sur la fraction argileuse carbonatée, la sorption de Sr est constante, log $K_{d\ Sr\ carbonatée}$ = 2,6 L.Kg^{-1}, jusqu'à $10^{-4,8}$ mol.L^{-1}

de Sr en solution à l'équilibre, puis diminue jusqu'à log $K_{d\ Sr}$ = 2,1 L.kg^{-1}, à [Sr] = $10^{-3,6}$ mol.L^{-1} (Figure 4-5C). Cette diminution de valeur de log$K_{d\ Sr}$ reflète la saturation progressive en Sr des sites de sorption. La concentration de début de saturation de la sorption est similaire à celle obtenue sur la fraction argileuse décarbonatée ([Sr] = $10^{-4,6}$ et $10^{-4,8}$ mol.L^{-1}, respectivement, pour la fraction argileuse décarbonatée et carbonatée). Les coefficients de distribution des cations compétiteurs (Cs pour l'isotherme de sorption en concentration de Sr et Sr pour l'isotherme de sorption en concentration de Cs) sont linéaires et constants (log $K_{d\ Cs}$ = 4,8 L.kg^{-1} et log $K_{d\ Sr}$ = 2,2 L.kg^{-1}), en fonction de la concentration en solution de l'autre cation (Figure 4-5B et 4-5D).

La réaction de sorption de Cs sur la fraction argileuse carbonatée est réversible (Figure 4-5A et 4-5D). Ces résultats sont cohérents avec les résultats précédents sur l'illite, la smectite et la fraction argileuse décarbonatée. Ces résultats confortent la description de l'adsorption de Cs par un processus d'échange d'ion. Les K_d de désorption de Sr sont légèrement supérieurs aux K_d d'adsorption de Sr sur la fraction argileuse carbonatée. La réversibilité de sorption de Sr sur cette fraction argileuse n'est que partielle. En effet, dans ces conditions de désorption, un processus supplémentaire peut être associé au processus d'échange d'ion. Un processus de précipitation ou co-précipitation de Sr, en présence de carbonate peut conduire à la formation de strontianite ($SrCO_3$) à des concentrations en Sr supérieures à 10^{-5} mol.L^{-1} et pH = 8 (Sahai et al., 2000). Cependant, les résultats de simulation indiquent que le système est sous-saturé en strontianite. Cette réversibilité partielle ne peut donc pas s'expliquer par une précipitation d'une partie de Sr en $SrCO_3$ mais peut impliquer la sorption de complexes $SrHCO_3^+$ formés dans la solution de désorption.

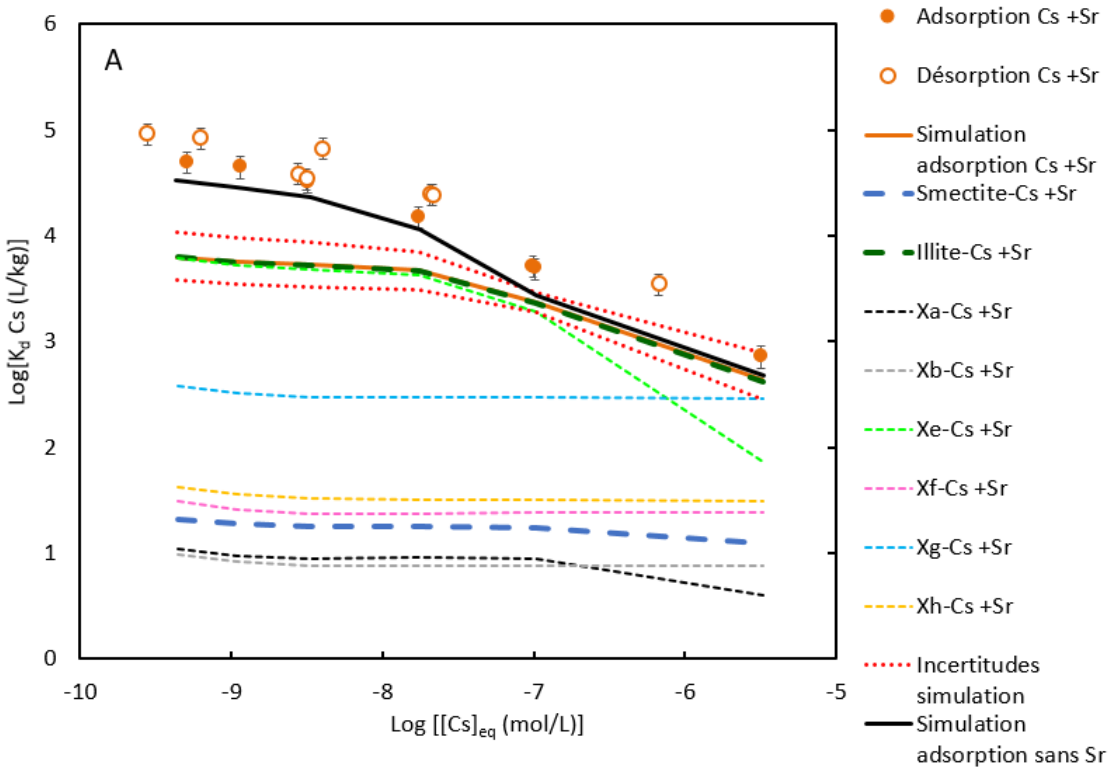
La sorption de Cs et de Sr sur la phase argileuse carbonatée est supérieure à la sorption sur la fraction argileuse décarbonatée (log $K_{d\ Cs\ décarbonatée}$ = 4,2 ± 0,1 L.Kg^{-1}, log $K_{d\ Sr\ décarbonatée}$ = 2,2 ± 0,1 L.Kg^{-1}, log $K_{d\ Cs\ carbonatée}$ = 4,5 ± 0,1 L.Kg^{-1}, log $K_{d\ Sr\ carbonatée}$ = 2,6 ± 0,1 L.Kg^{-1}). L'augmentation de la sorption en condition carbonatée est similaire pour Cs et Sr pour les faibles concentrations en solution (≈10^{-8} mol.L^{-1}). La différence de Kd entre les conditions décarbonatée et carbonatée pour Cs et Sr sont respectivement, de ΔlogKd = 0,3 L.kg^{-1}et 0,4 L.kg^{-1}. Pour les concentrations maximales en solution, [Cs] = $10^{-5,5}$ mol.L^{-1} et [Sr] = $10^{-3,6}$ mol.L^{-1}, les différences de sorption entre les conditions décarbonatée et carbonatée sont très faibles pour Sr (ΔlogKd = 0,2 L.kg^{-1}) et Cs (ΔlogKd = 0,05 L.kg^{-1}). L'augmentation de la sorption de Cs et de Sr en condition carbonatée est bien prise en compte par le modèle. L'augmentation de la sorption de Cs sur cette fraction peut s'expliquer par l'augmentation du pH entre les deux conditions expérimentales. Dans la littérature, plusieurs études ont décrit une augmentation de la sorption de Sr et de Cs avec l'augmentation du pH sur Ca-illite, en raison de la contribution des sites X_h (Wissocq et al., 2018, Latrille et Bildstein, 2022). Ces sites sont dépendants du pH par leurs groupements hydroxyles. Leurs contributions à la sorption augmentent avec la déprotonation de ces groupements, induite par l'augmentation du pH. Ici, l'augmentation de la contribution du site X_h est significative pour la sorption de Cs et de Sr (Figure 4-5A et 4-5C). En condition carbonatée, la contribution du site X_h pour Cs devient plus importante que celle du site X_f (Figure 4-5A). Pour la sorption de Sr en condition carbonatée,

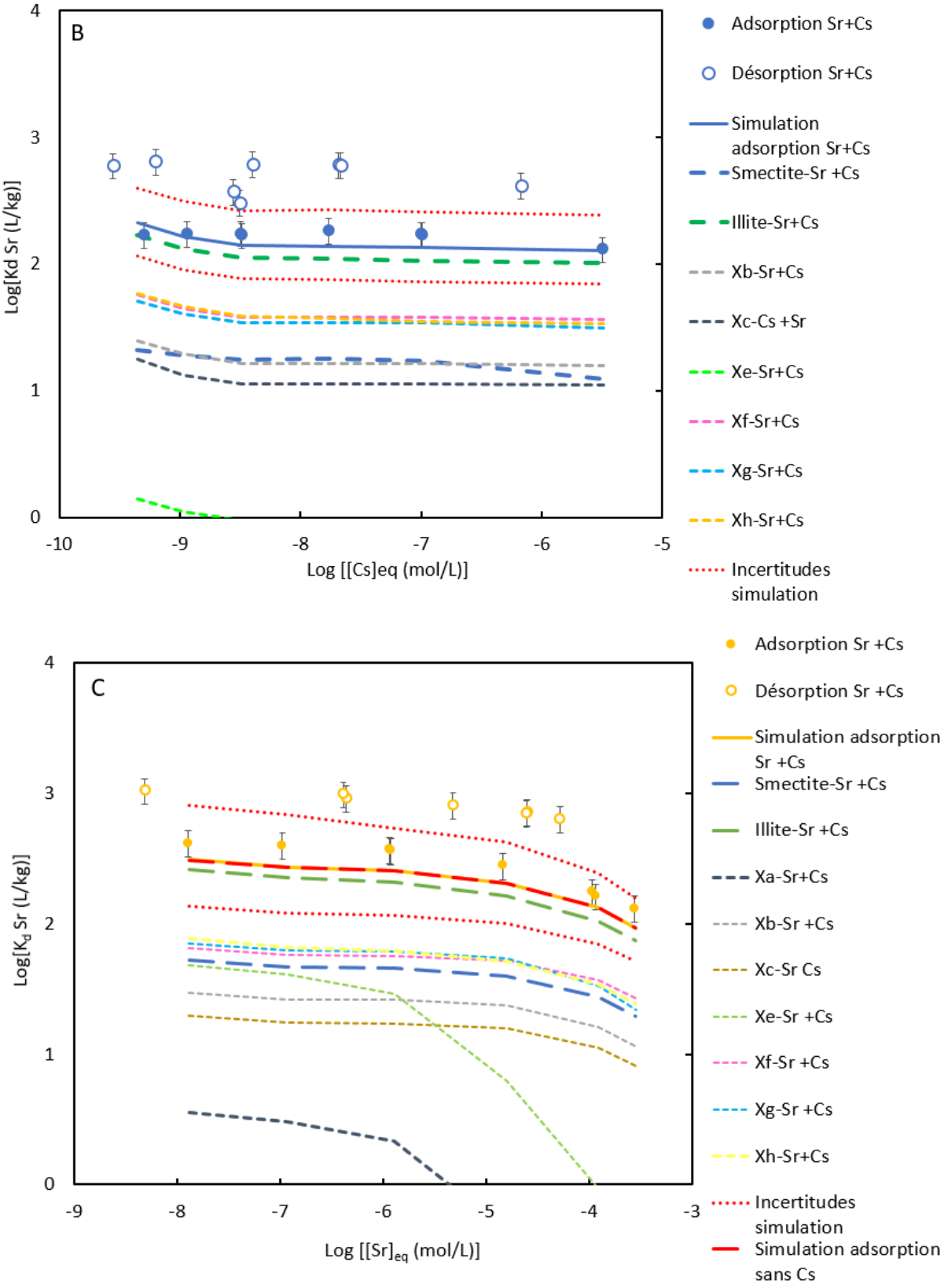
le site X_h devient un contributeur majeur avec un contribution égale à celles des sites X_g et X_f (Figure 4-5C).

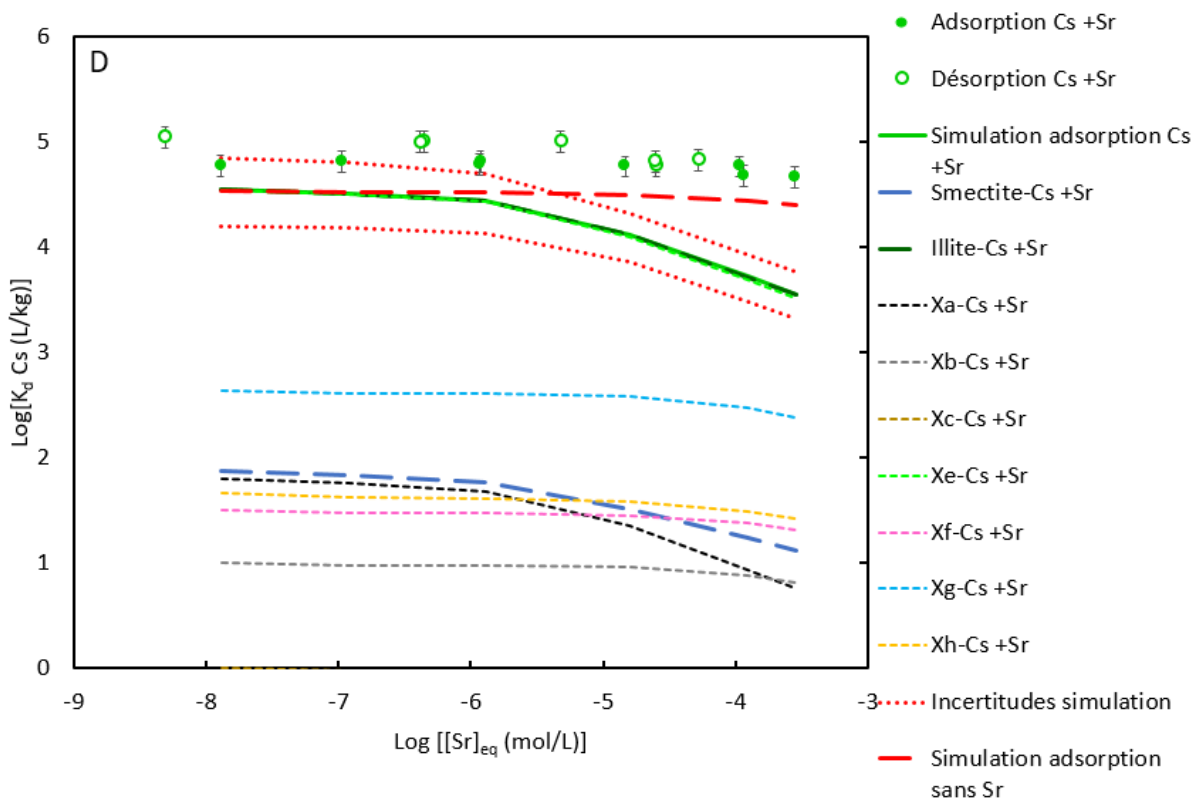
Dans la littérature, l'effet des carbonates sur la sorption de Cs et de Sr présente des résultats variables. Mincher et al. (2004) ont montré que la suppression des carbonates dans un sol naturel augmentait légèrement la sorption de Cs et de Sr sur une large gamme de concentration. Xiongxin et Zuyi (1999) ont observé une augmentation de la sorption de Sr avec la suppression des carbonates dans des sols naturels. Egalement, Xiangke et al. (1999) et Zhang et al. (2006) ont montré une inhibition de la sorption de Cs et de Sr en présence de carbonates sur des sols calcaires naturels. La présence de carbonates engendrerait une diminution de l'accessibilité des sites réactifs de sorption et augmenteraient la concentration en Ca compétiteur (Mincher et al., 2004). Ici, la présence de carbonate n'a pas d'effet direct sur la sorption de Cs et de Sr. L'augmentation du pH à 8 dû à l'équilibre avec la calcite, favorise l'adsorption de Cs et de Sr sur les minéraux argileux.

Les modélisations des isothermes de sorption de Cs et de Sr sur la fraction argileuse carbonatée ont permis de mieux comprendre les processus de sorption de ces cations en compétition en condition carbonatée. Comme pour la fraction argileuse décarbonatée et le Ca-illite, le modèle surestime la compétition de Sr sur Cs et entraine une sous-estimation de la sorption de Cs, spécifiquement sur le site X_e de l'illite. Par ailleurs, les sorptions de Cs et de Sr en conditions carbonatées sont supérieures à celles en conditions décarbonatées. Cette augmentation s'explique par la valeur du pH supérieure en conditions carbonatées. Les résultats des isothermes d'adsorption sur la fraction carbonatée n'ont pas montré d'augmentation de la sorption par des processus de précipitation des carbonates. Ceux-ci peuvent être considérés lors de la réaction de désorption de Sr. La sorption de Cs et de Sr est principalement attribuée à la sorption sur l'illite. Cette phase argileuse est connue pour être une phase très réactive vis-à-vis des ions monovalents et divalents (Missana et al., 2014, Siroux et al., 2021) et sa porportion est majoritaire dans l'assemblage poly-phasique. La simulation avec le modèle MSIE décrit une diminution de la sorption de Cs en présence de Sr, notamment sur le site de forte affinité de l'illite. Cependant, les données expérimentales ne montrent pas de différence de sorption de Cs et de Sr avec ou sans condition de compétition. Sur la fraction argileuse carbonatée, la présence simultanée de Cs et de Sr dans la solution n'induit pas d'effet de compétition de Sr sur l'adsorption de Cs mais une compétition de Cs sur l'adsorption de Sr qui est bien simulée.

Figure 4-5 : Isotherme de sorption de Cs en concentration sur la fraction argileuse carbonatée en présence de Sr, avec [Sr] = 1,1.10^{-4} mol.L^{-1} à pH = 8,0 et I = 0,003 mol.L^{-1}, avec les courbes orange et noir représentant les simulations de l'adsorption de Cs respectivement en présence de Sr ou sans la présence de Sr ; B) Coefficients de distribution de Sr en fonction de la concentration en Cs pour l'isotherme de sorption de Cs sur la fraction argileuse carbonatée, avec [Sr] = 1,1.10^{-4} mol.L^{-1} à pH = 8 et I = 0,003 mol.L^{-1}, avec les courbes pleine jaune et pointillée rouge représentant les simulations de l'adsorption de Sr respectivement en présence de Cs ou sans la présence de Cs; C) Isotherme de sorption de Sr en concentration sur la fraction argileuse carbonatée avec [Cs] = 1,2.10^{-10} 1,1.10^{-4} mol.L^{-1} à pH = 8,1 et I = 0,002 mol.L^{-1} ; D) Coefficients de distribution de Cs en fonction de la concentration en Sr pour l'isotherme de sorption de Sr sur la fraction argileuse carbonatée, avec [Cs] = 1,2.10^{-10} 1,1.10^{-4} mol.L^{-1} à pH = 8,1 et I = 0,002 mol.L^{-1}, avec les courbes pleine verte et pointillée rouge représentant les simulations de l'adsorption de Cs respectivement en présence de Sr ou sans la présence de Sr. Les autres courbes pointillés sur les qutres isothermes représentent la contribution de chaque phase argileuse et site de sorption.




B
Log[Kd Sr (L/kg)]
Log [[Cs]eq (mol/L)]
Adsorption Sr+Cs
Désorption Sr+Cs
Simulation adsorption Sr+Cs
Smectite-Sr +Cs
Illite-Sr+Cs
Xb-Sr+Cs
Xc-Cs +Sr
Xe-Sr+Cs
Xf-Sr+Cs
Xg-Sr+Cs
Xh-Sr+Cs
Incertitudes simulation
C
Log[Kd Sr (L/kg)]
Log [[Sr]eq (mol/L)]
Adsorption Sr +Cs
Désorption Sr +Cs
Simulation adsorption Sr +Cs
Smectite-Sr +Cs
Illite-Sr +Cs
Xa-Sr+Cs
Xb-Sr +Cs
Xc-Sr Cs
Xe-Sr +Cs
Xf-Sr +Cs
Xg-Sr +Cs
Xh-Sr+Cs
Incertitudes simulation
Simulation adsorption sans Cs



4.3.4. Description de la sorption de Cs et de Sr en compétition dans un calcosol.

Des isothermes de sorption de Cs et de Sr en compétition ont été réalisées sur la fraction < 2 mm brute du sol d'étude. La modélisation de ces isothermes, en présence simultanée de Cs et de Sr, permet d'approffondir la compréhension des processus de sorption dans le sol d'étude en condition multi-contaminée. Egalement, la modélisation de la désorption permet d'accéder à la concentration dans la solution à l'équilibre de désorption. Ces modélisations ont pour but de valider la capacité du modèle à prédire les concentrations de Cs et Sr en solution à l'équilibre pour estimer leur part biodisponible.

Processus de sorption dans le sol d'étude

Les isothermes de sorption de Cs et de Sr en compétition sur le sol brut < 2 mm ont été réalisées sur le sol brut tamisé à 2 mm, à $pH_{équilibre}$ = 7 et I = 0,003 mol.L^{-1} d'eau porale. Contrairement aux isothermes précédents, les concentrations en Cs et Sr sont introduites équivalents pour chaque élément et croissantes sur toute la gamme de concentration de cette isotherme. La solution de fond utilisée est la solution d'eau porale modélisée à partir de la descirption simplifiée des phases argileuses et de la calcite (Tableau 4-3). A des fins de modélisation simple, la sorption de Cs et de Sr est considérée seulement sur l'illite et la smectite. Les proportions d'illite et de smectite pour représenter la réactivité du sol brut < 2 mm sont celles quantifiées sur la fraction argileuse pondérées de la proportion de la fraction argileuse dans le sol, soit 17,8 % d'illite et 1,8 % de smectite. Le système sol/solution en équilibre est décrit en considérant la quantité de carbonate de calcium (calcite) du sol, avec une pCO_2 égale à celle calculée à partir des mesures d'alcalinité dans les batchs de sorption. Les isothermes de sorption de Cs et de Sr sur le sol brut, en présence d'une compétition entre

ces deux ions, sont représentées par la contribution de l'illite et de la smectite ainsi que la contribution de leurs sites de sorption (Figure 4-6).

Les isothermes de sorption de Cs et de Sr en compétition sur le sol brut montrent des coefficients de distribution décroissants en fonction de la concentration en solution (Figure 4-6). L'isotherme de sorption de Cs sur le sol brut < 2 mm présente une forme semblable à celle acquise sur une phase argileuse (Missana et al., 2014), un sol naturel (Siroux et al., 2021) et sur les fractions argileuses précédentes (Figure 4-3A, 4-4A et 4-5A). À faible concentration, la sorption de Cs est importante, log $K_{d\ Cs\ sol}$ = 2,95 $L.kg^{-1}$ pour $[Cs]_{solution,\ équilibre}$ = $10^{-6,75}$ $mol.L^{-1}$ (Figure 4-6A), puis diminue avec la saturation progressive des sites de sorption. Pour des conditions de concentration en Cs en solution similaires, les coefficients de distribution de Cs sont plus faibles que ceux obtenus sur la fraction argileuse (log $K_{d\ Cs\ F.\ Arg.\ décarbonatée}$ = 3,43 $L.kg^{-1}$, log $K_{d\ Cs\ F.\ Arg.\ carbonatée}$ = 3,70 $L.kg^{-1}$). Dans le sol, la fraction argileuse ne représente que 22,8 % de la masse du sol. La réduction de la quantité des sites de sorption des phases argileuses, entre la fraction argileuse < 2 µm et le sol brut < 2 mm, diminue la sorption de Cs. L'isotherme de sorption de Sr sur le sol brut < 2 mm a un comportement différent des isothermes précédents sur les fractions argileuses et dans la littérature (Wissocq et al., 2018, Siroux et al., 2021, Missana et al., 2008). Précédemment, la sorption de Sr a été observée constante jusqu'à [Sr] = $10^{-4,5}$ $mol.L^{-1}$, suivi d'une diminution des valeurs de coefficients de distribution (Figure 4-4C et Figure 4-5C). Ici, la sorption de Sr sur le sol brut < 2 mm est décroissante avec l'augmentation de la concentration en solution (Figure 4-6B et Figure 4-6C). Le coefficient de distribution maximum est de log $K_{d\ Sr}$ = 2,08 $L.kg^{-1}$ à [Sr] = $10^{-6,9}$ $mol.L^{-1}$. Les coefficients de distribution de Sr sur le sol brut < 2 mm sont inférieurs aux coefficients de distribution sur les fractions argileuses (log $K_{d\ Sr\ F.\ Arg.\ décarbonatée}$ = 2,26 $L.kg^{-1}$, log $K_{d\ Sr\ F.\ Arg.\ carbonatée}$ = 2,60 $L.kg^{-1}$, pour [Sr] = $10^{-6,7}$ et 10^{-7}, respectivement). Comme pour le Cs, la diminution de la sorption de Sr est liée à la diminution de la quantité de phase réactive argileuse dans le sol brut < 2 mm. De plus, les réactions de sorption de Cs et Sr sont réversibles sur le sol brut < 2 mm (Figure 4-6A et 4-6B). Ces résultats sont cohérents avec les résultats précédents sur l'illite, la smectite et la fraction argileuse décarbonatée. Ces résultats confortent le choix d'un processus d'échange d'ion pour la description de la sorption de Cs et de Sr sur le sol.

La simulation de la sorption de Cs sur le sol brut décrit correctement les données expérimentales pour des concentrations supérieures à 10^{-5} $mol.L^{-1}$. En dessous de 10^{-5} $mol.L^{-1}$, la simulation sous-estime légèrement la sorption de Cs sur le sol, avec un maximum de log $K_{d\ Cs}$ = 2,45 $L.kg^{-1}$. Comme pour la fraction argileuse carbonatée pour des concentrations à 10^{-7} $mol.L^{-1}$, la modélisation sous-estime la sorption de Cs (Δlog $K_{d\ Cs}$ = 0,50 $L.kg^{-1}$ et 0,3 $L.kg^{-1}$, respectivement pour le sol brut et la fraction argileuse carbonatée). Dans la gamme de concentration entre $10^{-7,5}$ et $10^{-6,5}$ $mol.L^{-1}$, l'incertitude de la modélisation diminue et devient quasiment égale aux coefficients de distribution simulés sur l'illite et les fractions argileuses. Il est considéré une différence entre les données expérimentales et simulées mais la différence entre ces données sont faibles. Comme discuté dans les isothermes précédents, la simulation de la sorption de Cs en présence de Sr, surestime la compétition de Sr sur la sorption de Cs à faible concentration. Dans les isothermes sur la fraction argileuse brute, la

déviation entre le modèle et les données expérimentales due à la surestimation de la compétition se fait à partir d'une concentration en solution de Cs de 10^{-7} mol.L^{-1}. Dans l'isotherme de sorption sur le sol brut, c'est à partir d'une concentration de 10^{-5} mol.L^{-1} que la différence entre le modèle et les données expérimentales devient significative. La sous-estimation de la sorption de Cs pour l'isotherme de sorption sur le sol brut < 2 mm serait induite par une surestimation de la compétition entre le Cs et le Sr pour la sorption sur le sol. La sorption de Cs sur le sol brut se fait principalement sur l'illite, notamment sur les sites de sorption X_e à faibles concentrations jusqu'à 10^{-6} mol.L^{-1} et le site X_g sur le reste de la gamme de concentrations (Figure 4-6A). Le sol brut utilisé contient de la matière organique à hauteur de 6,4 %. Les métaux alcalins, comme le Cs, s'adsorbe faiblement sur la matière organique, mais la matière organique peut diminuer la sorption de Cs en diminuant l'accessibilité des sites de sorption (Lofts et al., 2002, Dumat et al., 1997, Staunton et al., 2002). La modélisation ne prend pas en compte de la complexation de Cs sur la matière organique. L'isotherme de sorption de Cs montre que la présence de matière organique n'a pas d'effet sur la sorption de Cs (Figure 4-6A) comme ont pu le constater Siroux et al. (2021) sur un calcosol.

La forme de l'isotherme de sorption expérimentale de Sr n'est pas typique des isothermes de sorption de Sr sur des phases argileuses (Wissocq et al., 2018) ou sur des sols (Siroux et al., 2021) (Figure 4-6B). Il était attendu que les coefficients de distribution restent constants pour des faibles concentrations de Sr en solution puis diminuent à partir de 10^{-5} mol.L^{-1} de Sr en solution. Les données simulées ne permettent pas une bonne description de la sorption de Sr pour des concentrations de Sr supérieures à $10^{-5,5}$ mol.L^{-1}. La sorption de Sr pour des concentrations supérieures à $10^{-5,5}$ mol.L^{-1} de Sr est comprise dans l'incertitudes du modèle mais est lègerement sousestimée. La différence maximale entre les K_d expérimentaux et simulés est de log $K_{d\,Sr}$ = 0,85 L.kg^{-1} pour une concentration en Sr de $10^{-6,8}$ mol.L^{-1}. La forme de l'isotherme ainsi que cette différence entre les données simulées et expérimentales signale que le modèle ne prend en compte un processus. Ce dernier augmente la sorption de Sr sur l'ensemble de la gamme de concentration. Le calcul de spéciation permet d'obtenir les indices de saturation de la strontianite. Dans les batchs, ils indiquent que les systèmes sol/solution sont sous-saturés en $SrCO_3$ et en $CaCO_3$. L'augmentation de la sorption ne peut pas venir de la formation de précipités de strontianite. La sous-saturation de la calcite entraine une dissolution des carbonates et donc une libération de calcium compétiteur et de HCO_3^- dans la solution. Cette augmentation de calcium pourrait expliquer en partie la sous-estimation de la sorption de Sr sur le sol. De même, la libération d'ions HCO_3^- peut favoriser la formation de complexe $SrHCO_3^+$ à même de se sorber sur le sol. Zhang et al. (2006) ont étudié l'effet de la matière organique sur la sorption de Sr sur un sol calcaire. Ils ont montré que la présence de matière organique augmente la sorption de Sr dans le sol (Berns et al., 2015, Boyer et al., 2018). La complexation de Sr sur la matière organique contribue à la sorption de Sr dans un sol agricole, selon Berns et al. (2018). Le Sr s'adsorbe de façon forte sur les acides fulviques (Sadhu et al., 2015). Comme discuté précédemment, le sol d'étude présente 6,4% de matière organique. Le modèle ne considère pas la réaction de complexation de Sr sur la matière organique. La sorption simulée de Sr dans le sol montre une sous-estimation de la sorption. Cependant les données expérimentales montrent que la réaction de sorption est réversible

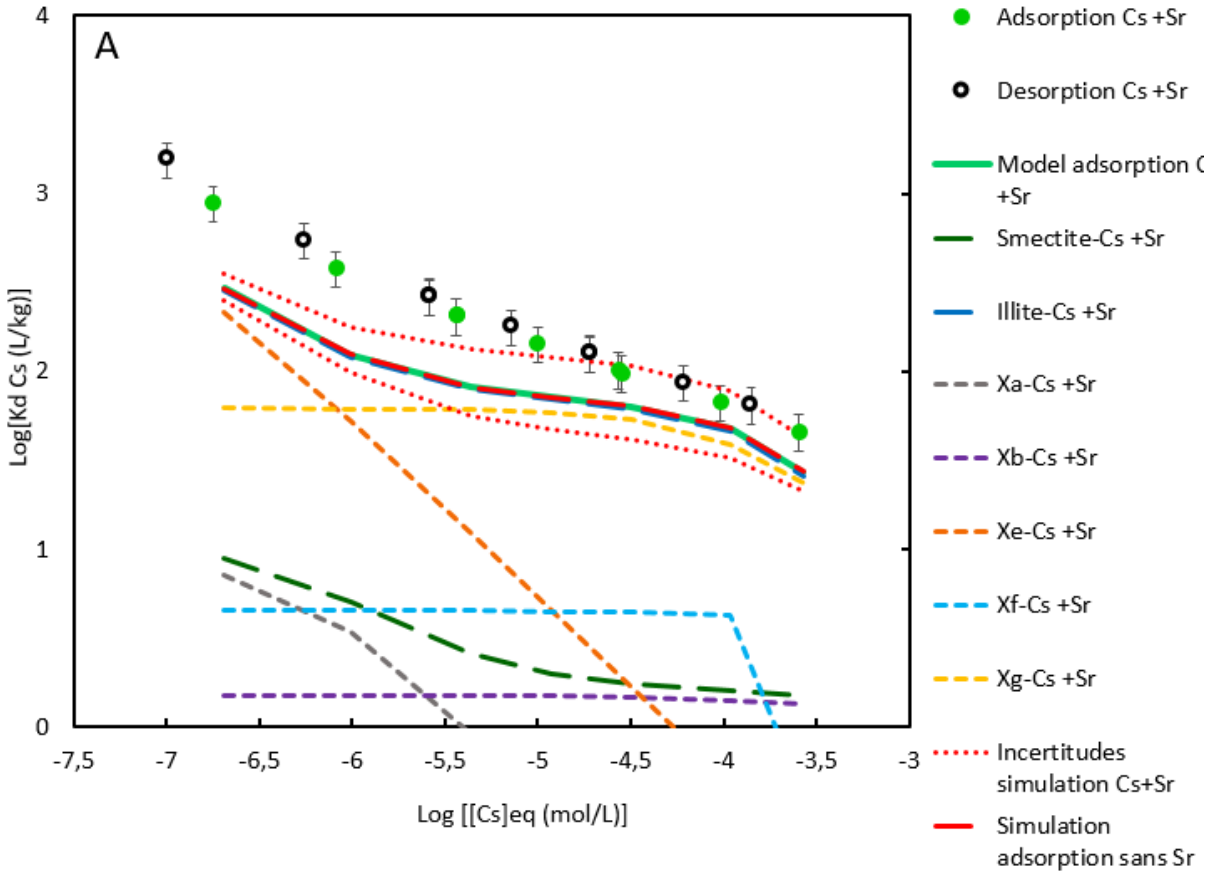
sur le sol brut < 2 mm donc la présence d'une réaction d'échange d'ion. De plus les isothermes de sorption sur la fraction argileuse brute ont été réalisées en présence de matière organique. Le modèle d'échange d'ion a permis de bien représenter la sorption sur cette fraction sans considérer l'interaction entre le Sr et la MO. L'augmentation de la sorption de Sr ne peut pas venir de la complexation de Sr sur la matière organique. Dans la littérature, la présence de matière organique n'a pas montré d'effet sur la sorption de Sr dans des sols agricoles avec des teneurs en matière organique de 2 à 5 mg.100g^{-1} (Siroux et al., 2021). Dans le sol d'étude, la matière organique n'a donc pas d'effet sur la sorption de Sr.

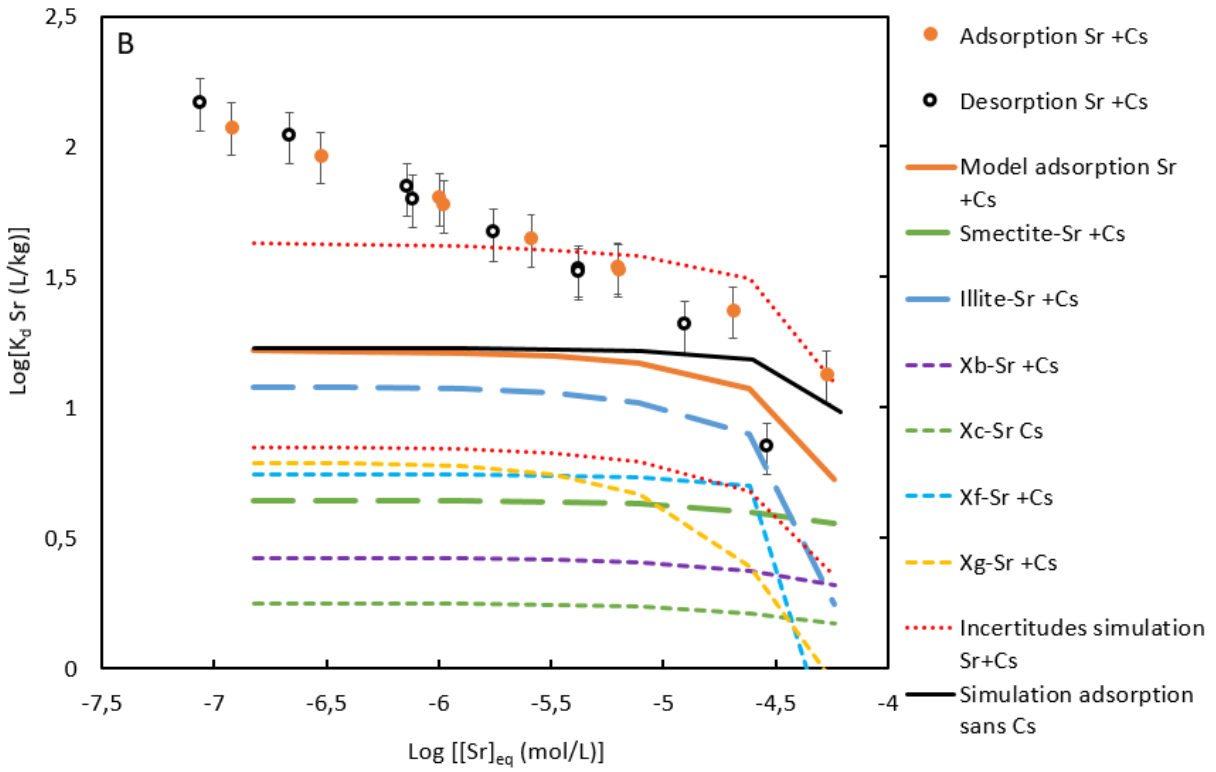
La compétition entre le Cs et le Sr est testée avec des concentrations semblables en Cs et Sr. Les simulations semblent identifier une non compétition de Sr sur le Cs dans ces conditions. Le site X_g a une contribution majeure dans la sorption, à la fois, de Cs et de Sr dans la gamme de concentration testée. La différence de sélectivité de ce site pour Cs et Sr est forte. La diminution de la sorption de Sr avec l'augmentation de la concentration en Sr s'accompagne aussi d'une occupation du site par Cs. La sous-estimation de la sorption de Sr et de Cs pourrait aussi être liée à l'augmentation de la compétition entre Cs et Sr sur le site X_e, de par leurs différences d'affinité sur ce site. L'effet compétitif entre Cs et Sr sur la sorption de ces éléments n'est pas bien représenté par le modèle en prenant en compte la différence de sélectivité de ces éléments. Cependant, en considérant une diminution de l'accessibilité au site de Sr, cela induira une diminution de la sorption de Sr or celle-ci est déjà sous-estimée par le modèle. Les isothermes de sorption de Cs et de Sr précédentes sur la fraction argileuse étaient bien représentées par le modèle.

La différence de conditions expérimentales entre ces isothermes implique la présence d'une solution de fond multiélémentaire. La composition du sol par rapport à la fraction argileuse comporte l'ajout de phases peu ou pas réactives vis-àvis de Cs et Sr, comme du sable et de la calcite. La nouvelle composition de phase change la réactivité de la phase seulement par la quantité de minéraux argileux. La proportion de minéraux argileux intégré dans la modélisation semble correcte, car les fortes concentrations en solutions sont bien représentées par le modèle. L'autre paramètre changeant est la composition de la solution de fond. La bonne description de la physico-chimie du système a été testée. La représentation de la sorption de Cs et de Sr ne considère pas d'échange entre les sites de sorption et les différents éléments. Le potassium est le principal compétiteur de Cs. La représentation sans l'échange avec K, ne change pas la représentation de la sorption de Cs et de Sr (Annexe 4-7). Aussi il est considéré les sélectivités de Mg semblables à celles de Ca. Il est possible que ces coefficients soient surestimés ou sous-estimés. La représentation de la sorption de Cs et de Sr dans le sol est inchangée avec la non considération des échanges entre la phase solide et le Mg (Annexe 4-8). Les cations mineurs de la solution de fond ne semblent pas exprimer d'effet de compétition sur la sorption de Cs et de Sr sur le sol. Les différences entre expériences et simulations peuvent venir de la solution de fond utilisée lors de ces expériences. La composition de la solution change fortement entre les conditions initiales et à l'équilibre. Le pH n'a pas été controlé pour maintenir l'équilibre avec la calcite et une augmentation de la concentration de l'ensemble des cations (K, Ca, Na, Mg) en solution a été mesurée. La

présence d'un système non équilibré avec le sol lors de l'introduction de Cs et de Sr peut expliquer la difficulté à représenter les données expérimentales de sorption.

Figure 4-6 : A) Isotherme de sorption de Cs sur le sol brut <2 mm, avec [Sr]eq = 1,2.10^{-7} – 5,2.10^{-5} mol.L^{-1} et [Cs]eq = 1,8.10^{-7} – 2,5.10^{-4} mol.L^{-1} à pH = 7,0 et I = 0,003 mol.L^{-1} ; B) Isotherme de sorption de Sr sur le sol brut <2 mm, avec [Sr]eq = 1,2.10^{-7} – 5,2.10^{-5} mol.L^{-1} et [Cs]eq = 1,8.10^{-7} – 2,5.10^{-4} mol.L^{-1} à pH = 7,0 et I = 0,003 mol.L^{-1}. Les modélisations de l'adsorption de Cs et de Sr sont réalisées à partir des concentrations initiales introduites.





Dans le cadre de l'évaluation de technique de remédiation tel que la phytoremédiation, il apparait nécessaire de prédire la concentration biodisponible dans le sol et donc connaitre la concentration désorbée par le sol. Les simulations suivantes ont pour but d'évaluer la capacité du modèle à prédire les concentrations biodisponibles dans la solution du sol et d'avoir une meilleure compréhension des processus en présence dans le sol en présence d'une multi-contamination en Cs et Sr. La simulation décrit les isothermes de désorption pour des concentrations en Cs et en Sr croissantes. La simulation utilise une première étape d'adsorption pour avoir l'occupation des sites en Cs et Sr au début de la désorption. Cette occupation a été calculée en imposant l'équilibre de la phase solide avec les concentrations mesurées à l'équilibre sur l'isotherme d'adsorption sur le sol brut < 2 mm. Comme la désorption a montré précédement qu'elle n'était pas impactée par la compétition entre ces cations, l'occupation des sites à l'équilibre d'adsorption est calculée en conditions Cs et Sr seul. Ensuite, l'équilibre de désorption est calculé à partir de la composition de la phase solide à l'équilibre calculé pour l'adsorption et de la solution d'eau porale initiale introduite sans Cs et Sr lors de la désorption. Les résultats des concentrations en solution à l'équilibre sont donnés dans le tableau 4-6.

Les résultats entre les concentrations en solution à l'équilibre de désorption mesurées et simulées indiquent que la désorption de Cs et de Sr n'est pas impactée par la compétition entre Cs et Sr car les données expérimentales ne sont pas différentes des données simulées en conditions mono-contaminants. Egalement le modèle MSIE permet de prédire correctement la concentration désorbée et donc la concentration biodisponible à partir de la composition de la phase lors de l'adsorption.

Tableau 4-6 : Concentration mesurées et simulées en Cs et Sr en solution à l'équilibre lors de l'isotherme de désorption sur le sol brut < 2 mm.

$Log[Cs]_{eq\ ,\ désorption}$ ($mol.L^{-1}$)							
Mesurée	-7,0	-6,25	-5,59	-5,14	-4,72	-4,21	-3,85
Simulée	-6,76	-6,01	-5,36	-4,93	-4,52	-4,06	-3,85
$Log[Sr]_{eq\ ,\ désorption}$($mol.L^{-1}$)							
Mesurée	-7,06	-6,67	-6,14	-5,75	-5,38	-4,90	-4,54
Simulée	-6,96	-6,55	-6,04	-5,63	-5,26	-4,79	-4,55

4.4. Conclusion

Pour prédire et mieux comprendre les effets d'une multi-contamination sur la sorption de Cs et de Sr, l'étude a été réalisée avec un modèle d'échange d'ion, MSIE. L'approche adoptée a été une approche pas à pas, afin de comprendre les effets de compétition et les processus régissant la sorption de ces radioéléments. Tout d'abord, la bonne description de la sorption a été validée par les paramètres de sorption sélectionnés. Les données expérimentales ont été correctement représentées par les paramètres de rétention sélectionnés. Le modèle MSIE permet une grande flexibilité des coefficients de sélectivité et des capacité d'échanges en fonction de la force ionique. En comparant les données obtenues et la littérature, il ressort que la sorption de Cs et de Sr augmente avec la diminution de la force ionique et les cations divalents sont plus sensibles à ce paramètre que les cations monovalents.

La compétition entre Cs et Sr a d'abord été étudiée sur les phases argileuses pures, l'illite et la smectite. L'étude de la compétition entre Cs et Sr a été réalisée à partir des isothermes de sorption en concentration avec une concentration en cation compétiteur fixée. Les données expérimentales n'ont pas montré de différence de sorption de Cs en présence ou non de Sr, tandis que la sorption de Sr diminue en présence de Cs à faible concentration. Les simulations par le modèle MSIE n'ont pas permis de bien représenter ce comportement. Les résultats ont montré une compétition partielle entre Cs et Sr. Le césium par sa forte sélectivité pour les sites de forte affinité diminue la sorption de Sr sur ce site. L'effet de compétition entre le césium et le strontium est gouverné par l'affinité des minéraux argileux et leur adsorption différenciée sur des sites de sorption. La réversibilité de la réaction d'adsorption valide le choix du processus d'échange d'ion pour décrire le processus de rétention de Cs et Sr sur ces minéraux. La désorption de Cs et Sr indiquent que ces cations sorbés sur la fraction argileuse se désorbent indépendamment l'un de l'autre, recouvrent une comportement mono-élémentaire. Ensuite, la sorption sur la fraction granulométrique la plus réactive du sol pour Cs et Sr, la fraction argileuse < 2 µm a été étudiée. Le modèle MSIE couplé à une approche additive a permis de représenter la sorption de Cs et de Sr sur la fraction argileuse décarbonatée du sol d'étude. L'illite est le minéral argileux qui contribue principalement à la

sorption de Cs et de Sr dans cette fraction. La forte affinité de l'illite pour Cs et Sr ainsi que sa forte proportion dans la fraction argileuse en font le contributeur majeur de la sorption de ces ions. Le césium est principalement adsorbé sur le site de forte affinité et de faible capacité de l'illite, alors que le strontium est adsorbé sur les sites de plus faible affinité de l'illite (CE_i = 0,131 et 0,043 $eq.kg^{-1}$, respectivement). La différence de contribution des sites de sorption pour Cs et Sr n'entraine pas de compétition entre ces ions sur la fraction argileuse. Le sol d'étude est un calcolsol et donc a une forte teneur en carbonate. Il a alors été étudié l'effet de la présence de carbonate de calcium sur la sorption de Cs et de Sr en compétition. Les carbonates n'ont eu qu'un effet indirect sur la sorption de Cs et Sr, par la valeur du pH d'équilibre qu'ils imposent en solution. Le modèle MSIE permet une bonne compréhension des processus impliqués dans la sorption de Cs et de Sr en compétition sur la fraction argileuse du sol d'étude. Ensuite il a été étudié les processus en présence lors de la sorption de Cs et de Sr sur le sol brut en condition multi-contaminée. La sorption de Cs est bien représentée par le modèle pour les fortes concentrations en solution, avec une contribution majeure de l'illite. La sorption de Sr est surestimée par le modèle pour les plus faibles concentrations en solution. Une des hypothèses serait que la compétition de Cs sur la sorption de Sr se ferait sur des sites de plus fortes affinités alors que Sr n'aurait pas d'effet sur la sorption de Cs. L'effet de compétition entre Cs et Sr est donc moins marqué sur le sol brut car la contribution du site de forte affinité de l'illite est plus faible. Les résultats de cette étude mettent en évidence que la compétition entre Cs et Sr à faible concentration est liée à leur sélectivité selon les sites et les types de site majoritairement impliquées. Tandis qu'à plus forte concentration, la compétition est liée la différence de sélectivité sur les sites de sorption peu sélectifs, bien représentée par le modèle MSIE. Enfin il a été évalué la capacité du modèle à décrire la concentration en Cs et Sr dans la solution lors de la désorption. La non prise en compte de la compétition entre Cs et Sr a permis de décrire les données de désorption expérimentales sur le sol brut < 2 mm. La compétition entre Cs et Sr ne se fait pas lors de la désorption mais plûtot lors de l'adsorption. Cette non-compétition lors de la desorption peut permettre de prédire la concentration désorbée à partir de simulation sans condidérer de compétition et donc pouvoir prédire la concentration biodisponible pour les plantes. Cependant des études complémentaires sur l'adsoprtion de Cs et de Sr sur le sol brut d'étude seraient nécessaires pour améliorer la composition de la solution d'équilibre avec le sol d'étude et donc avoir une meilleure représentation de l'adsorption de Cs et Sr sur le sol d'étude. Enfin il apparait nécessaire de continuer les études sur la compétition entre ces ions afin de pouvoir améliorer la description de l'adsorption en conditions multi-contaminée par le modèle MSIE.

4.5. Bibliographie

Abdel-Karim, A. M., Zaki, A. A., Elwan, W., El-Naggar, M. R., & Gouda, M. M. (2016). Experimental and modeling investigations of cesium and strontium adsorption onto clay of radioactive waste disposal. Applied Clay Science, 132-133, 391-401.

Berns, A. E., Flath, A., Mehmood, K., Hofmann, D., Jacques, D., Sauter, M., Vereecken, H., & Engelhardt, I. (2018). Numerical and Experimental Investigations of Cesium and Strontium Sorption and Transport in Agricultural Soils. Vadose Zone Journal, 17(1), 1-14.

Boyer, A., Ning, P., Killey, D., Klukas, M., Rowan, D., Simpson, A. J., & Passeport, E. (2018). Strontium adsorption and desorption in wetlands : Role of organic matter functional groups and environmental implications. Water Research, 133, 27-36.

Bradbury, M. H., & Baeyens, B. (2005). Experimental measurements and modeling of sorption competition on montmorillonite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(17), 4187-4197.

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.

Comans, R. N., Haller, M., & De Preter, P. (1991). Sorption of cesium on illite : Non-equilibrium behaviour and reversibility. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55(2), 433-440.

D'Orlyé, F., & Reiller, P. E. (2012). Contribution of capillary electrophoresis to an integrated vision of humic substances size and charge characterizations. Journal Of Colloid And Interface Science, 368(1), 231-240.

Dumat, C., Cheshire, M. V., Fraser, A. R., Shand, C. A., & Staunton, S. (1997). The effect of removal of soil organic matter and iron on the adsorption of radiocaesium. European Journal Of Soil Science, 48(4), 675-683.

Dumat, C., Quiquampoix, H., & Staunton, S. (2000). Adsorption of Cesium by Synthetic Clay−Organic Matter Complexes : Effect of the Nature of Organic Polymers. Environmental Science & Technology, 34(14), 2985-2989.

Durrant, C. B., Begg, J. D., Kersting, A. B., & Zavarin, M. (2018). Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite. The Science Of The Total Environment, 610-611, 511-520.

Fernandes, M. M., & Baeyens, B. (2019). Cation exchange and surface complexation of lead on montmorillonite and illite including competitive adsorption effects. Applied Geochemistry, 100, 190-202.

Fuller, A. J., Shaw, S., Peacock, C. L., Trivedi, D., Small, J. S., Abrahamsen, L. G., & Burke, I. T. (2014). Ionic strength and pH dependent multi-site sorption of Cs onto a micaceous aquifer sediment. Applied Geochemistry, 40, 32-42.

Galamboš, M., Kufčáková, J., & Rajec, P. (2009). Sorption of strontium on Slovak bentonites. Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry, 281(3), 347-357.

Gorgeon, L. (1994). Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux. Unpublished Ph. D. Thesis. Université Paris, 6.

Goto, M., Rosson, R., Wampler, J. M., Elliott, W. C., Serkiz, S., & Kahn, B. (2008). FREUNDLICH AND DUAL LANGMUIR ISOTHERM MODELS FOR PREDICTING 137Cs BINDING ON SAVANNAH RIVER SITE SOILS. Health Physics, 94(1), 18-32.

Gutierrez, M., & Fuentes, H. R. (1996). A mechanistic modeling of montmorillonite contamination by cesium sorption. Applied Clay Science, 11(1), 11-24.

Hongxia, Z., Xiaoyun, W., Honghong, L., Tianshe, T., & Wangsuo, W. (2016). Adsorption behavior of Th(IV) onto illite : Effect of contact time, pH value, ionic strength, humic acid and temperature. Applied Clay Science, 127-128, 35-43.

Hwang, J., Han, W. S., Choung, S., Kim, J., Suk, H., & Lee, J. (2023). Diverse sorption capacities and contribution of multiple sorptive sites on illitic clays to assess the immobilization of dissolved cesium in subsurface environments. Journal Of Hazardous Materials, 441, 129973.

Jacquier, P., Ly, J., & Beaucaire, C. (2004). The ion-exchange properties of the Tournemire argillite. Applied Clay Science, 26(1-4), 163-170.

Jinzhou, D., Wenming, D., Xiangke, W., & Zuyi, T. (1996). Sorption and desorption of radiostrontium on calcareous soil and its solid components. Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry, 203(1), 31-36.

Kasar, S., Kumar, S., Kar, A., Bajpai, R. K., Kaushik, C. P., & Tomar, B. S. (2014). Retention behaviour of Cs(I), Sr(II), Tc(VII) and Np(V) on smectite-rich clay. Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry, 300(1), 71-75.

Kavasi, N., Arae, H., Aono, T., & Sahoo, S. K. (2023). Distribution of strontium-90 in soils affected by Fukushima dai-ichi nuclear power station accident in the context of cesium-137 contamination. Environmental Pollution, 326, 121487.

Kazachonok, N. N., & Popova, I. Y. (2014). 90 Sr and 137 Cs Accumulation in Plants in the Area of Radiation Accidents. Radionuclide Contamination and Remediation Through Plants, 277-296.

Larionova, N., Panitskiy, A., Kunduzbayeva, A., Kabdyrakova, A., Ivanova, A., & Aidarkhanov, A. (2021). Nature of radioactive contamination in soils of the pine forest in the territory adjacent to Semipalatinsk test site. International Journal Of Radiation Research, 19(1), 113-120.

Latrille C. et Beaucaire C. Caractérisation et typologie des sols cibles du projet PIA DEMETERRES, DEMET-NT-16-0117-A, ANR-11-RSNR-0005, 79 pp.

Latrille, C., & Bildstein, O. (2022). Cs selectivity and adsorption reversibility on Ca-illite and Ca-vermiculite. Chemosphere, 288, 132582.

Lofts, S., Tipping, E., Sanchez, A., & Dodd, B. (2002). Modelling the role of humic acid in radiocaesium distribution in a British upland peat soil. Journal Of Environmental Radioactivity, 61(2), 133-147.

Madoz-Escande, C., Garcia-Sanchez, L., Bonhomme, T., & Morello, M. (2005). Influence of rainfall characteristics on elimination of aerosols of cesium, strontium, barium and tellurium deposited on grassland. Journal Of Environmental Radioactivity, 84(1), 1-20.

Martin, L. A., Wissocq, A., Benedetti, M., & Latrille, C. (2018). Thallium (Tl) sorption onto illite and smectite : Implications for Tl mobility in the environment. Geochimica et Cosmochimica Acta, 230, 1-16.

Mincher, B. J., Fox, R. V., Riddle, C. L., Cooper, D. G., & Groenewold, G. S. (2004). Strontium and cesium sorption to Snake River Plain, Idaho soil. Radiochimica Acta, 92(1), 55-61.

Mishra, S., Sahoo, S. K., Arae, H., Watanabe, Y., & Mietelski, J. W. (2014). Activity ratio of caesium, strontium and uranium with site specific distribution coefficients in contaminated soil near vicinity of Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. J Chromatogr Sep Tech, 5(250), 2.

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., Garcia-Gutierrez, M., & Alonso, U. (2008). Sorption of strontium onto illite/smectite mixed clays. Physics And Chemistry Of The Earth Parts A/B/C, 33, S156-S162.

Motellier, S., Ly, J., Gorgeon, L., Charles, Y., Hainos, D., Meier, P., & Page, J. (2003). Modelling of the ion-exchange properties and indirect determination of the interstitial water composition of an argillaceous rock. Application to the Callovo-Oxfordian low-water-content formation. Applied Geochemistry, 18(10), 1517-1530.

Parkman, R. H., Charnock, J. M., Livens, F. R., & Vaughan, D. J. (1998). A study of the interaction of strontium ions in aqueous solution with the surfaces of calcite and kaolinite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(9), 1481-1492.

Peynet, V. (2003). Rétention d'Actinide et de Produits de Fission par des Phases Solides Polyminérales, PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), p. 273.

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.

Qiu, L., Scott, K., & Rousseau, S. (2018). Kinetic and equilibrium studies of Cs(I), Sr(II) and Eu(III) adsorption on a natural sandy soil. Radiochimica Acta, 107(1), 55-66.

Reinoso-Maset, E., & Ly, J. (2014). Study of Major Ions Sorption Equilibria To Characterize the Ion Exchange Properties of Kaolinite. Journal Of Chemical & Engineering Data, 59(12), 4000-4009.

Sadhu, B., Sundararajan, M., & Bandyopadhyay, T. (2015). Water-Mediated Differential Binding of Strontium and Cesium Cations in Fulvic Acid. The Journal Of Physical Chemistry B, 119(34), 10989-10997.

Sahai, N., Carroll, S. A., Roberts, S., & O'Day, P. A. (2000). X-Ray Absorption Spectroscopy of Strontium(II) Coordination. Journal Of Colloid And Interface Science, 222(2), 198-212.

Sarazin, G., Michard, G., & Prevot, F. (1999). A rapid and accurate spectroscopic method for alkalinity measurements in sea water samples. Water Research, 33(1), 290-294.

Savoye, S., Beaucaire, C., Fayette, A., Herbette, M., & Coelho, D. (2012). Mobility of Cesium through the Callovo-Oxfordian Claystones under Partially Saturated Conditions. Environmental Science & Technology, 46(5), 2633-2641.

Savoye, S., Beaucaire, C., Grenut, B., & Fayette, A. (2015). Impact of the solution ionic strength on strontium diffusion through the Callovo-Oxfordian clayrocks : An experimental and modeling study. Applied Geochemistry, 61, 41-52.

Siroux, B., Beaucaire, C., Tabarant, M., Benedetti, M. F., & Reiller, P. E. (2017). Adsorption of strontium and caesium onto an Na-MX80 bentonite : Experiments and building of a coherent thermodynamic modelling. Applied Geochemistry, 87, 167-175.

Siroux, B., Latrille, C., Beaucaire, C., Petcut, C., Tabarant, M., Benedetti, M. F., & Reiller, P. E. (2021). On the use of a multi-site ion-exchange model to predictively simulate the adsorption behaviour of strontium and caesium onto French agricultural soils. Applied Geochemistry, 132, 105052.

Siroux, B., Wissocq, A., Beaucaire, C., Latrille, C., Petcut, C., Calvaire, J., Tabarant, M., Benedetti, M. F., & Reiller, P. E. (2018). Adsorption of strontium and caesium onto an Na-illite and Na-illite/Na-smectite mixtures : Implementation and application of a multi-site ion-exchange model. Applied Geochemistry, 99, 65-74.

Soltermann, D., Fernandes, M. M., Baeyens, B., Miehé-Brendlé, J., & Dähn, R. (2013). Competitive Fe(II)–Zn(II) Uptake on a Synthetic Montmorillonite. Environmental Science & Technology, 48(1), 190-198.

Staunton, S., & Roubaud, M. (1997). Adsorption of 137Cs on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. Clays and clay minerals, 45(2), 251-260.

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.

Steinhauser, G., Brandl, A., & Johnson, T. E. (2014). Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: a review of the environmental impacts. Science of the total environment, 470, 800-817.

Sugiura, Y., Ishidera, T., & Tachi, Y. (2021). Surface complexation of Ca and competitive sorption of divalent cations on montmorillonite under alkaline conditions. Applied Clay Science, 200, 105910.

Tertre, E., Beaucaire, C., Coreau, N., & Juery, A. (2009). Modelling Zn(II) sorption onto clayey sediments using a multi-site ion-exchange model. Applied Geochemistry, 24(10), 1852-1861.

Tertre, E., Beaucaire, C., Juery, A., & Ly, J. (2010). Methodology to obtain exchange properties of the calcite surface—Application to major and trace elements: Ca (II), HCO3-, and Zn (II). Journal of Colloid and Interface Science, 347(1), 120-126.

Tertre, E., Page, J., & Beaucaire, C. (2012). Ion exchange model for reversible sorption of divalent metals on calcite: implications for natural environments. Environmental science & technology, 46(18), 10055-10062.

Tournassat, C., Gailhanou, H., Crouzet, C., Braibant, G., Gautier, A., & Gaucher, E. C. (2009). Cation Exchange Selectivity Coefficient Values on Smectite and Mixed-Layer Illite/Smectite Minerals. Soil Science Society Of America Journal, 73(3), 928-942.

Tournassat, C., Tinnacher, R., Grangeon, S., & Davis, J. (2018). Modeling uranium(VI) adsorption onto montmorillonite under varying carbonate concentrations : A surface complexation model accounting for the spillover effect on surface potential. Geochimica et Cosmochimica Acta, 220, 291-308.

Tsukada, H., Takeda, A., Takahashi, T., Fukutani, S., Akashi, M., Takahashi, J., Uematsu, S., Chyzhevskyi, I., Kirieiev, S., Kashparov, V., & Zheleznyak, M. (2023). Transfer of 137Cs and 90Sr from soil-to-potato : Interpretation of the association from global fallout in Aomori to accidental release in Fukushima and Chornobyl. The Science Of The Total Environment, 899, 165467.

USDA (United States Department of Agriculture) (1951) Soil Survey Manual. Handbook No. 18, Soil Survey Staff, Bureau of Plant Industry, Soils and Agricultural Engineering, United States Department of Agriculture, Washington DC, 205.

Van Bergeijk, K., Noordijk, H., Lembrechts, J., & Frissel, M. (1992). Influence of pH, soil type and soil organic matter content on soil-to-plant transfer of radiocesium and -strontium as analyzed by a nonparametric method. Journal Of Environmental Radioactivity, 15(3), 265-276.

Wallace, S. H., Shaw, S., Morris, K., Small, J. S., Fuller, A. J., & Burke, I. T. (2012). Effect of groundwater pH and ionic strength on strontium sorption in aquifer sediments : Implications for 90Sr mobility at contaminated nuclear sites. Applied Geochemistry, 27(8), 1482-1491.

Wissocq, A., Beaucaire, C., & Latrille, C. (2018). Application of the multi-site ion exchanger model to the sorption of Sr and Cs on natural clayey sandstone. Applied Geochemistry, 93, 167-177.

Xiangke, W., Wenming, D., Jinzhou, D., & Zuyi, T. (1999). Sorption and desorption of radiocesium on calcareous soil : Results from batch and column investigations. Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry, 240(3), 783-787.

Xiongxin, D., & Zuyl, T. (1999). Effect of carbonates on sorption and migration of radiostrontium in calcareous soil. Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry, 242(3), 727-730.

Zachara, J., Cowan, C., & Resch, C. (1991). Sorption of divalent metals on calcite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55(6), 1549-1562.

Zachara, J. M., Smith, S. C., Liu, C., McKinley, J. P., Serne, R., & Gassman, P. L. (2002). Sorption of Cs+ to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66(2), 193-211.

Zhang, M. L., Ren, A., Shao, D., & Wang, X. (2006). Effect of fulvic acid and ionic strength on the sorption of radiostrontium on Chinese calcareous soil and its solid components. Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry, 268(1), 33-36.

Chapitre 5 : Évaluation de la capacité de phytostabilisation du *Cannabis sativa* par la caractérisation de l'absorption du système racinaire et de la translocation de Cs et de Sr par la plante

5.1. Introduction

Le césium et le strontium sont des éléments naturellement présents dans l'environnement. Toutefois, les activités anthropiques telles les essais nucléaires atmosphériques, les accidents majeurs comme ceux de Tchernobyl ou Fukushima, ainsi que les rejets accidentels provenant des installations nucléaires ont conduit à une dissémination significative de Cs et Sr sous forme radioactive dans les sols (Mahara, 1993, Mason et al., 2000, Kavasi et al., 2023). Une fois dans l'environnement, ces radionucléides peuvent être absorbés par les plantes via les racines, facilitant ainsi leur introduction dans la chaine alimentaire. Les isotopes radioactifs concernés, notamment ^{137}Cs et ^{90}Sr, émettent de rayonnement β et γ, provoquant des effets radiotoxiques notables (White et Broadley, 2000). Leur période radioactive longue ($t_{1/2}$= 30,1 pour Cs et 29,1 ans pour Sr), contribue à leur persistance dans les écosystèmes. De plus, ces radionucléides s'accumulent préférentiellement dans les premiers centimètres du sol, où se situent les principales zones d'absorption des racines (Kirk et Staunton 1989, Sasaki et al., 2020). Bien que Cs et Sr ne soient pas des éléments essentiels pour la croissance des plantes, ils présentent une homologie chimique avec des nutriments essentiels notamment K et Ca. Cette similitude suggère que leur absorption racinaire s'effectue via les mêmes transporteurs que ceux utilisés pour K et Ca (White et Broadley, 2000, Dasch et al., 2006, Rosen et al., 2006). Le césium, en tant qu'analogue du potassium, serait principalement absorbé par les transporteurs spécifiques au potassium, tandis que le strontium, en tant qu'analogue du calcium, utiliserait les voies d'absorption du calcium. Cette assimilation non sélective favoriserait leur incorporation dans les tissus végétaux, avec des implications potentiellement néfastes pour les chaînes trophiques et les écosystèmes. Ces mécanismes d'absorption, combinés à la longue période radioactive de ces isotopes, renforcent la nécessité de surveiller attentivement leur dynamique dans les sols et les plantes afin de mieux comprendre leur impact à long terme sur la sécurité alimentaire et la santé environnementale.

La dépollution des sols contaminés par les radionucléides est une priorité environnementale. Parmi les différentes techniques de remédiation, la phytoremédiation se distingue comme une méthode *in situ,* respectueuse de l'environnement et économiquement avantageuse (McGrath et al., 2002). Cette technique exploite les capacités naturelles des plantes à

accumuler, exclure, volatiliser ou dégrader des éléments ou des molécules. Dans le cas de la contamination par Cs et Sr, la phytostabilisation permet de retenir les contaminants dans la zone racinaire, limitant ainsi leur migration vers les eaux souterraines par lixiviation, ainsi que leur translocation vers les parties aériennes des plantes. Plusieurs espèces végétales ont montré des capacités de stabilisation de Cs et de Sr, telles que *Chrysopogon zizanioides* L. (Roongtanakiat et Akharawutchayanon, 2017), *Calotropis gigantea* (Eapen et al., 2006), *Arabidopsis halleri* (Burger et al., 2019). Toutefois, bien que ces espèces soient efficaces pour la stabilisation des contaminants, elles présentent peu d'intérêt agro-économique, limitant leur adoption à grande échelle. En revanche, *Cannabis sativa* apparaît comme un candidat prometteur pour la phytoremédiation des sols radio-contaminés. Cette plante présente plusieurs avantages agronomiques, notamment une croissance rapide, une grande capacité d'adaptation à divers conditions environnementales (climatiques, hydriques, et contaminants), et une production de biomasse commercialement valorisable (Amaducci et al., 2008, Citterio et al., 2003). De plus, le facteur de transfert de *C. sativa* pour Cs est faible (<1), ce qui en fait un choix pertinent pour la phytostabilisation des radionucléides (Vandenhove et Van Hees, 2005). Cette caractéristique, associée à son potentiel agro-économique (fibre, huile, biomasse), suggère que *Cannabis sativa* pourrait combiner efficacité environnementale et viabilité économique dans les stratégies de phytoremédiation. Ainsi, l'utilisation de *Cannabis sativa* dans ce contexte pourrait offrir une solution doublement bénéfique : stabiliser les sols contaminés tout en générant des produits à haute valeur ajoutée. Cependant, des études complémentaires sur les mécanismes d'interaction entre la plante et les radionucléides ainsi que sur l'optimisation des conditions de culture sont nécessaires pour confirmer son efficacité.

L'utilisation des procédés de phytostabilisation nécessite une évaluation précise du devenir des contaminants dans le système sol/solution/plante, afin d'optimiser l'efficacité de la technique. Cette évaluation est cruciale non seulement pour déterminer la capacité de la plante à stabiliser les contaminants dans le sol, mais aussi pour garantir l'absence de risques associés à l'utilisation des produits dérivés de la culture. Actuellement, l'efficacité de la phytostabilisation d'une espèce végétale est souvent évaluée à l'aide de facteurs de transfert, qui permettent de quantifier les interactions complexes entre le sol, la solution du sol et la plante, via un rapport de concentration entre le sol et la plante (AIEA, 2009). Ces facteurs se basent sur le rapport des concentrations d'un contaminant dans la plante par rapport à sa concentration dans le sol, fournissant ainsi une estimation de la capacité d'absorption de la plante. Le facteur de transfert est cependant une modélisation empirique, et sa validité est souvent limitée aux conditions expérimentales dans lesquels il a été déterminé. Par conséquent, il est essentiel de considérer ces limites lors de la généralisation des résultats à d'autres environnements ou espèces végétales. Pour assurer l'efficacité de la phytostabilisation, il est impératif que la plante accumule peu de contaminants dans ses parties aériennes, réduisant ainsi les risques associés à l'utilisation des produits dérivés de ces plantes. Cet aspect peut être quantifié par un facteur de translocation, qui correspond au rapport entre la concentration du contaminant dans les parties aériennes et celle dans les racines. Un facteur de translocation < 1 indique une faible accumulation dans les parties

aériennes, ce qui suggère une meilleure capacité de la plante à stabiliser les contaminants dans la zone racinaire. Ainsi, un faible facteur de translocation constitue un critère essentiel pour sélectionner les espèces végétales adaptées à la phytostabilisation des sols contaminés, en garantissant à la fois l'efficacité du processus et la sécurité de l'utilisation des produits agro-économiques issus de ces cultures.

L'utilisation des facteurs de transfert pour évaluer la phytoremédiation a fait l'objet de nombreuses critiques. L'une des principales limites est l'absence de prise en compte des variables environnementales, telles que les conditions climatiques, l'humidité du sol et la composition chimique des sols (Almahayni et al., 2019, Nishita et al., 1962, Casadesus et al., 2008, Nikitin, 2021). Ces facteurs de transfert, basés sur des rapports de concentrations entre le sol et la plante, ne reflètent pas la complexité des processus chimiques et biologiques en jeu, ne capturent pas les interactions dynamiques entre les différents compartiments du système sol/solution/plante (Smolders et al., 1996, Lembrechts et al., 1990, Almahayni et al., 2019, Kurokawa et al., 2020). En effet, ces rapports empiriques ne prennent pas en compte des processus tels que l'adsorption/désorption, précipitation/dissolution, absorption racinaire, et la translocation vers les parties aériennes de la plante. De plus, ces processus sont influencés par des variables environnementales et par des interactions complexes entre les composés chimiques présents dans le sol et la solution du sol. Aussi, une approche plus robuste et précise consisterait en une **description mécanistique des transferts** entre le sol, la solution du sol, et la plante. Ainsi, cette approche permettrait de modéliser de manière plus détaillée les mécanismes chimiques et biologiques impliqués, en tenant compte des interactions complexes à l'échelle des différents compartiments du système. Une telle approche mécanistique de l'absorption des éléments par la plante permettrait d'intégrer l'influence des variables environnementales, telles que le pH et la présence d'autres ions compétiteurs, sur l'efficacité des processus de remédiation (Almahayni et al., 2019, Flouret et al., 2022). En fournissant une compréhension plus complète des mécanismes sous-jacents, cette méthode améliorerait considérablement la prédiction et l'évaluation de l'efficacité des techniques de remédiation, par rapport aux modèles empiriques classiques. Ainsi, le passage à une approche mécanistique pour la modélisation des transferts dans les systèmes sol-solution-plante permettrait non seulement d'améliorer la précision des prédictions, mais aussi de mieux adapter les stratégies de phytoremédiation à des conditions environnementales spécifiques.

Le processus d'absorption hydrominérale par la plante est décrit comme un processus via un transport à travers la racine, principalement par la voie symplastique, c'est-à-dire au moyen de transporteurs membranaires spécifiques (Rai et Kawabata, 2020). Ce mécanisme peut être décrite par la réaction suivante :

$$E + S \rightleftharpoons ES \rightleftharpoons E + P$$

Où S représente le substrat, assimilé à l'ion d'intérêt dans le milieu extracellulaire, E désigne l'enzyme, ici le transporteur membranaire, ES est le complexe enzyme-substrat formé de la liaison de l'ion au transporteur et P correspond à l'ion transporté dans le milieu intracellulaire.

Ce modèle est souvent appliqué à l'absorption ionique à travers la membrane, décrite par une cinétique de Michaelis-Menten (Shaw et Bell, 1989, Seeling et Claassen, 1990, Silberbush et al., 2005) :

$$In = \frac{I_{max}(C_i - C_{min})}{K_m + (C_i - C_{min})}$$

Où I_n est le flux d'absorption net, I_{max} représente la capacité maximale d'absorption du transporteur, C_i est la concentration de l'ion d'intérêt dans le milieu extracellulaire, C_{min} la concentration minimale en dessous de laquelle l'absorption est négligeable, et K_m est la constante de Michaelis-Menten, qui représente l'affinité du transporteur pour l'ion.

En raison de leur analogie chimique, Cs et Sr seraient absorbés par les transporteurs de K et de Ca, respectivement. Cependant, il existe différents transporteurs dont les sélectivités et les spécificités varient selon les éléments, ce qui peut influencer la dynamique d'absorption de Cs et Sr (Genies et al., 2017, White et Broadley, 2000, Sacchi et al., 1997). Il est donc crucial d'intégrer dans une description mécanistique de l'absorption non seulement les capacités maximales d'absorption (I_{max}), mais également les affinités spécifiques des transporteurs (K_m) pour Cs et Sr, afin de mieux comprendre la variabilité de ces processus en fonction des différents systèmes de transport impliqués. Les paramètres d'absorption, tels que I_{max} et K_m, varient selon les espèces et leurs particularités (Rai et Kawabata, 2020, Ayub et al., 2008, Guillaume et al., 2012). Dans le cadre de la phytostabilisation, il serait préférable d'utiliser des plantes ayant un faible capacité d'absorption maximale (I_{max} faible) et une faible affinité (K_m élevé) pour Cs et Sr, afin de minimiser l'accumulation de ces contaminants dans les tissus végétaux. De plus, dans les situations de rejets accidentels, la contamination est généralement multi-élémentaire, impliquant des mélanges complexes de radionucléides, notamment en Cs et Sr (Mason et al., 1999, Fuhrmann et al., 2002, Kavasi et al., 2023). Or, la plupart des études se concentrent sur l'absorption de Cs et Sr séparément, souvent en relation avec leurs analogues chimiques respectifs. Peu d'études ont porté sur les effets d'une multi-contamination en Cs et Sr et l'impact de cette co-contamination sur les mécanismes d'accumulation (Ali et al., 2022). La question de la compétition entre Cs et Sr pour les transporteurs ioniques et son influence sur leur absorption respective reste encore peu développés dans la littérature. L'intégration de cette dimension multi-contaminante dans les études mécanistiques pourrait ainsi améliorer la compréhension des interactions compétitives entre Cs et Sr et affiner les stratégies de remédiation en optimisant le choix des espèces végétales adaptées à des environnements contaminés par plusieurs radionucléides.

Cette étude a pour objectif d'évaluer le potentiel du chanvre industriel (*Cannabis sativa*) comme plante candidate pour la phytostabilisation en présence de Cs et de Sr. Contrairement aux approches traditionnelles basées sur l'analyse empirique des facteurs de transfert, nous avons choisi d'adopter une approche mécanistique pour décrire l'absorption des radionucléides. Afin de mieux caractériser les transporteurs membranaires impliqués dans l'absorption de Cs et de Sr, des expériences de déplétion ont été réalisées. Ces expérimentations ont permis de comparer les paramètres d'absorption des macronutriments

Ca et K avec ceux obtenus pour Cs et Sr, offrant ainsi une compréhension plus approfondie des systèmes de transport impliqués. Par ailleurs, l'étude a analysé l'effet de la présence des ions analogues, Ca et K, sur l'absorption, l'accumulation et la distribution de Cs et de Sr chez *Cannabis sativa*. Cette approche a pour objectif de mieux appréhender les interactions compétitives entre ces éléments et leurs analogues, en vue de déterminer comment ces interactions influencent les mécanismes d'absorption et d'accumulation dans la plante. De plus, étant donné que les sols sont souvent en présence d'une contamination multi-élémentaire (Cs+Sr), l'effet de la présence simultanée de Cs et de Sr a également été étudié afin de comprendre les interactions entre ces deux éléments lors de l'absorption. L'ensemble des études réalisées ont permis de déterminer si *Cannabis sativa* présente des caractéristiques d'absorption et de translocation adaptées à une stratégie de phytostabilisation en contexte de contamination mixte par Cs et Sr. Ces résultats fournissent des éléments clés pour évaluer le potentiel du chanvre industriel en tant que solution durable pour la remédiation des sols radio-contaminés.

5.2. Matériels et méthodes

5.2.1. Espèce *Cannabis sativa*, variétés testées et condition de croissance

L'espèce utilisée dans cette étude est le chanvre industriel *Cannabis sativa* S18. Les graines ont été fournies par la société HEMP-it (Beaufort-en-Vallée, France). Cette variété, sélectionnée pour sa richesse en fibre est de type monoïque et se caractérise par une absence de tétrahydrocannabinol (THC, 0%) et un très faible taux en cannabidiol (CBD).

5.2.2. Conditions de croissance des plantes

Avant la germination, les graines de *Cannabis sativa* S18 ont été stérilisées dans une solution composée d'eau Javel (1/10) et d'éthanol 100% pendant 2 minutes, puis rincées deux fois dans de l'éthanol pur et séchées. Les graines ont ensuite été vernalisées sur des papiers filtres humidifiés dans l'obscurité à 4°C pendant 2 jours. Par la suite, elles ont été transférées dans une chambre de culture dans les mêmes conditions de température que les cultures, toujours à l'obscurité, pendant 5 jours. Les plantules obtenues ont été repiquées individuellement dans des pots de sable préalablement rincé et autoclavé.

Les pots ont été immergés dans une solution nutritive et placés dans une chambre de culture avec une photopériode de 16 h, une température diurne de 23,5°C et nocturne de 19,5°C, une humidité relative de 60% et une intensité lumineuse de 115 µE. La composition de la solution nutritive était la suivante : [$MgSO_4$] = 0,75 mmol.L^{-1}, [$Ca(NO_3)_2$] = 2 mmol.L^{-1}, [H_3PO_4] = 0,5 mmol.L^{-1}, [KCl] = 5 mmol.L^{-1}, [MES] = 3,5 mmol.L^{-1}, [Fe-EDTA] = 10 µmol.L^{-1}, [$NH_4Mo_7O_{24}$, $4H_2O$] = 74 nmol.L^{-1}, [$MnSO_4$, H_2O] = 3,6 µmol.L^{-1}, [$ZnSO_4$, $7H_2O$] = 3 µmol.L^{-1}, [H_3BO_3] = 9,25 µmol.L^{-1} et [$CuSO_4$, $5H_2O$] = 0,785 µmol.L^{-1}. Le pH de la solution a été ajusté à 5,8 avec du Trizma base ($NH_2C(CH_2OH)_3$, CAS : 77-86-1), et le volume de solution a été maintenu à environ 1 cm sous le bas du pot par des ajustements quotidiens.

Après 17 jours de croissance, les plantes ont été soumises à une carence en potassium ou en calcium pour induire les déplétions spécifiques en ces éléments et leurs homologues

(potassium pour le césium et calcium pour le strontium). La mise en place d'une carence permet d'augmenter l'activité des transporteurs et donc d'avoir accés à l'absorption maximale de la plante (Zhu et al., 2000). Pendant 3 jours, les plantes ont été arrosées avec des solutions nutritives sans K (K0) ou sans Ca (Ca0). La composition des solutions nutritives K0 et Ca0 était identique à celle de la solution nutritive, à l'exception de l'absence de KCl pour la solution K0 et $Ca(NO_3)_2$ pour la solution Ca0. Chaque jour, les pots contenant les plantes ont été rincés dans de l'eau osmosée pendant 1h, puis replacés dans des solutions nutritives fraiches K0 ou Ca0. Après 3 jours, les plantes ont été mises en équilibre dans des solutions de déplétion sans l'élément d'intérêt. La solution de déplétion sans K contenait : $[CaCO_3]$ = 0,366 mmol.L^{-1}, $[Ca(NO_3)]$ = 0,029 mmol.L^{-1}, $[CaCl_2]$ = 0,171 mmol.L^{-1}, $[CaSO_4]$ = 0,558 mmol.L^{-1}, [NaCl] = 0,293 mmol.L^{-1}, $[NaNO_3]$ = 0,011 mmol.L^{-1}, $[MgSO_4]$ = 0,069 mmol.L^{-1}. La solution de déplétion sans calcium contenait : $[KHCO_3]$ = 0,104 mmol.L^{-1}, [NaCl] = 0,293 mmol.L^{-1}, $[NaNO_3]$ = 0,011 mmol.L^{-1}, $[MgSO_4]$ = 0,069 mmol.L^{-1}. Ces solutions ont été renouvelées tous les 2 jours et le temps d'équilibre a été fixé à 4 jours. À l'issu de la phase de carence, 3 plantes par traitement ont été prélevées afin de mesurer leur contenu en Ca et/ou K, et de s'assurer que la déplétion des éléments d'intérêt était effective avant d'initier les expériences de déplétion.

5.2.3. Protocole expérimentale pour l'acquisition des paramètres d'absorption.

L'absorption des éléments chez *Cannabis sativa* S18 a été caractérisée en mesurant le taux de déplétion de la solution nutritive, conformément au protocole de Claassen and Barber (1974) et de Yam-Chimal et al., (2022). Les diminutions de la masse du système et des concentrations des éléments d'intérêt dans la solution ont été suivies au cours du temps. Avant les mesures, un groupe homogène de plantes a été retiré de la solution d'équilibre, égoutté pendant 1h sur du papier absorbant pour minimiser la solution résiduelle dans les pots. Les déplétions ont été réalisées avec 3 réplicas biologiques par concentration, sur des plantes âgées de 31 jours. Les plantes ont été disposées aléatoirement dans les systèmes de déplétion, composé d'une boîte contenant un pot de sable avec une plante et 150 ml de solution nutritive. La surface de la boite a été fermée avec du parafilm pour limiter l'évaporation tout en permettant les échanges gazeux. L'évaporation du système expérimental a été mesuré à partir de boite contrôle sans plante, par pesée. La solution nutritive était identique à la solution d'équilibre carencée, avec l'ajout de solution de KCl, $CaCl_2$, $CsNO_3$ ou/et $SrCl_2$. Les concentrations testées étaient de 50 à 50000 µmol.L^{-1} pour K, 200 à 50000 µmol.L^{-1} pour Ca, 50 à 6000 µmol.L^{-1} pour Cs et 10 à 7000 µmol.L^{-1} pour Sr. Deux expériences de déplétion ont été réalisées séparément pour étudier la compétition : l'une en condition de carence potassique avec des concentrations en Cs/Sr (µmol.L^{-1}) de 50/0, 200/0, 50/50, 200/50, 50/200 et 200/200 et l'autre en condition de carence calcique avec des concentrations en Sr/Cs (µmol.L^{-1}) de 50/0, 200/0, 50/50, 200/50, 50/200 et 200/200. Des conditions sans l'élément d'intérêt ont également été incluses pour chaque déplétion. Les systèmes ont été placés sur des tables d'agitation, et les conditions de cultures étaient celles de la phase de croissance, sauf pour l'intensité lumineuse (245 µE). Afin de mesurer les pertes de masse par évapotranspiration, les systèmes ont été pesés avant chaque prélèvement, et un pot sans plante a été inclus pour quantifier la perte par évaporation. Les prélèvements de solutions ont été réalisés aux temps $t_{initial(to)}$, 0,5 ; 1 ;

1,5 ; 2 ; 4 ; 8 ; 24 et 48h, avec un volume de 2,5 ml par prélèvement. Les volumes exacts ont été déterminés par pesée des tubes avant et après prélèvement. Les concentrations en K, Ca et Sr ont été mesurées par ICP-OES, et celles en Cs par ICP-MS, après une digestion acide des solutions avec 0,5ml d'HNO_3 à 70% dans 2 ml d'échantillon. Les plantes ont été récoltées à la fin de la déplétion, puis les racines, les tiges et les feuilles ont été séparées. Les racines ont été rincées dans deux bains d'eau osmosée, puis les masses fraiches des différents tissus ont été mesurées avant séchage à 55°C dans une étuve pendant 7 jours. Les échantillons secs ont ensuite été pesés pour mesurer la masse sèche, avant quantification des concentrations en ions par ICP-OES et ICP-MS après minéralisation des échantillons végétaux.

Minéralisation des échantillons végétaux

Les échantillons de plantes ont été broyés à l'aide d'un broyeur à billes à une fréquence de 30 s^{-1} pendant 40 secondes après congélation à l'azote liquide. Environ 0,25 g de l'échantillon broyé a été soumis à une digestion acide avec un mélange eau ultra-pure/HNO_3 70% (1/4) dans un four de minéralisation (Anton Paar, Multiwave 5000). Le programme de minéralisation comprenait une étape de montée en température jusqu'à 200°C sur 20 minutes, d'une étape de maintien à 200°C pendant 10 minutes, suivi d'une étape de refroidissement jusqu'à 70°C. Un réacteur contenant un contrôle avec eau ultra-pure/HNO_3 70% a été inclus pour chaque batch de minéralisation. Les solutions obtenues ont été diluées et mesurées par ICP-OES pour K, Ca et Sr et par ICP-MS pour Cs. Les mesures ont inclus un blanc (HNO_3 1% utilisé pour les dilutions) tous les 10 échantillons et les gammes d'étalonnages ont été réalisées par pesée à partir de solutions standards à 10000ppm (Agilent®). Un étalon interne d'Ytterbium (Yb) à 1ppm à été utilisé pour les mesures ICP-OES.

Détermination de la surface racinaire

Les paramètres d'absorption maximaux I_{max} obtenus ont été rapportés à la masse racinaire. Toutefois, pour se conformer aux modèles mécanistiques de transfert qui expriment ces paramètres en fonction de la surface racinaire, la masse surfacique des racines a été mesurée. Dix plantes ont été cultivées dans les mêmes conditions que pour les expériences de déplétions. Après 31 jours de croissance, les racines ont été récoltées, puis étalées sur une plaque noir opaque et photographiées à l'échelle. Les images ont été traitées avec le logiciel ImageJ avec l'outil « Threshold » pour calculer la surface en cm^2. Les racines ont ensuite été séchées à 55°C dans une étuve pendant 7 jours et les masses sèches ont été pesées à l'aide d'une balance de précision. La pente de la droite de corrélation entre la surface des racines et leur masse sèche des 10 échantillons a permis de déterminer la masse surfacique racinaire en $g.cm^{-2}$. Ce paramètre permet ensuite de convertir le paramètre d'absorption I_{max} obtenu expérimementalement en $mmol.g_{racine\ MS}^{-1}.h^{-1}$, en $mmol.cm^{-2}.h^{-1}$ et donc pouvoir le comparer avec les données de la littérature.

5.2.4. Calcul des paramètres physiologiques, d'évapotranspiration et de l'absorption d'ion par la plante.

Teneur en eau

Afin de garantir des conditions de culture comparables et de caractériser l'absorption d'eau et d'ions par *Cannabis sativa* S18, plusieurs paramètres physiologiques ont été suivis. Les masses fraîches et sèches des tiges et des feuilles ont été mesurées pour calculer la teneur en eau de ces compartiments. Ce paramètre est suivi sur l'ensemble des expériences de déplétion pour s'assurer de la constance des conditions biologiques. La teneur en eau (TE) a été calculée selon l'équation suivante :

$$Teneur\ en\ eau = \frac{MF - MS}{MF}$$

Où MF représente la masse fraîche et MS la masse sèche.

Mesure de l'évapotranspiration

L'évapotranspiration (EVPT ($ml.g_{racine\ MS}^{-1}.h^{-1}$), a été calculé à partir de la perte de masse du système au cours du temps, rapportée à la masse sèche des racines. Il a été calculé à partir du volume évapotranspiré par la plante entre le début et la fin de l'expérience. Ce volume représente la diminution du volume de la solution initiale lié au prélèvement de la plante sans considérer le volume des prélèvements et le volume évaporé. Il est calculé à partir des masses du système à $t_{initial}$ et t_{final}, du volume total prélevé et du volume total évaporé. La contribution de l'évaporation a été déterminée à partir des systèmes sans plante, où le volume évaporé a été considéré comme non négligeable (> 5%). Le volume d'eau évapotranspiré a été de ce fait corrigé en soustrayant le volume évaporé. L'évapotranspiration a été calculée selon l'équation suivante :

$$EVPT = \frac{V_{évapotranspiré}}{MS_{racine} \cdot t_{final}}$$

où $V_{évapotranspiré}$ est le volume total évapotranspiré (ml), MS_{racine} est la masse sèche de la racine (g), et t_{final} (h), le temps final (h).

Le volume total évapotranspiré $V_{évapotranspiré}$ a été calculé à partir de la relation suivante :

$$V_{évapotranspiré} = V_{initial} - \left(V_{initial} - \left(m_{sys,ini} - m_{sys,final}\right)\right) - V_{prélèvement} - V_{évaporé}$$

où $V_{initial}$ est le volume initial, $m_{sys,ini}$ et $m_{sys,final}$ sont respectivement les masses du système au début et à la fin de l'expérience, $V_{prélèvement}$ est le volume total prélevé, et $V_{évaporé}$ est le volume total évaporé.

Absorption des ions

L'absorption des ions par la plante a été déterminée à partir du volume et des concentrations initiales dans la solution, ainsi que des volumes et concentrations mesurées lors des

prélèvements. La diminution de la concentration dans la solution a été attribuée aux prélèvements et à l'absorption par la plante. Afin de discriminer les deux processus, il est calculé, d'un part, la quantité réelle dans la solution avec la plante pour chaque temps de prélèvement et, d'autre part, une quantité théorique sans considérer l'absorption par la plante. Il a été supposé que la concentration dans chaque prélèvement à un temps *t* correspond à celle de la solution à ce même temps. La concentration théorique de la solution sans considérer l'absorption par la plante correspond à la quantité initiale en solution soustraite de la somme des quantités prélevées à chaque temps de prélèvement. La différence de quantité en solution avec et sans la plante permet d'obtenir la quantité prélevée par la plante à chaque temps de prélèvement.

La quantité réelle d'ions dans la solution au temps *t*, $n_{réelle,t}$, a été calculée selon l'équation

$$n_{réelle,t} = C_{prélevement,t} * (V_{système,t-1} - V_{prélévement,t})$$

où $C_{prélevement,t}$ est la concentration de l'élément dans le prélèvement au temps t (mmol.L^{-1}), $V_{système,t-1}$ est le volume de la solution au temps *t*-1, et $V_{prélévement,t}$ est le volume prélevé au temps *t*.

La quantité théorique sans absorption par la plante ($n_{théorique\ SP,t}$) est calculée comme suit :

$$n_{théorique\ SP,t} = n_{initiale} - \sum n_{prélévement}$$

La quantité absorbée par la plante au temps *t* ($n_{absorbé,t}$) est ensuite déterminée par :

$$n_{absorbé,t} = n_{théorique\ SP,t} - n_{rélle,t}$$

où $n_{initiale}$ est la quantité initiale d'ions dans la solution (mmol), et $n_{prélévement}$ est la quantité prélevée à chaque temps.

Calcul de l'influx d'ions et des paramètres d'absorption

L'influx d'ions (I_n, mmol.g$_{racine\ MS}^{-1}$ .h^{-1}) a été calculé a partir de la pente de la concentration absorbée entre t_0 et t_4, représentant la période d'influx maximal. Cette pente donne la vitesse d'absorption en mmol.h^{-1}. Elle est rapportée ensuite à la masse sèche des racines pour obtenir l'influx spécifique de l'ion.

Les paramètres d'absorption I_{max} (mmol.g$_{racine\ MS}^{-1}$ .h^{-1}), K_m (mmol.L^{-1}) et C_{min} (mmol.L^{-1}) ont été déterminés à partir de la concentration initiale C_i (mmol.L^{-1}) selon l'équation de Michaelis-Menten :

$$In = \frac{I_{max}(C_i - C_{min})}{K_m + (C_i - C_{min})}$$

En prenant en compte les systèmes de transport de haute et faible affinité, l'équation devient :

$$I_n = \frac{I_{\max HA}(C_i - C_{\min HA})}{K_{m\,HA} + (C_i - C_{\min HA})} + \frac{I_{\max FA}(C_i - C_{\min FA})}{K_{m\,FA} + (C_i - C_{\min FA})}$$

Les valeurs de K_m et I_{max} ont été obtenues à partir de la représentation graphique de Lineweaver-Burk (Epstein et al., 1963). Les gammes de concentration sélectionnées pour le potassium étaient de [0,003 ; 1] mmol.L^{-1} pour le système de transport de haute affinité et de [1 ; 55] mmol.L^{-1} pour le système de transport de faible affinité. Pour le calcium, seul le système de transport de faible affinité a été observé. Les paramètres d'absorption de Cs et de Sr ont été calculés, à partir des gammes de concentration [0,040 ; 1] mmol.L^{-1} et [0,012 ; 7,1] mmol.L^{-1}, respectivement.

Les concentrations supérieures à 4 mmol.L^{-1} de Cs ont été exclues en raison de symptômes de toxicité observés sur les parties aériennes des plantes, notamment la présence d'anthocyanes.

5.2.5. Évaluation des facteurs de bioaccumulation et de translocation de Cs et Sr

L'évaluation du potentiel du chanvre pour la phytostabilisation a été réalisée en calculant les facteurs de bioaccumulation (FBA) et de translocation (FT) de Cs et de Sr. Ces paramètres permettent de mieux comprendre la capacité de la plante à absorber et à distribuer ces éléments au sein de ses différents compartiments.

Le facteur de bioaccumulation (FBA) est utilisé pour évaluer la capacité du chanvre à accumuler des éléments en comparant la concentration mesurée dans la plante à la concentration initiale de la solution nutritive. Il est calculé selon la relation suivante :

$$FBA = \frac{n_{plante}}{n_i}$$

où n_{plante} correspond à la quantité totale d'élément accumulée dans la plante, et n_i est la concentration initiale de l'élément dans la solution (mmol)

Le facteur de translocation (FT) quantifie la capacité de la plante à transporter les éléments absorbés des racines vers les parties aériennes. Il est calculé à partir des concentrations mesurées dans les feuilles et les racines après les expériences de déplétion, selon la relation suivante :

$$FT = \frac{C_{feuille}}{C_{racine}}$$

où $C_{feuille}$ et C_{racine} représentent respectivement les concentrations de l'élément dans les feuilles et les racines (mmol.g^{-1} de matière sèche).

Ces deux indicateurs, FBA et FT, fournissent des informations essentielles sur l'efficacité du chanvre pour la phytostabilisation, en déterminant sa capacité à accumuler et redistribuer le Cs et le Sr. Une faible valeur de FT indique un confinement majoritaire des éléments dans les racines, ce qui est favorable à la phytostabilisation, tandis qu'un FBA élevé montre une bonne absorption des éléments par la plante.

5.2.6. Analyses statistiques et incertitudes des paramètres d'absorption

Les données relatives aux masses sèches, au ratio F/R, à la teneur en eau et à l'évapotranspiration ont été comparées entre les différentes conditions de déplétions. Les

moyennes obtenues pour chaque expérience ont été soumises à un test de normalité de Shapiro-Wilk, suivi d'une analyse de variance (ANOVA). Ces tests statistiques visaient à déterminer si les paramètres physiologiques et l'état des plantes variaient de manière significative selon les conditions expérimentales de déplétion. L'hypothèse nulle testée était que les paramètres physiologiques ne présentaient pas de différences significatives entre les conditions. Un seuil de significativité p=0,05 a été utilisé, correspondant à un niveau de confiance de 95%.

Les incertitudes associées aux paramètres d'absorption, notamment K_m et I_{max}, ont été estimées à partir des erreurs standard de la régression de Lineweaver-Burk. Les pentes, les ordonnées à l'origine et leurs incertitudes respectives ont été calculées en utilisant la fonction « LINEST » de Microsoft Excel. Les incertitudes sur la pente (σ_a) et l'ordonnée à l'origine (σ_b) ont été obtenues à partir des relations suivantes :

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{\sum\left(y_i - (ax_i + b)\right)^2}{(n-k-1)\sum(x_i - \bar{x})^2}}$$

$$\sigma_b = \sqrt{\frac{\sum\left(y_i - (ax_i + b)\right)^2}{(n-k-1)}} . \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}}$$

où *n* représente le nombre d'échantillons, *k* le nombre de coefficients, x_i et y_i, les inverses des concentrations en solution (L.mmol $^{-1}$) et de l'influx (mmol.$g_{racine\ MS}$.h.mmol $^{-1}$), $\bar{x}$ la moyenne des valeurs de x_i, et $\sum\left(y_i - (ax_i + b)\right)^2$, la somme des carrés des résidus.

Les incertitudes de I_{max} et K_m ont ensuite été calculée par propagation des incertitudes. L'incertitude sur I_{max} a été calculée selon la relation

$$\sigma_{I_{max}} = \left|\frac{dI_{max}}{db}\right| \sigma_b = \left|-\frac{1}{b^2}\right| \sigma_b = \frac{\sigma_b}{b^2}$$

Pour K_m, l'incertitude a été déterminée par :

$$\sigma_{K_m} = \sqrt{\left(\frac{\partial K_m}{\partial a}\sigma_a\right)^2 + \left(\frac{\partial K_m}{\partial b}\sigma_b\right)^2}$$

sachant que $Km = \frac{a}{b}$, les dérivées partielles sont données par :

$\frac{\partial K_m}{\partial \sigma_a} = \frac{1}{b}$ et $\frac{\partial K_m}{\partial \sigma_b} = -\frac{a}{b^2}$

L'incertitude totale sur K_m s'écrit alors :

$$\sigma_{K_m} = \sqrt{\left(\frac{1}{b}\sigma_a\right)^2 + \left(-\frac{a}{b^2}\sigma_b\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{b}\right)^2 + \left(\frac{a.\sigma_b}{b^2}\right)^2}$$

Influence des compétitions sur l'influx de Cs et Sr

Les influx d'ions mesurés sous différentes conditions expérimentales, notamment en présence de compétition entre Cs et Sr ou entre Cs et Sr avec ou sans K ou Ca, ont été analysés. Nous avons évalué si la présence de ces compétiteurs influençait de manière significative l'influx de Cs et de Sr à des concentrations de 50 et 200 µmol.L^{-1}. Un test de normalité Shapiro-Wilk suivi d'une ANOVA a été effectué pour l'ensemble des influx mesurés.

Pour Cs, l'hypothèse nulle testée était que les influx mesurés en présence de Cs seul ne différaient pas significativement des influx mesurés en présence de Sr, ainsi qu'en présence de Sr et de K à 0,1mmol.L^{-1}. De même, pour Sr, l'hypothèse nulle était que les influx mesurés en présence de Sr seul ne différaient pas de ceux mesurés en présence de Cs, ainsi qu'en présence de Cs et de Ca à 1mmol.L^{-1}. Un seuil de significativité p=0,05 a été retenu pour ces tests

L'ajustement des données expérimentales aux cinétiques de Michaelis-Menten, avec un ou deux systèmes de transport (haute et faible affinité), a été évalué à l'aide de l'erreur quadratique moyenne (RMSE, Root Mean Square Error) entre les données observées et celles calculées. Le RMSE a été selon la formule suivante :

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}\left(In_{calculé} - In_{expérimental}\right)^2}{N}}$$

où $In_{calculé}$ et $In_{expérimental}$ représente respectivement les valeurs calculées et expérimentales de l'influx pour chaque concentration, et *N* le nombre total de points de mesure.

5.3. Résultats et discussion

5.3.1. Suivi de l'état physiologique et du statut hydrique de *Cannabis sativa* lors des expériences de déplétion

L'état physiologique et le statut hydrique des plantes de *Cannabis sativa* S18 au cours des expériences de déplétion ont été évalués à partir des valeurs de biomasse sèche, du ratio partie aérienne/racine, de la teneur en eau dans les parties aériennes et de l'évapotranspiration (Tableau 5-1 et Tableau 5-2). Les analyses montrent que les masses sèches et le ratio des parties aériennes/racine ne diffèrent pas de manière significative entre les différentes conditions de déplétion et de carence (Tableau 5-1). Les valeurs moyennes de biomasse sèche pour les racines, tiges, feuilles et la plante entière sont respectivement de 0,2156 ±0,1001 g, 0,3270 ±0,1887 g, 0,4318 ±0,1887 g, 0,9745 ±0,4087 g. Le ratio moyen partie aérienne/racine est de 3,7729 ±1,2430. Après une semaine de carence en Ca ou K, et une exposition de 48h à Cs ou à Sr , aucune différence significative de biomasse sèche n'a été observée entre les différents traitements. De plus, il n'y a pas d'effet des concentrations sur la biomasse des plantes (Annexe 5-1). La biomasse sèche est comprise entre 0,4 et 2,6 g sans qu'il y ait de lien entre la biomasse et la concentration en solution. Par conséquent, la variation de l'absorption en fonction de la concentration ne sera pas liée à un effet physiologique, ainsi

les paramètres d'absorption ne sont liés qu'aux propriétés d'absorption en fonction des conditions physico-chimiques. De plus, les mesures d'influx sont normalisées par la masse racinaire permettant de limiter l'effet de la disparité de la biomasse racinaire.

*Cannabis sati*va S18 a toutefois présenté des symptômes de toxicité foliaire notamment la présence d'anthocyanes dans les parties foliaires, à des concentrations supérieures à 3,95 mmol.L^{-1} de Cs après 48 h d'exposition. Ces résultats sont cohérents avec les observations dans la littérature où des temps d'exposition plus longs sont généralement associés à des effets plus prononcés de Cs et de Sr selon l'espèce et la concentration dans le milieu. Les concentrations sans effet notable pour Cs chez *Arabidopsis thaliana* se situent généralement autour de 3 µmol.L^{-1} (Kanter et al., 2010) à 0,150 mmol.L^{-1} (Sahr et al., 2005), tandis que *Arabidopsis halleri* ne montre pas de diminution significative de biomasse pour des concentrations en Cs comprises entre 0,002 et 20 mmol.L^{-1} (Burger et al., 2019). Cette espèce est adaptée pour des zones contaminés et une potentielle utilisation en phytoremédiation. En revanche, d'autres études rapportent une diminutions de la biomasse en présence de Cs chez plusieurs espèces végétales, dont *Arabidopsis thaliana* (Adams, 2013, Sahr et al., 2005, Isaure et al., 2006, Kanter et al., 2010), *Oryza sativa* (Watanabe et Okada, 2005), *Plantago major* (Burger et al., 2019), *Holcus lanatus L.* (Khan et al., 2024), *Phaseolus vulgaris* L. (Cline et Hungate, 1960), *Nicotiana tabacum* L. (Guldanova et al., 2010) et *Brassica juncea* (Su et al., 2007), *Vicia faba* (Chen et al., 2022), *Cucumis sativus L.* (Ali et al., 2022). Comme pour *Arabidopsis halleri*, *Cannabis sativa* semble être adaptée pour se developper sur des zones contaminées en Cs et Sr. Ce comportement a un fort intérêt pour la phytostabilisation, car il permet de cultiver le chanvre sur des zones contaminées sans perte de rendement.

Tableau 5-1 : Moyennes des masses sèches et du ratio partie aérienne/partie racinaire mesurées lors des expériences de déplétion en K, Ca, Cs, Sr et Cs+Sr.

Conditions	Masse sèche (g)				Ratio partie aérienne/racine
	Racine	Tige	Feuille	Plante	
K	0,2150 ±0,1104[a]	0,3238±0,1752[a]	0,4350±0,1771[a]	0,9737±0,4307[a]	3,9885±1,5593[a]
Ca	0,1483±0,0629[a]	0,2747±0,1208[a]	0,3300±0,1557[a]	0,7531±0,3055[a]	4,2767±1,3274[a]
Cs	0,2702±0,1256[a]	0,4117±0,1887[a]	0,5138±0,2123[a]	1,1958±0,4843[a]	3,6437±1,1132[a]
Sr	0,1858±0,0510[a]	0,2813±0,1028[a]	0,3695±0,1491[a]	0,8366±0,2855[a]	3,5011±0,9035[a]
Cs+Sr	0,2711±0,0635[a]	0,3563±0,0950[a]	0,5323±0,1773[a]	1,1597±0,3088[a]	3,3031±0,6465[a]
Total	0,2156±0,1001	0,3270±0,1887	0,4318±0,1887	0,9745±0,4087	3,7729±1,2430

Les moyennes des masses sèches et des ratios partie aérienne/partie racinaire ont été déterminées pour chaque condition expérimentale de déplétion en K, Ca, et en combinaison de Cs, Sr et Cs+Sr. L'incertitude associée à ces mesures a été calculée à partir de l'écart type des données pour chaque élément, ainsi que pour l'ensemble des échantillons, afin de fournir une estimation robuste de la variabilité. Les moyennes qui partagent la même lettre [a] ne

présentent pas de différence statistiquement significative, conformément au test de Tukey, avec un seuil de signification fixé à p-value < 0,05.

Concernant Sr, il n'a pas d'effet sur la biomasse racinaire à de faibles concentrations allant jusqu'à 0,01 mmol.L^{-1} pour *Arabidopsis thaliana* (Kanter et al., 2010) 0,050 mmol.L^{-1} pour *Holcus lanatus* L. (Khan et al., 2024), 0,450 mmol.L^{-1} pour *Triticum aestivum* (Watanabe et Okada, 2005), 1,5 mmol.L^{-1} pour *Glycine max* (Sowa et al., 2014) et 10 mmol.L^{-1} pour *Arabidopsis halleri* (Burger et al., 2019). Cependant, une diminution de la masse et/ou de la longueur des parties aériennes a été observée dans plusieurs études, et ce, à des concentrations variables. Cet effet est constaté à faibles concentrations pour *Plantago major* et *Arabidopsis halleri* (Burger et al., 2019a, Burger et al., 2019b), et à des concentrations plus élevées, de 0,45 à 40 mmol.L^{-1}, pour des espèces comme *Brassica oleracea* (Hara et al., 1977), *Zea mays* (Seregin et Kozhevnikova, 2004), *Oryza sativa* (Watanabe et Okada, 2005), *Brassica juncea* (Su et al., 2007), *Vicia faba* (Chen et al., 2022). Par ailleurs, Khan et al. (2024) ont montré qu'il n'y avait pas de diminution de la biomasse aérienne pour *Holcus lanatus* L. en présence de Sr à des concentrations allant jusqu'à 0,1 mmol.L^{-1}, avec même une augmentation observée entre 0,006 et 0,023 mmol.L^{-1}.

Les résultats concernant la biomasse en présence de Cs et Sr suggèrent que *Cannabis sativa*, S18 pourrait être tolérante à des concentrations allant jusqu'à 4 mmol.L^{-1} de Cs et 7 mmol.L^{-1} de Sr. Cependant, lors d'expériences en hydroponie, la concentration biodisponible est égale à la concentration totale. Dans les sols, la concentration totale ne correspond pas à la concentration biodisponible, seul une petite partie de Cs et de Sr va être biodisponible. En considérant les résultats du chapitre 4 (Figure 4-6), pour des concentrations totales en Cs et Sr dans le sol d'étude de 10^{-3} mol.L^{-1}, les concentrations en solution à l'équilibre sont de 10^{-5} mol.L^{-1} de Cs et 6.10^{-5} mol.L^{-1} de Sr. La concentration biodisponible est donc bien plus faible que les concentrations entrainant des effets toxiques chez le chanvre. L'utilisation dans cette partie de concentration de la dizaine de micromolaire à la dizaine de millimolaire est nécessaire pour identifier les systèmes de transport même si ces concentrations sont bien supérieures aux concentrations biodisponibles retrouvées dans l'environnement. Aussi, la courte durée des expériences de déplétion n'a pas permis d'observer pleinement les effets sur la croissance, puisque la littérature rapporte généralement des diminutions de la croissance après des temps d'exposition plus longs (10 jours). Par ailleurs, la masse sèche finale a été utilisée dans le calcul des influx, supposant que la croissance n'est pas significativement différente entre le début et la fin de la déplétion.

Teneur en eau et évapotranspiration

Les moyennes des pourcentages d'eau dans les tiges et les feuilles ainsi que l'évapotranspiration ont été mesurées pour chaque condition expérimentale de déplétion en K, Ca, Cs, Sr et en combinaison Cs+Sr. Les incertitudes associées à ces paramètres sont estimées en calculant l'écart type pour chaque élément spécifique, ainsi que pour l'ensemble des données globales, afin de refléter la variabilité des résulats. Les comparaisons statistiques

entre les moyennes ont été effectuées à l'aide du test de Tukey, et les moyenne partageant la même lettre [a] indiquent une absence de différence significative (p-value < 0,05).

Tableau 5-2 : Moyennes des pourcentages d'eau dans les tiges et les feuilles et évapotranspiration mesurée pour les différentes conditions de déplétion en K, Ca, Cs, Sr et Cs+Sr

Conditions	Pourcentage d'eau		Evapotranspiration ($ml.g_{racine\ MS}^{-1}.h^{-1}$)
	Tige	Feuille	
K	79,4±2,0[a]	71,8±2,7[a]	3,62 ±1,50[a]
Ca	77,8±3,2[a]	71,0±3,3[a]	3,02±1,12[a]
Cs	78,9±5,1[a]	72,1±3,8[a]	3,04±1,35[a]
Sr	79,1±2,0[a]	72,0±2,7[a]	3,982±1,30[a]
Cs+Sr	78,1±1,8[a]	71,7±4,9[a]	3,46±0,72[a]
Total	78,8±3,0	71,8±3,4	3,46±1,31

Les mesures de la teneur en eau et de l'évapotranspiration n'ont montré aucune différence significative entre les différentes conditions de déplétion ou de carence, ni à travers les gammes de concentrations testées (Tableau 2, Annexe 1). L'évapotranspiration moyenne était de 3,46 ± 1,31 $ml.g_{racine\ MS}^{-1}.h^{-1}$, soit 0,0173 $ml.cm^{-2}.h^{-1}$ rapporté à la surface racinaire. Les teneurs en eau dans les tiges et les feuilles restaient stables à travers toutes les concentrations et pour tous les éléments, avec des valeurs moyennes de 78,8 ± 3,0 % pour les tiges et 71,8 ± 3,4 % pour les feuilles. Ainsi, le statut hydrique des plantes, indépendamment des éléments ou des concentrations testées, est resté inchangé au cours 2 jours de nos expérimentations. Il a également été observé que la présence de Cs et Sr n'affectait pas l'absorption d'eau chez *Cannabis sativa* S18. Ces résultats sont cohérents avec ceux de la littérature, qui rapporte des valeurs d'évapotranspiration entre 2 et 8 $mmol.m^{-2}.s^{-1}$, soit entre 0,0029 et 0,05 $ml.cm^{-2}.h^{-1}$, pour *Cannabis sativa* (Gill et al., 2022, Chandra et al., 2008 et Chandra et al., 2011, Sun et al., 2022). Gill et al. (2022) ont également observé une teneur en eau relative de 83% dans les feuilles sous photopériode réduite. De plus, Saloner et al. (2019) ont montré qu'un apport en potassium n'affectait pas le taux de transpiration, mais augmentait la teneur en eau relative des feuilles en comparaison avec des conditions carencées.

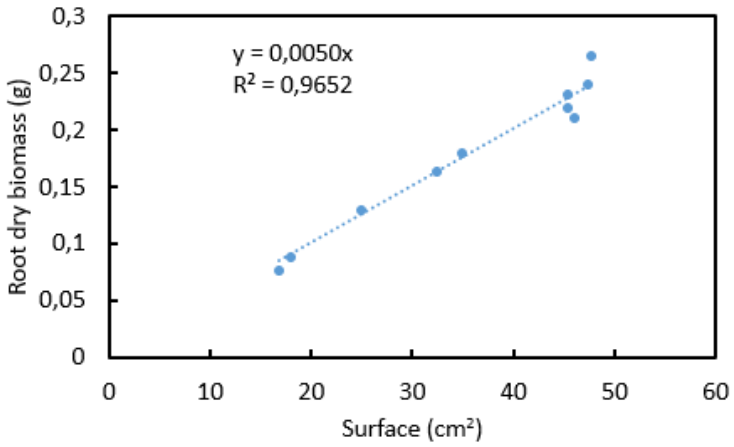
En définitive, les conditions de culture lors des expériences de déplétions permettent d'exclure des différences physiologiques ou hydrique sur les variations d'influx pouvant être observées, suggérant que ces dernières sont seulement liées aux capacités d'absorption des ions et à la concentration dans la solution.

Relation entre masse et surface racinaire

Les influx ioniques sont généralement rapportés à la surface racinaire. Cependant, dans cette étude, les influx ont été calculés en fonction de la masse racinaire pour des raisons de praticité expérimentale. Il a donc été nécessaire d'établir une corrélation entre la masse et la surface

racinaire par la variété S18 de *Cannabis sativa* dans nos conditions expérimentales. Cette corrélation a permis de déterminer une masse surfacique racinaire, utilisée ensuite pour normaliser les influx par rapport à la surface racinaire (Figure 5-1). Une bonne corrélation a été observée entre la masse sèche des racines et la surface racinaire, avec un coefficient de corrélation de 0,9652. La régression linéaire a permis de déterminer une masse surfacique racinaire, de 0,005 g MS/cm² de la variété *Cannabis sativa* S18 dans nos conditions expérimentales. Islam et al. (2023) rapportent pour des cultures d'autres variétés de chanvre (Morpeth, Han FNQ et F17) dans un sol australien après 35 jours avec différentes conditions de concentrations de phosphore, une masse surfacique de 0,001 à 0,002 g MS/cm². En condition hydroponique, les racines ne sont pas contraintes physiquement et donc peuvent se développer plus facilement. La valeur de masse surfacique obtenue expérimentalement sur 10 plantes sera donc utilisée par la suite pour convertir les influx obtenus expérimentalement en mmol.$g_{racine\ MS}^{-1}$.h^{-1} en les rapportant à la surface racinaire soit en mmol.cm^{-2}.h^{-1}.

Figure 5-1 : Calcul de la masse surfacique par la représentation de la masse sèche de la racine en fonction de la surface racinaire de la variété S18 de *Cannabis sativa* à partir de 10 réplicas biologiques.



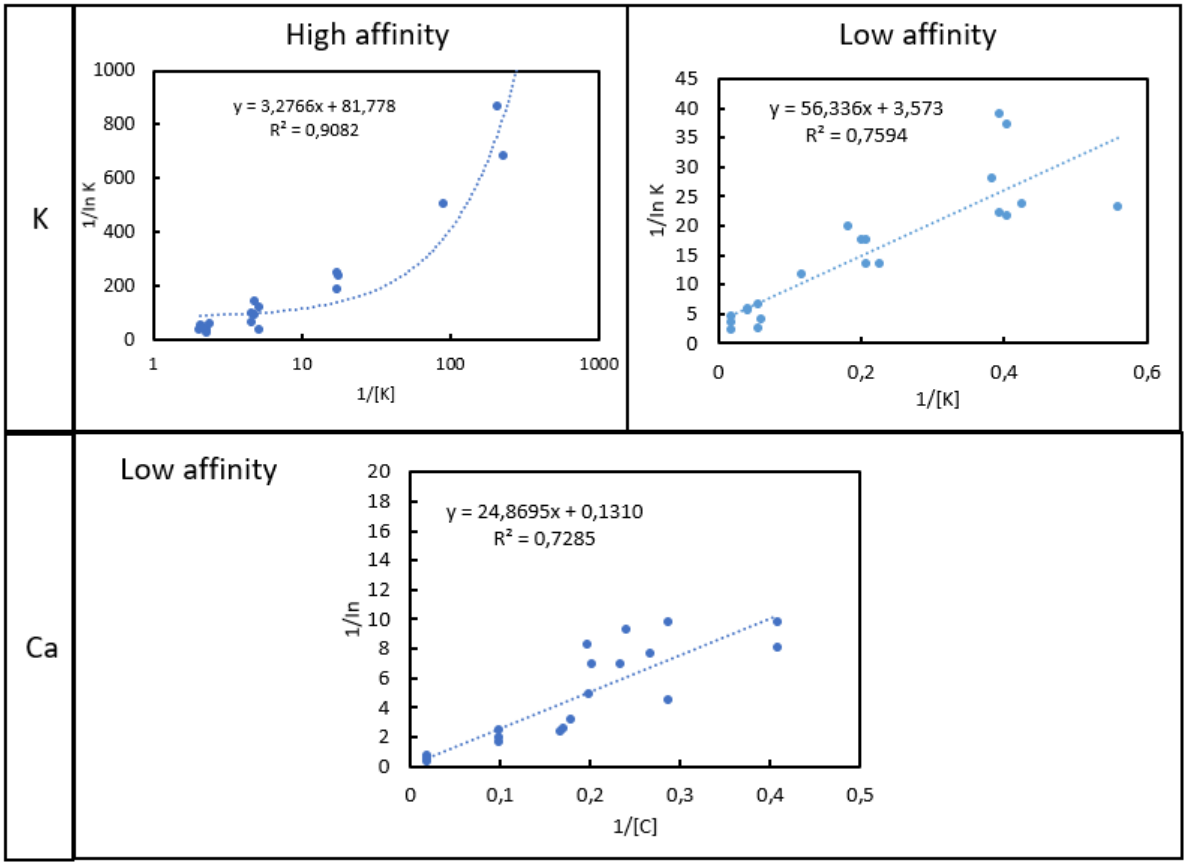
5.3.2. Caractérisation du système de transport des macronutriments K et Ca chez *Cannabis sativa*

Afin de caractériser les systèmes de transport des macronutriments K et Ca chez *Cannabis sativa* S18, l'absorption de ces ions a été décrite à l'aide de courbes d'influx en fonction de la concentration, modélisées selon la cinétique de Michaelis-Menten. Les paramètres de Michaelis-Menten, notamment K_m, I_{max} et C_{min} ont été déterminés afin d'évaluer la capacité de cette espèce pour la phytoremédiation. À partir du suivi de la concentration de K et de Ca au cours du temps, les quantités absorbées par la plante ont été calculées (Annexe 5-2). L'absorption était importante durant les 4 premières heures, avant de ralentir et devenir linéaire entre 8 et 48 heures. Une augmentation de la pente de l'absorption a été observée a des concentrations initiales plus élevées en K et Ca dans la solution. Les vitesses d'absorption, calculées à partir des pentes d'influx entre 0,5 et 4 heures, ont augmenté en fonction de la concentration en solution. Ces vitesses ont ensuite été converties en influx, en normalisant par la masse sèche. Les données ont été représentées selon les tracés de Lineweaver-Burk afin

de déterminer I_{max} et K_m pour chaque ion étudié chez la variété *Cannabis sativa*, S18 (Figure 2). En effet, cette représentation graphique de Lineweaver-Burk présente la relation entre l'inverse de l'influx d'ions (1/In) dans les racines, exprimé en $g_{root\ MS}$ .h.mmol^{-1}, et l'inverse de la concentration initiale en solution (1/C) en L.mmol^{-1}. Ce type de représentation permet de linéariser les courbes d'absorption en fonction de la concentration, selon la cinétique de Michaelis-Menten, et d'estimer les paramètres cinétiques K_m et $I_{max.}$

Les concentrations de 0 et 1 mmol.L^{-1} de K ont été utilisées pour caractériser un système de transport de haute affinité, tandis que les concentrations supérieures à 1 mmol.L^{-1} de K ont servi à caractériser un système de transport de faible affinité. Pour les faibles concentrations, le tracé de Lineweaver-Burk a montré une corrélation r^2 = 0,9082 avec les coefficients de régressions a = 3,277 ± 0,260 et b= 81,778 ± 19,997. Aux concentrations > 1 mmol.L^{-1}, la corrélation était de r^2 = 0,7594 avec des coefficients a = 56,336 ± 7,274 et b = 3,573 ± 1,955. Ces résultats confirment l'existence de deux systèmes de transport pour K, en accord avec les observations de la littérature sur le blé (Shaw et Bell, 1989), le coton (Hao et al., 2015), Arabidopsis (Gierth et al., 2005, Epstein et al., 1963). Concernant Ca, les données de concentrations supérieures à 0,6 mmol.L^{-1} ont été utilisées pour représenter le système de transport, avec une corrélation de r^2 = 0,7285 et des coefficients a = 24,869 ± 3,683 et b = 0,131 ± 0,810. En conclusion, deux systèmes de transport ont été mis en évidence pour K chez *Cannabis sativa*. L'absorption à haute affinité a été caractérisée dans la plage de concentrations comprises entre 0,003 et 1 mmol.L^{-1}, tandis que l'absorption à faible affinité a été observée pour des concentrations comprises entre 1 et 55 mmol.L^{-1}. La représentation linéaire des données pour chaque système a été ajustée par régression linéaire, permettant de mieux distinguer les deux modes de transport.

Figure 5-2 : Graphique de Lineweaver-Burk de 1/In en fonction de 1/[c] avec In l'influx de l'élément dans la racine (mmol.$g_{root\ MS}^{-1}$ .h^{-1}) et [C] la concentration initiale de l'élément dans la solution (mmol.L^{-1}). Les représentations de l'absorption de haute affinité et faible affinité de K ont été obtenues pour les concentrations respectivement [0,003 ; 1] mmol.L^{-1} et [1 ; 55] mmol.L^{-1}. La représentation de l'absorption de Ca a été obtenues pour les concentrations [1 ; 55] mmol.L^{-1}. Les données ont été ajustées par régression linéaire.



Les coefficients obtenus via les tracés de Lineweaver-Burk ont permis de calculer les paramètres d'absorption I_{max} et K_m pour deux systèmes de transport de K et un système de transport de Ca (Tableau 3). Pour le potassium, les paramètres I_{max} = 0,0122 ± 0,0030 mmol.$g_{root\ DW}^{-1}$ .h^{-1} et K_m = 0,040 ± 0,010 mmol.L^{-1} pour le système de transport de haute affinité et de I_{max} = 0,2799 ± 0,1531 mmol.$g_{root\ DW}^{-1}$ .h^{-1} et K_m = 15,767 ± 8,864 mmol.L^{-1} pour le système de transport de faible affinité. Pour le calcium, les paramètres d'absorption étaient I_{max} = 7,634 ±47,211 mmol.$g_{root\ DW}^{-1}$ .h^{-1} et K_m = 189,84 ±1174,46 mmol.L^{-1}. L'intervalle de concentration utilisé (0 – 55 mmol.L^{-1}) n'a pas permis d'atteindre la saturation du système de transport pour Ca, ce qui explique la grande incertitude associée à ces paramètres.

Les paramètres cinétiques d'absorption des ions K et Ca calculés à partir des représentations de Lineweaver-Burk. Ces paramètres incluent le taux d'influx maximal (I_{max}) la constante de Michaelis-Menten (K_m) et la concentration minimale détectable (C_{min}) pour chaque type de transport identifié (Tableau 5-3). Les incertitudes associées à ces paramètres ont été déterminées à partir des erreurs standards issues de la régression linéaire des courbes de Lineweaver-Burk, ainsi que par la propagation des incertitudes dans le cadre des calculs.

Tableau 5-3 : Paramètres cinétiques d'absorption de K et Ca chez Cannabis sativa dérivés des représentations de Lineweaver-Burk.

	Paramètre de Michaelis-Menten de haute affinité		Paramètre de Michaelis-Menten de faible affinité	
K	Imax HA ($mmol.g_{root\ DW}^{-1}.h^{-1}$)	0,0122 ±0,0030	Imax LA ($mmol.g_{root\ DW}^{-1}.h^{-1}$)	0,2799 ±0,1531
	Km HA (mM)	0,040 ±0,010	Km LA (mM)	15,767 ±8,864
	Cmin HA (mM)	0,000	Cmin LA (mM)	0,0248
	Paramètre de Michaelis-Menten de faible affinité			
Ca	Imax LA ($mmol.g_{root\ DW}^{-1}.h^{-1}$)		7,634 ±47,211	
	Km LA (mM)		189,84 ±1174,46	
	Cmin LA (mM)		0,000	

Le transport de K a été décrit par un système à haute et de faible affinité, conformément à la littérature (Maathuis et Sanders, 1994, Flouret, 2021). Epstein et al. (1963) ont observé une absorption de K via deux mécanismes distincts sur des racines excisées d'orge avec des paramètres K_m et I_{max} similaires pour des concentrations faibles et élevées (K_m =0,020 $mmol.L^{-1}$ et I_{max} = 0,0108 $mmol.g_{racine\ MS}^{-1}.h^{-1}$ pour le transport à faible concentration et de K_m = 9,92 $mmol.L^{-1}$ et I_{max} =0,0148 $mmol.g_{racine\ MS}^{-1}.h^{-1}$ pour le transport à forte concentration). Les valeurs obtenues dans cette étude pour K_m et I_{max} permettent de comparer les capacités d'absorption entre différentes espèces. En accord avec d'autres études, Maathuis et Sanders (1994) ont obtenu, sur des cellules épidermiques de racine d'*Arabidopsis thaliana*, un K_m de 19 $\mu mol.L^{-1}$ pour le transporteur de haute affinité, qu'ils ont associé à un symport H^+/K^+ grâce à une étude électrophysiologique en single-cell. D'autres auteurs ont obtenu des valeurs de K_m et I_{max} pour un transport de haute affinité sur d'autres espèces avec K_m = 0,016 $mmol.L^{-1}$ et I_{max} = 5,62 $\mu mol.g_{root\ FW}^{-1}.h^{-1}$ sur des racines excisées de *Zea mays* (Kochian et Lucas, 1982), K_m = 0,034 $mmol.L^{-1}$ et I_{max} = 0,00245 $\mu mol.g_{racine}^{-1}.h^{-1}$ chez *Phytolacca acinosa* (Xie et al., 2020), K_m = 0,032-0,049 $mmol.L^{-1}$ et I_{max} = 0,7 – 1,08 $\mu mol.g_{racine}^{-1}.h^{-1}$chez le soja, *Glycine max,* (Liu et al., 2021), K_m = 0,0134 - 0,0437 $mmol.L^{-1}$ et I_{max} = 1,107 – 7,851 $\mu mol.g_{racine}^{-1}.h^{-1}$ chez l'orge, Hordeum vulgare (Siddiqi et al., 1987). L'affinité du transport de haute affinité de K chez *Cannabis sativa* est comparable à celle d'autres espèces, cependant, elle présente un I_{max} plus élevé. Ce paramètre est propre au type de système de transport impliqué. Ainsi, l'affinité, K_m comparable avec la littérature semble indiquer des systèmes de transport similaires. De nombreuses études ont mis en évidence des *Km* entre 0,006 et 0,034 $mmol.L^{-1}$, pour des transporteurs de la famille des KUP/HAK et HKT (Tableau 5-5). Par exemple, Gierth et al. (2005), Rubio et al. (2000) ou Guo et al. (2008) obtiennent des K_m pour levures exprimant des transporteurs ortologues de la famille des HAK compris entre 0,013 et 0,027 $mmol.L^{-1}$. Ces transporteurs pourraient donc être impliqués dans le transport du K chez Cannabis sativa. Ainsi des expériences complémentaires sont nécessaires pour identifier la famille de transport impliqué. La valeur de la capacité maximale d'absorption du chanvre, I_{max}, pour le système de

transport de haute affinité est plus importante que celles relevées dans la littérature (Tableau 5-5), sauf pour *Beta vulgaris* (0,08 µmol.cm^{-2}.h^{-1} pour *Beta vulgaris* et 0,06 µmol.cm^{-2}.h^{-1} pour *Cannabis sativa*). Ce paramètre est propre à l'espèce et la variété étudiée en fonction de ses capacités d'adaptation aux conditions de concentration et environnementales. En effet, un I_{max} plus important représente une plus grande capacité d'absorption à faible concentration par une plus grande abondance de ce type de transporteur à l'échelle de la plante. Egalement le paramètre I_{max} varie selon les conditions expérimentales. Les expériences réalisées sur des racines excisées ont montré des Imax plus faibles qu'avec d'autres techniques (Kochian et Lucas, 1982). Aussi, un I_{max} important et un K_m faible permet une meilleure adapatation pour la plante. Dans le cas d'intrant potassique, un I_{max} important permet une meilleure efficacité d'absorption de la plante, tandis qu'un faible K_m permet une meilleure efficacité d'absorption quand les concentrations extérieures sont faibles ou peu mobiles (Griffiths et York, 2020).

Le transport de faible affinité est généralement associé à des canaux potassiques. Les transporteurs de faible affinité ont une affinité comprise entre 0,88 et 40 mmol.L^{-1} suivant les espèces (Tableau 5-5). Lorsque les concentrations en K sont élevées (> 1 mmol.L^{-1}), le transporteur AKT joue un rôle majeur dans le transport de K à faible affinité (Gierth et Maser, 2007, Rubio et al., 2010). De plus, Senn et al. (2001) ont montré que HAK2 contribue aussi à l'absorption de basse affinité. Un rôle du transporteur NHX1 a également été démontré, avec un K_m de 42mM dans des liposomes (Venema et al., 2002). Des études complémentaires doivent être réalisées pour identifier la famille de transporteurs impliquée dans l'absorption de K chez le chanvre.

Tableau 5-5 : Données de la littérature des paramètres d'absorption racinaire pour le potassium.

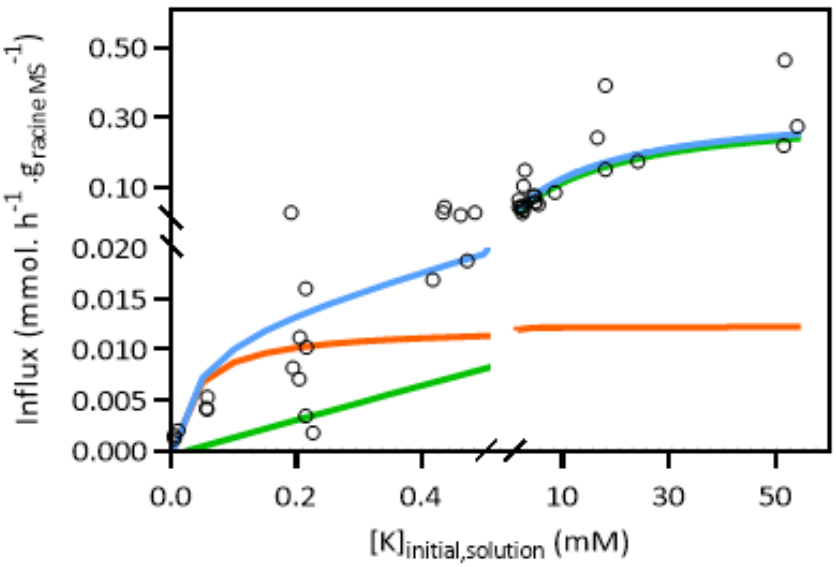
Espèces	Paramètres cinétiques haute affinité		Paramètres cinétiques basse affinité		Transporteur impliqué	Conditions expérimentales	Référence
	$K_{m, HA}$ (mM)	$I_{max, HA}$	$K_{m, LA}$ (mM)	$I_{max, LA}$			
Hordeum vulgare	0,020	10,8 µmol.g^{-1}.h^{-1}	9,92	14,8 µmol.g^{-1}.h^{-1}		Hydroponie – cinétique d'absorption	Epstein et al., 1963
Arabidopsis thaliana	0,019				symport H+/K+	Electrophysiologie sur protoplaste	Maathuis et Sanders, 1994

Arabidopsis thaliana	0,024	4,4 µmol.g^{-1}.h^{-1}	0,88	4,8 µmol.g$^{-1}_{MF}$.h^{-1}	HAK5 et AKT1	Hydroponie – cinétique d'absorption de Rb	Gierth et al., 2005
Levure AtHAK5	0,013	30 µmol.g^{-1}.h^{-1}			HAK5	Cinétique d'absorption	Rubio et al., 2000
Levure OsHAK1	0,006				HAK1	Cinétique d'absorption	Banuelos et al., 2002
Levure HvHAK1	0,027 – 0,011	0,54 µmol.g^{-1}.h^{-1}			HAK1	Cinétique d'absorption	Santa-Maria et al., 1997 – Senn et al., 2001
Levure *NrHAK1*	0,028				HAK1	Cinétique d'absorption	Guo et al., 2008
Levure TaHKT1	0,029 ± 0,006				HKT1	Cinétique d'absorption	Schachtman et Schroeder, 1994
Levure AtKUP1	0,022				KUP1	Cinétique d'absorption	Kim et al., 1998
Levure AtKT2			40		KT2	Cinétique d'absorption	Quintero and Blatt 1997
Zea mays	0,016 et 0,032	5,6 µmol.g$^{-1}_{MF}$.h^{-1} et 0,02 µmol.cm^{-2}.h^{-1}				Cinétique d'absorption sur racines excisées	Kochian et Lucas, 1982 et Samal et al., 2010
Capsicum annum	0,006				HAK1	Hydroponie – cinétique de déplétion	Martinez-Cordero et al., 2004

Phytolacca acinosa	0,034	8,8 µmol.g^{-1}.h^{-1}			HAK1		Xie et al., 2020
Glycine max	0,033-0,049	0,7 – 1,08 µmol.g^{-1}.h^{-1}				Hydroponie – cinétique d'absorption	Liu et al., 2021
Hordeum vulgare	0,0134 - 0,0437	1,107 – 7,851 µmol.g^{-1}.h^{-1}				Hydroponie – cinétique d'absorption	Siddiqi et al., 1987
Oryza sativa	0,006	0,008 µmol.cm^{-2}.h^{-1}				Hydroponie – cinétique de déplétion	Teo et al., 2008
Oryza sativa	0,005 – 0,011	0,011-0,017 µmol.cm^{-2}.h^{-1}				Hydroponie – cinétique de déplétion	Chen et al., 1997
Triticum aestivum	0,254 - 0,010	0,007 – 0,013 µmol.cm^{-2}.h^{-1}				Hydroponie – cinétique de déplétion et d'absorption	Roshani et Narayanasamy, 2010 - Samal et al., 2010
Beta vulgaris	0,012	0,08 µmol.cm^{-2}.h^{-1}				Hydroponie – cinétique d'absorption	Samal et al., 2010

En conclusion, la description macroscopique des systèmes de transport de K chez *Cannabis sativa* ainsi que les valeurs de K_m pour le transport de haute affinité et de basse affinité sont cohérentes avec la littérature. Elles s'accordent avec une valeur de K_m de haute affinité comprise entre 5 et 50 µmol.L^{-1} et de basse affinité comprise entre 0,88 et 40 mmol.L^{-1}. De plus, l'absorption par le transport de haute affinité pourrait résulter de l'activité combinée de plusieurs transporteurs, tels que HAK/KT/KUP et HKT (Xie et al., 2020, Gierth et Maser, 2007). Aussi le chanvre par un système de haute affinité avec un K_m faible et un I_{max} élevé semble une variété capable de s'adapter facilement à différentes conditions de concentration en potassium.

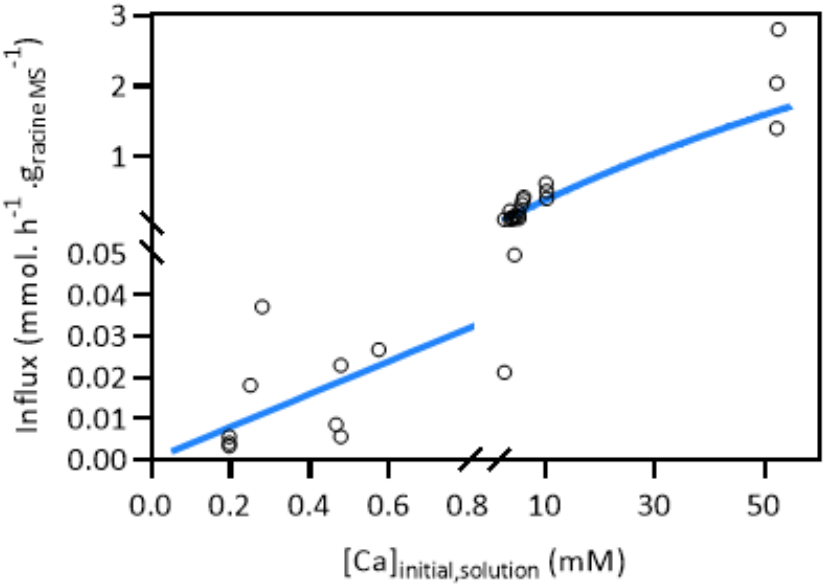
Figure 5-3 : Influx de K en fonction de la concentration initiale en solution (point ouvert noir) et la simulation des influx avec une cinétique de Michaelis-Menten du potassium à deux système de transport (ligne bleu). Il est représenté la contribution du système de transport de haute affinité (ligne orange) et de basse affinité (ligne verte) sur l'absorption.



Pour la gamme de concentration de Ca testée, l'absorption observé est en accord avec un transport à faible affinité (Maas, 1969), attribué principalement à des canaux calciques de faible sélectivité tels que CNGC et VICC (White et Broadley, 2003 ; Ali et al., 2006, White et Davenport, 2002). D'autres transporteurs ont été proposés, bien que sans données précises sur leurs coefficients d'affinité, tels que les récepteurs au glutamate (GLR), les canaux ioniques mécano-sensibles (MSCC) et les canaux d'activité complémentaire de Mid1 (MCA) (Demidchik, 2018, Park et Shin, 2022). Il est également observé, pour des concentrations plus faibles (<200 µmol.L^{-1}), l'absorption de Ca par des systèmes de transport avec des affinités plus élevées (Huang et al., 1992), comme les canaux perméables au calcium (RCA) qui ont une affinité de 99 µmol.L^{-1} chez le blé (White et al., 2000).

En conclusion, les paramètres I_{max} et K_m obtenus pour K et Ca permettent de modéliser efficacement les processus d'absorption ionique chez *Cannabis sativa* ($RMSE_K$ = 0,018 et $RMSE_{Ca}$ = 0,206). L'absorption de K se fait par deux systèmes de transport distincts, tandis que l'absorption de Ca repose sur un transport passif de faible affinité. Néanmoins, des études complémentaires sur les concentrations faibles et élevées de Ca seraient nécessaires pour affiner la caractérisation du transport calcique et identifier les transporteurs impliqués.

Figure 5-4 : Influx de Ca en fonction de la concentration initiale en solution (point ouvert noir) et la simulation des influx avec une cinétique de Michaelis-Menten du calcium à un système de transport (ligne bleu).



5.3.3. Caractérisation du système de transport des contaminants Cs et Sr chez *Cannabis Sativa*

L'évaluation des capacités d'une plante pour la phytoremédiation peut être optimisée par une description mécanistique de l'absorption des contaminants. Dans ce cadre, la caractérisation de l'absorption du césium et du strontium par *Cannabis sativa* permet une meilleure compréhension des mécanismes impliqués et facilite l'intégration des paramètres d'absorption dans la modélisation prédictive d'efficacité de phytoremédiation. Pour obtenir ces paramètres, des expériences de déplétion ont été réalisées. Comme pour les macronutriment K et Ca, les concentrations en Cs et Sr dans la solution ont montré une réduction marquée au cours des 4 premières heures, suivi d'une diminution plus modérée et linéaire entre 8 et 48 h (Annexe 5-2).

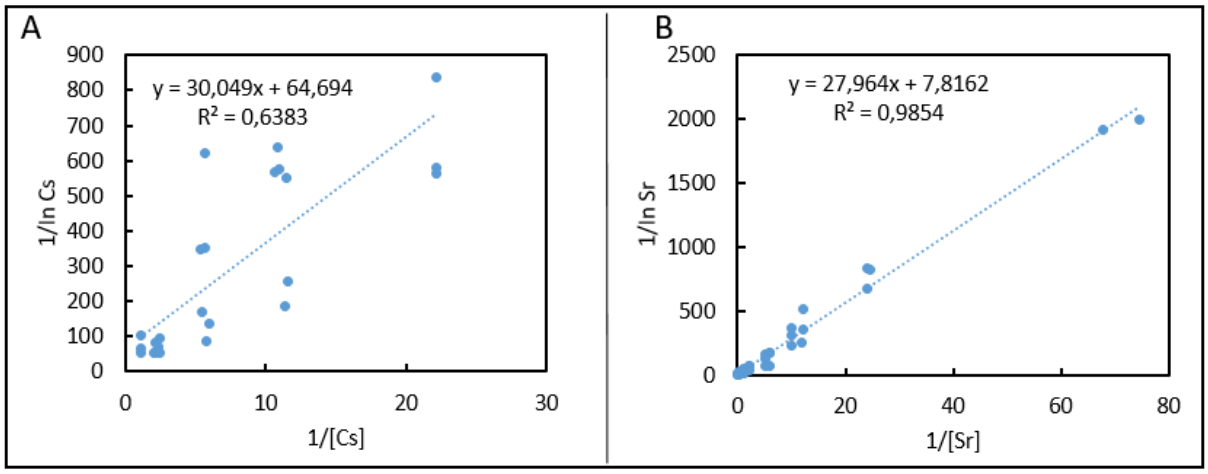
Les vitesses d'absorption ont été déterminées en calculant la pente de la quantité absorbée par la plante en fonction du temps entre 0 et 4 heures. Ces vitesses augmentaient en fonction de la concentration initiale. Les valeurs de vitesse ont ensuite été normalisées en fonction de la masse sèche des racines pour obtenir les influx ($mmol.g_{root\ DW}^{-1}.h^{-1}$). L'analyse cinétique a été réalisée comme précédemment via une représentation de Lineweaver-Burk où l'inverse de l'influx (1/In) a été tracée en fonction de l'inverse de la concentration initiale (1/C) en solution. Les paramètres d'absorption K_m ($mmol.L^{-1}$) et I_{max} ($mmol.g_{root\ DW}^{-1}.h^{-1}$) pour Cs et Sr ont été calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine. Pour le césium, seules les concentrations inférieures à 1 $mmol.L^{-1}$ ont été prises en compte en raison des symptômes de toxicité observés au-delà de cette concentration et de la littérature indiquant que le transport de Cs s'effectue principalement par les transporteurs de haute affinité de K à des concentrations < 1 $mmol.L^{-1}$ chez les espèces étudiées (Qi et al., 2008, Genies et al, 2017). En

revanche, pour le strontium, les données couvrent une gamme de concentrations allant jusqu'à 10 mmol.L^{-1} car aucun effet de toxicité n'a été observé. Aussi la représentation des systèmes de transport de Cs et de Sr nécessite des concentrations allant jusqu'au millimolaire, mais reste inférieure à la dizaine de milimolaire car les concentrations de biodisponibilité environnementales de ces éléments ne vont pas au dela de ces gammes de concentrations.

Les représentations de Lineweaver-Burk ont montré des corrélations respectives de r^2 = 0,6383 pour Cs et r^2 = 0,9854 pour Sr, avec les coefficients a = 30,049 ± 4,823 et b= 64,694 ± 48,621 pour Cs et a = 27,964 ± 0,5923 et b = 7,8162 ± 11,349 pour Sr (Figure 5-5). Les valeurs de K_m et I_{max} obtenues sont les suivantes : $K_{m, Cs}$ = 0,464 ± 0,357 mmol.L^{-1} et $I_{max, Cs}$ = 0,0155 ± 0,0116 mmol.$g_{root\ DW}^{-1}$ .h^{-1} pour Cs et $K_{m, Sr}$ = 3,578 ± 5,195 mmol.L^{-1} et $I_{max, Sr}$ = 0,1279 ± 0,1858 mmol.$g_{root\ DW}^{-1}$ .h^{-1} pour Sr (Tableau 5-6). Les incertitudes associées, notamment pour b, indiquent une variabilité importante, en particulier pour Sr, car la gamme de concentration testée est importante malgrés un r^2 proche de 1.

Une différence notable d'un ordre de grandeur a été observée entre les K_m des systèmes de transport du K et de Cs ($K_{m, K}$ = 0,04 mmol.L^{-1} et $K_{m, Cs}$ = 0,464 mM), bien que les valeurs de I_{max} soient similaires ($I_{max, K}$ = 0,0122 mmol.$g_{root\ DW}^{-1}$ .h^{-1} et $I_{max, Cs}$ = 0,0155 mmol.$g_{root\ DW}^{-1}$ .h^{-1}). Cette observation suggère que, bien que les transporteurs impliqués aient une sélectivité plus élevée pour K, leur capacité maximale d'absorption est similaire pour Cs. Cette hypothèse est corroborée par les études menées sur d'autres espèces, telles que *Triticum aestivum* (Shaw et Bell, 1991, K_m = 0,026 mmol.L^{-1} et I_{max} = 3,62 µmol $g_{root\ FW}^{-1}$ .h^{-1}) et *Zea mays* (Sacchi et al., 1997, K_m = 5-8 µmol.L^{-1} et I_{max} = 1-53 µmol g_{root}^{-1} .h^{-1}), où des valeurs de K_m et I_{max} comparables ont été obtenues pour Cs à faibles concentrations, soutenant l'idée que Cs utilise les transporteurs de K de haute affinité (HAK).

Figure 5-5 : Graphique de Lineweaver-Burk de 1/In en fonction de 1/[c] avec In l'influx de l'élément dans la racine (mmol.$g_{root\ MS}^{-1}$ .h^{-1}) et [C] la concentration initiale de l'élément dans la solution (mmol.L^{-1}). Les données sont ajustées par régression linéaire.



Enfin, un K_m élevé pour Cs permettrait d'avancer l'hypothèse que *Cannabis sativa* aurait une affinité plus faible pour Cs, ce qui en fait une plante d'intérêt pour la phytostabilisation des sols contaminés en Cs. Egalement les I_{max} de Cs sont proches de ceux obtenus dans la

littérature (Sacchi et al., 1997, Shaw et Bell, 1991). Le I_{max} de Cs était similaire à celui obtenu pour K, ce qui confirme que Cs passerait par les mêmes transporteurs que K mais avec une affinité plus faible. Ayub et al. (2008) a aussi observé des K_m plus élevés pour Cs que pour K, mais des I_{max} proches entre ces deux éléments sur trois espèces de graminées. Ils l'ont expliqué par une absorption par les mêmes types de transporteurs mais avec des affinités différentes. De plus, les effets toxiques observés à fortes concentrations en Cs pourraient être liés à la suppression du transport de haute affinité de K en présence d'ions analogues en forte concentration (Khan et al., 2024, Ishikawa et al., 2017, Kominkova et al., 2018). Une insuffisante concentration en K pourrait entrainer des effets toxiques (Burger et al., 2019a).

Tableau 5-6 : Les paramètres cinétiques d'absorption, I_{max}, K_m, C_{min} obtenus pour Cs et Sr à partir des représentations de Lineweaver-Burk. Les incertitudes sont calculées à partir des erreurs standards de la régression de Lineweaver-Burk et de la propagation des incertitudes.

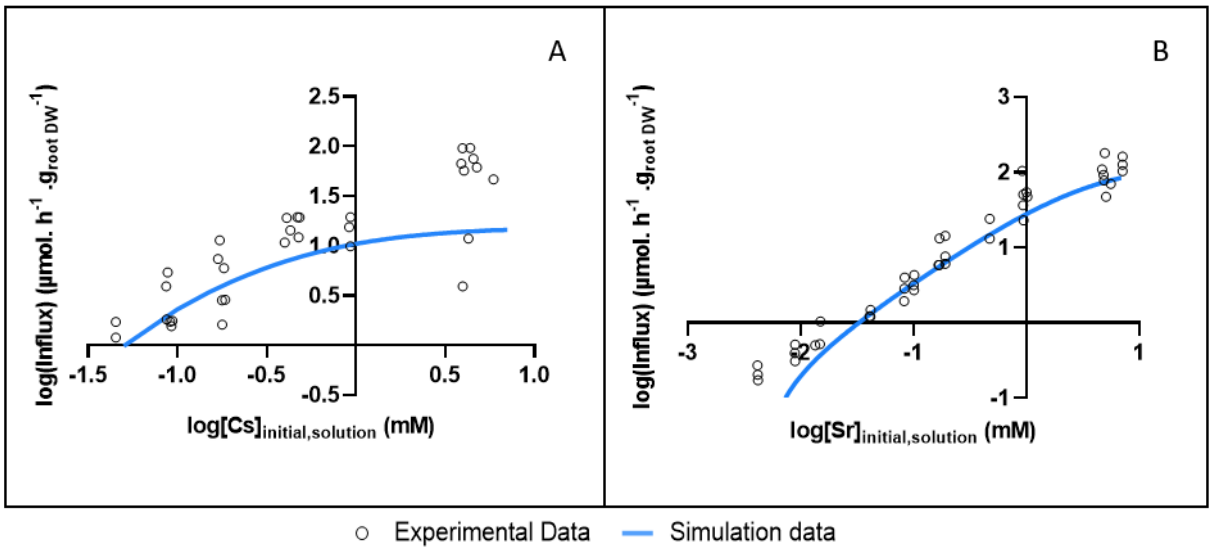
	Paramètre d'absorption de Michaelis-Menten	
Cs	Imax HA ($mmol.g_{racine\ MS}^{-1}.h^{-1}$)	0,0155 ±0,0116
	Km HA (mM)	0,464 ±0,357
	Cmin HA (mM)	0,018
Sr	Imax HA ($mmol.g_{racine\ MS}^{-1}.h^{-1}$)	0,1279 ±0,1858
	Km HA (mM)	3,578 ±5,195
	Cmin HA (mM)	0,000

Egalement, la sélectivité et la capacité maximale d'absorption sont différentes entre Sr et Ca, respectivement, K_m = 3,578 et 189,84 $mmol.L^{-1}$ et I_{max} = 0,1279 et 7,634 $mmol.g_{root\ DW}^{-1}.h^{-1}$. Cette importante différence pourrait s'expliquer par le fait que Ca et Sr ne seraient pas absorbés par les mêmes types de transporteurs, contrairement à ce qui est souvent exprimé dans la littérature. Selon différents auteurs, l'absorption de Sr se ferait par les transporteurs de Ca (White et Broadley, 2003, Gupta et al., 2018). Les transporteurs identifiés pour l'absorption de Sr incluent les CNGC (Gobert et al., 2006, Ali et al., 2006), les antiports H^+/Ca^{2+} (Cheng et al., 2005, Kanter et al., 2010) et les GLR (Qi et al., 2006, White 1998, White et al., 2002). Dans certaines études, Sr est même utilisé comme marqueur pour l'absorption de Ca (Rosen et al., 2006, Jovanovic et al., 2021). De plus, il semble qu'il n'y ait pas de discrimination entre Ca et Sr (Heuck et al., 2010, Guillaume et al., 2012). Comme l'indique Guillaume et al. (2012), il n'y a pas de compétition entre Sr et Ca. Les expériences sur plusieurs espèces n'ont pas montré de diminution de la concentration absorbée en Sr en fonction de la concentration en Ca disponible dans les sols. Aussi, il n'y avait pas de différence de la translocation de Sr vers les parties aériennes en fonction de la concentration en Ca disponible dans le sol. L'absorption

de Sr par *Cannabis sativa* est de faible affinité, ce qui confirme que le chanvre serait une espèce adaptée pour des techniques de phytostabilisation.

Les paramètres d'absorption K_m et I_{max} obtenus par la méthode Lineweaver-Burk ont permis de représenter l'absorption des ions par la plante à partir de l'équation cinétique de Michaelis-Menten pour un système de transport. Les influx calculés représentent correctement les influx de Cs et Sr obtenus expérimentalement ($RMSE_{Cs}$ = 0,0041 et $RMSE_{Sr}$ = 0,0020). L'absorption de Cs se fait bien par un transport- de haute affinité pour les concentrations inférieures à 1 mmol.L^{-1}. Pour caractériser le transport à plus forte concentration, le jeu de données n'est pas suffisant. Cependant, les concentrations mesurées dans les sols, même contaminés, ne dépasseraient pas le millimolaire (Burger et al., 2019b). L'absorption de Sr est bien représentée par un transport de faible affinité qui ne sature pas dans la gamme de concentrations testées.

Figure 5-6 : Logarithme de l'influx de Cs (A) et de Sr (B) en fonction du logarithme de la concentration initiale en solution (point ouvert noir) et la simulation des influx avec une cinétique de Michaelis-Menten à un système de transport (ligne bleu).

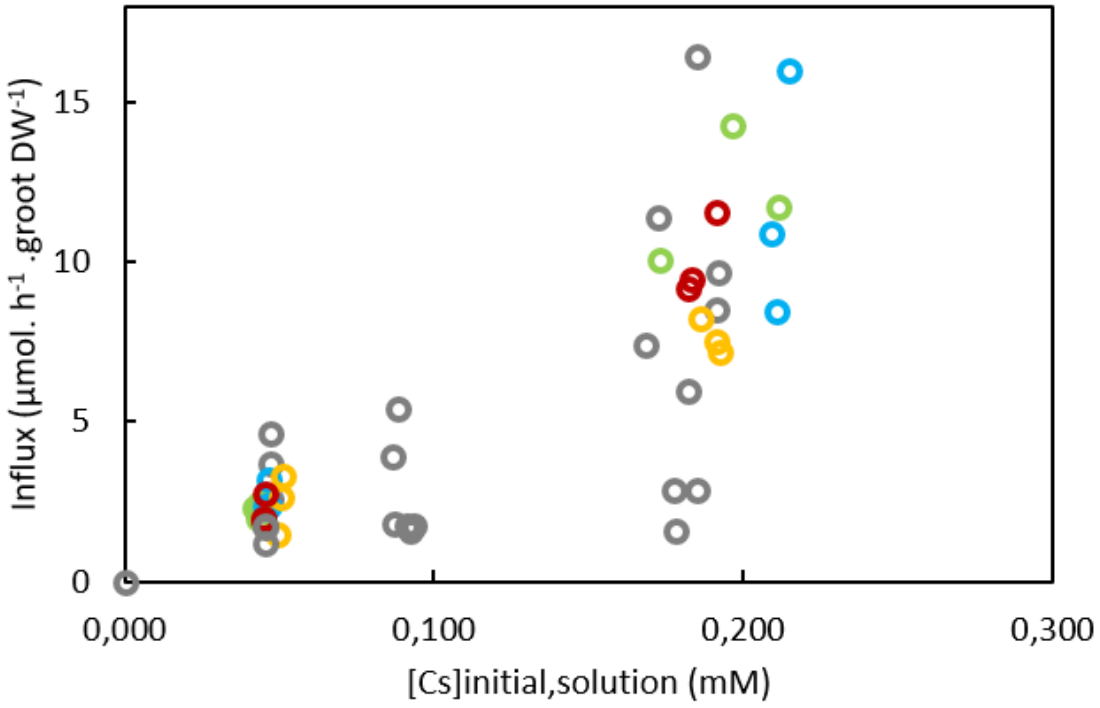


5.3.4. Etude de la compétition entre Cs et Sr lors de l'absorption

L'objectif de cette étude est de mettre en évidence d'éventuels effets de compétition entre les ions analogues tels que Cs/K et Ca/Sr, ainsi qu'entre les contaminants Cs/Sr lors de leur absorption par *Cannabis sativa*. Des expériences d'influx ont été réalisées dans diverse conditions de compétition tout en maintenant les paramètres physiologiques et hydriques des plantes similaires à ceux utilisés lors des expériences de déplétion décrites précédentes (Tableau 5-1 et 5-2). Les influx mesurés en présence de Cs et de Sr seuls, à des concentrations de 50 et 200 µmol.L^{-1}, sont comparables à ceux obtenus dans les conditions de déplétion antérieures, confirmant ainsi la validité des comparaisons avec ces expériences. Les résultats montrent que la présence de Sr à 50 et 200 µmol.L^{-1} n'a pas d'effet significatif sur l'influx de Cs (Figure 5-7, Annexe 5-3). L'influx de Cs reste similaire a celui mesuré en présence de Cs seul

que le Sr soit à faible (50 µmol.L^{-1}) ou à forte (200 µmol.L^{-1}) concentration. De plus, la présence de K à 100 µmol.L^{-1} n'a pas d'effet notable sûr l'influx de Cs, que ce soit avec ou sans Sr. Ces observations suggèrent qu'il n'y a pas de compétition en Cs, Sr et K. L'absorption de Cs semble se faire via un transporteur de faible affinité sans interactions compétitives significatives avec K et Sr.

Figure 5-7 : Effet de la présence de Sr et de K sur l'influx de Cs chez *Cannabis sativa* en fonction de la concentration en Cs en solution. Les conditions expérimentales sont de Cs seul avec [K] = 0 mM (point gris), de Cs avec [Sr] = 50 µM et [K] = 0 mM (point vert), de Cs avec [Sr] = 200µM et [K] = 0 mM (point bleu), de Cs avec [Sr] = 50 µM et [K] = 0,1mM (point jaune) et Cs avec [Sr]=200µM et [K] = 0,1 mM (point rouge).

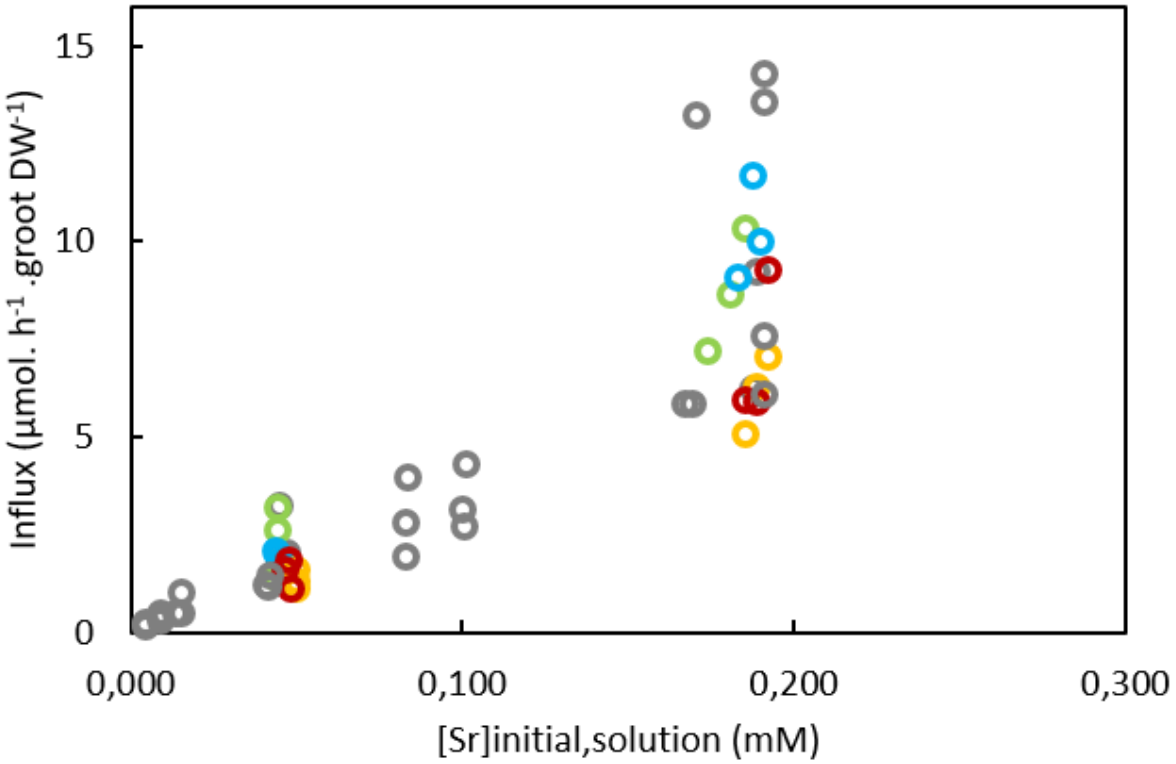


De la même manière, l'influx de Sr en présence de Cs ne montre pas de différence significative par rapport à l'influx observé lorsque Sr est seul (Figure 5-8, Annexe 5-4). L'influx de Sr reste inchangé que la concentration de Cs soit de 50 ou 200 µmol.L^{-1}. En outre, la présence de Ca à 1 mmol.L^{-1} n'influence pas l'influx de Sr, confirmant l'absence de compétition entre ces ions. Ces résultats suggèrent que Sr est probablement absorbé par des transporteurs distincts de ceux utilisé par Cs et Ca. En effet, les caractéristiques d'absorption de Sr diffèrent de celles de Cs et de Ca comme cela a été discuté précédemment. Le strontium semble ne pas être absorbé par les mêmes transporteurs que le calcium, et le macronutriment n'induit pas d'effet compétitif sur l'absorption de Sr (White et Broadley, 2003). Ces résultats sont en accord avec les observations de Guillaume et al. (2012) qui n'ont pas trouvé d'effet compétitif de Ca sur l'absorption de Sr.

Ces résultats démontrent qu'il n'y a pas d'effet compétitif entre les ions césium et strontium lors de l'absorption par *Cannabis sativa*. Par conséquent, dans le cadre d'une modélisation mécanistique pour évaluer la phytostabilisation, il serait possible de décrire les influx de Cs et

de Sr séparément, sans prendre en compte d'effets compétitifs entre ces ions. L'absence de compétition entre ces analogues ioniques permettrait une modélisation simplifiée des influx de Cs et de Sr sans tenir compte d'une éventuelle inhibition en fonction de la concentration en ions analogues.

Figure 5-8 : Effet de la présence de Cs et de Ca sur l'influx de Sr chez *Cannabis sativa* en fonction de la concentration en Sr en solution. Les points ouverts gris, vert, bleu, jaune, rouge sont respectivement les conditions en Sr seul ([Ca] = 0 mmol.L^{-1}), Sr avec Cs ([Cs] = 50 µmol.L^{-1} et [Ca] = 0 mmol.L^{-1}), Sr avec Cs ([Cs] = 200 µmol.L^{-1} et [Ca] = 0 mmol.L^{-1}), Sr avec Cs et Ca ([Cs] = 50 µmol.L^{-1} et [Ca] = 1,2 mmol.L^{-1}) et Sr avec Cs et Ca ([Cs]=200 µmol.L^{-1} et [Ca] = 1,2 mmol.L^{-1}).

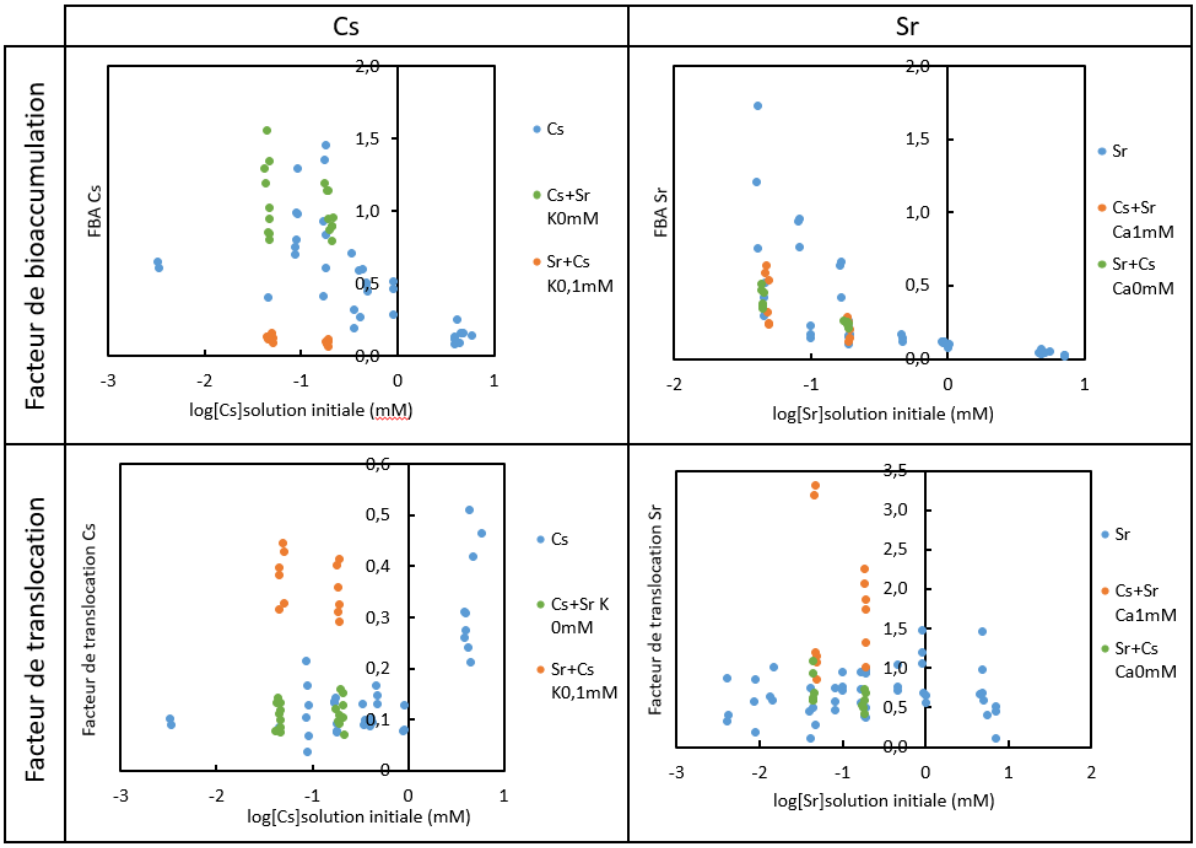


5.3.5. Evaluation de l'espèce *Cannabis sativa* pour la phytostabilisation

Afin d'évaluer la capacité de *Cannabis sativa* à phytostabiliser des sols contaminés, l'accumulation du césium et du strontium a été mesurée dans les différentes parties de la plantes (racines, tiges et feuilles), après les expériences de déplétion. La détermination des concentrations de Cs et Sr dans ces compartiments a permis d'établir la répartition de ces deux éléments dans la plante et d'évaluer la capacité du chanvre à limiter la translocation vers les parties aériennes. Les facteurs de bioaccumulation et de translocation ont été calculés à partir des concentrations mesurées. Le facteur de bioaccumulation, qui correspond au rapport entre la quantité d'éléments accumulés par la plante et la quantité d'éléments présents dans la solution, reflète la capacité d'accumulation de la plante. Un facteur de bioaccumulation < 1 indique que la plante est excluante tandis qu'un facteur > 1 indique qu'elle est accumulatrice. Le facteur de translocation, qui exprime le rapport entre les concentrations d'éléments dans les parties aériennes et racinaires, décrit la capacité de la plante à transporter ces éléments

vers les parties aériennes. Un facteur de translocation < 1 indique que la plante limite l'accumulation des contaminants dans les parties aériennes, tandis qu'un facteur de translocation > 1 indique une tendance à transporter ces contaminants dans les parties aériennes.

Figure 5-9 : Facteur de bioaccumulation et de translocation du césium et du strontium pour les conditions en Cs et Sr seul et Cs+Sr en fonction du logarithme de la concentration initiale en solution. À gauche, les facteurs pour Cs en présence de Cs seul (point bleu), Cs+Sr avec [K] = 0 mmol.L^{-1} (point vert) et [K] = 0,1 mmol.L^{-1} (point orange). À droite les facteurs pour Sr en présence de Sr seul (point bleu), Sr+Cs avec [Ca] = 0 mmol.L^{-1} (point vert) et [Ca] = 1 mmol.L^{-1} (point orange).



Les résultats expérimentaux montrent que le facteur de bioaccumulation de Cs est < 1 pour des concentrations en solution > 0,1 mmol.L^{-1}, avec un maximum de 1,5 pour une concentration en solution de 50 µmol.L^{-1} (Figure 5-9). À faible concentration, *Cannabis sativa* accumule donc Cs, mais cette capacité d'accumulation diminue à mesure que la concentration augmente. Ce comportement est similaire à celui observé pour K (Annexe 5-5). Le facteur de translocation de Cs est relativement faible (< 0,2) pour des concentrations en solution < 1 mmol.L^{-1}, avec un maximum à 0,51 pour une concentration en solution de 4,4 mmol.L^{-1}. Ainsi, le chanvre limite la translocation de Cs vers les parties aériennes, ce qui suggère une bonne capacité à confiner Cs dans les racines, en particulier à faible concentration, faisant du chanvre un candidat potentiel pour des stratégies de phytostabilisation sur des sols contaminés en césium.

Concernant Sr, le facteur de bioaccumulation < 1, indiquant que *Cannabis sativa* est une plante est excluante pour cet élément. Ce facteur diminue avec l'augmentation de la concentration en solution et passe par des valeurs inférieures à 0,4 pour des concentrations en solution > 50 µmol.L^{-1}. La plante n'accumule donc pas efficacement Sr à des concentrations élevées. Le facteur de translocation de Sr, bien que variable, reste majoritairement < 1, indiquant que le chanvre limite également le transfert de Sr vers les parties aériennes. Cela renforce l'intérêt de *Cannabis sativa* pour la phytostabilisation des sols contaminés en Sr, notamment lorsque les parties aériennes de la plante sont utilisés dans la production de matériaux, réduisant ainsi le risque de contamination.

Un effet de compétition a été observé entre Cs et K sur le facteur de bioaccumulation et de translocation de Cs (Figure 5-9), mais pas sur celui de K (Annexe 5-5). La présence de K réduit la bioaccumulation de Cs, ce qui est en accord avec des études précédentes réalisées sur Arabidopsis qui montrent que K, en raison de sa forte sélectivité, diminue l'absorption de Cs (Kanter et al., 2010, Genies et al., 2021). Ce phénomène a également été observé chez d'autres espèces telles que *Vetiveria zizaloides* (Singh et al., 2008). Comme discuté précédemment une forte sélectivité pour K par rapport à Cs impliquerait une diminution de l'absorption de Cs en présence de K. Pour expliquer l'augmentation du facteur de translocation de Cs en présence de K, l'hypothèse avancée est qu'il y aurait moins de recirculation de Cs en présence de K. Le transport de Cs vers les parties aériennes se ferait de la même façon en présence ou non de K, mais il y aurait une plus forte sélectivité pour K lors du chargement dans le phloème. Comme il a été discuté précédemment, il y a une sélectivité entre K et Cs sur l'absorption racinaire, donc l'hypothèse nécessite une sélectivité entre K et Cs plus importante lors de la recirculation que lors de l'absorption racinaire. Les transporteurs HAK et SKOR contrôlent l'influx de K vers le xylème (Kanno et al., 2023). Or la perméabilité de SKOR entre Cs et K est faible, le ratio Cs/K est de 0,15 (Johansson et al., 2006, Kanno et al., 2023). En présence ou non de potassium, le césium passe par un transporteur HAK pour le chargement dans le xylème (Kanno et al., 2023) et le phloeme (Shen et al., 2023). Cette famille de transporteur montre une faible sélectivité entre Cs et K. En présence de K à 0,1 mmol.L^{-1}, le transport vers le xylème de Cs et de K se ferait par deux transporteurs différents. Le transporteur HAK serait impliqué dans le transport de Cs (Kanno et al., 2023, Genies et al., 2021), alors que K emprunterait les transporteurs SKOR et NRT1.5 vers le xylème. Les transporteurs KIRC1 et AKT1 ne sont pas impliqués dans le transport de K et Cs vers les parties aériennes car en présence de Cs il y a blocage de ces transporteur (Maathuis and Sanders, 1995, Adams et al., 2019). Cependant, la translocation de K n'est pas empêchée par la présence de Cs. Une fois dans les parties aériennes, la redistribution des ions se fait par le phloème. Chez le riz, les transporteurs HAK18 et AKT2 ont été identifiés pour le transport dans le phloème et la redistribution de K (Shen et al., 2023). La redistribution de Cs se ferait alors que par les transporteur HAK, dont la sélectivité est faible entre K et Cs. Cependant, la contribution entre les transporteurs HAK18 et AKT2 reste à définir ainsi que leur sélectivité entre K et Cs. Ces résultats montrent donc que le transport par le xylème de Cs serait moins impacté par la compétition avec K, comparé à la redistribution de Cs par le phloème.

Concernant Sr, aucune différence significative n'a été observée dans la bioaccumulation et la translocation de Sr en présence ou absence de Ca à 1 mmol.L^{-1} (Figure 5-9), corroborant l'absence de compétition entre ces ions (White et Broadley, 2003, Guillaume et al., 2012). Cependant, une légère tendance à une translocation accrue de Sr en présence de Ca a été notée, bien que des études antérieures aient observé une diminution de l'accumulation (Singh et al., 2008) et de la translocation de Sr (El-Shazly et al., 2016) en présence de Ca.

Enfin, l'absence d'effet compétitif entre Cs et Sr en conditions de carence potassique ou calcique (Figure 5-9) confirme les observations précédentes. Ces résultats soutiennent l'idée que les processus d'absorption et de translocation de ces ions sont largement indépendants et ne subissent pas d'inhibition compétitive en conditions physiologiques.

Cette étude démontre que *Cannabis sativa* présente un fort potentiel pour la phytostabilisation des sols contaminés par Cs et Sr. Les facteurs de bioaccumulation et de translocations montrent que la plante limite efficacement la translocation de ces contaminants vers les parties aériennes, particulièrement en ce qui concerne Cs. Les effets compétitifs observés entre Cs et K, ainsi que l'absence de compétions entre Sr et Ca, permettent de proposer des mécanismes distincts de transport pour ces ions. Ces résultats sont prometteurs pour le développement de stratégies de phytostabilisation, permettant de confiner ces éléments dans les racines et de minimiser leur transfert vers les parties aériennes.

5.4. Conclusions

Le statut hydrique et l'état physiologique du chanvre lors des expériences de déplétion étaient homogènes, ce qui permet d'établir des comparaisons robustes des influx d'ions en fonction des transporteurs caractérisés par leurs affinités et capacités d'absorption maximales. Les paramètres tels que l'évapotranspiration, la biomasse et la masse surfacique, propre a cette variété pourront être intégrés comme données d'entrée dans des modèles de transfert sol/solution/plante. Ces données sont d'autant plus pertinentes qu'aucune différence significative de croissance de racines et de feuilles n'a été observée après 7 jours de carence en K ou Ca et 48h en présence de césium et strontium. Cela démontre que *Cannabis sativa* est une espèce tolérante aux carences potassique et calcique, ainsi qu'à la présence de césium et strontium.

Les expériences de déplétion ont permis de déterminer les paramètres d'absorption K_m et I_{max} pour les ions K, Ca, Cs et Sr. Par comparaison avec les données disponibles dans la littérature, il est apparu que l'absorption du potassium chez *Cannabis sativa* s'effectue par deux systèmes de transport, correspondant aux systèmes de haute affinité et basse affinité. En revanche, l'absorption du calcium semble se faire via un système de faible affinité, ce qui est cohérent avec les observations faites sur d'autres espèces végétales.

Concernant le césium, l'absorption a montré une affinité plus faible par rapport au potassium, en contradiction avec certains résultats rapportés dans la littérature. Cette différence suggère que le transport du césium chez *Cannabis sativa* n'implique pas un éventuel orthologue du transporteur HAK5 d'Arabidopsis, impliqué dans l'absorption du potassium de haute affinité.

Des études complémentaires sont nécessaires pour identifier les transporteurs responsables du transport du césium. Par ailleurs, l'absorption du strontium a montré une affinité plus forte que celle du calcium, ce qui indique que le strontium pourrait emprunter des voies de transport distinctes de celle du calcium.

L'étude des interactions compétitives entre le césium et le strontium n'a révélé aucun effet notable de la multi-contamination sur l'absorption, le transport ou l'accumulation de ces deux éléments dans la plante. De plus, bien que la présence de potassium modifie la translocation et d'accumulation de césium, elle n'influence pas sa translocation directe. Cela suggère que le potassium impacte principalement la redistribution du césium dans la plante, sans affecter son transport dans les tissus aériens.

Les mesures de concentration en césium et en strontium dans les différentes parties de la plante ont montré que *Cannabis sativa* présente des facteurs de translocation et de bioaccumulation < 1 pour ces deux éléments, ce qui suggère une bonne capacité à limiter leur déplacement vers les parties aériennes. Ces résultats soulignent le potentiel de cette variété de chanvre pour les applications de phytostabilisation, notamment sur des sols contaminés en césium et strontium, qu'ils soient mono ou multi-contaminés.

En conclusion, cette étude confirme que le chanvre industriel représente un modèle prometteur pour les techniques de phytostabilisation des sols contaminés par des radionucléides tels que le césium et le strontium. De plus, les données obtenues fournissent des paramètres clés pour la modélisation des processus de transfert sol/solution/plante, contribuant ainsi à l'amélioration des stratégies de gestion des sols contaminés.

5.5. Bibliographie

Adams, E., Abdollahi, P., Shin, R. (2013). Cesium inhibits plant growth through jasmonate signaling in Arabidopsis thaliana. Int J Mol Sci, 14, 4545–4559

Adams, E., Miyazaki, T., Saito, S., Uozumi, N. & Shin, R. (2019) Cesium inhibits plant growth primarily through reduction of potassium influx and accumulation in Arabidopsis. Plant and Cell Physiology, 60, 63–76.

IAEA (2009) Quantification of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments for radiological assessments. TECTOC1616. IAEA, Vienna

Ali, R., Zielinski, RE., Berkowitz, GA. (2006) Expression of plant cyclic nucleotide-gated cation channels in yeast. J Exp Bot, 57, 125–138

Ali, S., Wang, D., Kaleri, A. R., Baloch, S. B., Brtnicky, M., Kucerik, J., & Mustafa, A. (2022). Physiological Responses and Phytoremediation Abilities of Cucumber (Cucumis sativus L.) under Cesium and Strontium Contaminated Soils. Agronomy, 12(6), 1311.

Almahayni, T., Beresford, N. A., Crout, N. M., & 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.

Amaducci, S., Zatta, A., Raffanini, M., & Venturi, G. (2008). Characterisation of hemp (Cannabis sativa L.) roots under different growing conditions. Plant and soil, 313, 227-235.

Ayub, J. J., Valverde, L. R., Garcia-Sanchez, M. J., Fernandez, J. A., & Velasco, R. H. (2008, August). Kinetics of caesium and potassium absorption by roots of three grass pastures and competitive effects of potassium on caesium uptake in Cynodon sp. In AIP conference proceedings (Vol. 1034, No. 1, pp. 269-272). American Institute of Physics.

Burger, A., Weidinger, M., Adlassnig, W., Puschenreiter, M., & Lichtscheidl, I. (2019a). Response of Plantago major to cesium and strontium in hydroponics: Absorption and effects on morphology, physiology and photosynthesis. Environmental Pollution, 254, 113084.

Burger, A., Weidinger, M., Adlassnig, W., Puschenreiter, M., & Lichtscheidl, I. (2019b). Response of Arabidopsis halleri to cesium and strontium in hydroponics: Extraction potential and effects on morphology and physiology. Ecotoxicology and Environmental Safety, 184, 109625.

Casadesus, J., Sauras-Yera, T., & Vallejo, V. R. (2008). Predicting soil-to-plant transfer of radionuclides with a mechanistic model (BioRUR). Journal of environmental radioactivity, 99(5), 864-871.

CHANDRA, Suman, LATA, Hemant, KHAN, Ikhlas A., et al. Photosynthetic response of Cannabis sativa L. to variations in photosynthetic photon flux densities, temperature and CO 2 conditions. Physiology and Molecular Biology of Plants, 2008, vol. 14, p. 299-306.

Chandra, S., Lata, H., Khan, I. A., & ElSohly, M. A. (2011). Photosynthetic response of Cannabis sativa L., an important medicinal plant, to elevated levels of CO 2. Physiology and Molecular Biology of Plants, 17, 291-295.

Chen, J., Xuan, J., Du, C., & Xie, J. (1997). Effect of potassium nutrition of rice on rhizosphere redox status. Plant and soil, 188, 131-137.

Chen, X., Zhong, N., Luo, Y., Ni, Y., Liu, Z., Wu, G., ... & Li, W. (2023). Effects of strontium on the morphological and photosynthetic physiological characteristics of Vicia faba seedlings. International Journal of Phytoremediation, 25(7), 811-821.

Cheng, N. H., Pittman, J. K., Shigaki, T., Lachmansingh, J., LeClere, S., Lahner, B., ... & Hirschi, K. D. (2005). Functional association of Arabidopsis CAX1 and CAX3 is required for normal growth and ion homeostasis. Plant Physiology, 138(4), 2048-2060.

Citterio, S., Santagostino, A., Fumagalli, P., Prato, N., Ranalli, P., & Sgorbati, S. (2003). Heavy metal tolerance and accumulation of Cd, Cr and Ni by Cannabis sativa L. Plant and soil, 256, 243-252.

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.

Dasch, A. A., Blum, J. D., Eagar, C., Fahey, T. J., Driscoll, C. T., & Siccama, T. G. (2006). The relative uptake of Ca and Sr into tree foliage using a whole-watershed calcium addition. Biogeochemistry, 80, 21-41.

Demidchik, V., Shabala, S., Isayenkov, S., Cuin, T. A., & Pottosin, I. (2018). Calcium transport across plant membranes: mechanisms and functions. New Phytologist, 220(1), 49-69.

Eapen, S., Singh, S., Thorat, V., Kaushik, C. P., Raj, K., & D'Souza, S. F. (2006). Phytoremediation of radiostrontium (90Sr) and radiocesium (137Cs) using giant milky weed (Calotropis gigantea R. Br.) plants. Chemosphere, 65(11), 2071-2073.

El-Shazly, A. A., Farid, I. M., Rezk, M. A., Abbas, M. H. H., Abdel-Sabour, M., Mousa, E., ... & Lotfy, S. (2016). Effect of calcium levels on strontium uptake by canola plants grown on different texture soils. J. Nucl. Technol. Appl. Sci, 4, 1-10.

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, 49(5), 684-692.

Flouret, A. (2021). Modélisation dynamique de la mobilité du 137Cs dans le continuum sol-solution-plante: évaluation de la réponse du modèle à des jeux de données expérimentaux contrastés (Doctoral dissertation, Aix-Marseille Université).

Flouret, A., Henner, P., Coppin, F., Pierrisnard, S., Carasco, L., & Fevrier, L. (2022). Cesium transfer to millet and mustard as a function of Cs availability in soils. Journal of Environmental Radioactivity, 243, 106800.

Fuhrmann, M., Lasat, M. M., Ebbs, S. D., Kochian, L. V., & Cornish, J. (2002). Uptake of cesium-137 and strontium-90 from contaminated soil by three plant species; application to phytoremediation. Journal of Environmental Quality, 31(3), 904-909.

Genies, L., Orjollet, D., Carasco, L., Camilleri, V., Frelon, S., Vavasseur, A., ... & 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.

Genies, L., Martin, L., Kanno, S., Chiarenza, S., Carasco, L., Camilleri, V., ... & Leonhardt, N. (2021). Disruption of AtHAK/KT/KUP9 enhances plant cesium accumulation under low potassium supply. Physiologia Plantarum, 173(3), 1230-1243.

Gierth, M., Mäser, P., & Schroeder, J. I. (2005). The potassium transporter AtHAK5 functions in K+ deprivation-induced high-affinity K+ uptake and AKT1 K+ channel contribution to K+ uptake kinetics in Arabidopsis roots. Plant physiology, 137(3), 1105-1114.

Gierth, M., & Mäser, P. (2007). Potassium transporters in plants–involvement in K+ acquisition, redistribution and homeostasis. FEBS letters, 581(12), 2348-2356.

Gill, A. R., Loveys, B. R., Cowley, J. M., Hall, T., Cavagnaro, T. R., & Burton, R. A. (2022). Physiological and morphological responses of industrial hemp (Cannabis sativa L.) to water deficit. Industrial Crops and Products, 187, 115331.

Gobert, A., Park, G., Amtmann, A., Sanders, D., & Maathuis, F. J. (2006). Arabidopsis thaliana cyclic nucleotide gated channel 3 forms a non-selective ion transporter involved in germination and cation transport. Journal of experimental botany, 57(4), 791-800.

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.

Guillaume, T., Chawla, F., Steinmann, P., Gobat, J. M., & Froidevaux, P. (2012). Disparity in 90 Sr and 137 Cs uptake in Alpine plants: phylogenetic effect and Ca and K availability. Plant and soil, 355, 29-39.

Guldanová, J., Horník, M., Marešová, J., Pipíška, M., & Augustí, J. (2010). Bioaccumulation and distribution of 137Cs in tobacco cultivated under hydroponic conditions. Nova Biotechnol, 10(2).

Gupta, D. K., Deb, U., Walther, C., & Chatterjee, S. (2018). Strontium in the ecosystem: transfer in plants via root system. Behaviour of strontium in plants and the environment, 1-18.

Hampton, C. R., Bowen, H. C., Broadley, M. R., Hammond, J. P., Mead, A., Payne, K. A., ... & White, P. J. (2004). Cesium toxicity in Arabidopsis. Plant physiology, 136(3), 3824-3837.

Hao, Y., Lei, J., Wang, Q., Wu, L., & Jiang, C. (2015). Two typical K-efficiency cotton genotypes differ in potassium absorption kinetic parameters and patterns. Acta Agriculturae Scandinavica, Section B—Soil & Plant Science, 65(1), 45-53.

Hara, T., Furuta, T., Sonoda, Y., & Iwai, I. (1977). Growth response of cabbage plants to beryllium and strontium under water culture conditions. Soil science and plant nutrition, 23(3), 373-380.

Heuck, S., Gerstmann, U. C., Michalke, B., & Kanter, U. (2010). Genome-wide analysis of caesium and strontium accumulation in Saccharomyces cerevisiae. Yeast, 27(10), 817-835.

Isaure, M. P., Fraysse, A., Devès, G., Le Lay, P., Fayard, B., Susini, J., ... & Ortega, R. (2006). Micro-chemical imaging of cesium distribution in Arabidopsis thaliana plant and its interaction with potassium and essential trace elements. Biochimie, 88(11), 1583-1590.

Ishikawa, S., Hayashi, S., Abe, T., Igura, M., Kuramata, M., Tanikawa, H., ... & Takagi, H. (2017). Low-cesium rice: mutation in OsSOS2 reduces radiocesium in rice grains. Scientific Reports, 7(1), 2432.

Islam, M. M., Rengel, Z., Storer, P., Siddique, K. H., & Solaiman, Z. M. (2023). Phosphorus fertilisation differentially influences growth, morpho-physiological adaptations and nutrient uptake of industrial hemp (Cannabis sativa L.). Plant and Soil, 492(1), 301-314.

Jovanović, P., Rachmilevitch, S., Roitman, N., & Erel, R. (2021). Strontium as a tracer for calcium: uptake, transport and partitioning within tomato plants. Plant and Soil, 466, 303-316.

Kanno, S., Martin, L., Vallier, N., Chiarenza, S., Nobori, T., Furukawa, J., ... & Leonhardt, N. (2023). Xylem K+ loading modulates K+ and Cs+ absorption and distribution in Arabidopsis under K+-limited conditions. Frontiers in Plant Science, 14, 1040118.

Kanter, U., Hauser, A., Michalke, B., Dräxl, S., & Schäffner, A. R. (2010). Caesium and strontium accumulation in shoots of Arabidopsis thaliana: genetic and physiological aspects. Journal of Experimental Botany, 61(14), 3995-4009.

Kavasi, N., Arae, H., Aono, T., & Sahoo, S. K. (2023). Distribution of strontium-90 in soils affected by Fukushima dai-ichi nuclear power station accident in the context of cesium-137 contamination. Environmental Pollution, 326, 121487.

Khan, B. M., Alam, M. F., Begum, Z. A., & Rahman, I. M. (2024). Growth Responses of Holcus lanatus L.(Velvet Grass) in Soils Contaminated with Cesium or Strontium. Soil Systems, 8(2), 57.

Kim, E. J., Kwak, J. M., Uozumi, N., & Schroeder, J. I. (1998). AtKUP1: an Arabidopsis gene encoding high-affinity potassium transport activity. The Plant Cell, 10(1), 51-62.

Kirk, G. J. D., & Staunton, S. (1989). On predicting the fate of radioactive caesium in soil beneath grassland. Journal of Soil Science, 40(1), 71-84.

Kochian, L. V., & Lucas, W. J. (1982). Potassium transport in corn roots: I. Resolution of kinetics into a saturable and linear component. Plant Physiology, 70(6), 1723-1731.

Komínková, D., Berchová-Bímová, K., & Součková, L. (2018). Influence of potassium concentration gradient on stable caesium uptake by Calla palustris. Ecotoxicology and Environmental Safety, 165, 582-588.

Kurokawa, K., Nakao, A., Wakabayashi, S., Fujimura, S., Eguchi, T., Matsunami, H., & Yanai, J. (2020). Advanced approach for screening soil with a low radiocesium transfer to brown rice in Fukushima based on exchangeable and nonexchangeable potassium. Science of The Total Environment, 743, 140458.

Lembrechts, J. F., Van Ginkel, J. H., & Desmet, G. M. (1990). Comparative study on the uptake of strontium-85 from nutrient solutions and potted soils by lettuce. Plant and Soil, 125, 63-69.

Liu, C., Wang, X., Tu, B., Li, Y., Chen, H., Zhang, Q., & Liu, X. (2021). Root K affinity drivers and photosynthetic characteristics in response to low potassium stress in K high-efficiency vegetable soybean. Frontiers in Plant Science, 12, 732164.

Maathuis, F. J., & Sanders, D. (1994). Mechanism of high-affinity potassium uptake in roots of Arabidopsis thaliana. Proceedings of the National Academy of Sciences, 91(20), 9272-9276.

Mahara, Y. (1993). Storage and migration of fallout strontium-90 and cesium-137 for over 40 years in the surface soil of Nagasaki (Vol. 22, No. 4, pp. 722-730). American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America.

Martínez-Cordero, M. A., Martínez, V., & Rubio, F. (2004). Cloning and functional characterization of the high-affinity K+ transporter HAK1 of pepper. Plant molecular biology, 56, 413-421.

Mason, C., Lu, N., & Conca, J. (1999). CHARACTERIZATION, TRANSPORT AND REMEDIAL OPTIONS FOR RADIOACTIVE STRONTIUM AND CESIUM CONTAMINATED SITES (No. LA-UR-99-3593). Los Alamos National Laboratory (LANL), Los Alamos, NM (United States).

Mason, C. F. V., Lu, N., & Conca, J. (2000). Radioactive strontium-and caesium-contaminated sites: characterisation, transport, and remedial options. Nuclear Physical Methods in Radioecological Investigations of Nuclear Test Sites, 89-97.

McGrath, S. P., Zhao, J., & Lombi, E. (2002). Phytoremediation of metals, metalloids, and radionuclides.

Nikitin, A. N. (2021). Impact of soil moisture on cesium uptake by plants: Model assessment. Journal of Environmental Radioactivity, 240, 106754.

Nishita, H., Dixon, D., & Larson, K. H. (1962). Accumulation of Cs and K and growth of bean plants in nutrient solution and soils. Plant and Soil, 221-242.

Park, C. J., & Shin, R. (2022). Calcium channels and transporters: Roles in response to biotic and abiotic stresses. Frontiers in Plant Science, 13, 964059.

Qi, Z., Stephens, N. R., & Spalding, E. P. (2006). Calcium entry mediated by GLR3. 3, an Arabidopsis glutamate receptor with a broad agonist profile. Plant physiology, 142(3), 963-971.

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.

Rai, H., Yokoyama, S., Satoh-Nagasawa, N., Furukawa, J., Nomi, T., Ito, Y., ... & Hattori, H. (2017). Cesium uptake by rice roots largely depends upon a single gene, HAK1, which encodes a potassium transporter. Plant and Cell Physiology, 58(9), 1486-1493.

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.Roongtanakiat et Akharawutchayanon, 2017

Rosen, C. J., Bierman, P. M., Telias, A., & Hoover, E. E. (2006). Foliar-and fruit-applied strontium as a tracer for calcium transport in apple trees. HortScience, 41(1), 220-224.

Rubio, F., Santa-María, G. E., & Rodríguez-Navarro, A. (2000). Cloning of Arabidopsis and barley cDNAs encoding HAK potassium transporters in root and shoot cells. Physiologia Plantarum, 109(1), 34-43.

Rubio, F., Arévalo, L., Caballero, F., Botella, M. A., Rubio, J. S., García-Sánchez, F., & Martínez, V. (2010). Systems involved in K+ uptake from diluted solutions in pepper plants as revealed by the use of specific inhibitors. Journal of plant physiology, 167(17), 1494-1499.

Sacchi, G. A., Espen, L., Nocito, F., & Cocucci, M. (1997). Cs+ uptake in subapical maize root segments: Mechanism and effects on H+ release, transmembrane electric potential and cell pH. Plant and cell physiology, 38(3), 282-289.

Sahr, T., Voigt, G., Schimmack, W., Paretzke, H. G., & Ernst, D. (2005). Low-level radiocaesium exposure alters gene expression in roots of Arabidopsis. New phytologist, 168(1), 141-148.

Saloner, A., Sacks, M. M., & Bernstein, N. (2019). Response of medical cannabis (Cannabis sativa L.) genotypes to K supply under long photoperiod. Frontiers in plant science, 10, 1369.

Sasaki, T., Matoba, D., Dohi, T., Fujiwara, K., Kobayashi, T., & Iijima, K. (2020). Vertical distribution of 90 Sr and 137 Cs in soils near the Fukushima Daiichi nuclear power station. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 326, 303-314.

Schachtman, D. P., & Schroeder, J. I. (1994). Structure and transport mechanism of a high-affinity potassium uptake transporter from higher plants. Nature, 370(6491), 655-658.

Seeling, B., & Claassen, N. (1990). A method for determining Michaelis-Menten kinetic parameters of nutrient uptake for plants growing in soil. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, 153(5), 301-303.

Senn, M. E., Rubio, F., Bañuelos, M. A., & Rodríguez-Navarro, A. (2001). Comparative functional features of plant potassium HvHAK1 and HvHAK2 transporters. Journal of Biological Chemistry, 276(48), 44563-44569.

Seregin, I. V., & Kozhevnikova, A. D. (2004). Strontium transport, distribution, and toxic effects on maize seedling growth. Russian Journal of Plant Physiology, 51, 215-221.

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.

Shen, L., Fan, W., Li, N., Wu, Q., Chen, D., Luan, J., ... & Zhang, W. (2023). Rice potassium transporter OsHAK18 mediates phloem K+ loading and redistribution. The Plant Journal, 116(1), 201-216.

Siddiqi, M. Y., Glass, A. D. M., Hsiao, A. I., & Minjas, A. N. (1987). Genetic differences among wild oat lines in potassium uptake and growth in relation to potassium supply. In Genetic Aspects of Plant Mineral Nutrition: Proceedings of the Second International Symposium on Genetic Aspects of Plant Mineral Nutrition, organized by the University of Wisconsin, Madison, June 16–20, 1985 (pp. 369-381). Springer Netherlands.

Singh, S., Eapen, S., Thorat, V., Kaushik, C. P., Raj, K., & D'souza, S. F. (2008). Phytoremediation of 137cesium and 90strontium from solutions and low-level nuclear waste by Vetiveria zizanoides. Ecotoxicology and Environmental Safety, 69(2), 306-311.

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.

Sowa, I., Wojciak-Kosior, M., Strzemski, M., Dresler, S., Szwerc, W., Blicharski, T., ... & Kocjan, R. (2014). Biofortification of soy (Glycine max (L.) Merr.) with strontium ions. Journal of Agricultural and Food chemistry, 62(23), 5248-5252.

Su, Y., Maruthi Sridhar, B. B., Han, F. X., Diehl, S. V., & Monts, D. L. (2007). Effect of bioaccumulation of Cs and Sr natural isotopes on foliar structure and plant spectral reflectance of Indian mustard (Brassica juncea). Water, air, and soil pollution, 180, 65-74.

Sun, S., Feng, Y., Huang, G., Zhao, X., & Song, F. (2022). Rhizophagus irregularis enhances tolerance to cadmium stress by altering host plant hemp (Cannabis sativa L.) photosynthetic properties. Environmental Pollution, 314, 120309.

Vandenhove, H., & Van Hees, M. (2005). Fibre crops as alternative land use for radioactively contaminated arable land. Journal of environmental radioactivity, 81(2-3), 131-141.

Venema, K., Quintero, F. J., Pardo, J. M., & Donaire, J. P. (2002). The Arabidopsis Na+/H+ exchanger AtNHX1 catalyzes low affinity Na+ and K+ transport in reconstituted liposomes. Journal of Biological Chemistry, 277(4), 2413-2418.

Watanabe, T., & Okada, K. (2005). Interactive effects of Al, Ca and other cations on root elongation of rice cultivars under low pH. Annals of Botany, 95(2), 379-385.

White, P. J. (1998). Calcium channels in the plasma membrane of root cells. Annals of Botany, 81(2), 173-183.

White, P. J., Bowen, H. C., Demidchik, V., Nichols, C., & Davies, J. M. (2002). Genes for calcium-permeable channels in the plasma membrane of plant root cells. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes, 1564(2), 299-309.

White, P. J., & Broadley, M. R. (2000). Mechanisms of caesium uptake by plants. New Phytologist, 147(2), 241-256.

White, P. J., & Broadley, M. R. (2003). Calcium in plants. Annals of botany, 92(4), 487-511.

White, P. J., & Davenport, R. J. (2002). The voltage-independent cation channel in the plasma membrane of wheat roots is permeable to divalent cations and may be involved in cytosolic Ca2+ homeostasis. Plant Physiology, 130(3), 1386-1395.

Xie, K., Lu, Z., Pan, Y., Gao, L., Hu, P., Wang, M., & Guo, S. (2020). Leaf photosynthesis is mediated by the coordination of nitrogen and potassium: the importance of anatomical-

determined mesophyll conductance to CO2 and carboxylation capacity. Plant Science, 290, 110267.

Yam-Chimal, C., Ramírez-y-Avilés, L., Navarro-Alberto, J., Solorio-Sánchez, F., Villanueva-Couoh, E., & Noh-Medina, J. (2022). Kinetics of Phosphorus Uptake through Roots of Habanero Pepper (Capsicum chinense Jacq. cv. Mayapán). Agriculture, 12(9), 1389.

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.

Zhu, Y. G., Shaw, G., Nisbet, A. F., & Wilkins, B. T. (2000). Effect of potassium starvation on the uptake of radiocaesium by spring wheat (Triticum aestivum cv. Tonic). Plant and soil, 220(1), 27-34.

Conclusion générale et perspectives

Dans le cadre de rejets accidentels de RNs tels que Cs et Sr, le développement de techniques de phytostabilisation permettrait de limiter la propagation de ces contaminants dans les écosystèmes et d'améliorer la gestion des zones contaminées pendant les phases d'assainissement. L'évaluation et l'optimisation de ces techniques requièrent une compréhension approfondie des processus de transfert des contaminants entre le sol et les plantes. Ainsi, l'objectif principal de cette thèse était de mieux comprendre la dynamique compétitive entre Cs et Sr dans le transfert sol-plante, en se concentrant sur l'influence de la co-présence de ces deux éléments sur les processus de rétention dans le sol et sur l'absorption par les plantes. L'étude a plus spécifiquement exploré cette dynamique chez *Cannabis sativa*, une espèce présentant des capacités de phytostabilisation intéressantes dans le cadre de la gestion des zones contaminées.

Influence d'une multi-contamination sur la rétention de Cs et de Sr dans les sols

L'étude de la rétention de Cs et de Sr dans les sols, en conditions multi-contaminées, a été réalisée à l'aide du modèle MSIE (Multisite Ion Exchange), qui permet de simuler l'adsorption des ions sur différents types de minéraux. Ce modèle, associé à une sélection des paramètres de rétention pertinents, a permis de décrire la sorption de Cs et de Sr sur l'illite et la smectite en conditions homo-ioniques. Les résultats montrent que le modèle MSIE offre une bonne flexibilité dans la description de la sorption en fonction de variations de la force ionique, ce qui confirme la pertinence de ce modèle pour représenter ces processus dans des conditions complexes de multi-contamination

La compétition entre Cs et Sr a été étudiée en comparant leurs rétentions respectives sur les minéraux purs, les fractions granulométriques réactives et sur le sol brut. Les données expérimentales et leur modélisation via le modèle MSIE ont révélé que la compétition entre Cs et Sr varie en fonction des conditions physico-chimiques et des phases réactives en présence. Les sites de forte affinité des minéraux argileux comme l'illite et la smectite montrent une affinité plus élevée pour Cs, lequel est alors adsorbé indépendamment de la présence de Sr. En revanche, l'adsorption de Sr subit une compétition partielle avec Cs, en particulier sur les sites de faible affinité. Ces observations indiquent que Cs se fixe prioritairement sur les sites de forte affinité, suivie par l'adsorption de Sr en fonction de la sélectivité des sites disponibles. Par ailleurs, les carbonates présents dans le sol influencent indirectement la sorption de Cs et de Sr, en modifiant la physico-chimie de la solution. La matière organique, en revanche, n'a pas semblé intervenir dans les processus de rétention de ces éléments dans le sol étudié. Cependant, pour le sol brut, le modèle MSIE n'a pas permis de décrire adéquatement l'adsorption de Cs et de Sr à faible concentration, ce qui soulève des questions sur la prise en compte de toutes les interactions dans la modélisation. Des études supplémentaires seront nécessaires pour déterminer si ce décalage provient de conditions expérimentales, comme un déséquilibre initial entre le sol et la solution, ou de processus de rétention du Sr encore inconnus. En revanche, la simulation de la désorption a montré que la

compétition entre Cs et Sr ne se manifeste pas durant cette phase et que le modèle MSIE est capable de représenter avec précision les concentrations biodisponibles de Cs et Sr, quand ils sont considérés séparément.

Influence d'une multi-contamination sur l'absorption de Cs et de Sr chez *Cannabis sativa*

L'analyse de la compétition entre Cs et Sr dans le transfert depuis la solution vers la plante nécessite d'abord une bonne compréhension des processus d'absorption de chaque élément pris isolément. Des expériences de déplétion en hydroponie ont permis de décrire les flux d'absorption de Cs et de Sr dans *Cannabis sativa*. La modélisation des flux d'absorption en utilisant des cinétiques de type Michaelis-Menten a fourni une approche macroscopique permettant de comparer les affinités de Cs et Sr pour les systèmes de transport de la plante. Les résultats montrent que les systèmes de transport de K et Ca chez *Cannabis sativa* sont semblables à ceux décrits dans la littérature pour d'autres espèces. Cependant, le flux d'absorption de Cs a montré une affinité plus faible que celle de K, suggérant que *Cannabis sativa* pourrait utiliser un système de transport moins spécifique, différent du transporteur de haute affinité HAK5 d'*Arabidopsis*. En revanche, Sr présente une affinité plus élevée comparée à celle de Ca, ce qui indique qu'il pourrait emprunter des voies de transport distinctes.

Les expériences de compétition entre Cs et Sr n'ont révélé aucun effet significatif de la multi-contamination sur l'absorption, le transport ou l'accumulation de ces éléments dans la plante. Bien que la présence de K modifie la translocation et l'accumulation de Cs, elle n'affecte pas son absorption directe, ce qui suggère que K agit principalement sur la redistribution de Cs dans la plante sans interférer avec son transport dans les tissus aériens. Par ailleurs, en dépit de systèmes de transport distincts, l'absorption, la translocation et l'accumulation de Sr ne semblent pas être influencées par la présence de Ca. Les mesures des concentrations de Cs et Sr dans les différentes parties de la plante montrent une capacité de *Cannabis sativa* à limiter la translocation de ces éléments vers les parties aériennes, ce qui renforce le potentiel de cette espèce pour des applications de phytostabilisation, notamment dans des contextes de sols contaminés par des radionucléides comme Cs et Sr.

Perspectives

L'application du modèle MSIE à la représentation de la sorption de Cs et Sr dans des systèmes multi-élémentaires a révélé que ce modèle, bien qu'efficace pour certaines conditions, ne parvient pas à reproduire complètement le comportement des ions dans un contexte de compétition en équilibre thermodynamique. La capacité du modèle à reproduire la rétention simultanée de Cs et Sr sur une fraction argileuse de sol composée d'illite et de smectite reste une avancée importante. La modélisation a également permis de mettre en lumière une distribution distincte de Cs et Sr sur les sites réactifs des minéraux argileux en fonction de leur mélange dans l'assemblage naturel. Toutefois, le modèle surestime parfois l'effet de compétition entre Cs et Sr, ce qui souligne la nécessité de poursuivre son développement. Une première piste serait d'approfondir l'identification des coefficients de sélectivité entre les ions en compétition, en comparant les coefficients expérimentaux aux valeurs théoriques basées

sur les affinités respectives de Cs et Sr pour les protons. Une divergence entre les coefficients indiquerait une nécessité de prendre en compte des différences d'affinité propres aux ions.

L'intégration d'une composante dynamique au modèle pourrait également offrir une représentation plus réaliste de l'évolution de la sorption en fonction du temps, en considérant une adsorption plus rapide pour Cs que pour Sr. Des études cinétiques sur la sorption de Cs et Sr en contexte multi-élémentaire pourraient fournir des informations essentielles pour ajuster le modèle à des conditions réalistes.

Sur le plan de l'absorption par la plante, la description macroscopique des flux de Cs et Sr a permis de mieux comprendre l'affinité des systèmes de transport dans *Cannabis sativa*. Des recherches supplémentaires seraient nécessaires pour identifier précisément les transporteurs impliqués et ainsi optimiser les caractéristiques d'absorption en fonction des objectifs de phytoremédiation. L'obtention des paramètres cinétiques de Michaelis-Menten pour Cs et Sr permettrait d'intégrer ces données dans des modèles de transfert sol-solution-plante tels que HP1 ou MIN3P, qui pourraient à leur tour être testés en conditions de culture en sol.

Pour une modélisation plus précise de l'absorption, l'utilisation des cinétiques de Michaelis-Menten combinée aux niveaux d'expression des transporteurs dans les racines pourrait fournir une meilleure représentation des flux ioniques. La capacité d'absorption maximale, I_{max}, est directement liée au nombre de transporteurs à la surface cellulaire, lui-même influencé par l'expression génique. En intégrant cette variable, il serait possible d'obtenir une modélisation plus mécanistique et fine des processus d'absorption ionique. Un protocole standardisé pour la mesure de l'expression des transporteurs permettrait de comparer les données quantitatives avec robustesse et précision. Par ailleurs, l'adoption d'une affinité typique par transporteur pour différentes espèces végétales pourrait offrir une approche généralisable pour la phytoremédiation.

Ces perspectives de recherche et de développement visent à renforcer la compréhension et le contrôle des processus de rétention et d'absorption des contaminants pour améliorer les performances des techniques de phytostabilisation dans les zones affectées par des rejets accidentels de radionucléides.

Annexe

Annexe 1-1 : Développement des équations d'échange d'ions.

- Entre un ion M divalent (m=2) et N monovalent (n=1), la concentration en ions M adsorbés sur un type de site i

$$CEi = [(X_i^-) - H^+] + [(X_i^-) - M^+] + 2 * [(X_i^-) - N^{2+}]$$

$$[(X_i^-) - M^+] = -\frac{[(X_i^-) - M^+][H^+]}{K_1[M^+]} - 2\left(\frac{K_2[(X_i^-) - H^+]^2[M^+]}{[H^+]^2}\right) + CEi$$

$$-\frac{[(X_i^-) - M^+][H^+]}{K_1[M^+]} - \frac{2K_2[N^{2+}]}{[H^+]^2} * \frac{[(X_i^-) - M^+]^2[H^+]^2}{[H^+]^2 {K_1}^2[M^+]^2} + CEi - [(X_i^-) - M^+] = 0$$

$$-2A^2B[(X_i^-) - M^+]^2 + (A+1)[(X_i^-) - M^+] + CEi = 0$$

$$[(X_i^-) - M^+] = \frac{-(A+1)^2 + \sqrt{(A+1)^2 + 8CE_iA^2B}}{4A^2B}$$

$$A = \frac{10^{-pH}}{K^{*i}_{H^+/M^+} \cdot \gamma_{M^+} \cdot [M^+]} \quad B = \frac{K^{*i}_{2H^+/N^{2+}} \cdot \gamma_{N^{2+}} \cdot [N^{2+}]}{10^{-2pH}}$$

- Entre un ion M monovalent (m=1) et N divalent (n=2), la concentration en ions M adsorbés sur un type de site i s'exprime :

$$CEi = [(X_i^-) - H^+] + 2 * [(X_i^-) - M^{2+}] + [(X_i^-) - N^+]$$

$$CE_i - 2 * [(X_i^-) - M^{2+}] - [(X_i^-) - H^+] = \frac{K_1[N^+]}{[H^+]} * [(X_i^-) - H^+]$$

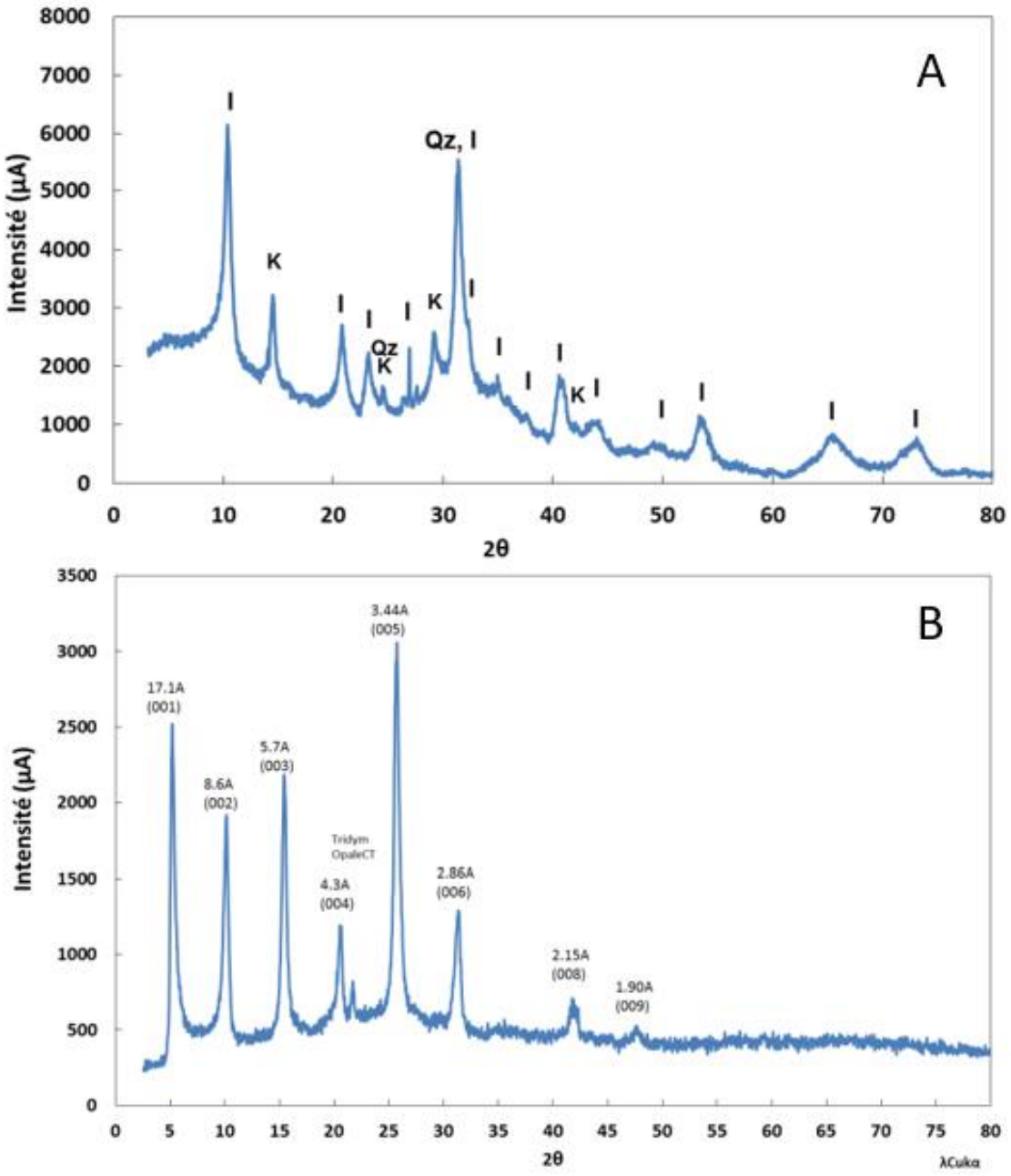
$$\frac{[(X_i^-) - M^{2+}][N^+]^2}{K_3[M^{2+}]} = \frac{(CE_i - 2[(X_i^-) - M^{2+}])^2 {K_1}^2[N^+]^2}{[H^+]^2(1 + \frac{K_1[N^+]}{[H^+]})^2}$$

$$4[(X_i^-) - M^{2+}]^2 - (4CE_i + \frac{[H^+]^2}{K_2[M^{2+}]}\left(1 + \frac{K_1[(X_i^-) - N^+]}{[H^+]}\right)^2)[(X_i^-) - M^{2+}] + {CE_i}^2 = 0$$

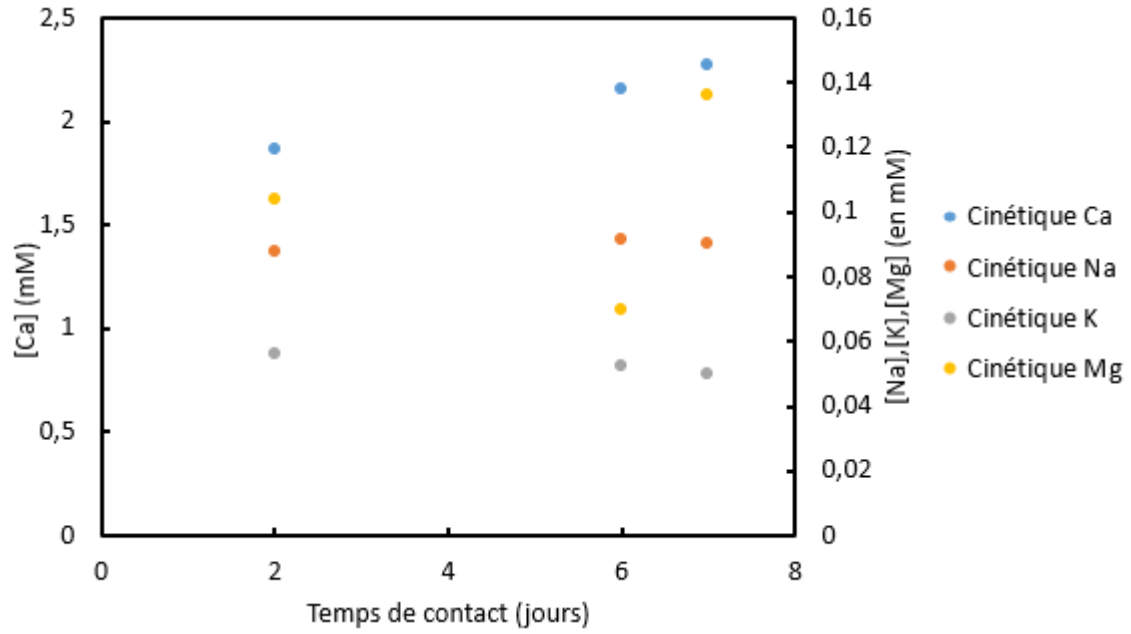
$$[(X_i^-) - M^{2+}] = \frac{1}{8}(4CE_i + DC + \sqrt{8CE_iDC + C^2D^2}$$

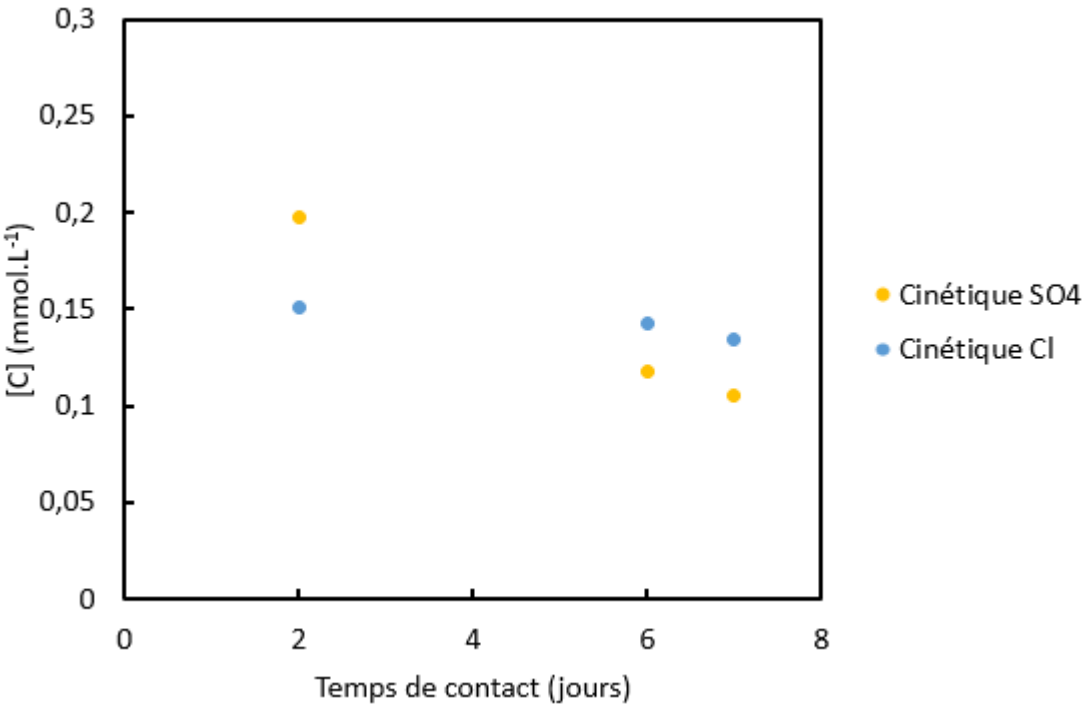
$$C = (1 + \frac{K^{*i}_{H^+/M^+} \cdot \gamma_{M^+} \cdot [M^+]}{10^{-pH}})^2 \quad D = \frac{10^{-2pH}}{K^{*i}_{2H^+/M^{2+}} \cdot \gamma_{M^{2+}} \cdot [M^{2+}]}$$

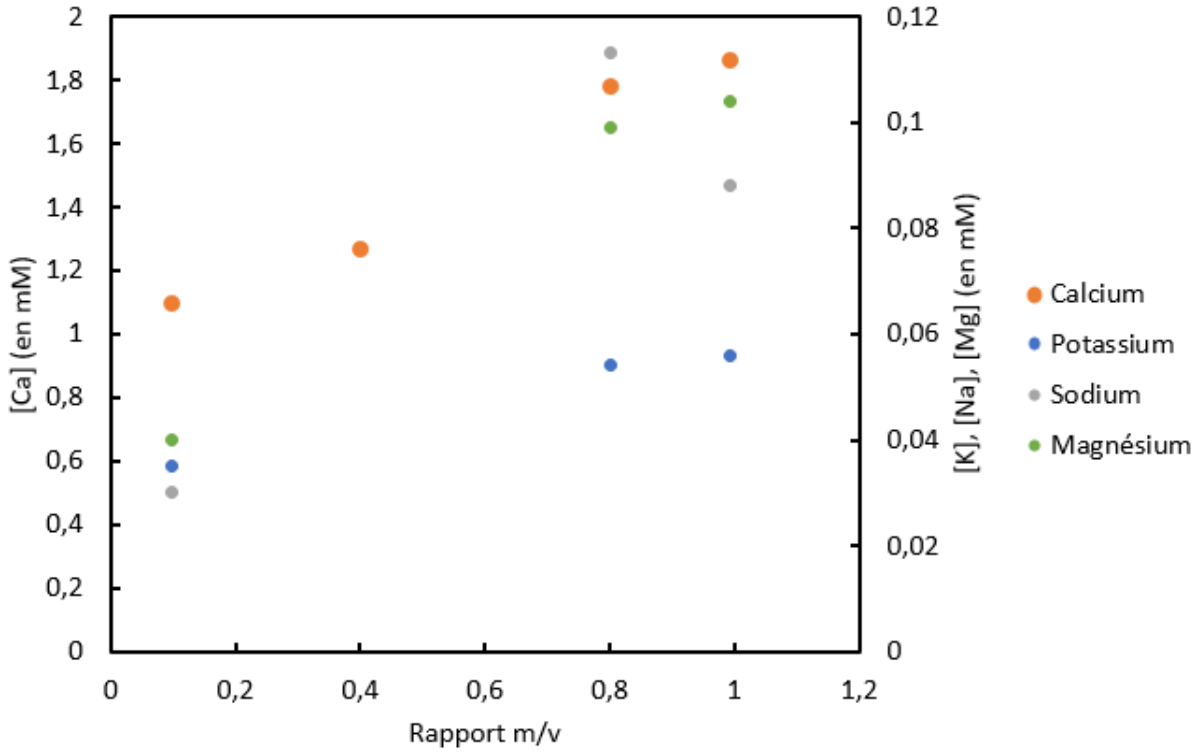
Annexe 3-1 : Spectres DRX de l'illite du puy (A) et de la smectite du Wyoming (B) utilisées pour les isothermes, Wissocq, 2018.

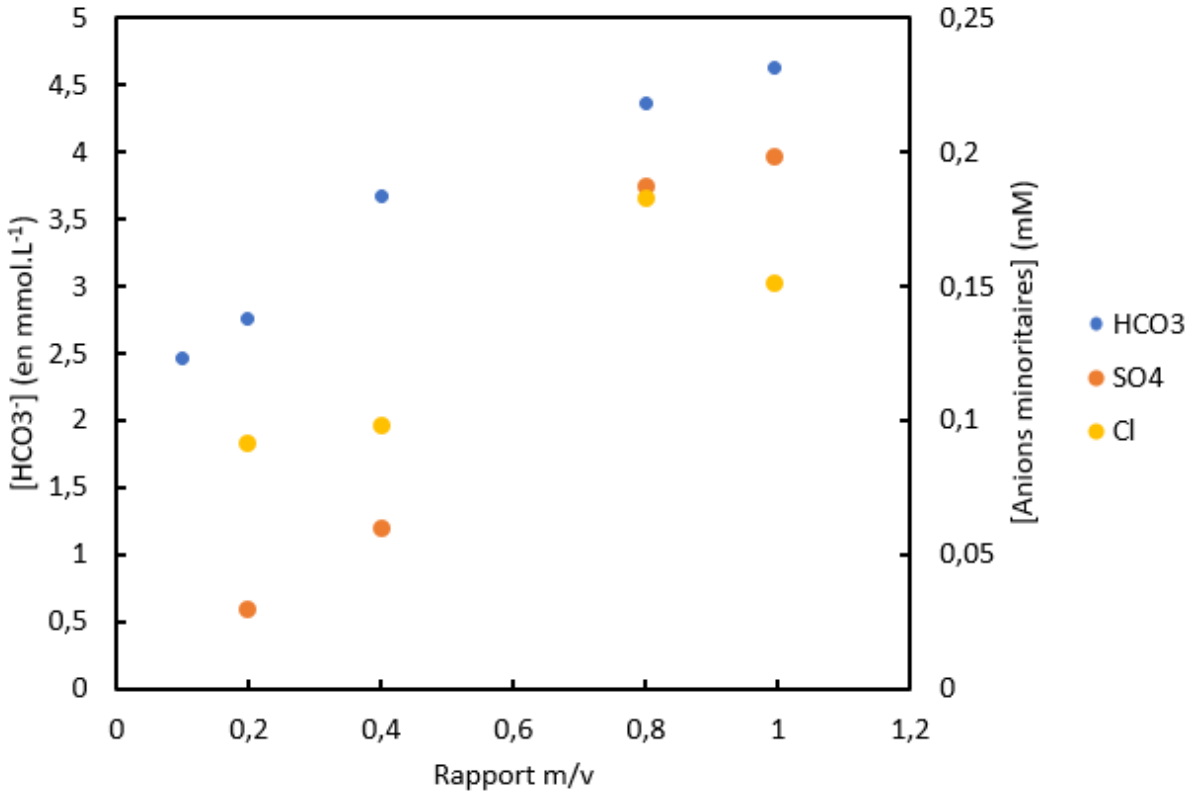


Annexe 3-2 : Concentrations des anions et des cations des expériences de lixiviation (mmol.L^{-1}) en fonction du temps et du rapports m/V.

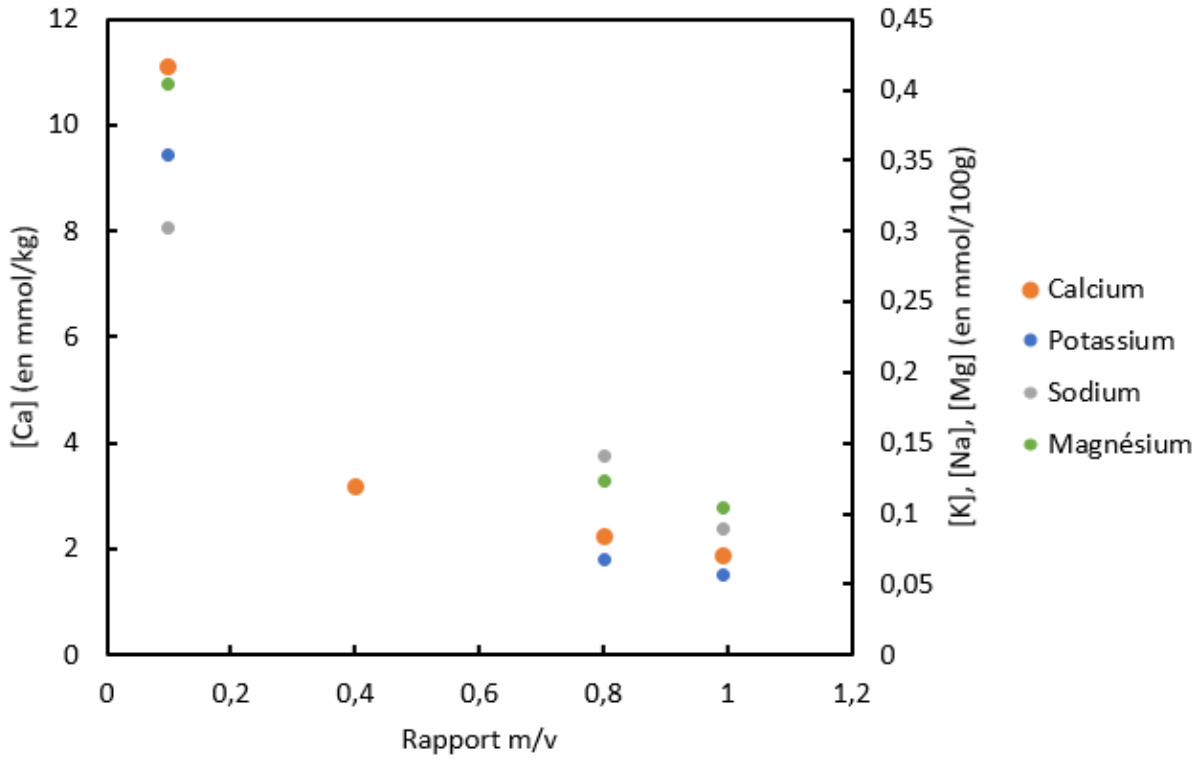


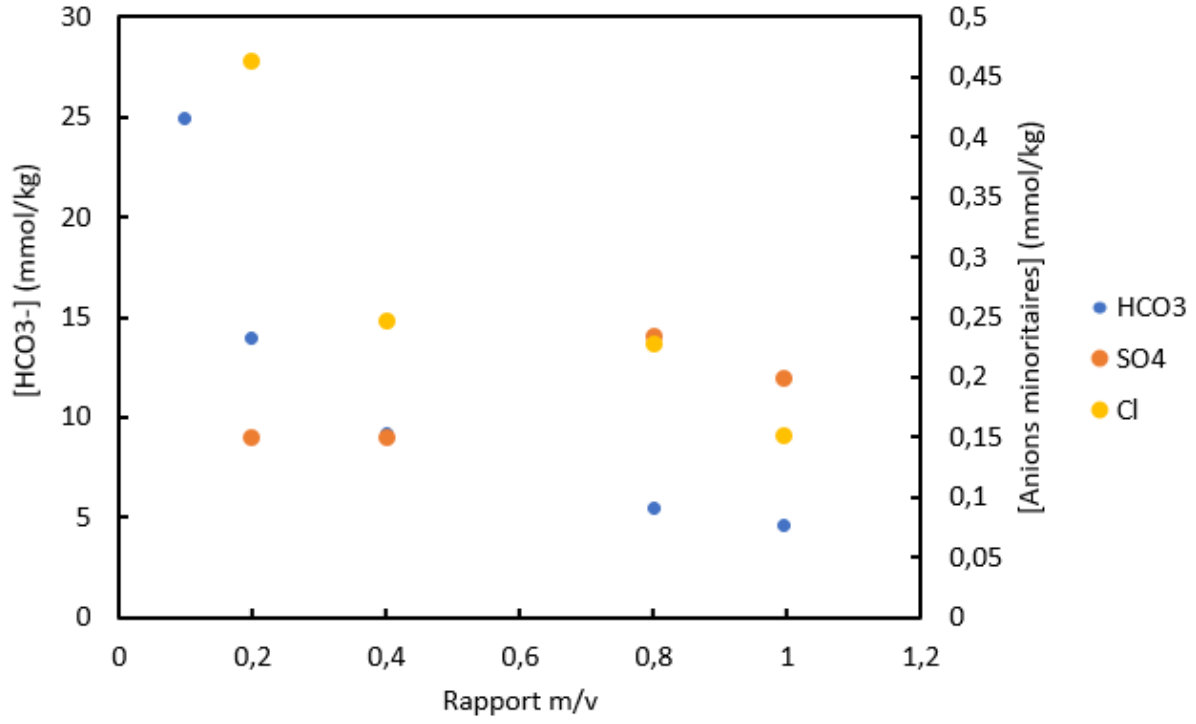



[Ca] (en mM)
[K], [Na], [Mg] (en mM)
Rapport m/v
Calcium
Potassium
Sodium
Magnésium


[HCO3-] (en mmol.L-1)
[Anions minoritaires] (mM)
Rapport m/v
HCO3
SO4
Cl

Annexe 3-3 : Concentrations des anions et cations des expériences de lixiviation rapportées à la masse de sol en fonction du rapport m/V.





Annexe 3-4 : Script PHREEQC pour la modélisation de l'eau porale.

```
TITLE Modélisation Eau porale sol
    #Condition pCO2 atmo et pH sol
    #Calcul de concentration de site avec données %phases DRX
    #Calcul mol/kg à mol/L avec rapport densité et porosité du sol
PHASES
Fix_H+
  H+ = H+
  log_k    0

SOLUTION 1
  temp     25
  pH       8.18
  pe       4
  redox    pe
  units    mol/kgs
  density  1
  C(4)     0.01144 as HCO3-
  Ca       0.006229
  Cl       0.00063695
  K        0.00018847
  Mg       0.00034552
  N(5)     0.00033745 charge
  Na       0.00039438
  S(6)     0.00065265
  -water   1 # kg

SURFACE 1
  -equilibrate with solution 1
```

```
   Xa        3.7404e-06
   Xb        0.0144754
   Xc        0.0135029
   Xd        0.00519916
   Xe        0.000350663
   Xf        0.0459368
   Xg        0.0150785
   Xh        0.025949
   -no_edl
SAVE SURFACE 1
SURFACE_MASTER_SPECIES
   Xa         Xa-
   Xb         Xb-
   Xc         Xc-
   Xd         Xd-
   Xe         Xe-
   Xf         Xf-
   Xg         Xg-
   Xh         Xh-

SURFACE_SPECIES
Xa- = Xa-
   log_k     0
Xb- = Xb-
   log_k     0
Xc- = Xc-
   log_k     0
Xd- = Xd-
   log_k     0
```

Xe- = Xe-

log_k 0

Xf- = Xf-

log_k 0

Xg- = Xg-

log_k 0

Xh- = Xh-

log_k 0

H+ + Xa- = HXa

log_k 30

H+ + Xb- = HXb

log_k 30

H+ + Xc- = HXc

log_k 30

H+ + Xd- = HXd

log_k 30

H+ + Xe- = HXe

log_k 30

H+ + Xf- = HXf

log_k 30

H+ + Xg- = HXg

log_k 30

H+ + Xh- = HXh

log_k 30

HXa + Na+ = NaXa + H+

log_k -1.38

HXb + Na+ = NaXb + H+

log_k -0.263

HXc + Na+ = NaXc + H+

log_k -2.619

HXd + Na+ = NaXd + H+

log_k -8.454

HXe + Na+ = NaXe + H+

log_k -2.02

HXf + Na+ = NaXf + H+

log_k -2.774

HXg + Na+ = NaXg + H+

log_k -4.192

HXh + Na+ = NaXh + H+

log_k -8.946

HXb + K+ = KXb + H+

log_k 0.06

HXc + K+ = KXc + H+

log_k -10.26

HXd + K+ = KXd + H+

log_k -2.39

HXe + K+ = KXe + H+

log_k 1.9100

HXf + K+ = KXf + H+

log_k -0.7000

HXg + K+ = KXg + H+

log_k -4.3200

HXh + K+ = KXh + H+

log_k -7.9800

Ca+2 + 2HXa = CaXa2 + 2H+

log_k -5.159E+00

Ca+2 + 2HXb = CaXb2 + 2H+

log_k -0.6023

```
Ca+2 + 2HXc = CaXc2 + 2H+
   log_k    -4.4993
Ca+2 + 2HXd = CaXd2 + 2H+
   log_k    -15.39
Ca+2 + 2HXe = CaXe2 + 2H+
   log_k    -3.099E+00
Ca+2 + 2HXf = CaXf2 + 2H+
   log_k    -2.752E+00
Ca+2 + 2HXg = CaXg2 + 2H+
   log_k    -5.376E+00
Ca+2 + 2HXh = CaXh2 + 2H+
   log_k    -1.257E+01
2HXa + Mg+2 = MgXa2 + 2H+
   log_k    -5.159E+00
2HXb + Mg+2 = MgXb2 + 2H+
   log_k    -0.6023
2HXc + Mg+2 = MgXc2 + 2H+
   log_k    -4.4993
2HXd + Mg+2 = MgXd2 + 2H+
   log_k    -15.39
2HXe + Mg+2 = MgXe2 + 2H+
   log_k    -3.099E+00
2HXf + Mg+2 = MgXf2 + 2H+
   log_k    -2.752E+00
2HXg + Mg+2 = MgXg2 + 2H+
   log_k    -5.376E+00
2HXh + Mg+2 = MgXh2 + 2H+
   log_k    -1.257E+01
EQUILIBRIUM_PHASES 1
```

CO2(g) -3.39 10

Calcite 0.0 1

END

Annexe 3-5 : Développement des incertitudes du coefficient de distribution

Expérimentalement, le coefficient de distribution est calculé par la relation :

$$K_d = \left(\frac{A_{ini}}{A_{sol,eq}} - 1\right)\frac{V}{m}$$

L'activité est calculée à partir de la relation :

$$A = \frac{Cpm * V}{V_{comptage}}$$

Avec Cpm, l'activité compté soit le nombre de coups par minute et $V_{comptage}$, le volume de comptage

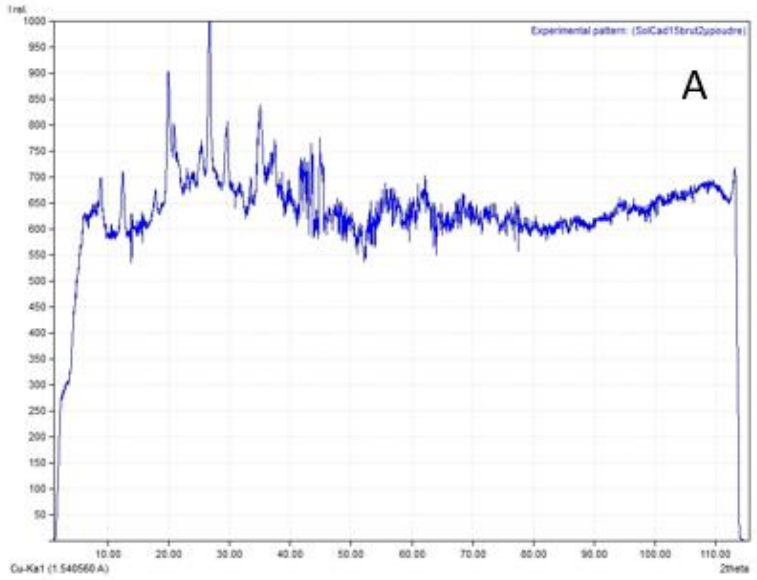
Donc la variance du coefficient de distribution, K_d est calculé par :

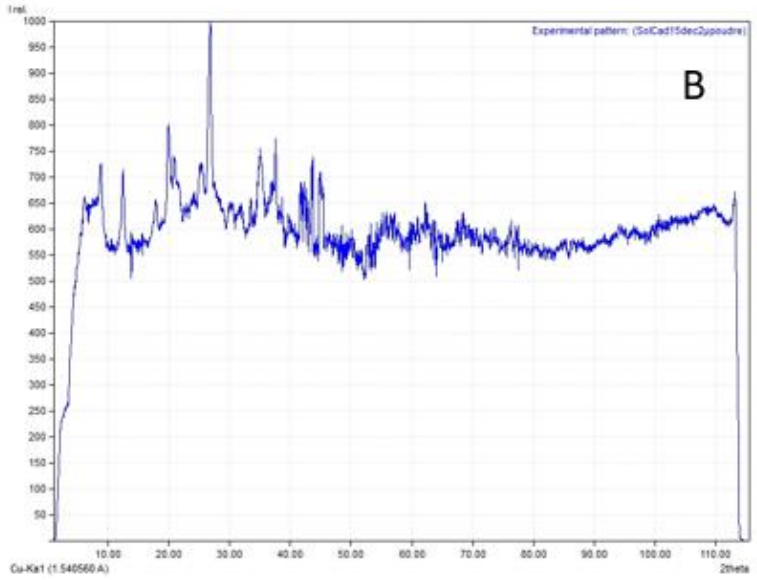
$$\partial^2_{Kd} = \left(\frac{\partial \mathrm{K}_d}{\partial \mathrm{Cpm}_0}\right)^2 . \sigma^2_{\mathrm{Cpm}_0} + \left(\frac{\partial \mathrm{K}_d}{\partial \mathrm{Cpm}}\right)^2 . \sigma^2_{\mathrm{Cpm}} + \left(\frac{\partial \mathrm{K}_d}{\partial \mathrm{V}_{comptage,0}}\right)^2 . \sigma^2_{\mathrm{V}_{comptage,0}} + \left(\frac{\partial \mathrm{K}_d}{\partial \mathrm{V}_{comptage}}\right)^2 . \sigma^2_{\mathrm{V}_{comptage}} + \left(\frac{\partial \mathrm{K}_d}{\partial \mathrm{V}_0}\right)^2 . \sigma^2_{V_0} + \left(\frac{\partial \mathrm{K}_d}{\partial \mathrm{V}}\right)^2 . \sigma^2_V + \left(\frac{\partial \mathrm{K}_d}{\partial \mathrm{m}}\right)^2 . \sigma^2_m$$

En développant la relation précédente, les incertitudes expériementales sont obtenus par la relation :

$$\partial^2_{Kd} = \left(\frac{\mathrm{V}_0}{\mathrm{V}_{comptage,0}.A}.\frac{V}{m}\right)^2 . \sigma^2_{\mathrm{Cpm}_0} + \left(\frac{\mathrm{A}_0}{A.Cpm}.\frac{V}{m}\right)^2 . \sigma^2_{\mathrm{Cpm}} + \left(\frac{\mathrm{Cpm}_0.V_0}{\mathrm{V}_{comptage,0}{}^2.A}.\frac{V}{m}\right)^2 . \sigma^2_{\mathrm{V}_{comptage,0}} + \left(\frac{\mathrm{A}_0}{Cpm}.\frac{1}{m}\right)^2 . \sigma^2_{\mathrm{V}_{comptage}} + \left(\frac{\mathrm{Cpm}_0}{\mathrm{V}_{comptage,0}.A}.\frac{V}{m}\right)^2 . \sigma^2_{V_0} + \left(\frac{1}{\mathrm{m}}\right)^2 . \sigma^2_V + \left(K_d\frac{1}{\mathrm{m}}\right)^2 . \sigma^2_m$$

Annexe 3-6 : Spectre DRX de la fraction argileuse carbonatée, A, et décarbonatée, B.





Annexe 3-7 : Script ImageJ pour le traitement d'image des racines pour obtenir la surface racinaire.

```
run("Duplicate...", " ");
run("Subtract Background...", "rolling=300");
run("8-bit");
setAutoThreshold("Default dark");
//run("Threshold...");
setOption("BlackBackground", false);
run("Create Selection");
run("ROI Manager...");
roiManager("Add");
run("Set Scale...", "distance=182,27 known=1 unit=cm global");
roiManager("Measure");
close();
```

Annexe 4-1 : Comparaison des modélisations des isothermes de sorption de Cs et de Sr sur l'illite et la smectite en condition mono-élémentaire sur EXCEL et PHREEQC.

Isotherme de sorption du Sr sur Ca-illite						
Excel	$log[Sr^{2+}]$	-7,62	-6,59	-5,61	-4,59	-3,52
	log Kd	2,36	2,37	2,34	2,27	1,97
Phreeqc	$log[Sr^{2+}]$	-7,62	-6,59	-5,61	-4,59	-3,52
	log Kd	2,36	2,37	2,35	2,27	1,97
Isotherme de sorption du Cs sur Ca-illite						
Excel	$log[Cs^{+}]$	-9,78	-8,89	-8,47	-7,01	-5,28
	log Kd	4,58	4,55	4,50	3,56	2,77
Phreeqc	$log[Cs^{+}]$	-9,79	-8,89	-8,47	-7,01	-5,28
	log Kd	4,58	4,55	4,49	3,56	2,77

Isotherme de sorption du Sr sur Ca-smectite						
Excel	log[Sr^{2+}]	-7,05	-6,07	-5,02	-3,85	-2,28
	log Kd	2,71	2,71	2,69	2,61	1,79
Phreeqc	log[Sr^{2+}]	-7,05	-6,07	-5,02	-3,85	-2,28
	log Kd	2,71	2,71	2,69	2,61	1,79
Isotherme de sorption du Cs sur Ca-smectite						
Excel	log[Cs^{+}]	-8,50	-7,75	-7,41	-6,62	-5,17
	log Kd	2,96	2,95	2,94	2,81	2,18
Phreeqc	log[Cs^{+}]	-8,50	-7,74	-7,41	-7,01	-5,17
	log Kd	2,96	2,95	2,94	2,90	2,18

Annexe 4-2 : Spéciation de Cs et de Sr en solution lors des isothermes de sorption.

	[Cs]tot_eq	[Sr]tot_eq	[Cs+]	[Sr2+]	[SrOH+]
Isotherme de sorption du Sr sur Ca-illite en présence de Cs	2,40E-10	2,32E-08	2,40E-10	2,32E-08	1,12E-13
	2,67E-10	3,78E-07	2,67E-10	3,78E-07	1,63E-12
	2,39E-10	4,23E-06	2,39E-10	4,23E-06	1,70E-11
	2,23E-10	4,03E-05	2,23E-10	4,03E-05	1,40E-10
	2,46E-10	2,40E-04	2,46E-10	2,40E-04	7,46E-10
	2,75E-10	5,23E-04	2,75E-10	5,23E-04	1,52E-09
Isotherme de sorption du Cs sur Ca-illite en présence de Sr	1,80E-09	2,27E-04	1,80E-09	2,27E-04	7,00E-10
	4,21E-09	2,15E-04	4,21E-09	2,15E-04	6,19E-10
	1,66E-08	2,23E-04	1,66E-08	2,23E-04	6,42E-10
	1,27E-07	2,38E-04	1,27E-07	2,38E-04	6,68E-10
	5,10E-07	2,79E-04	5,10E-07	2,79E-04	7,28E-10
	6,48E-06	2,45E-04	6,48E-06	2,45E-04	6,18E-10

	[Cs]tot_eq	[Sr]tot_eq	[Cs+]	[Sr2+]	[SrOH+]
Isotherme de sorption du Sr sur Ca-smectite en présence de Cs	2,87E-09	8,47E-09	2,87E-09	8,47E-09	1,49E-14
	3,77E-09	1,42E-07	3,77E-09	1,42E-07	2,22E-13
	3,92E-09	1,52E-06	3,92E-09	1,52E-06	2,02E-12
	4,30E-09	1,64E-05	4,30E-09	1,64E-05	2,12E-11
	4,32E-09	1,06E-04	4,32E-09	1,06E-04	1,30E-10
	4,13E-09	2,40E-04	4,13E-09	2,40E-04	2,92E-10
Isotherme de sorption du Cs sur Ca-smectite en présence de Sr	2,14E-08	9,78E-05	2,14E-08	9,78E-05	1,15E-10
	4,49E-08	9,46E-05	4,49E-08	9,46E-05	1,24E-10
	1,07E-07	9,91E-05	1,07E-07	9,91E-05	1,27E-10
	3,04E-07	9,71E-05	3,04E-07	9,71E-05	1,14E-10
	8,57E-07	1,09E-04	8,57E-07	1,09E-04	1,47E-10
	1,03E-05	1,08E-04	1,03E-05	1,08E-04	1,45E-10

	pH	[Ca]tot_eq	[Sr]tot_eq	[Cs]tot_eq	[Ca2+]	[CaOH+]	[Cs+]	[Sr2+]	[SrOH+]
Isotherme de sorption du Sr sur fraction argileuse décarbonatée en présence de Cs	6,58	1,18E-03	2,60E-08	3,80E-10	1,18E-03	7,41E-10	3,80E-10	2,60E-08	5,41E-15
	6,57	1,20E-03	2,19E-07	3,45E-10	1,20E-03	7,35E-10	3,45E-10	2,19E-07	4,44E-14
	6,59	1,20E-03	2,17E-06	3,56E-10	1,20E-03	7,70E-10	3,56E-10	2,17E-06	4,61E-13
	6,72	1,28E-03	2,38E-05	3,90E-10	1,28E-03	1,10E-09	3,90E-10	2,38E-05	6,78E-12
	6,89	1,51E-03	1,63E-04	4,11E-10	1,51E-03	1,87E-09	4,11E-10	1,63E-04	6,70E-11
	6,73	1,79E-03	3,90E-04	3,67E-10	1,79E-03	1,49E-09	3,67E-10	3,90E-04	1,08E-10
Isotherme de sorption du Cs sur fraction argileuse décarbonatée en présence de Sr	6,53	1,52E-03	1,62E-04	1,54E-09	1,52E-03	8,21E-10	1,54E-09	1,62E-04	2,90E-11
	6,50	1,46E-03	1,50E-04	3,44E-09	1,46E-03	7,40E-10	3,44E-09	1,50E-04	2,52E-11
	6,48	1,53E-03	1,62E-04	7,48E-09	1,53E-03	7,36E-10	7,48E-09	1,62E-04	2,59E-11
	6,44	1,50E-03	1,59E-04	3,92E-08	1,50E-03	6,60E-10	3,92E-08	1,59E-04	2,32E-11
	6,44	1,52E-03	1,64E-04	1,69E-07	1,52E-03	6,68E-10	1,69E-07	1,64E-04	2,39E-11
	6,42	1,52E-03	1,86E-04	3,62E-06	1,52E-03	6,37E-10	3,62E-06	1,86E-04	2,58E-11

	pH	$[Ca]_{tot_eq}$	$[Sr]_{tot_eq}$	$[Cs]_{tot_eq}$	$[Ca^{2+}]_{eq}$	$[CaHCO_3^+]_{eq}$	$[CaCO_3]_{eq}$	$[CaOH^+]_{eq}$	$[Cs^+]_{eq}$	$[Sr^{2+}]_{eq}$	$[SrHCO_3^+]_{eq}$	$[SrCO_3]_{eq}$	$[SrOH^+]_{eq}$
Isotherme de sorption du Sr sur fraction argileuse carbonatée en présence de Cs	8,16	7,72E-04	1,28E-08	1,09E-10	7,57E-04	9,37E-06	5,14E-06	1,87E-08	1,09E-10	1,26E-08	1,36E-10	3,49E-11	1,04E-13
	8,11	8,73E-04	1,17E-07	1,07E-10	8,59E-04	9,39E-06	4,57E-06	1,88E-08	1,07E-10	1,16E-07	1,10E-09	2,51E-10	8,38E-13
	8,07	8,79E-04	1,30E-06	1,10E-10	8,67E-04	8,63E-06	3,83E-06	1,73E-08	1,10E-10	1,29E-06	1,11E-08	2,31E-09	8,48E-12
	8,02	9,52E-04	1,59E-05	1,23E-10	9,40E-04	8,28E-06	3,27E-06	1,66E-08	1,23E-10	1,57E-05	1,21E-07	2,23E-08	9,18E-11
	7,98	1,23E-03	1,22E-04	1,48E-10	1,22E-03	9,51E-06	3,39E-06	1,90E-08	1,48E-10	1,22E-04	8,24E-07	1,38E-07	6,28E-10
	7,99	1,58E-03	2,87E-04	1,53E-10	1,56E-03	1,20E-05	4,35E-06	2,41E-08	1,53E-10	2,85E-04	1,91E-06	3,23E-07	1,46E-09
Isotherme de sorption du Cs sur fraction argileuse carbonatée en présence de Sr	8,16	7,99E-04	8,17E-05	4,42E-10	7,84E-04	9,61E-06	5,25E-06	1,92E-08	4,42E-10	8,06E-05	8,60E-07	2,20E-07	6,55E-10
	8,11	1,03E-03	1,01E-04	1,09E-09	1,02E-03	1,09E-05	5,25E-06	2,17E-08	1,09E-09	9,94E-05	9,25E-07	2,09E-07	7,04E-10
	8,07	1,22E-03	1,12E-04	3,25E-09	1,21E-03	1,16E-05	5,09E-06	2,32E-08	3,25E-09	1,11E-04	9,28E-07	1,90E-07	7,06E-10
	8,02	1,22E-03	1,06E-04	1,74E-08	1,21E-03	1,03E-05	4,05E-06	2,07E-08	1,74E-08	1,05E-04	7,82E-07	1,43E-07	5,95E-10
	7,98	1,22E-03	1,14E-04	1,03E-07	1,21E-03	9,42E-06	3,36E-06	1,88E-08	1,03E-07	1,13E-04	7,68E-07	1,28E-07	5,84E-10
	7,99	1,23E-03	1,41E-04	3,27E-06	1,21E-03	9,66E-06	3,52E-06	1,93E-08	3,27E-06	1,40E-04	9,69E-07	1,65E-07	7,37E-10

pH	$[Ca]_{tot_eq}$	$[Cs]_{tot_eq}$	$[Sr]_{tot_eq}$	Ca^{2+}	$CaHCO_3^+$	$CaSO_4$	$CaCO_3$	$CaOH^+$	Cs^+	Sr^{2+}	$SrHCO_3^+$	$SrSO_4$	$SrCO_3$	$SrOH^+$
6,87	1,88E-03	2,05E-07	1,49E-07	1,88E-03	4,82E-07	5,07E-06	1,32E-08	2,16E-09	2,05E-07	1,49E-07	3,33E-11	3,50E-10	4,24E-13	5,67E-14
6,89	1,88E-03	9,82E-07	3,82E-07	1,88E-03	6,51E-07	5,08E-06	1,86E-08	2,26E-09	9,82E-07	3,81E-07	1,15E-10	8,98E-10	1,54E-12	1,52E-13
6,92	1,88E-03	9,81E-07	3,82E-07	1,88E-03	6,50E-07	5,08E-06	1,99E-08	2,42E-09	9,81E-07	3,81E-07	1,15E-10	8,98E-10	1,65E-12	1,63E-13
6,98	1,90E-03	1,18E-05	3,24E-06	1,89E-03	6,71E-07	4,89E-06	2,36E-08	2,80E-09	1,18E-05	3,23E-06	9,96E-10	7,26E-09	1,64E-11	1,59E-12
6,99	1,91E-03	3,19E-05	7,76E-06	1,90E-03	6,89E-07	4,68E-06	2,47E-08	2,88E-09	3,19E-05	7,74E-06	2,44E-09	1,66E-08	4,10E-11	3,89E-12
7,07	2,02E-03	1,09E-04	2,42E-05	2,02E-03	6,75E-07	5,04E-06	2,91E-08	3,64E-09	1,09E-04	2,41E-05	7,03E-09	5,24E-08	1,42E-10	1,44E-11
7,07	2,17E-03	2,70E-04	5,77E-05	2,17E-03	7,17E-07	5,08E-06	3,08E-08	3,86E-09	2,70E-04	5,76E-05	1,66E-08	1,17E-07	3,33E-10	3,40E-11

Isotherme de sorption du Cs et Sr sur sol brut

$[Na]_{tot_eq}$	$[K]_{tot_eq}$	$[Mg]_{tot_eq}$	Na^+	$NaHCO_3$	$NaSO_4^-$	$NaCO_3^-$	K^+	KSO_4^-	Mg^{2+}	$MgHCO_3^+$	$MgSO_4$	$MgCO_3$	$MgOH^+$
3,20E-04	1,18E-04	1,17E-04	3,20E-04	2,96E-09	2,84E-08	3,69E-11	1,18E-04	1,37E-08	1,17E-04	1,65E-08	2,50E-07	4,29E-10	2,67E-09
3,13E-04	1,23E-04	1,14E-04	3,13E-04	3,90E-09	2,78E-08	5,10E-11	1,23E-04	1,44E-08	1,14E-04	2,18E-08	2,45E-07	5,92E-10	2,74E-09
3,13E-04	1,23E-04	1,14E-04	3,13E-04	3,90E-09	2,78E-08	5,47E-11	1,23E-04	1,44E-08	1,14E-04	2,18E-08	2,45E-07	6,34E-10	2,93E-09
3,11E-04	1,25E-04	1,17E-04	3,11E-04	3,96E-09	2,64E-08	6,38E-11	1,25E-04	1,40E-08	1,17E-04	2,28E-08	2,39E-07	7,62E-10	3,44E-09
3,11E-04	1,33E-04	1,18E-04	3,11E-04	4,05E-09	2,52E-08	6,68E-11	1,33E-04	1,42E-08	1,18E-04	2,36E-08	2,31E-07	8,06E-10	3,56E-09
3,15E-04	1,55E-04	1,24E-04	3,15E-04	3,82E-09	2,62E-08	7,59E-11	1,54E-04	1,69E-08	1,23E-04	2,28E-08	2,45E-07	9,34E-10	4,44E-09
3,15E-04	1,71E-04	1,25E-04	3,15E-04	3,80E-09	2,50E-08	7,58E-11	1,71E-04	1,79E-08	1,25E-04	2,28E-08	2,33E-07	9,32E-10	4,44E-09

Annexe 4-3 : Pourcentage d'occupation des sites de sorption de l'illite et de la smectite calcite en présence d'une multi-contamination.

Pourcentage d'occupation des sites pour l'isotherme de sorption de Cs sur Ca-illite en présence de Sr.

$Log[Cs]_{eq, solution}$	-8,74	-8,38	-7,78	-6,90	-6,29	-5,19
Xe-Sr	95,64	92,22	76,44	18,44	1,93	0,01
Xe-Cs	2,69	6,37	22,42	81,15	97,94	99,82
Xe-Ca	1,67	1,69	1,36	0,31	0,03	0,00
Xe-H	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Xf-Sr	15,01	14,47	14,82	15,49	17,34	17,47
Xf-Cs	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,15
Xf-Ca	84,99	85,81	85,42	84,31	82,45	82,19
Xf-H	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Xg-Sr	36,79	35,82	36,47	37,64	40,75	38,99
Xg-Cs	0,00	0,00	0,01	0,10	0,39	5,14
Xg-Ca	63,19	64,43	63,75	62,14	58,74	55,63
Xg-H	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03
Xh-Sr	16,31	14,83	15,21	15,62	16,30	14,79
Xh-Cs	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,25
Xh-Ca	25,00	23,81	23,73	23,01	20,97	18,83
Xh-H	58,71	61,65	61,35	61,65	62,30	65,71

Pourcentage d'occupation des sites pour l'isotherme de sorption de Sr sur Ca-illite en présence de Cs.

$Log[Sr]_{eq, solution}$	-7,63	-6,42	-5,37	-4,39	-3,62	-3,28
Xe-Sr	0,70	10,29	55,62	91,55	98,19	98,82
Xe-Cs	3,01	3,17	1,98	0,77	0,36	0,28
Xe-Ca	96,28	86,53	42,40	7,68	1,45	0,90
Xe-H	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Xf-Sr	0,00	0,04	0,40	3,54	17,24	25,34
Xf-Cs	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Xf-Ca	100,00	99,96	99,59	96,46	82,75	74,65
Xf-H	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Xg-Sr	0,01	0,12	1,32	10,80	40,72	52,81
Xg-Cs	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Xg-Ca	99,97	99,85	98,66	89,17	59,26	47,17
Xg-H	0,02	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04
Xh-Sr	0,00	0,05	0,56	4,30	17,74	26,80
Xh-Cs	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Xh-Ca	43,92	39,94	37,52	31,65	23,04	21,36
Xh-H	56,08	60,01	61,92	64,06	59,22	51,84

Pourcentage d'occupation des sites pour l'isotherme de sorption de Cs sur Ca-smectite en présence de Sr.

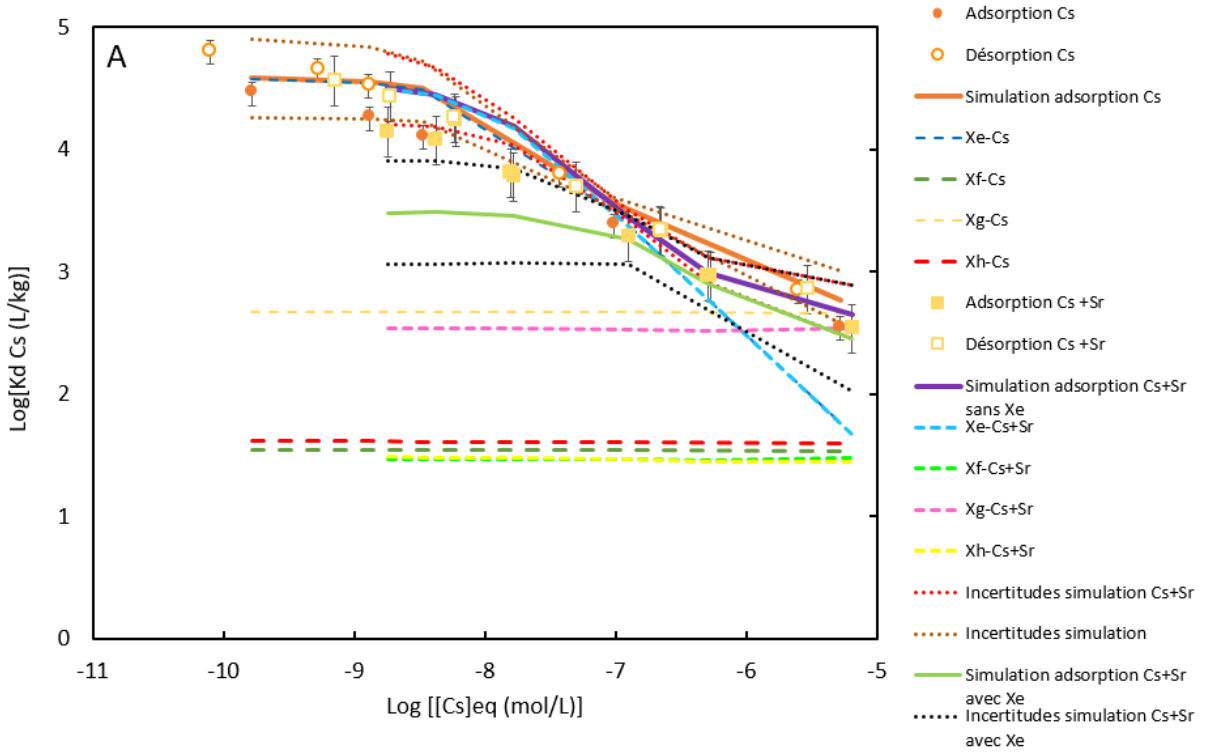
$Log[Cs]_{eq, solution}$	-7,67	-7,35	-6,97	-6,52	-6,07	-4,99
Xa-Sr	94,67	93,25	90,29	80,68	61,04	2,93
Xa-Cs	1,20	2,54	5,82	15,79	36,57	96,95
Xa-Ca	4,13	4,20	3,89	3,52	2,39	0,12
Xa-H	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Xb-Sr	9,69	9,40	9,80	9,69	10,68	10,41
Xb-Cs	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,25
Xb-Ca	90,31	90,60	90,19	90,30	89,30	89,34
Xb-H	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Xc-Sr	7,12	6,90	7,20	7,12	7,87	7,68
Xc-Cs	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
Xc-Ca	92,86	93,08	92,77	92,86	92,11	92,27
Xc-H	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Xd-Sr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Xd-Cs	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Xd-Ca	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03
Xd-H	99,98	99,97	99,97	99,98	99,97	99,97

Pourcentage d'occupation des sites pour l'isotherme de sorption de Sr sur Ca-smectite en présence de Cs.

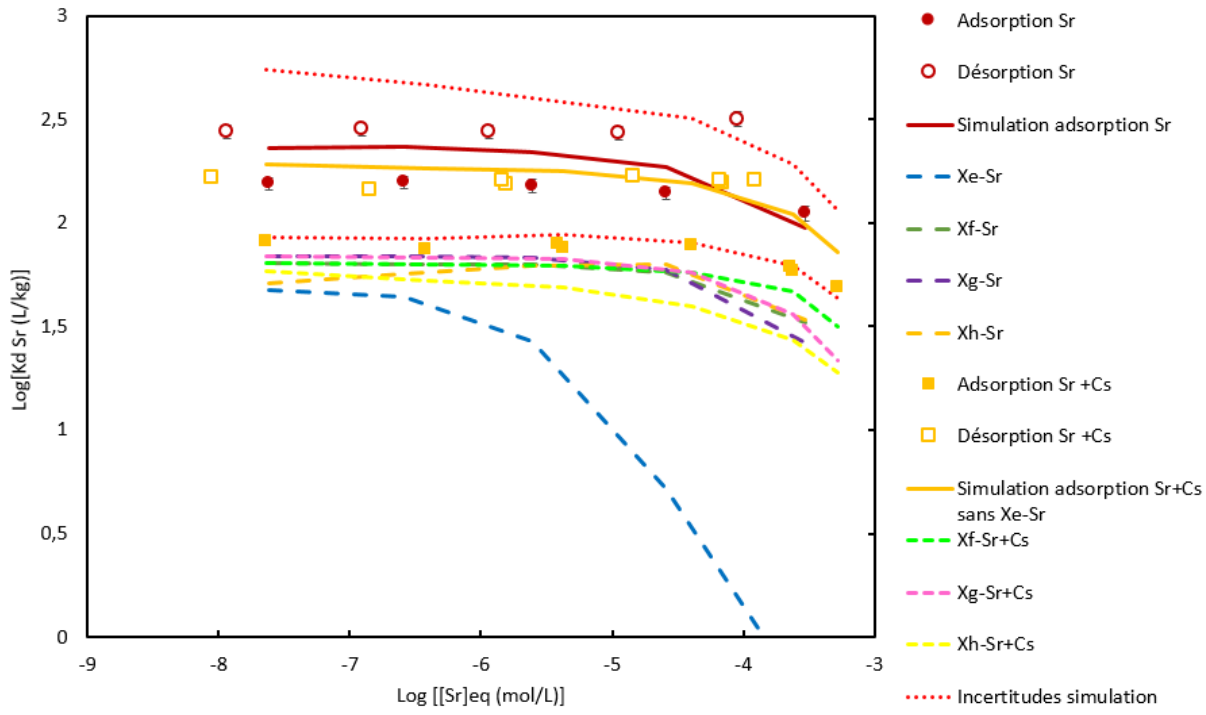
$Log[Sr]_{eq, solution}$	-8,07	-6,85	-5,82	-4,79	-3,97	-3,62
Xa-Sr	0,27	4,34	32,41	82,64	95,85	97,66
Xa-Cs	0,91	1,17	1,02	0,55	0,23	0,15
Xa-Ca	98,81	94,48	66,56	16,82	3,91	2,19
Xa-H	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
Xb-Sr	0,00	0,02	0,23	2,25	10,28	17,27
Xb-Cs	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Xb-Ca	100,00	99,98	99,77	97,75	89,72	82,73
Xb-H	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Xc-Sr	0,00	0,02	0,16	1,61	7,53	12,93
Xc-Cs	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Xc-Ca	99,98	99,96	99,81	98,37	92,44	87,05
Xc-H	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02
Xd-Sr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Xd-Cs	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Xd-Ca	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03
Xd-H	99,97	99,97	99,98	99,98	99,98	99,97

Annexe 4-4 : Modélisation de la sorption de Cs et de Sr sur Ca-illite et Ca-smectite en compétition avec une réduction de l'accessibilité de Sr pour les sites Xe pour l'illite et Xa et Xc pour la smectite.

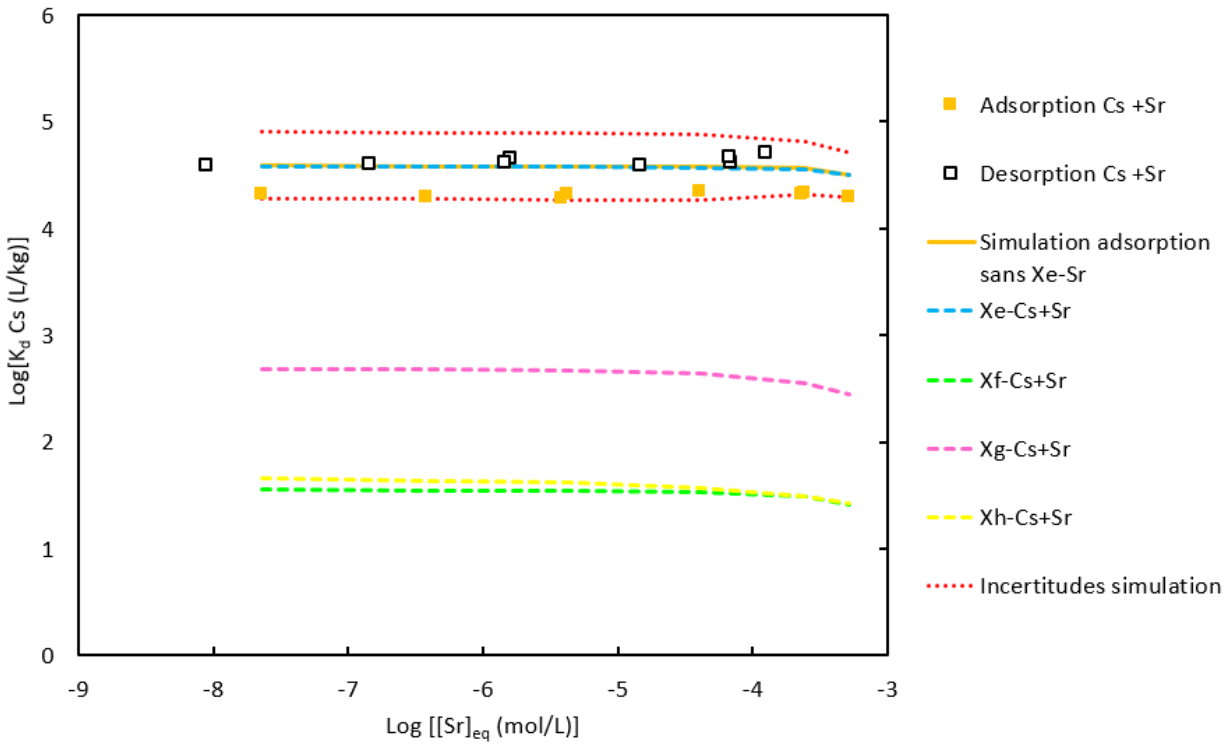
Isotherme de sorption de Cs en concentration sur la Ca-illite, avec [Sr] = $10^{-3,6}$ mol.L^{-1}, pH = 7,7 , I = 0,003 mol.L^{-1}.



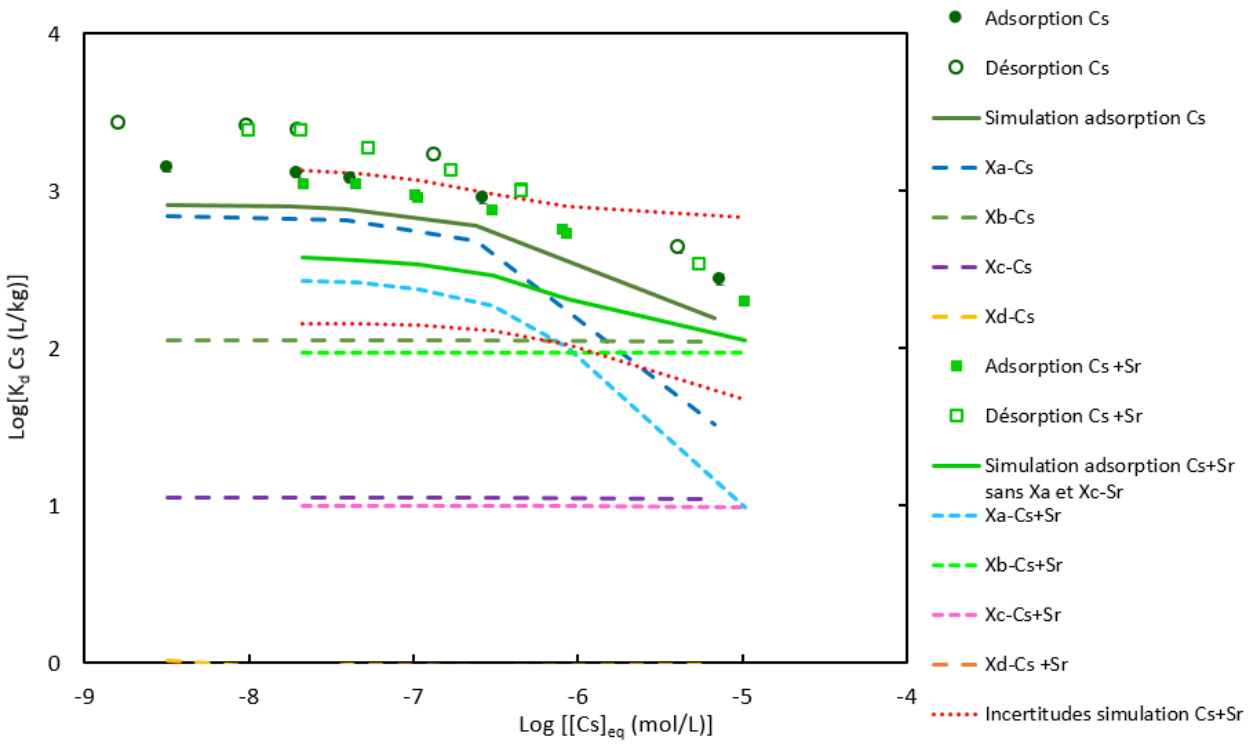
Isotherme de sorption de Sr en concentration sur la Ca-illite, avec [Cs] = $10^{-9,6}$ mol.L^{-1}, pH = 7,8, I = 0,004 mol.L^{-1} .



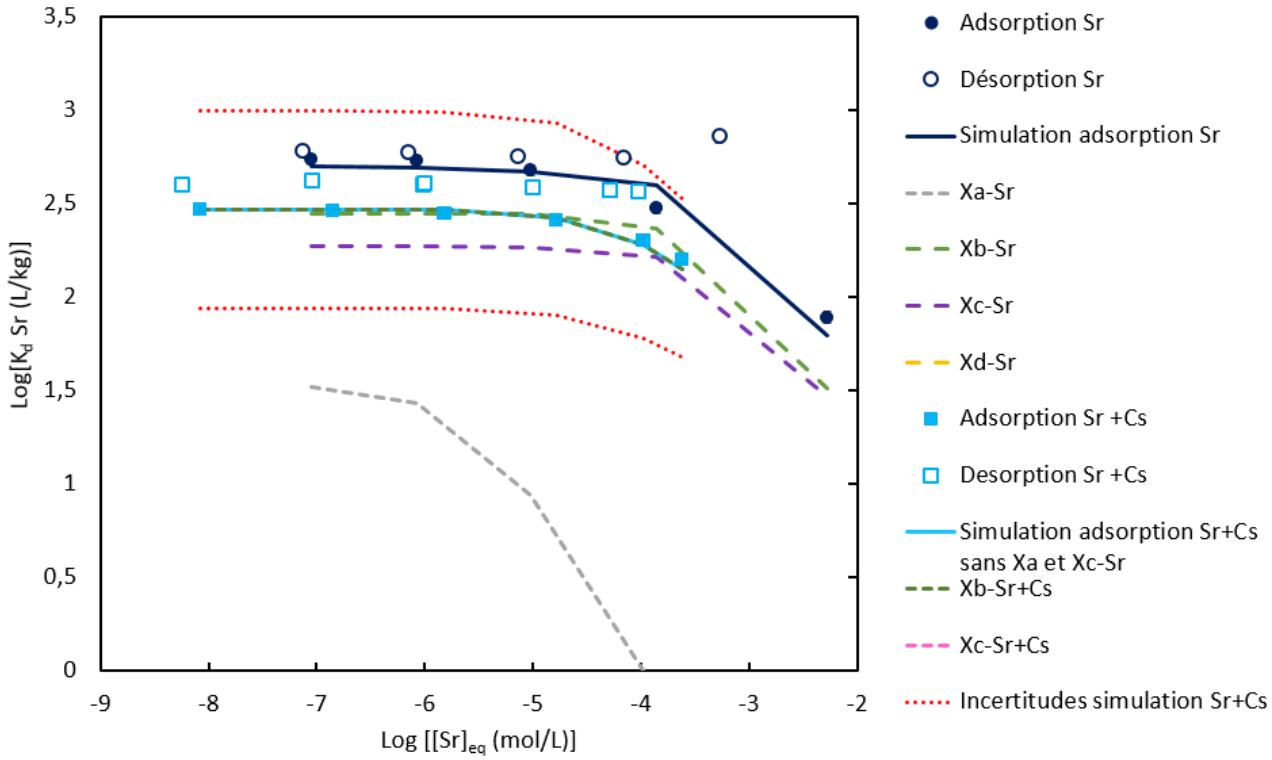
Coefficient de distribution de Cs en fonction de la concentration de Sr sur la Ca-illite, avec [Cs] = $10^{-9,6}$ mol.L^{-1}, pH = 7,8, I = 0,004 mol.L^{-1}.



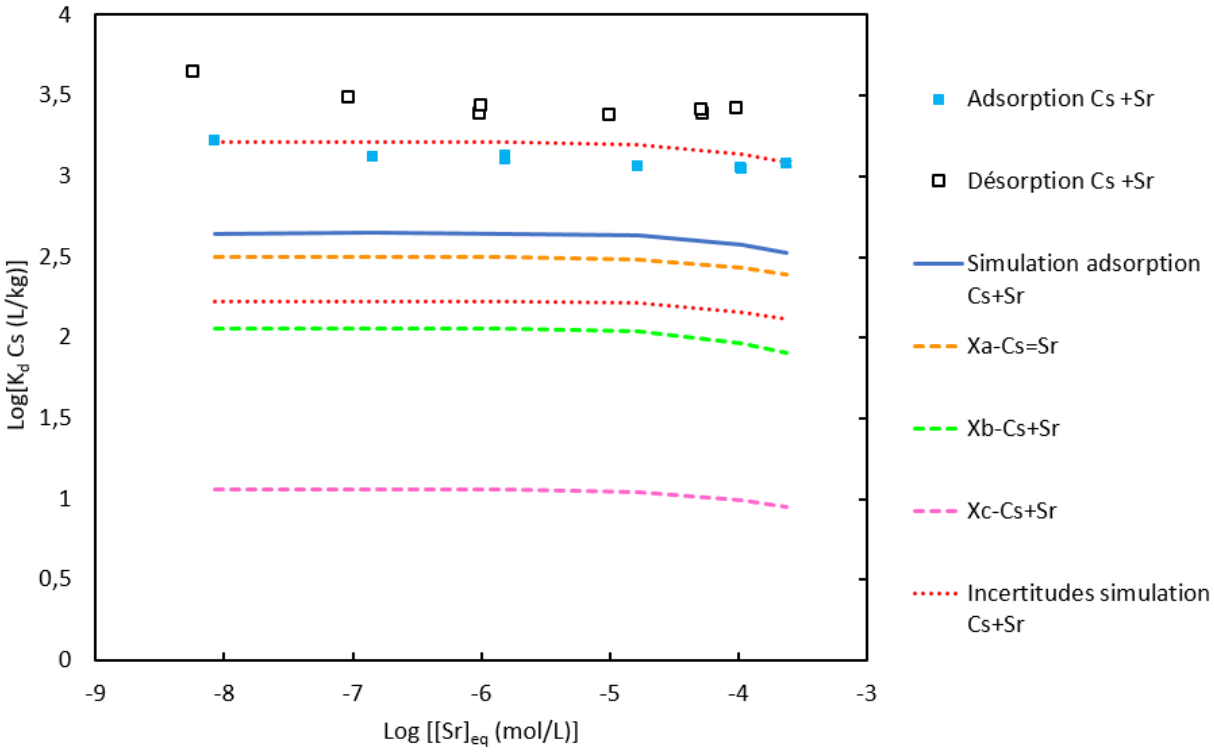
Isotherme de sorption de Cs en concentration, sur la Ca-smectite, avec [Sr] = 1e-4 mol.L^{-1}, pH = 7,4 , I = 0,004 mol.L^{-1}.



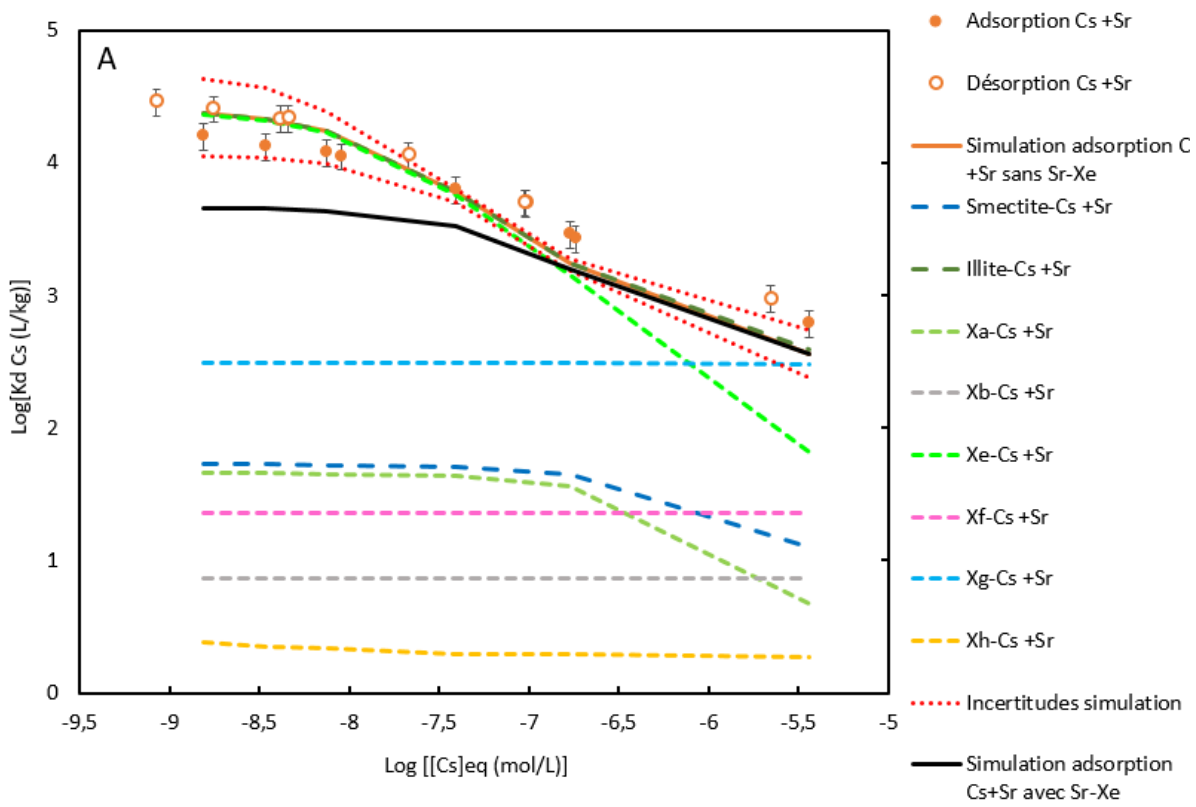
Isotherme de sorption de Sr en concentration sur la Ca-smectite, avec [Cs] = $10^{-8,4}$ mol.L^{-1}, pH = 7,4, I = 0,004 mol.L^{-1}.



Coefficient de distribution de Cs en fonction de la concentration de Sr sur la Ca-smectite, avec [Cs] = $10^{-8,4}$ mol.L^{-1}, pH = 7,4, I = 0,004 mol.L^{-1}.



Annexe 4-5 : Isotherme de sorption de Cs sur la fraction argileuse décarbonatée. Modélisation sans échange de Sr sur le site X_e.



Annexe 4-6 : Calcul de la pCO_2 pour la modélisation des isothermes en condition carbonatée.

Les équilibres des carbonates en solution :

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$$

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$$

La relation d'équilibre entre le CO_2 et H_2CO_3 donne la constante α :

$$\alpha = \frac{(H_2CO_3)}{(CO_2)} = 10^{-1,4}$$

La relation d'équilibre entre H_2CO_3 et HCO_3^- donne la constante de réaction Ka

$$Ka = 10^{-6,4}$$

En considérant les trois relations d'équilibre et les constantes qui en découlent, l'équation d'équilibre entre CO_2 et HCO_3^- peut être décrite par la relation :

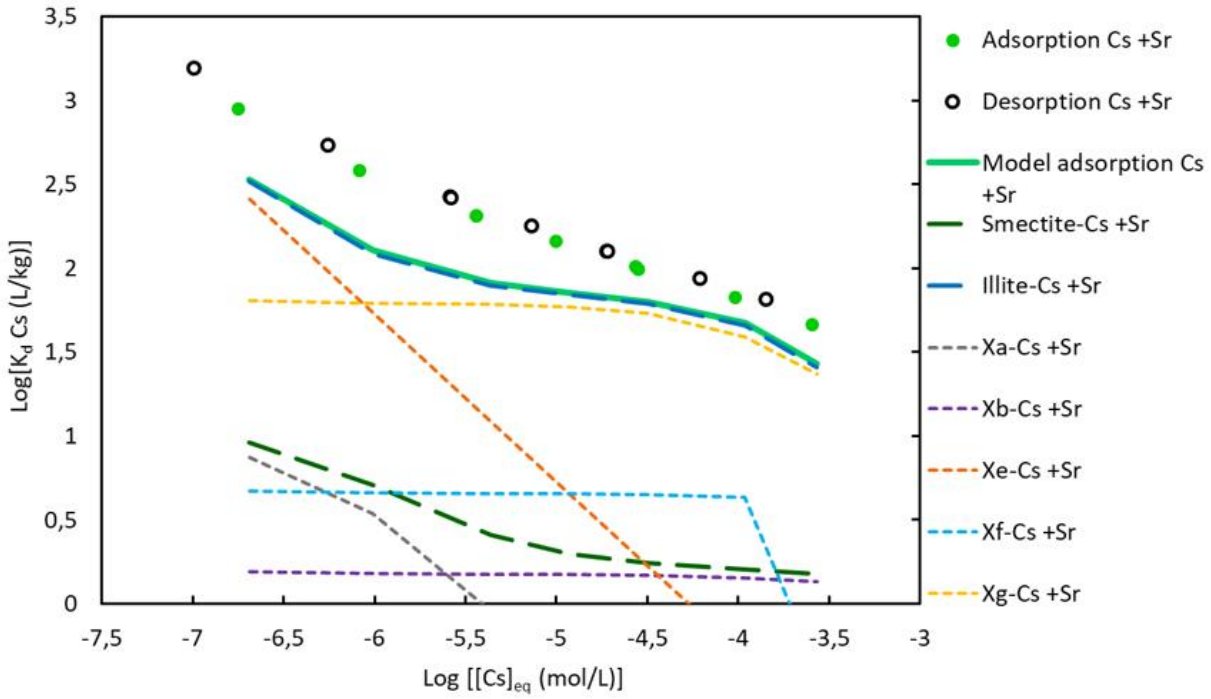
$$\gamma.[HCO_3^-][H^+] = Ka\,.\,\alpha\,.[CO_2]$$

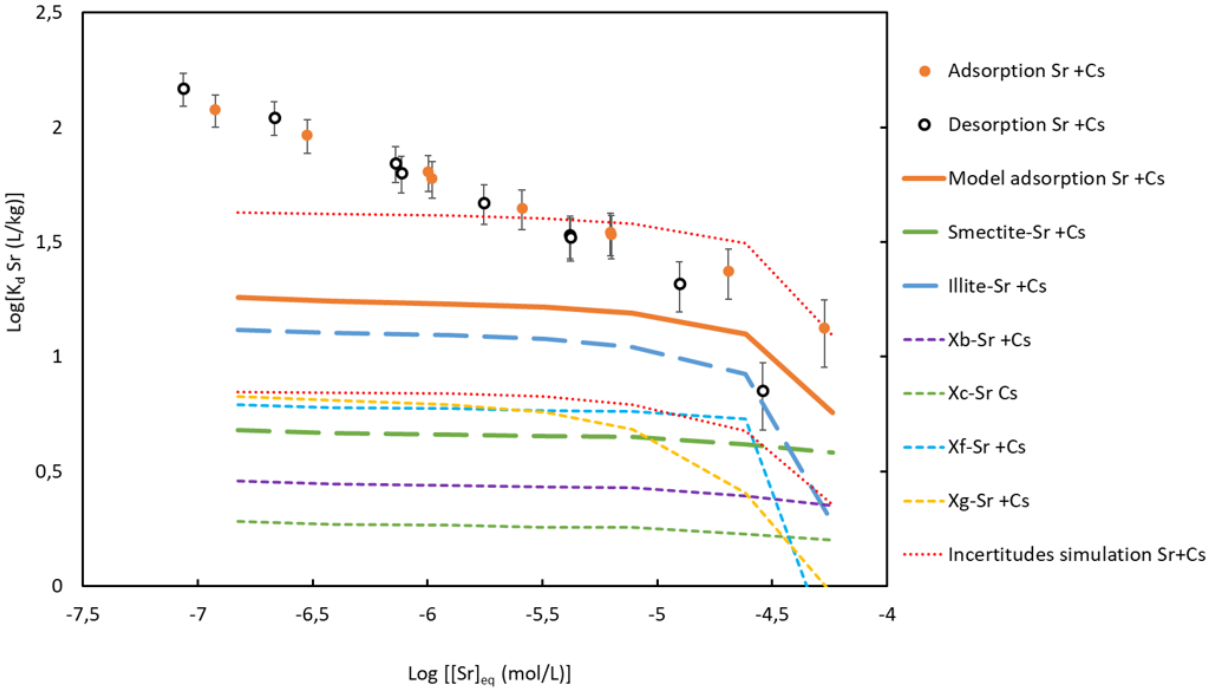
Avec γ, le coefficient d'activité de HCO_3^-.

$$[CO_2] = \frac{\gamma . [HCO_3^-][H^+]}{Ka \, . \alpha}$$

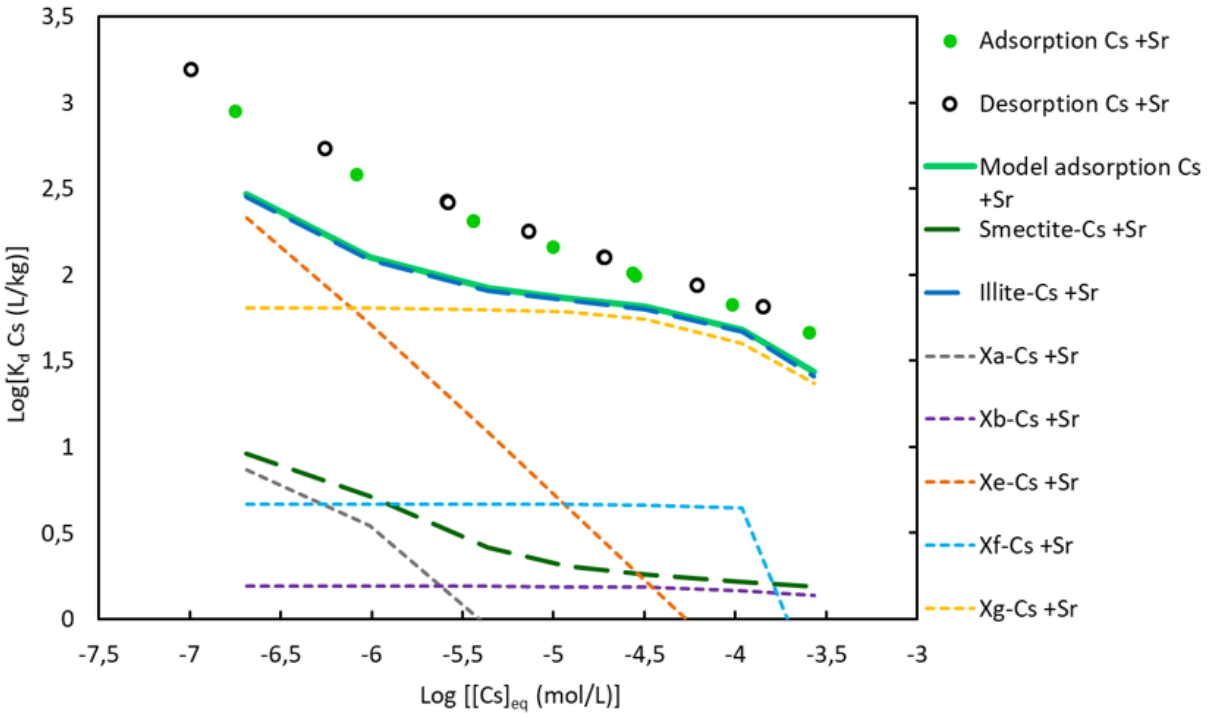
$$pCO_2 = 10^{[CO_2]}$$

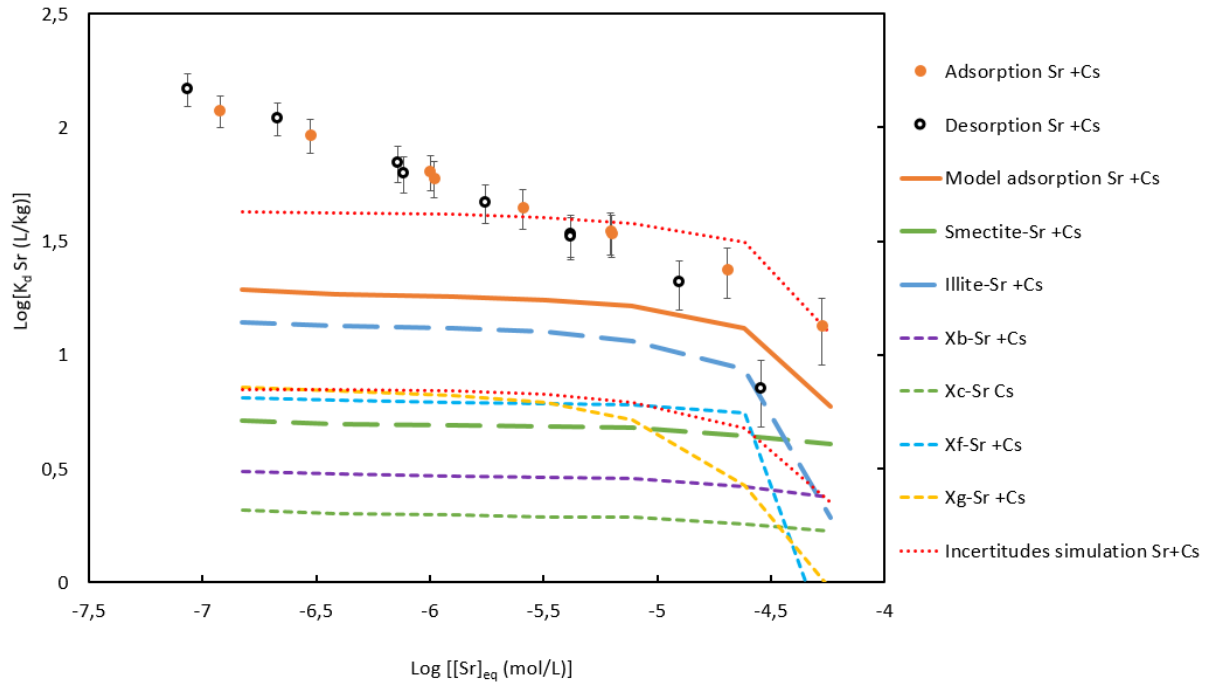
Annexe 4-7 : Modélisation de la sorption de Cs et de Sr sur le sol sans compétition du K sur les sites de sorption du sol.



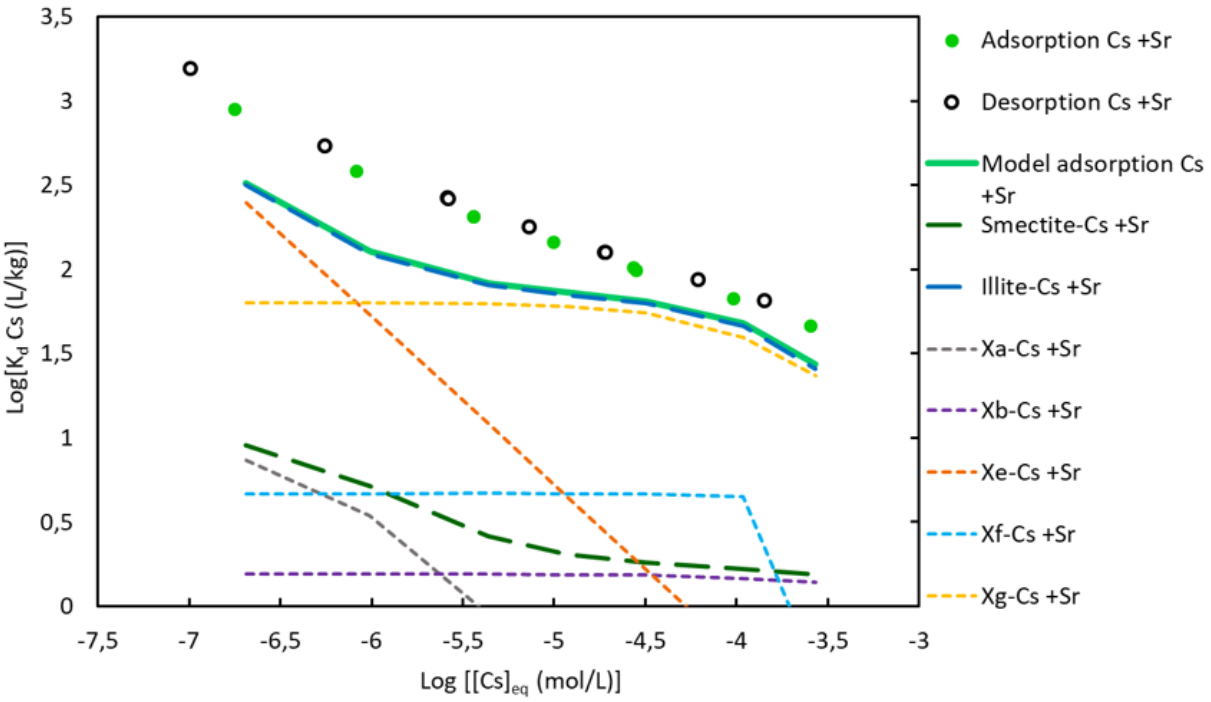


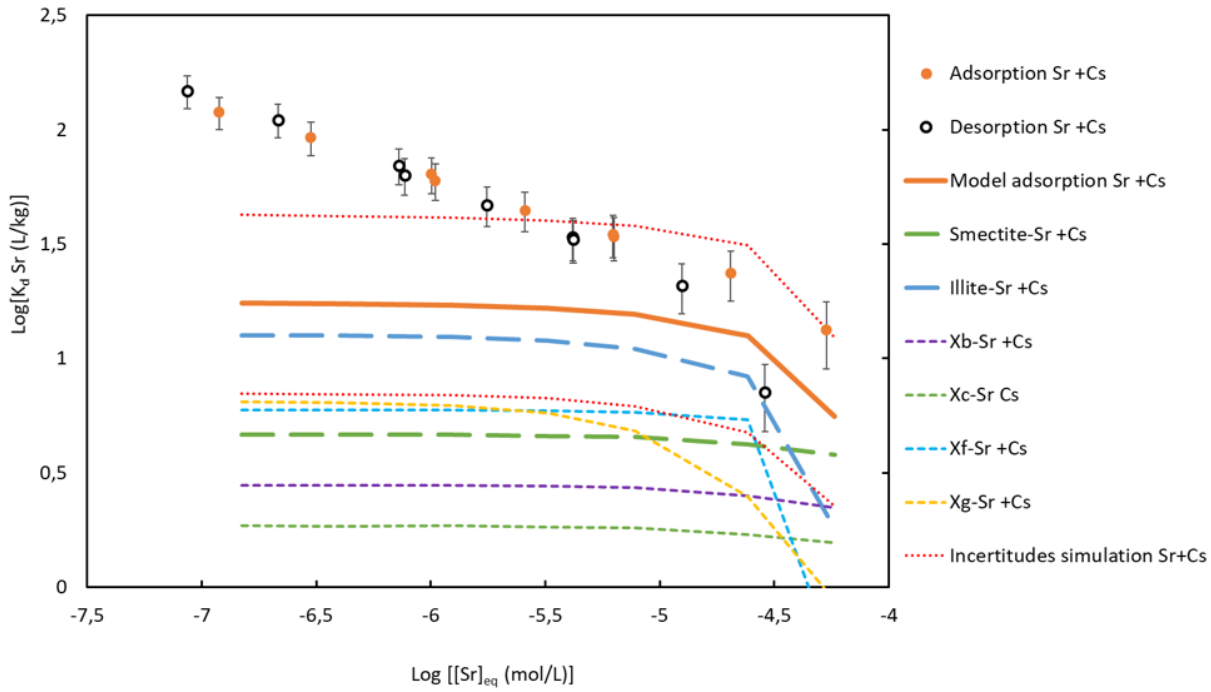
Annexe 4-8 : Modélisation de la sorption de Cs et de Sr sur le sol sans compétition du Mg sur les sites de sorption du sol.



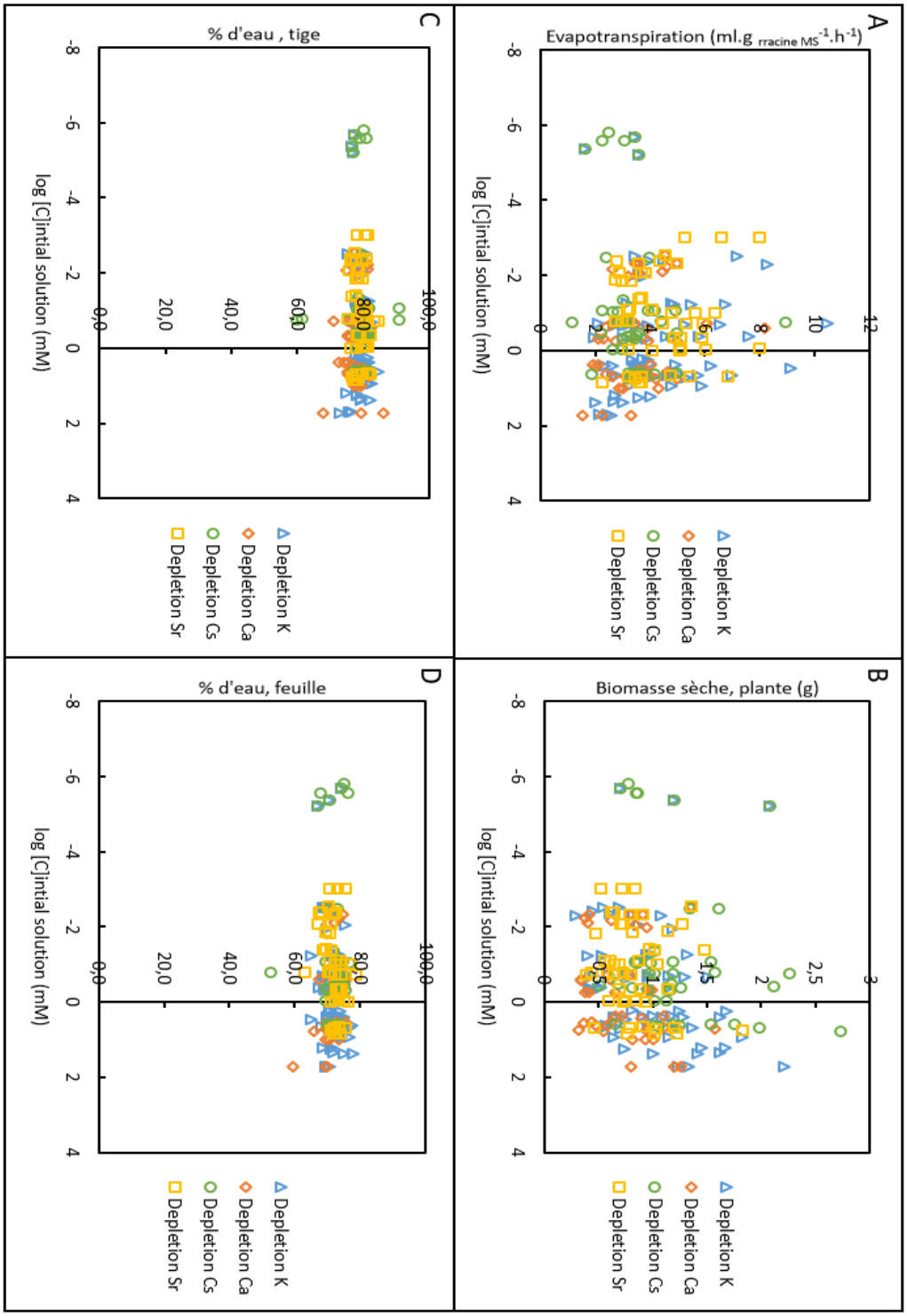


Annexe 4-9 : Modélisation de la sorption de Cs et de Sr sur le sol en condirant seulement l'échange sur la phase solide avec Cs, Sr et le cation d'échange majeur (Ca) dans la solution de fond.

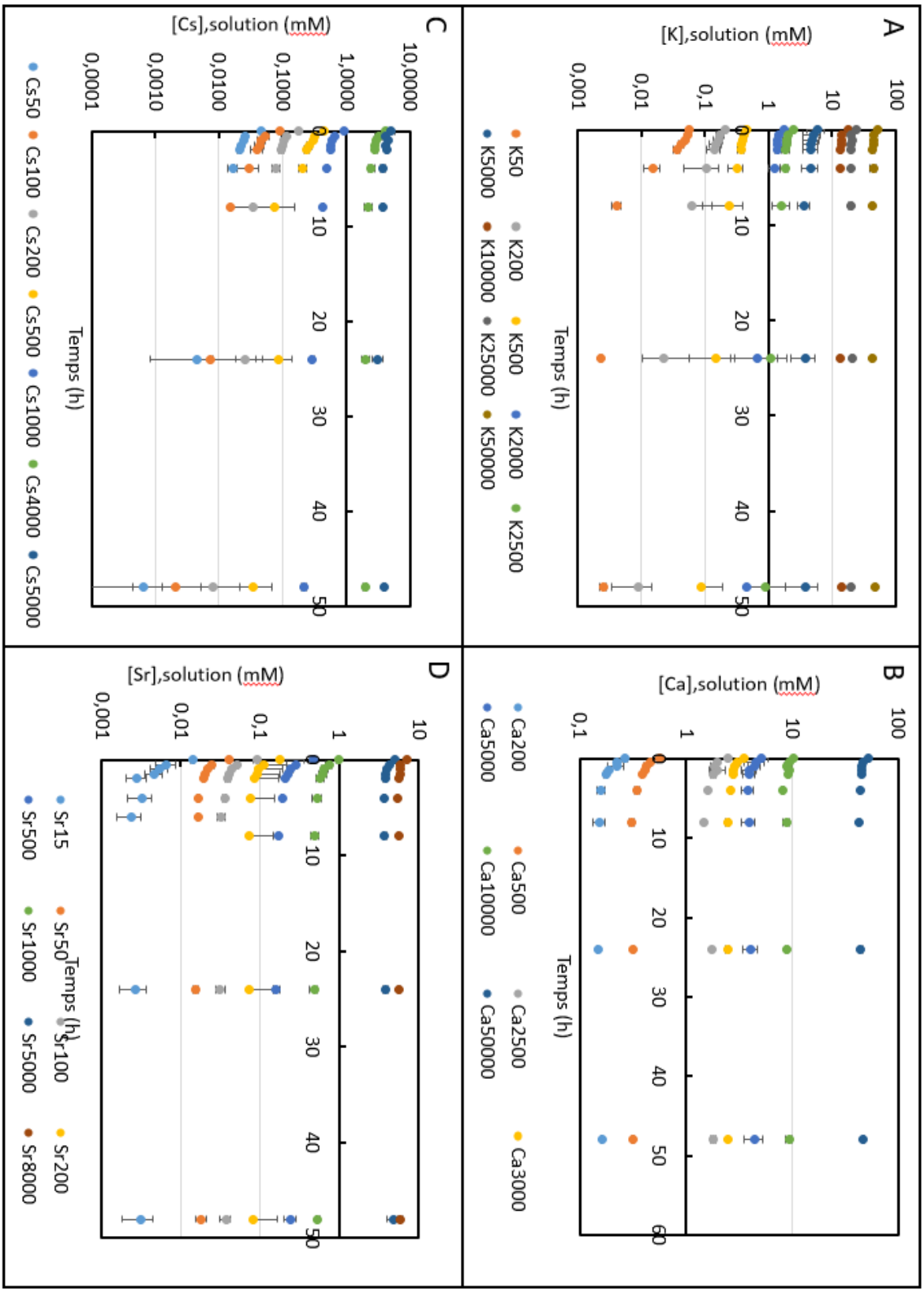




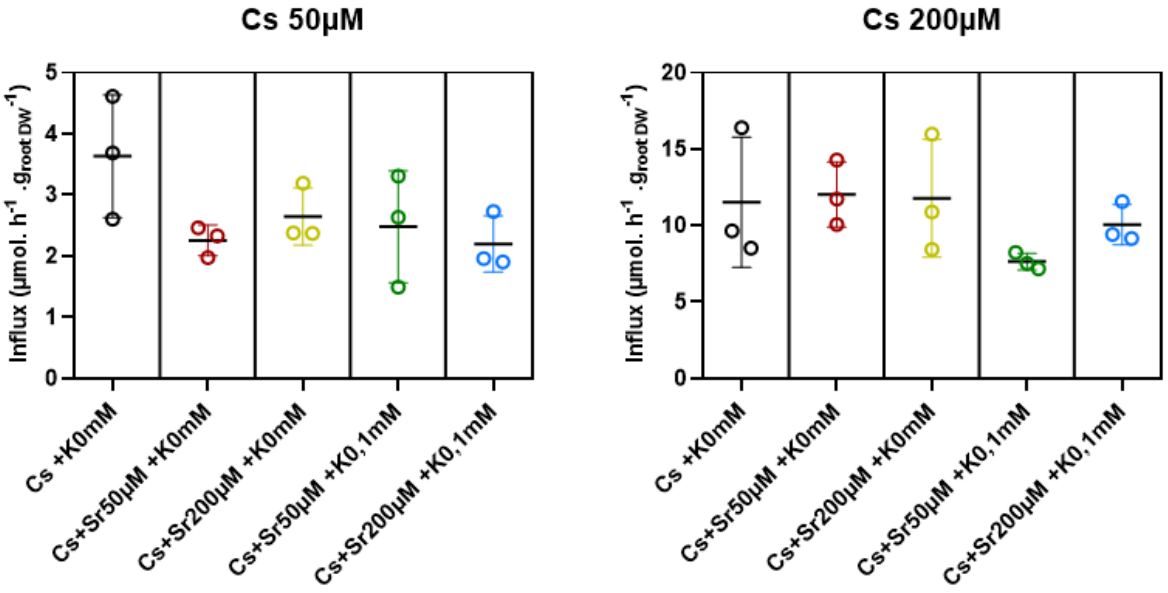
Annexe 5-1 : Paramètres d'évapotranspiration (A), de biomasse sèche de la plante (B), de teneur en eau de la tige (C) et des feuilles (D) en fonction de la concentration de la solution initiale et selon les types d'élément testé lors des déplétions.



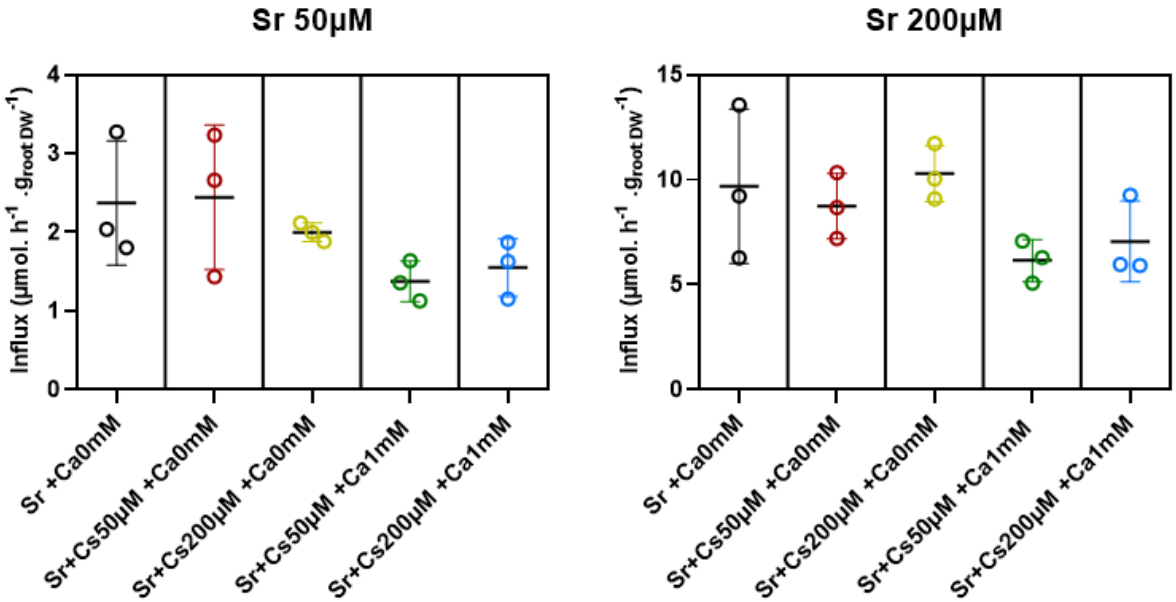
Annexe 5-2 : Les courbes de déplétion de K (A), Ca (B), Cs (C) et Sr (D) représentées par les concentrations moyennes de la solution au cours du temps, selon les conditions de concentration testées. Les incertitudes sont calculées par rapport à l'écart type entre les réplicas d'une même condition de concentration.



Annexe 5-3 : Influx mesuré de Cs pour des concentrations en solution de 50 et 200µM en présence ou non d'une compétition avec K et/ou Sr.



Annexe 5-4 : Influx mesuré de Sr pour des concentrations en solution de 50 et 200µM en présence ou non d'une compétition avec Ca et/ou Cs.



Annexe 5-5 : FBA et FT de K pour les déplétions en K seul et en présence de Cs et Sr

