amU
Aix Marseille Université

NNT : 0000AIXM0000

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix Marseille Université
le 13 juin 2025 par

Léonore Flipo

Caractérisation de la dynamique de fractionnement solide/liquide de radionucléides en rivière

Discipline
Sciences de l'Environnement

Spécialité
Environnement et santé

École doctorale
ED 251

Laboratoire/Partenaires de recherche
ASNR/PSE-ENV/STAAR/LRTA
ASNR/PSE-ENV/SPDR/LT2S
EDF/R&D/LNHE

ASNR Autorité de sûreté nucléaire et de radioprotection

EDF

Composition du jury

Lydie Le Forestier — Rapporteuse
Maitre de conférence à l'Université d'Orléans
Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO)

Marc Benedetti — Rapporteur
Professeur à l'Université Paris Diderot
Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP)

Elsa Vitorge — Examinatrice
Ingénieure-chercheuse Environnement à EDF
DIPDE- Département Etude - Service Environnement

Mélanie Auffan — Présidente du jury
Directrice de recherche au CNRS - Aix Marseille Université
Centre de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement (CEREGE)

Olivier RADAKOVITCH — Directeur de thèse
Directeur de recherche à l'ASNR - Université d'Aix Marseille
Laboratoire de Recherche sur les Transferts dans les écosystèmes Aquatiques (LRTA)

Frédéric COPPIN — Co-directeur de thèse
Chercheur à l'ASNR - Université d'Aix Marseille
Laboratoire de Recherche sur les Transferts dans les Sites et Sols pollués (LT2S)

Affidavit

Je soussignée, Léonore Flipo, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Olivier Radakovitch et Frédéric Coppin, 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 Vinon-sur-Verdon, le 9 avril 2025



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

- Liste des publications et/ou rapports réalisées dans le cadre du projet de thèse :

  1. Flipo, L., Coppin, F., Garcia-Sanchez, L., Ciffroy, P., Radakovitch, O. « Radionuclide sorption dynamics in the Rhone River: Experimental and modelling approach» 2025. *Journal of Environmental Geochemistry*. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2024.107609
  2. Flipo, L., Ciffroy, P., Coppin, F., Garcia-Sanchez, L., Boyer, P., Radakovitch, O. « Comparing steady-state and dynamic models for simulating the transport of radionuclides in river systems. ». *En preparation*
  3. Flipo, L., Coppin, F., Radakovitch, O. « Résultats des premières expérimentations de cinétiques d'adsorption/désorption du programme FRACDYN. » Livrable pour le GGP-Environnement, fiche V1.302. 2023. Rapport n°2023-00263.
  4. Flipo, L., Coppin, F., Radakovitch, O. « Descriptif des premières expérimentations et des protocoles d'adsorption/désorption du programme FRACDYN. » Livrable pour le GGP-Environnement, fiche V1.302. 2022. Rapport n°2022-00316.

- Participation aux conférences et écoles d'été au cours de la période de thèse :

  1. « Characterization of solid/liquid fractionation dynamics of radionuclides in rivers: application to numerical models.» **Oral**. 6th International Conference on Radioecology & Environmental Radioactivity (ICRER). 24-29 novembre 2024, Palais du Pharo, Marseille, France.
  2. « Caractérisation de la dynamique du fractionnement solide/liquide de radionucléides en rivière. » **Oral**. 33ème Congrès de l'école doctorale 251 *Sciences de l'Environnement* (Aix-Marseille Université). 16-17 mai 2024, CEREGE, Campus de l'arbois, Aix en Provence, France. *Prix du meilleur Oral.*
  3. « Caractérisation de la dynamique du fractionnement solide/liquide de radionucléides en rivière. » **Oral**. Journée des thèses de l'IRSN. 2-5 avril 2024, Arles, France.
  4. « Dynamics or solid/liquid fractionation of radionuclides in rivers: application to numerical models. » **Oral.** ICOBTE&ICHMET joint international conference. 6-10 septembre 2023, Wuppertal, Allemagne.
  5. « Dynamics or solid/liquid fractionation of radionuclides in rivers: application to numerical models. » **Poster.** GOLDSCHMIDT international conference. 9-14 juillet 2023, Lyon, France. https://doi.org/10.7185/gold2023.15116
  6. « Caractérisation de la dynamique du fractionnement solide/liquide de radionucléides pour la modélisation de leur transfert en rivière. » **Oral**. Journées des thèses de l'IRSN. 28-31 mars 2023, La grande Motte, France.
  7. « Caractérisation de la dynamique de fractionnement solide/liquide de Cs-137, Co-60, Mn-54 et Ag-110m dans des cours d'eau du bassin versant du Rhône. » **Poster**. Journées des thèses de l'IRSN. 28-31 mars 2022, La colle sur Loup, France.

Résumé

Le transfert des radionucléides rejetés dans les fleuves par les installations nucléaires est conditionné par la répartition de leur activité entre les phases dissoute et particulaire. Ce fractionnement solide/liquide est couramment défini par le coefficient empirique K_d et son utilisation dans les modèles suppose une répartition à l'équilibre, instantanée et réversible, hypothèses rarement vérifiées. L'objectif de la thèse est d'évaluer si des modèles de transfert intégrant une ou plusieurs cinétiques pour décrire ce fractionnement permettent des estimations plus fines et plus réalistes qu'une approche à l'équilibre. L'échange de ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn et ^{110m}Ag avec 5 échantillons de matières en suspension naturelles de rivières prélevés le long du bassin versant du Rhône a été suivi en laboratoire pendant 2 mois. Des dilutions de la suspension contaminée ont été réalisées après 1, 3, 10, 21 ou 31 jours d'adsorption préalable pour simuler une arrivée d'eau non contaminée depuis un affluent. De nouvelles cinétiques ont été observées pour les 4 radionucléides après ces dilutions, caractérisées par une désorption rapide suivie d'une cinétique de resorption avec des plateaux plus ou moins marqués. Les ratios solide/liquide R_d obtenus sur l'ensemble des expériences ont montré une variabilité qui recouvre la quasi-totalité des valeurs de K_d rapportées dans la littérature. Ces R_d sont en moyenne supérieurs d'au moins un facteur 10 après la dilution, une tendance observable dans la littérature entre les K_d obtenus en adsorption ou désorption. Ces données expérimentales obtenues ont été utilisées pour ajuster les paramètres d'un modèle à l'équilibre (Kd) et de modèles impliquant une ou plusieurs cinétiques (EK et KK). Ces derniers ont été capables de prédire une modification du R_d avec le temps et lors la dilution, mais se sont révélés limités pour prédire les cinétiques complexes de désorption-resorption observées. Les données expérimentales et les paramètres ajustés seront utilisés pour la réalisation de scénarios tests de transferts à l'échelle de la rivière.

Mots-clés : Cinétique, fractionnement, rivière, radionucléides, sorption

Abstract

The transfer of radionuclides discharged from nuclear facilities into rivers is conditioned by their solid/liquid fractionation, which is usually represented by an equilibrium approach using the partition coefficient K_d. This coefficient, which is widely used in modelling, assumes an instantaneous and fully reversible reaction. However, such assumptions are rarely verified. Therefore, this study aims to assess whether models incorporating one or more kinetics to describe this fractionation provide more accurate estimates than the equilibrium approach. The exchanges of ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn, and ^{110m}Ag between solution and riverine suspended particulate matter from the Rhone watershed (France) were followed in the laboratory for 2 months. Dilutions of the contaminated suspension were carried out after 1 h, 3, 10, 21 and 31 days of prior adsorption to simulate a change in environmental conditions such as the input of uncontaminated water from a tributary. Dilution induced a quick release from solid to liquid phase at first, but it was followed by an unexpected re-adsorption with variable kinetics. The solid/liquid ratios R_d after dilution were on average at least a factor of ten higher than before dilution, which is also the case for the K_d obtained in the literature for adsorption and desorption. R_d covered all or almost all the K_d values reported in the literature, which would not have been observed without the dilutions. Data sets were used to fit the parameters of a Kd model and models involving one or two kinetics. Unlike the Kd model, the kinetic models predicted a variation in R_d over time and when environmental conditions changed. However, models developed for one-step sorption showed limits in reproducing the kinetics observed after a dilution. Experimental data and adjusted parameters are now available to carry out river-scale test scenarios using these different approaches.

Keywords: kinetics, fractionation, river, radionuclides, sorption

Remerciements

Ce travail n'aurait pas vu le jour sans l'ouverture d'esprit d'Olivier Radakovitch et Frédéric Coppin qui, dès le départ, ont accepté d'encadrer une personne qui se pose beaucoup (trop) de questions. Merci à eux pour leur confiance et leur patience. J'ai eu beaucoup de chance d'avoir été encadrée par des personnes parfaitement complémentaires et qui sont restées disponibles malgré leurs responsabilités et emplois du temps chargés.

Merci de tout cœur à Laurent Garcia-Sanchez. Je suis très reconnaissante du temps, de l'écoute et de la bienveillance que tu m'as accordée. Merci d'avoir accepté de collaborer avec moi sur tes modèles, j'ai beaucoup appris. Merci aux autres membres du projet FRACDYN Patrick Boyer et Philippe Ciffroy pour les discussions intéressantes, merci à Philippe de m'avoir accueillie à Chatou.

Merci au LRTA, en particulier à Hugo Lepage, Véronique Elysée et Valérie Nicoulaud-Gouin pour leurs expertises et leur gentillesse. Merci à Franck Giner qui trouve toujours tout même au dernier moment, merci pour ta gentillesse à toute épreuve, et ces sorties terrain « éclairs ». Merci Daniel Orjollet de m'avoir accordé ta confiance sur la spectro gamma. Merci à David Mourier, Alexandra Gruat et Geneviève Dur pour les échantillons et les analyses dans le cadre de l'OSR. Merci à Cyrielle Jardin, Gilles Alcalde et Sylvain Bassot de la plateforme LUTECE pour leur réactivité et leur précision. Merci à Christelle Antonelli pour les informations et explications de comment marche la surveillance au LEREN, c'était très intéressant. Merci à Cheryl Nfanda, Loïc Carasco et Arnaud Martin-Garin pour leur aide en zone contaminante à quelques moments fatidiques.

Merci aux collègues et ami.es, notamment Kathleen Pele, experte en solutions python pour tout (le LRTA a beaucoup de chance de t'avoir). Merci pour ton enthousiasme à répondre à toutes mes questions de mathématique. Merci aux brillant.es Zeinab Mawassy et Clément Car, j'étais tellement ravie de vous avoir à mes côtés et de partager autant avec vous, vous m'avez beaucoup manqué à Cadarache. Merci à Thomas Seyer et Rosalie Boune qui ont fait de la pièce 1 du bâtiment 159 un endroit si joyeux.

Merci au CEREGE de m'avoir ouvert ses portes. Un grand merci à Daniel Borschneck grâce à qui j'ai pu obtenir des analyses DRX et à Antoine Martelet avec qui je suis allée au synchrotron. Merci beaucoup à Jérôme Labille pour cette super expérience, j'étais ravie de participer, et merci pour ton accueil au CEREGE.

Je tiens à remercier chaleureusement les membres de mon comité de suivi de thèse, Jérôme Labille, Jörg Schäfer et Elsa Vitorge. Je n'aurais pas pu rêver mieux comme comité. Les discussions avec vous étaient très enrichissantes et motivantes. Merci beaucoup pour votre bienveillance.

Merci à Elsa Vitorge d'avoir en plus accepté de faire partie de mon jury, et je clôture donc cette page en remerciant Lydie le Forestier, Mélanie Auffan et Marc Benedetti. Merci beaucoup à tous les quatre pour l'intérêt que vous portez à ce travail et d'avoir accepté de faire partie de mon jury. Je vous souhaite une bonne lecture.

Table des matières

Affidavit **2**
Liste de publications et/ou brevets et participation aux conférences **3**
Résumé **4**
Abstract **5**
Remerciements **6**
Table des matières **8**
Avant-propos **11**
Introduction générale **13**
1. Chapitre 1 : Enjeux et Etat des connaissances **19**
1.1. Les rejets de radionucléides en rivière 20
1.1.1. Contexte des rejets 20
1.1.2. Cas d'étude 23
1.1.3. Après le rejet 27
1.2. Les facteurs influençant le $\boldsymbol{Kd}$: consensus et incertitudes 30
1.2.1. Physico-chimie du milieu 30
1.2.2. Cinétiques et rapport au temps 37
1.2.3. Saturation et compétition 39
1.2.4. Charge en suspension (m/V) 40
1.2.5. Synthèse des facteurs d'influence 42
1.3. Bases de données de $\boldsymbol{Kd}$ existantes 43
1.4. Les outils actuels de prédiction 46
1.4.1. Modèles de fractionnement solide/liquide 46
1.4.2. Acquisition des paramètres 50
1.5. Approche du projet de thèse 52
1.5.1. Stratégies scientifiques 52
1.5.2. Synthèse 55
2. Chapitre 2 : Matériel et Méthodes **56**
2.1. Matériel 57
2.1.1. Matières en suspension 57
2.1.2. Eaux de rivières 63

2.1.3. Suspensions 66
2.1.4. Contamination 67
2.2. Analyse de l'activité gamma 68
2.3. Expérimentations 70
2.3.1. Conditions expérimentales 70
2.3.2. Isothermes 73
2.3.3. Cinétiques 76
2.4. Bilan de toutes les analyses : méthodes et réalisation 80
2.5. Modélisation 81
2.5.1. Description des modèles 81
2.5.2. Ajustements des paramètres 83
3. Chapitre 3 : Résultats des échantillons du Rhône 85
3.1.1. Dynamique de sorption de radionucléides dans le Rhône : approche expérimentale et modélisation 86
3.2. Réponses des modèles 103
3.2.1. Sélection des données 103
3.2.2. Paramètres de saturation 106
4. Chapitre 4 : Ensemble des données expérimentales 114
4.1. Résultats 115
4.1.1. Batchs parents 115
4.1.2. Effet des dilutions 118
4.1.3. Synthèse 126
4.2. Discussion 127
4.2.1. Affinités 128
4.2.2. Analyse des données obtenues en comparaison avec la littérature 134
Conclusion 141
5. Chapitre 5 : Perspectives 143
5.1. Applications à la modélisation des transferts en rivière 145
5.1.1. Présentation succincte des modèles rivière 145
5.1.2. Présentation des scénarios discutés 148
5.2. Perspectives expérimentales 151
Conclusion générale 154
Bibliographie 156
Table des figures 183

Table des tableaux **190**

Notes **192**

ANNEXES **193**

A. Réflexions autour du projet de recherche 193

B. Annexes du chapitre 2 207

B.1. Minéralogie 207

B.2. Suspensions filtrées 213

B.3. Description de l'expérimentation test 213

B.4. Contamination radioactive 214

B.5. Charge en suspension 215

B.6. Bilan de masse 217

C. Annexes du chapitre 3 225

D. Annexe du chapitre 4 232

Avant-propos

Ce travail de thèse est alimenté par un questionnement sur le paramètre du « K_d », également désigné coefficient de partage ou coefficient de distribution, très largement utilisé dans les approches de modélisation visant à représenter et à anticiper le transfert des contaminants dans les milieux naturels. Tel qu'entendu ici et de manière générale, le K_d représente le partage à l'équilibre d'un élément entre le solide et le liquide. Il est hérité des constantes de réactions entre produits et réactifs en chimie, mais souvent utilisé comme un simple paramètre de distribution. C'est un paramètre intégratif global, qui permet de simplifier en un seul ratio, l'ensemble des processus régissant les échanges des contaminants entre la phase solide et la phase liquide.

Gauthier Fontaine, dans son travail de thèse en épistémologie, explicite l'historique, la compréhension, l'emploi et l'utilisation de ce paramètre : le K_d est un objet pratique et simple, largement utilisé, mais qui pourtant « *semble en tout point dépassé* » (Fontaine, 2022). Durant mes trois ans au sein de l'IRSN, j'ai pu en effet entendre des propos divergents sur l'utilisation du Kd, que je pourrais retranscrire grossièrement ainsi :

« *On a toujours fait comme cela.* »
« *Cette approche est simple, mais elle ne marche pas plus mal qu'autre chose pour un besoin en étude d'impact : dans la vraie vie, elle reste la manière la plus efficace pour prendre des décisions en cas de contamination.* »
« *Mais comment est-ce possible d'utiliser encore cette approche simpliste fausse, pour des sujets aussi sérieux* ?»

En débutant ma thèse, j'ai comme mis un pied dans une controverse me dépassant largement. J'y ai été confrontée surtout lorsque j'ai présenté mon travail en conférence internationale pour la première fois (Goldschmidt, 2023). J'ai découvert les divergences d'approches mécanistiques et empiriques dans les manières de comprendre et prédire les phénomènes étudiés, en particulier en géochimie. Je retiens à ce propos, une différence majeure dans la vision de l'observation factuelle.

L’approche mécanistique utilise les observations pour construire et développer des modèles basés sur des théories et constantes connues. Ces observations sont en fait l’addition de réactions et de constantes obtenues et validées à partir d’expériences spécifiques pour chaque processus, puis assemblées en un tout, parfois incertain. En modélisation géochimique « environnementale », l’approche mécanistique s’appuie alors sur des lois physiques et chimiques pour modéliser précisément les processus régissant le comportement des contaminants (*e.g.* adsorption, diffusion, précipitation), permettant des prédictions robustes et interprétables dans diverses conditions, bien que complexes et exigeantes en données.

À l'inverse, l’approche empirique, utilisée lors de ce doctorat, prend les observations comme source même. Elle repose sur des relations statistiques dérivées de données observées directement, offrant une modélisation plus rapide et bien adaptée à des contextes similaires aux données d'origine, mais avec une portée plus limitée dans des conditions nouvelles. Cette démarche de type « boîte noire » a récemment pris de l’ampleur grâce aux outils de « Machine Learning » qui permettent l’apprentissage par intelligence artificielle de très grosses bases de données, étendant l’applicabilité des modèles. Ces outils, de plus en plus utilisés, semblent ajouter de nouvelles opportunités pour la combinaison des différentes approches dans une démarche plus « holistique ». Mais toujours, le choix dépend du niveau de précision requis, de la variabilité des conditions environnementales étudiées, des outils et surtout de la disponibilité des données.

Cette thèse propose donc une des nombreuses manières d’observer comment les contaminants, en particulier les radionucléides, s’échangent entre le solide et le liquide en rivière. Les méthodes, le matériel, puis les résultats de cette thèse se placent dans une approche empirique choisie, et qui cherche plutôt à affiner les outils de prédictions déjà largement utilisés, sans l’ambition de décrire fondamentalement tous les processus en jeu, que l’on sait très nombreux et complexes en « sciences de l’environnement ».

Cet avant-propos, avec les remerciements, sont les seules parties où je me suis autorisée, en tant qu’autrice, à parler à la première personne. Ce qui suit, qui relate du travail scientifique et technique, sera abordé plus classiquement avec un ton « neutre » et impersonnel. La neutralité scientifique n’est évidemment pas le sujet de ce manuscrit mais les guillemets autour du mot « neutre » sont délibérément placés ici, et je renvoie le ou la lectrice potentiellement intéressée par ce sujet à une annexe dédiée (*annexe A*) que j’ai écrite en 2021 sur ce sujet de recherche. Ces questions de contexte avec la recherche font partie de ma réflexion depuis que j’ai postulé à cette offre de thèse alors je ne peux introduire ce mémoire sans l’évoquer.

Introduction générale

Contexte

Ce travail de thèse a été co-financé d'une part par l'Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire (IRSN) - devenu ASNR depuis le 1er janvier 2025 par fusion avec l'Autorité de Sureté Nucléaire (ASN) à la suite de deux années de péripéties politiques et parlementaires - et d'autre part, par Electricité de France (EDF-R&D). Ce co-financement a lieu dans le cadre du programme de recherche à comité sur la « protection de l'homme et de l'environnement » intitulé GGP-Environnement, dont les études sont réalisées par différents laboratoires des deux organisations. Les études du GGP-Environnement font l'objet de livrables annuels afin de faire part de l'avancée des travaux et de la collaboration.

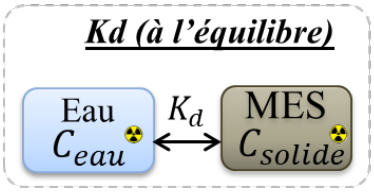
Dans le cadre de ce programme, cette thèse fait partie intégrante du projet FRACDYN (2021-2024) : « Fractionnement solide/liquide dynamique pour la modélisation du transfert des RN dans les rivières ».

L'évaluation du transfert des effluents liquides rejetés dans les environnements aquatiques par l'industrie nucléaire est un enjeu majeur pour la gestion de la ressource en eau, de la qualité des milieux et de la communication aux médias et aux populations. Elle contribue à l'expertise des rejets autorisés, des opérations de démantèlement en cours et à venir ainsi qu'à celle des situations accidentelles. Pour évaluer des scénarios sur le devenir à moyen et long- termes, les codes de calculs doivent associer des modèles hydro-sédimentaires (flux d'eau et de particules) et de fractionnement solide/liquide des radionucléides (RN) contenus dans les effluents. Pour ces derniers, un modèle considérant un équilibre entre phase particulaire et phase dissoute (modèle Kd) est le plus souvent utilisé en raison de sa simplicité et de sa documentation.

Cependant, l'hypothèse de l'équilibre instantané et réversible associée au Kd peut-être pénalisante dès lors que ce fractionnement doit être couplé aux mécanismes qui contrôlent le devenir des particules : transport, sédimentation et érosion. C'est le cas notamment en milieu fluvial où les temps de résidence des RN sont courts (les vitesses d'écoulement sont rapides), et où les propriétés physico-chimiques de l'eau ou des particules solides peuvent évoluer de manière contrastée (confluences et interfaces fleuves/mer).

Le Kd, par sa simplicité, suppose que les échanges solide-liquide sont régis par des réactions à l'équilibre et linéaires : l'équilibre est atteint de manière instantanée et l'échange est considéré comme totalement réversible, c'est-à-dire que si le stock évolue d'un côté ou de l'autre, il y aura une compensation instantanée pour rétablir le ratio du K_d :

$$K_d = \frac{C_{solide}}{C_{eau}} \ [L.kg^{-1}]$$



Avec C_{solide} la concentration de l'élément dans le solide et C_{eau} sa concentration dans l'eau. Elles peuvent s'exprimer en concentration massique, volumique ou molaires. Habituellement pour les radionucléides, on parle plutôt d'activités A_{solide} et A_{eau} en Bq.kg^{-1} et Bq.L^{-1} respectivement.

Les coefficients de distribution K_d utilisés pour prédire le transfert des RN et évaluer leur impact radiologique sont généralement des valeurs empiriques issues de la littérature, référencées dans des bases de données par l'IAEA (agence internationale de l'énergie atomique en français). Ces bases de données sont fournies et utilisées par la recherche, et elles présentent une forte variabilité et de grandes incertitudes. Si ces incertitudes sont étudiées par des analyses de la variabilité des données comme dans le cadre du projet MODARIA de l'IAEA (Boyer *et al.*, 2018) ou par des analyses de sensibilité approfondies (*e.g.* Ciffroy & Benedetti, 2018), elles montrent néanmoins que les hypothèses sous-jacentes au K_d, telles que la réversibilité des échanges solide-liquide ou l'équilibre instantané, sont difficiles à confirmer lors de son utilisation (Monte *et al.*, 2005 ; van Leeuwen *et al.*, 2005 ; Degryse *et al.*, 2009 ; Periáñez *et al.*, 2018 ; Zhou *et al.*, 2023). Ainsi, lorsque ces hypothèses ne sont pas vérifiées, certains auteurs ou autrices proposent finalement d'utiliser une appellation alternative, le R_d (*e.g.* Ilina *et al.*, 2020 ; Tachi *et al.*, 2020b), au risque qu'il ne soit pas référencé au même titre que les K_d.

Pour donner un exemple concret, l'outil ERICA, le logiciel classiquement utilisé pour évaluer le risque radiologique pour les organismes terrestres, d'eau douce et marins (*Environmental Risk from Ionising Contaminants: Assessment and Management,* accessible à l'adresse https://erica-tool.com/), inclut des valeurs moyennes de K_d indispensables pour estimer la fraction biodisponible des contaminants. Ces moyennes sont issues de travaux *in situ* ou en laboratoire. Ces moyennes ne sont pas homogènes entre les radionucléides, et sont le produit d'avis d'experts et expertes qui peuvent tenir compte par exemple, d'un manque de

représentativité des mesures en laboratoire ou de défaut de mesure *in situ*, voire d'extrapolation entre radionucléides du fait de l'indisponibilité de certains types de données (*e.g.* ^{137}Cs et ^{134}Cs). Cette sélection subjective des données (dépendante de l'utilisateur ou utilisatrice) contribue à la variabilité des K_d. Finalement, lorsque l'on regarde plus précisément les références utilisées, il y a peu de valeurs de K_d qui vérifient les hypothèses intrinsèques à son utilisation et ceci est au cœur du problème :

L'approche instantanée ignore la dynamique des échanges qui interviennent à court terme et à long terme, dégradant le pouvoir prédictif des modèles (van Leeuwen *et al.*, 2005). Par exemple, lorsque la sorption du RN est en fait plus lente que prédite, l'utilisation du K_d peut largement sous-estimer la concentration dissoute du contaminant à l'échelle de la rivière (Degryse *et al.*, 2009). En effet, une abondante littérature (*e.g.* Ciffroy *et al*., 2003 ; Hatje *et al.*, 2003 ; Ardois & Szenknect, 2005 ; Garnier *et al.*, 2006 ; Periáñez *et al.*, 2018) montre que l'atteinte de l'état d'équilibre peut en fait nécessiter plusieurs jours, voire des semaines.

C'est pourquoi, depuis les années 1980, des études sur les cinétiques d'adsorption et de désorption ont démontré qu'intégrer des dynamiques dans les modèles améliore nettement les prédictions (van Genuchten & Wagenet, 1989 ; Benes *et al.*, 1992 ; Abril & García León, 1993b ; Smith & Comans, 1996 ; Ciffroy *et al.*, 2001 ; Toso & Velasco, 2001 ; Periáñez, 2004 ; Ardois & Szenknect, 2005 ; Garnier *et al*., 2006 ; Kurikami *et al.*, 2017 ; Sui *et al.*, 2022). Plus récemment Hamza Chaïf (2023) a appliqué ces modèles cinétiques sur des expérimentations en laboratoire (réacteurs) à l'ASNR et a encore confirmé l'importance des cinétiques, par une amélioration des prédictions en comparaison à celle réalisées en utilisant un modèle Kd.

Mais dans les bases de données des K_d, ces dynamiques ne sont pas prises en compte de manière homogène. Dans la base de données analysée dans Tomczak *et al.* (2019), plusieurs études en laboratoire qui mesurent des K_d en laboratoire (pour nos 4 RN d'intérêt, en adsorption ou désorption) admettent qu'un temps de contact de 24 ou 48 heures suffit pour atteindre un état stationnaire (*e.g.* Elprince, 1978 ; Ciceri *et al.*, 1988 ; Cochran *et al.*, 2000 ; Veselý *et al.*, 2001 ; Tomczak *et al.*, 2019). D'autres études observent des temps d'atteinte de l'état stationnaire plus longs (Benes *et al.*, 1989a ; Bunker *et al.*, 2000 ; Ciffroy *et al*., 2001 ; Ciffroy *et al*., 2003 ; Hatje *et al.*, 2003). Aussi, dans les études consacrées aux matières en suspension (MES), les cinétiques d'adsorption et de désorption sont rarement étudiées de manière consécutive, contrairement à ce qui peut se produire dans les systèmes fluviaux naturels, où les échanges solide/liquide sont dynamiques et où le sens des réactions peut varier successivement. De plus, lorsqu'ils sont mesurés en laboratoire, les coefficients de partage sont obtenus par

diverses méthodes, contextes, conditions etc… ce qui induit naturellement une variabilité et qui complexifie les analyses statistiques sur les K_d (Beneš *et al*., 1988 ; Tomczak *et al.*, 2019).

In situ, les cinétiques de sorption et de désorption sont plus compliquées à obtenir qu'en laboratoire car elles requièrent de longues et fastidieuses études spatio-temporelles où le terme source de la contamination est clair (*e.g.* après Fukushima). La question de l'équilibre instantané des échanges solide-liquide peut aussi s'y poser. En effet, les K_d « *in situ* », obtenus à partir de concentrations mesurées sur le terrain dans l'eau et le solide (sédiments ou matières en suspension), peuvent être influencés par des facteurs tels que la granulométrie, le débit de la rivière ou la nature de la source de contamination (ponctuelle ou diffuse). En l'absence de suivis spatio-temporels détaillés comme un suivi précis d'une contamination ponctuelle connue (*e.g.* Albrecht, 2003 en rivière, Chaif *et al.*, 2021 sur les profils de sol à Fukushima), ces coefficients peuvent être difficiles à interpréter. Delaval (2020) a montré que les K_d observés *in situ* sont plus élevés que ceux mesurés en laboratoire, où la contamination est récente. Ce phénomène, associé à l'« effet de vieillissement » (*e.g.* Valcke & Cremers, 1994 ; Bulgakov *et al.*, 2002 ; Buekers *et al.*, 2008 ; Delaval *et al.*, 2020), traduit une irréversibilité accrue avec le temps, remettant en cause l'hypothèse de réversibilité instantanée associé au K_d (présence d'hystérèse de réaction entre l'adsorption et la désorption).

Malgré ces nombreuses limites et incertitudes, les K_d demeurent largement utilisés pour les études d'impact environnemental en milieux fluviaux, marins ou à l'échelle des bassins versants (Degryse *et al.*, 2009 ; Periáñez *et al.*, 2018 ; Zhou *et al.*, 2023). Des approches dynamiques (*i.e* faisant varier ce K_d dans le temps) semblent améliorer la compréhension des transferts de contaminants, sans pour autant modifier drastiquement les modèles. Pourtant, leur utilisation reste encore peu démocratisée en étude d'impact, et l'évaluation de leur apport réel à l'échelle de la rivière reste encore à définir. Ainsi, intégrer des cinétiques de sorption et de désorption dans les modèles permet de s'intéresser aux hypothèses du K_d, puisque cette approche est la plus utilisée, tout en évaluant dans quelle mesure ajouter des dynamiques serait pertinent et réaliste :

Comment démocratiser l'intégration de cinétiques en modélisation du transfert des contaminants en rivière et en rendre l'usage plus courant ? Est-ce vraiment significativement mieux et utile à l'échelle du transfert de polluants en rivière d'ajouter des cinétiques par rapport au Kd ?

Objectif de la thèse

L'objectif du projet FRACDYN est donc d'explorer la possibilité d'implémenter une dynamique dans la manière empirique de modéliser le fractionnement solide/liquide des radionucléides en rivière, et d'évaluer si ces modèles intégrant une ou des cinétiques de distribution solide/liquide permettent des estimations plus fines et réalistes que l'approche à l'équilibre, en déterminant leur potentielle applicabilité, leur intérêt et leur domaine opérationnel.

La thèse a pour principal objectif le développement et la réalisation d'un protocole expérimental qui caractérise la dynamique du partage solide/liquide des RN dans les fleuves, en incluant des étapes successives d'adsorption-désorption grâce à des dilutions. Après discussion avec les membres EDF du projet, quatre radionucléides d'intérêts ont été choisis : ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn, ^{110m}Ag.

Ces données expérimentales permettent d'alimenter, calibrer et comparer différents modèles. Une première approche de modélisation a été menée à l'aide de modèles à boîtes présentant des degrés de simplification croissants mais reposant sur un cadre conceptuel commun. Ces modèles ont été adaptés pour l'étude afin de tenir compte des changements de m/V induits par les dilutions, et ils possèdent différentes hypothèses sous-jacentes : (1) une double cinétique (modèle KK, trois boîtes, quatre paramètres cinétiques), (2) un couplage entre un équilibre instantané et une cinétique (modèle EK, trois boîtes, deux paramètres cinétiques) et (3) l'approche à l'équilibre basée sur un coefficient de distribution (Kd, deux boîtes, sans paramètre cinétique).

Les études mises en place et dimensionnées pour alimenter ces concepts doivent tenir compte de plusieurs variables d'influences. En effet, il est nécessaire d'inclure les facteurs qui interviennent dans l'évolution spatiale et temporelle du fractionnement des RN, afin de mieux envisager une approche à l'échelle du bassin versant. Ainsi, plusieurs paramètres ont été déterminées de façon expérimentale (granulométrie, minéralogie, teneur en matière organique, chimie de l'eau et des particules, saturation).

Les processus abiotiques sont considérés prépondérants dans la distribution solide/liquide en rivière. Ce travail de thèse y est spécifique et n'aborde donc pas ou très peu les phénomènes biotiques qui peuvent intervenir.

Organisation du manuscrit

Le présent manuscrit est organisé en six chapitres. Un état de l'art succinct aborde les enjeux et les processus soulevés par les questions et les verrous scientifiques posés par la thèse, puis

expose les stratégies scientifiques et hypothèses de la thèse. La bibliographie exposée permettra d'établir les méthodologies expérimentales et de modélisation explicitées en chapitre deux, puis de développer la discussion des résultats obtenus, décrits en deux chapitres : le chapitre trois présente une première partie des résultats sur deux échantillons de matières en suspension avec une approche de modélisation parue dans un article publié dans le volume 282 de *Journal of Environmental Radioactivity* (Flipo *et al*., 2025). Le chapitre quatre décrit le reste des résultats sur trois autres échantillons, avec des comparaisons, discussions et analyses de toutes les données expérimentales obtenues. Le dernier chapitre détaille diverses perspectives de ce travail, notamment pour une approche à l'échelle de la rivière.

Chapitre 1 : Enjeux et Etat des connaissances

1.1. Les rejets de radionucléides en rivière

1.1.1. Contexte des rejets

Les radionucléides (RN) anthropogéniques sont régulièrement ou accidentellement rejetés dans les rivières par diverses installations nucléaires telles que les centrales nucléaires ou les usines de traitement des déchets radioactifs. Même si la quantité totale d'activité gamma rejetée annuellement dans les rivières a considérablement diminué au cours des dernières décennies, certains émetteurs gamma restent mesurables en aval des points de rejet (Eyrolle *et al*. 2020 ; IAEA, 2024a, 2024b ; IRSN 2024, 2018). De plus, les décisions politiques visant à accélérer et à relancer la production nucléaire à grande échelle entraîneront une augmentation de l'activité nucléaire et par conséquent, de la production de radionucléides artificiels et de déchets radioactifs. En effet, la production nucléaire mondiale devrait augmenter fortement jusqu'en 2035, avec déjà 57 réacteurs nucléaires en construction en 2024 (IAEA, 2024b).

Si les USA et la Chine sont les premiers pays producteurs en nombre de watts, la France est le premier pays utilisateur du nucléaire pour son électricité avec 67 % issu du parc nucléaire en 2023 (RTE, 2024, *Figure 1*). Avec cette activité importante, en plus de l'utilisation du nucléaire pour la médecine ou la défense, des instances régulatrices ont été mises en place à l'échelle nationale par l'ASN (fusionné avec l'IRSN depuis janvier 2025), mais aussi européenne (ENSREG) et internationales (IAEA).

En France, la réglementation des niveaux de rejets dans l'environnement est prise en compte dès la demande de construction de l'installation nucléaire et ses évolutions sont appliquées durant toute la vie de l'installation. Des arrêtés édités par l'ASN peuvent faire évoluer les limites (de rejets et/ou dans l'environnement aux alentours) si besoin (*e.g.* Saint Alban avec l'arrêté 2014 (ASN, 2014), Bugey avec l'arrêté de 2014, révisé en 2022 (ASN, 2022)). Pour cela, chaque installation possède un spectre de rejet, qui est l'ensemble des radionucléides rejetés par un site nucléaire (ASN, 2021).

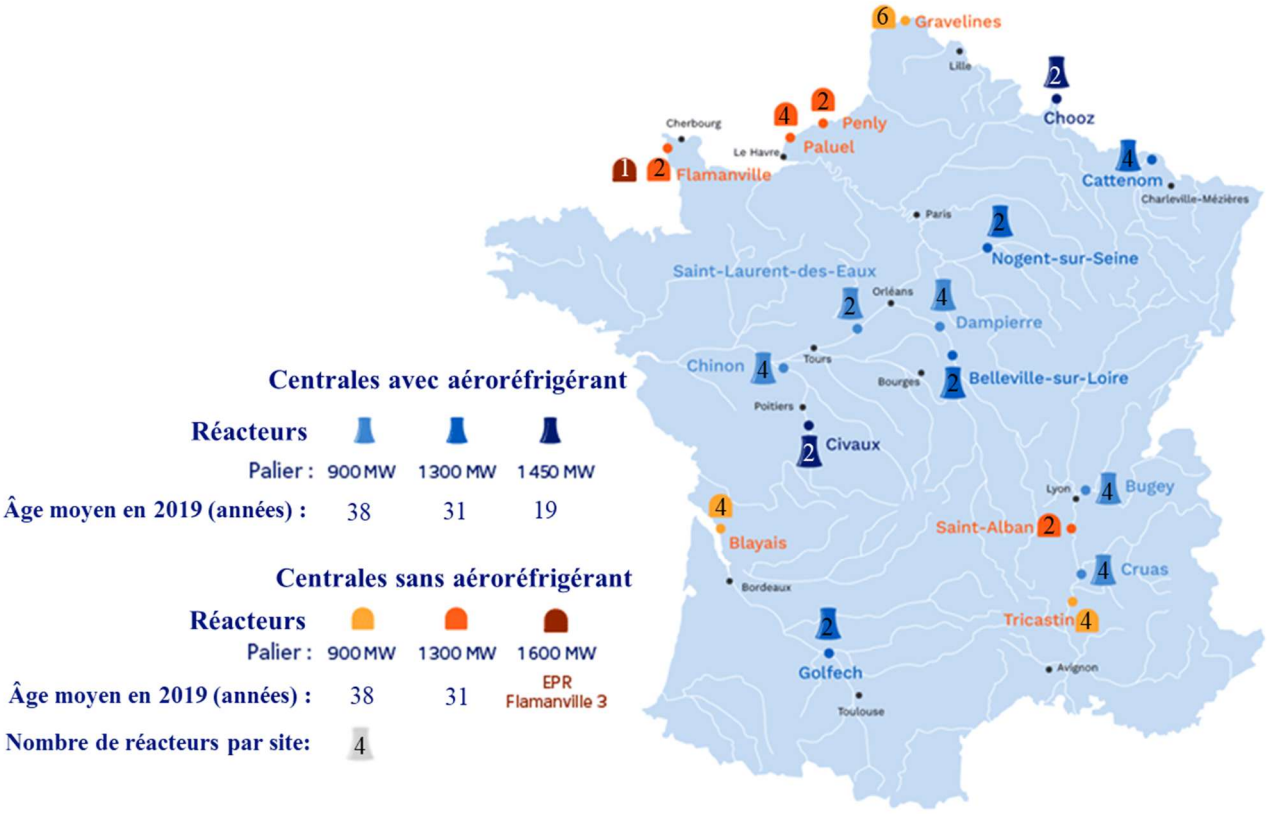


Figure 1 : Parc nucléaire français (adapté de EDF, 2024)

En fonctionnement normal d'une Centre Nucléaire de Production d'Electricité (CNPE), les rejets de RN dissous sont catégorisés en (1) effluents primaires produits dans l'enceinte du réacteur pendant la phase de fonctionnement et (2) effluents usés produits lors d'arrêts de tranche pendant lesquels la production est suspendue ou largement diminuée pour des opérations de contrôle, de maintenance, d'évacuation ou de chargement de combustible, de conditionnement des résines usées et du maintien de la propreté (EDF, 2020). Ces rejets proviennent donc du circuit du réacteur nucléaire (*e.g.* circuit primaire (*Figure 2*)) ou des piscines de désactivation du combustible et ils peuvent également contenir des substances chimiques. Pour garantir un suivi et les limites, ces effluents passent donc par des circuits de traitement via notamment des filtrations et résines (EDF, 2020, 2023d, 2023e) et les techniques de remédiations associées forment un sujet de recherche largement actuel (*e.g.* pour ^{110m}Ag dans Pan *et al*., 2024).

Chaque CNPE à circuit de refroidissement ouvert ou fermé (*figure 1*) publie des rapports annuels environnement qui décrivent la composition des spectres de rejets. Un spectre de référence est systématiquement découpé en quatre familles : Tritium (^{3}H), carbone 14 (^{14}C), iodes (^{131}I) et les autres émetteurs béta/gamma produits de fission ou d'activation appelés PF-

PA (^{54}Mn, ^{63}Ni, ^{58}Co, ^{60}Co, ^{110m}Ag, ^{123m}Te, ^{124}Sb, ^{125}Sb, ^{134}Cs, ^{137}Cs). Si besoin spécifique, par exemple lors du démantèlement d'un réacteur, un spectre de référence spécifique à l'activité est édité (*e.g.* à Bugey, le réacteur 1 étant en déconstruction depuis 1994, son spectre de référence est : Tritium (^{3}H) et PF-PA (^{58}Co, ^{137}Cs, ^{63}Ni, ^{55}Fe)). Lorsqu'un RN est dans un spectre de référence, il doit être obligatoirement déclaré, même si l'activité est inférieure au seuil de décision (*i.e.* trop faible pour être estimée). D'autres RN mesurés ponctuellement (pas tous les mois et avec une activité faible) peuvent apparaître pour certains sites, par exemple ^{51}Cr, ^{99}Mo, ^{99m}Tc (EDF, 2023a). Ainsi, le spectre de rejet peut montrer des variations selon l'activité du site (nombre et type de réacteurs en marche au cours du mois, arrêts de tranches, maintenance). En proportion, le Tritium et le ^{14}C sont les éléments majoritaires de loin (+90 %), tandis que les gamma-émetteurs sont en proportions variables et en majorité à vies courtes, inférieure à 30 ans (EDF, 2020).

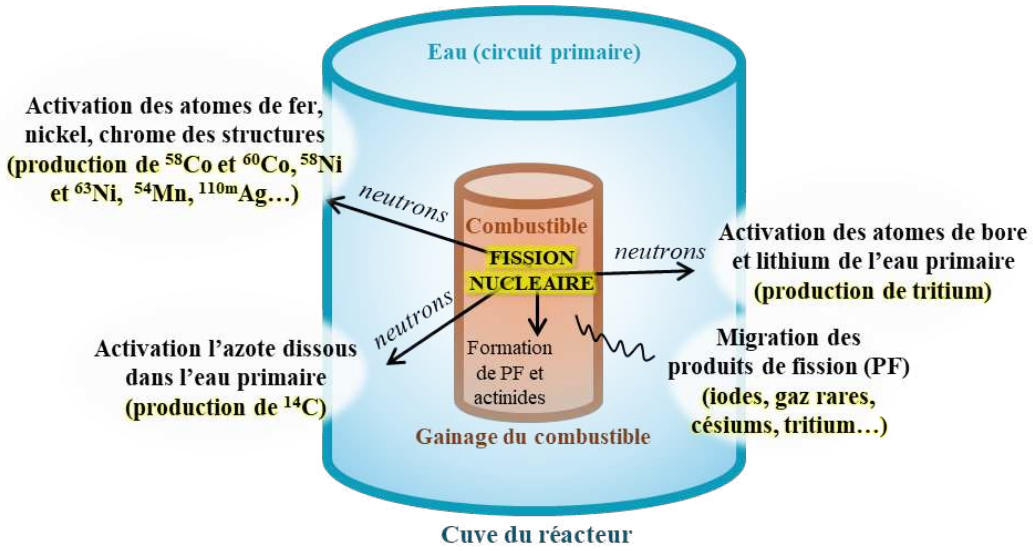


Figure 2 : Schéma simplifié des substances radioactives formées par fission nucléaire au sein du réacteur. (repris et adapté de EDF, 2020)

Les rejets dissous de RN peuvent aussi être issus d'autres types d'installations comme les usines de retraitement du combustible (*Figure 3*). Par exemple, le site de Marcoule appartient au CEA et héberge différentes installations : installations nucléaires de base avec réacteurs de recherche (CEA), usines (production et traitement de combustible par ORANO, retraitement du combustible par CENTRACO filiale d'EDF), et un irradiateur industriel. Les informations par RN ne sont pas disponibles, mais les rejets globaux par type d'émetteurs (Tritium, Carbone 14, iodes, émetteurs α, émetteurs βγ) sont régulièrement publiés par les exploitants et respectent le même type de règlementation arrêté et contrôlé par l'ASN (CEA, 2023 ; EDF, 2023b).

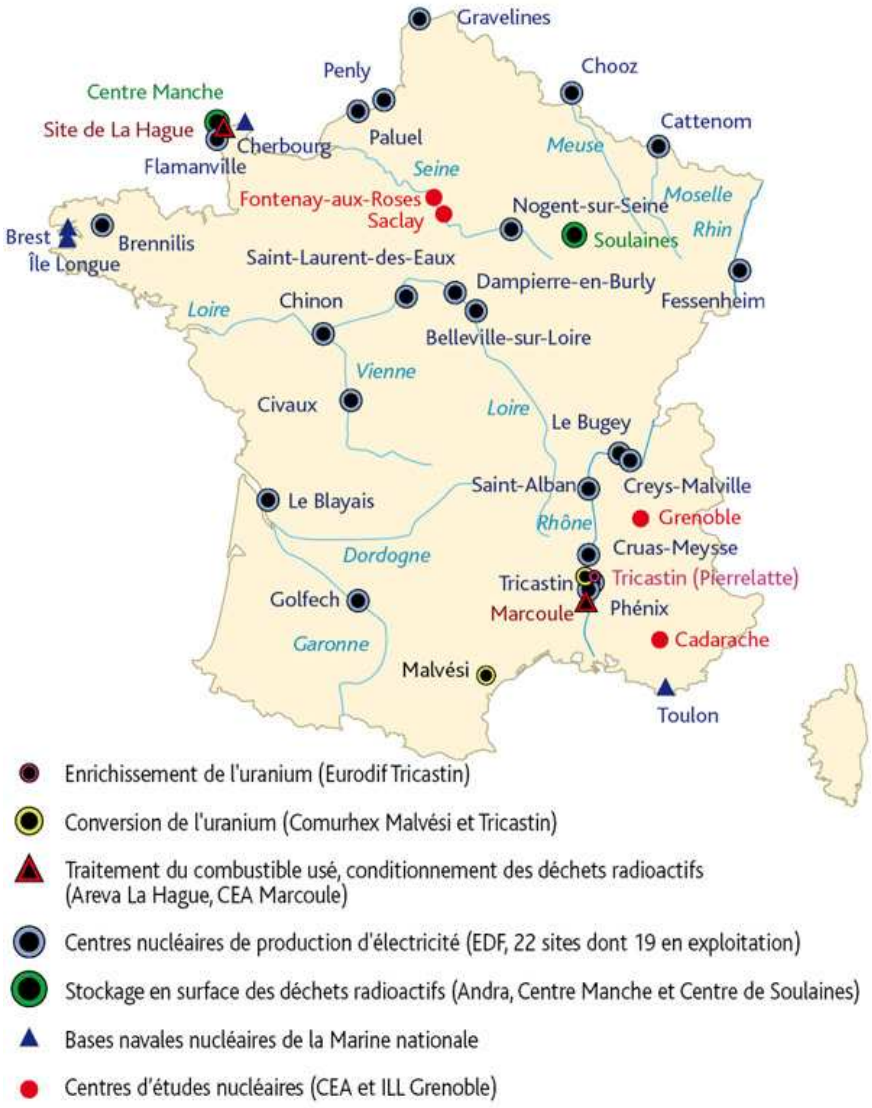


Figure 3 : Localisation des sites nucléaires en France, en 2013 (IRSN, 2013)

1.1.2. Cas d'étude

1.1.2.1. Radionucléides

Pour ce travail, quatre RN artificiels ont été choisis dans les spectres de rejet de références des CNPE, et présents dans plus de 90% des mesures : ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn et ^{110m}Ag.

^{137}Cs (période radioactive de 30,15 ans) est un produit de fission du cycle du combustible, qui a aussi été rejeté dans l'atmosphère lors des essais nucléaires et des accidents nucléaires dont Tchernobyl et Fukushima. Pour Tchernobyl, on estime à 168 PBq de césiums (^{137}Cs et ^{134}Cs) rejetés dans l'atmosphère et pour Fukushima, entre 7 et 20 PBq dans l'atmosphère et entre 3,5 et 27 PBq de rejets liquides dans l'océan (IRSN, 2013 ; Mathieu *et al*., 2018). Les essais et

accidents ont généré des retombées atmosphériques à l'échelle de la planète et la présence de ^{137}Cs dans les sols et sédiments a créé un bruit de fond permanent dans les systèmes aquatiques. Aujourd'hui, le ^{137}Cs reste rejeté sous forme dissoute (et parfois gazeuse) par diverses installations en France (*e.g.* EDF, 2023a, 2023c ; CEA, 2023).

^{60}Co (période radioactive 5,27 ans) est un élément produit notamment à partir des matériaux de structures des réacteurs nucléaires (*Figure 3*). Il représentait en 2007 une part importante de l'activité gamma totale rejetée sous forme liquide (39 %, Bresson *et al.*, 2009). Il est aussi présent dans les déchets nucléaires et émet des émissions gamma particulièrement énergétiques (1173 et 1332 keV).

^{54}Mn et ^{110m}Ag (249,8 et 312,2 jours) sont des produits d'activation (*Figure 3*). ^{110m}Ag est un produit d'activation de l'isotope stable ^{108}Ag qui se trouve dans les alliages et revêtements de certaines pièces du circuit primaire du réacteur (EDF, 2020 ; Calmon *et al.*, 2002). ^{54}Mn est un produit d'activation de ^{56}Fe, constituant des structures (EDF, 2020 ; Adam *et al*., 2005).

D'autres isotopes des 4 RN choisis existent dans l'environnement (radioactifs et stables). Quand on s'intéresse au comportement de ces RN dans l'environnement, se limiter strictement à la littérature portant sur ces 4 RN limiterait les informations accessibles. Ainsi, dans la suite de ce chapitre, lorsque le nombre de masse n'est pas spécifié, il ne s'agit donc pas strictement de l'isotope radioactif choisi pour notre étude mais d'informations sur le comportement de l'élément considéré.

1.1.2.2. Le Bassin versant du Rhône

Le bassin versant (BV) du Rhône (*Figure 4*) est très nucléarisé, avec quatre CNPE en activité (Bugey, Saint-Alban, Cruas et Tricastin), une en démantèlement (Creys-Malville), trois réacteurs de recherche et huit installations nucléaires de base (Marcoule, Tricastin, Romans-sur-Isère, Creys-Malville et Cadarache). Le Rhône est même considéré comme l'un des fleuves les plus nucléarisé du monde (Eyrolle *et al.*, 2020).

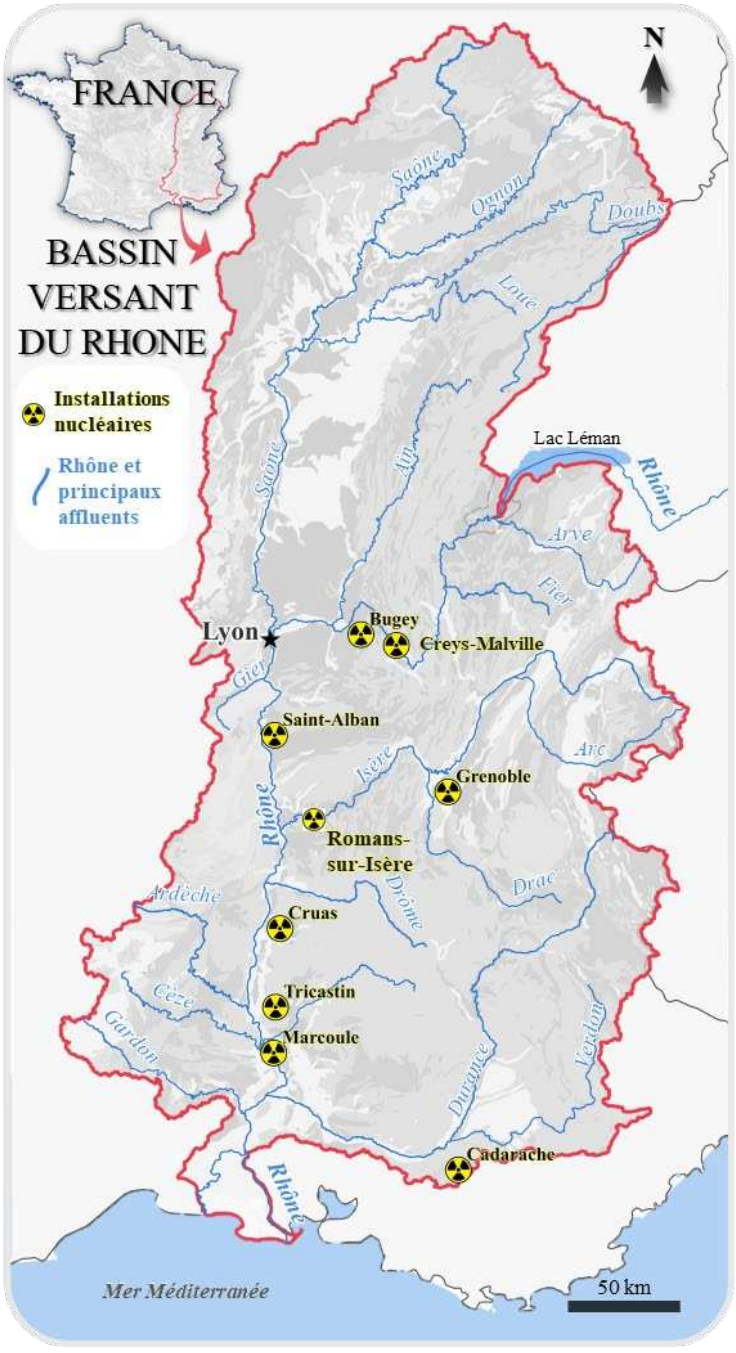


Figure 4 : Situation géographique et nucléaire des sites nucléaires du Bassin versant du Rhône (sources : Data.gouv, BRGM, IRSN)

Le fleuve reçoit plusieurs GBq de rejets dissous chaque année (*Figure 5*), principalement depuis les quatre CNPE et Marcoule (CEA). La somme totale annuelle a très largement diminué depuis 2000, surtout pour le ^{137}Cs et ^{60}Co (*Figure 5*), mais ceci n'est pas forcément homogène par site nucléaire depuis 2005, car les rejets sont très dépendants des activités en cours. En effet, les différences de rejets entre RN et sites s'expliquent par le type d'activités (*e.g.* production, traitement), le nombre de réacteurs en marche, les activités de démantèlement (*e.g.* Creys-Malville) et l'implémentation ou l'amélioration de systèmes de refroidissement (*e.g.* Cruas). Les arrêts de réacteurs ont aussi fait baisser les niveaux annuels totaux sur le bassin versant ces dernières années, mais les travaux de démantèlement peuvent générer des rejets ponctuels (*e.g.* Creys-Malville, (EDF, 2023c), Bugey (EDF, 2023a).

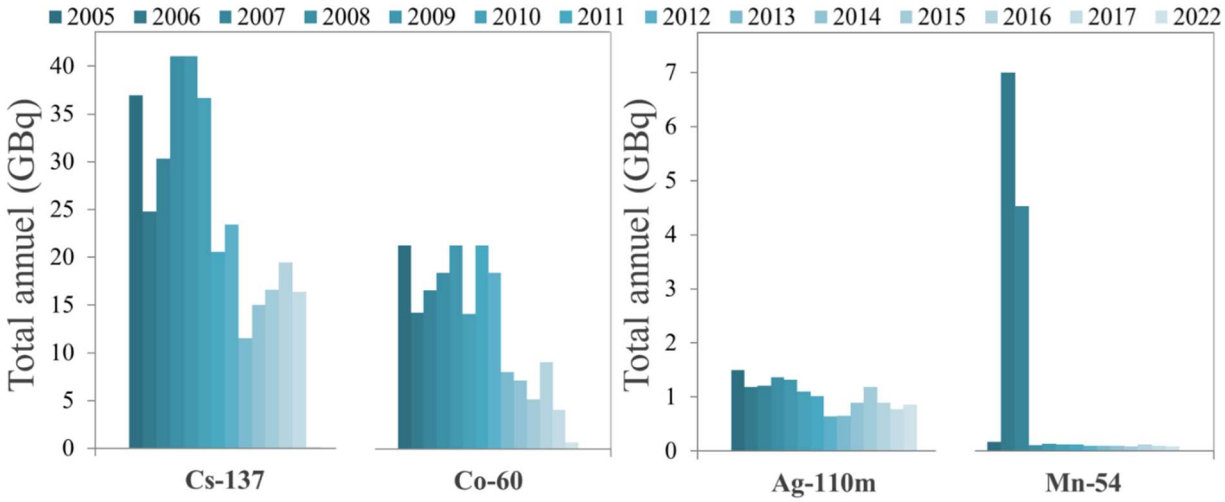


Figure 5 : Evolution des rejets annuels des principaux sites (hors Marcoule) du BV du Rhône entre 2005 et 2022. Source : surveillance IRSN (interne), rapports mensuels publics par site EDF, IAEA DIRATA (2024a)

Quant à Marcoule, les rejets d'émetteurs βγ totaux sont passés de 91,9 à 55,9 GBq entre 2013 et 2023 (CEA 2013, 2023, les détails par RN ne sont pas disponibles). Les spectres sont un peu différents de ceux des CNPE, et le suivi de l'IRSN jusque 2017 montre que les RN majoritaires étaient ^{137}Cs et ^{60}Co. S'ils ont pu atteindre 35 GBq et 20 GBq respectivement il y a 20 ans, ils ont largement diminué depuis (Eyrolle *et al*., 2008 ; Eyrolle-Boyer *et al*., 2015).

Eyrolle *et al*. 2020 ont constaté que ^{54}Mn et ^{110m}Ag - qui sont des radionucléides à vie relativement courte - n'ont plus été détecté dans les matières en suspension (MES) à l'aval du Rhône (à Arles) à partir de 2014. En revanche, même si l'étude a permis de constater une légère diminution des niveaux, le ^{137}Cs et le ^{60}Co étaient encore les émetteurs gamma les plus prépondérants dans les MES en 2018, détectés dans 100 % des échantillons collectés depuis le

début de la campagne d'étude en 2002. Leurs concentrations atteignaient respectivement 44 et 12 $Bq.kg^{-1}$ (Eyrolle *et al*. 2020) dans les MES, pour des valeurs dans l'eau de $0{,}28x10^{-3}\pm0{,}03x10^{-3}$ $Bq.L^{-1}$ (^{137}Cs) et $0{,}037x10^{-3}\pm0{,}0018x10^{-3}$ $Bq.kg^{-1}$ (^{60}Co). Même si le ^{137}Cs est présent dans le bruit de fond géochimique depuis les essais nucléaires entre 1945 et 1980, les rejets nucléaires dissous sont estimés responsables de la majorité des niveaux retrouvés en rivière (Eyrolle *et al*., 2015 ; Eyrolle *et al*., 2020). A la vue de l'évolution des rejets (*Figure 5*) ces travaux montrent aussi l'effet mémoire des sédiments, qui rendent compte des activités nucléaires passées.

1.1.3. Après le rejet

Sous forme dissoute, les RN non conservatifs interagissent avec leur environnement selon divers processus (*Figure 6*). Juste après le rejet, le contaminant subit une dilution immédiate due au mélange entre l'eau contaminée et l'eau environnante. Les gradients de concentration (et thermiques) ainsi générés contribuent à la diffusion moléculaire (échelle microscopique et lente). Parallèlement, leur transport est contrôlé par la dynamique du rejet et du milieu (*i.e.* hydrologie), régissant leur déplacement par dispersion hydrodynamique, via advection et/ou diffusion à grande échelle (dépendante des turbulences et vitesses) (Monte *et al.*, 2005 ; van Leeuwen *et al.*, 2005 ; Coynel *et al.*, 2007 ; Yang *et al.*, 2015 ; Brighenti *et al.*, 2019 ; Li, 2019). Par ailleurs, ils peuvent interagir avec des ligands organiques ou inorganiques présents en solution, qui vont modifier leur spéciation et influencer leur solubilité ainsi que leur réactivité chimique (Ciffroy *et al.*, 2003 ; Coynel *et al.*, 2007 ; Degryse *et al.*, 2009 ; Borch *et al.*, 2010 ; Garneau *et al.*, 2017).

Les RN peuvent interagir avec les particules en suspension situées dans la colonne d'eau. Les matières en suspensions (MES) sont définies par Walch *et al*., 2022 comme « *des structures complexes d'agrégats sous forme de flocs, composées de divers minéraux et de matières organiques, du niveau moléculaire au niveau de l'organisme »* (citation, traduction libre). Elles peuvent être constituées de phases minérales ou organiques pures, issues de l'érosion des sols ou produites *in situ* dans la rivière, ou des agrégats ou flocs constitués par assemblage à partir de ces particules initiales (Abril, 1998).

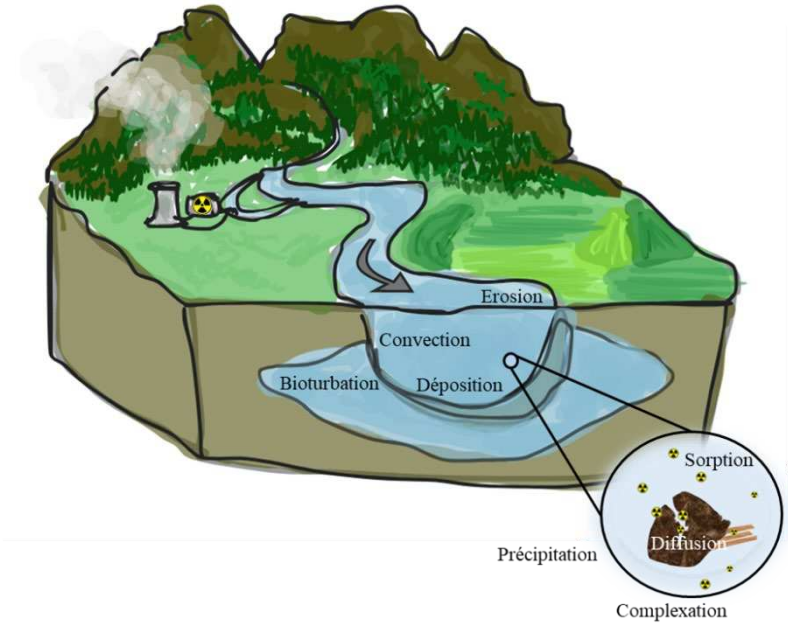


Figure 6 : Schéma conceptuel simplifié d'un bassin versant recevant des rejets dissous de radionucléides d'un site nucléaire à circuit fermé (avec une cheminée de circuit de refroidissement), illustrant les processus régissant leur propagation

Les fractions du RN en solution et particulaire sont souvent délimitées par une filtration à 0,45 µm. Cependant il est possible de retrouver dans la colonne d'eau des colloïdes en suspension qui sont des particules inférieures 0,45 µm et cette fraction particulaire est donc de fait, comptabilisés dans la partie dissoute. Elle peut éventuellement participer au transport de certains RN sous forme colloïdale, tout en suivant la masse d'eau (*e.g.* pour ^{60}Co mais pas pour ^{137}Cs, Eyrolle & Charmasson, 2004).

Plusieurs mécanismes d'adsorption permettent de lier les RN aux différents types de particules de la colonne d'eau. Il est d'usage de dissocier (1) la physi-sorption, qui repose sur des interactions électrostatiques et des forces de Van der Waals, induisant une sorption généralement faible, rapide et réversible, et (2) la chimi-sorption, impliquant la formation de liaisons covalentes ou des échanges ioniques au sein des structures minérales, qui conduisent à une fixation plus stable (*e.g.* Garneau *et al.*, 2017 ; Meng *et al.*, 2018). La diffusion des RN au sein des agrégats et des particules solides joue un rôle déterminant en facilitant leur migration vers des sites d'adsorption internes, où leur immobilisation peut être plus durable (*e.g.* Montes *et al.*, 2013). Certains RN peuvent aussi précipiter sous forme de phases néoformées ou être incorporés dans des minéraux en formation par coprécipitation (oxydes, carbonates), limitant leur remobilisation et pouvant induire un stockage à long terme dans les sédiments (Peng *et al.*,

2009), mais si cette précipitation est nanoscopique ou colloïdale elle peut à l'inverse augmenter la mobilité des éléments (Borch *et al.*, 2010).

Une fois sous forme particulaire les RN peuvent être soumis à des phénomènes de désorption sous l'effet de modifications des conditions physico-chimiques, favorisant un retour partiel en solution (Peng *et al*., 2009). Néanmoins, il est souvent considéré que la plupart des métaux finalement transportés en mer sont associés à la phase particulaire (*e.g.* Juracic *et al.*, 1986 ; Eyrolle *et al.*, 2020).

Ces processus d'adsorption, désorption et diffusion, sont dépendants de la minéralogie, de la structure et de la granulométrie des MES, des paramètres physico-chimiques du milieu (pH, force ionique, potentiel redox) ainsi que de la compétition avec d'autres cations et de la saturation des sites réactifs (Wang & Guo, 2020 ; Zhou *et al.*, 2023 + cf. partie 1.2). Dans la suite de ce manuscrit, le terme « sorption » sera utilisé comme terme global pour le transfert d'une phase à une autre, qui ne spécifie pas le processus ou le sens de l'échange entre les phases solide et liquide (Pourret *et al*., 2022).

Les particules portant les RN sont soumises aux processus de dépôt et de sédimentation favorisant leur transfert vers les compartiments benthiques. Toutefois, ces accumulations peuvent rester dynamiques. La bioturbation, en modifiant la structure et l'oxygénation des sédiments, peut entraîner une remise en suspension des particules et une redistribution des RN (Smith et Comans, 1996 ; Borch *et al.*, 2010). Les fluctuations hydrodynamiques, en particulier lors d'épisodes de crues ou de remobilisation sédimentaire, influencent l'érosion, la reprise et le transport des particules contaminées (Eggleton & Thomas, 2004 ; Ciszewski & Grygar, 2016 ; Peraza-Castro *et al.*, 2016 ; Frachini *et al.*, 2021).

Ainsi, la distribution et la réactivité des RN dans un environnement fluvial résultent de l'interaction entre des processus physico-chimiques et hydrodynamiques qui régissent leur répartition entre les phases solides et liquides. C'est donc cette répartition qui conditionne leur devenir à différentes échelles spatio-temporelles et leur disponibilité pour les organismes. Comme présenté dans l'introduction, le K_d est une manière très courante de décrire cette répartition solide/liquide, en combinant en un seul paramètre, l'ensemble de ces processus.

1.2. Les facteurs influençant le K_d : consensus et incertitudes

1.2.1. Physico-chimie du milieu

Les changements physico-chimiques intervenant en rivière ont un impact sur la répartition des éléments entre les phases dissoutes et particulaires car ils peuvent influencer les processus de sorption. Ils peuvent se produire dans des zones de mélange telles que les confluences de rivières à chimie contrastée, à proximité de rejets ou de stations d'épuration, de barrages, de lacs, d'estuaires ou lors d'événements tels que des crues. Les études sur ces facteurs physico-chimiques sont nombreuses pour les métaux et éléments traces stables, mais pour nos quatre RN, la dernière revue bibliographique date de 1997 (Garnier-Laplace *et al*., 1997).

pH

Le pH influence la spéciation chimique des RN et leur interaction avec les phases particulaires. En pH acide les cations sont généralement sous forme d'ions libres, tandis qu'ils peuvent précipiter avec des oxy-hydroxides ou des carbonates en milieu basique. Ainsi, une diminution du pH peut favoriser la désorption et augmenter la fraction dissoute (*e.g.* pour Cs, Fuller *et al.*, 2014), tandis qu'un pH élevé tendrait à renforcer l'adsorption en raison de la déprotonation des sites réactifs des particules, avec une augmentation des charges négatives (Janssen *et al.*, 1997 ; Tomczak *et al.*, 2019) : les K_d augmentent quand le pH augmente. Certains travaux ont montré que la mobilité des RN (*i.e.* liée à une diminution du K_d car l'élément est moins associé aux particules), peut être fortement favorisée à pH acide (Hatje *et al.*, 2003 ; Fuller *et al.*, 2014 ; Fiengo Pérez *et al.*, 2015 ; Alkhatib & Chabot, 2016 ; Miecznik *et al.*, 2018). L'influence du pH sur la mobilité de Co et Mn semble débuter à des pH inférieurs à 7 (*e.g*. Hatje *et al.*, 2003 ; Fiengo Pérez *et al.*, 2015) et Cs semble peu influencé dans les gammes de pH naturels (*e.g*. Beneš *et al.*, 1989b ; Colle *et al*, 2005 ; Fiengo Pérez *et al.*, 2015 ; Tomczak *et al.*, 2019). L'étude souvent citée sur la sorption de ^{110m}Ag sur les MES en fonction du pH (*e.g.* Shang & Leung, 2003 ; Lepage *et al.*, 2014 ; Calmon *et al*., 2002) date de 1973 (Murray & Murray, 1973). Sa sorption y est montrée importante (pourcentage d'adsorption d'environ 70%) et constante jusqu'à pH 7. Elle augmente ensuite d'environ 15% entre pH 7 et 9 (Murray & Murray, 1973). La littérature semble donc limitée pour déterminer des valeurs seuils de pH pour les MES naturelles (à notre connaissance), mais à un pH plus élevé, il est

connu que les charges négatives favorisent la complexation d'Ag avec des ions halogénures ou sulfatés, qui forment des complexes relativement insolubles (Jacobson *et al*., 2005).

Finalement, si le pH des eaux de rivière peut s'approcher des seuils à partir desquels la sorption de certains éléments comme Co et Ag pourrait être affectée, son influence sur le fractionnement solide-liquide en rivière est généralement considérée comme peu significative au regard des nombreux autres facteurs en jeu, notamment parce que la variation de pH dans les eaux de rivière reste globalement limitée entre 6 et 9 (Tomczak *et al.*, 2019).

Teneur en matière organique

La teneur massique en matière organique des MES de rivières est généralement comprise entre 1 et 30 %, et est constituée de substances humiques et fulviques dont la proportion biodégradable est dépendante des saisons et des rejets (Walch *et al*., 2022). Même si la matière organique naturelle (MON) est un continuum de distribution granulométrique, on distingue généralement le carbone organique dissous (COD) inférieur à 0,45 µm (parfois 0,2 µm), du carbone organique particulaire (POC), supérieur à 0,45 µm. La fraction colloïdale (fraction particulaire inférieure à 0,45 µm) constitue une fraction importante de la masse organique totale (estimée à 55% dans la revue de Walch *et al*., 2022).

Des études ont montré que les ligands organiques peuvent favoriser la solubilisation des RN en inhibant leur adsorption sur les particules minérales ou au contraire, faciliter leur fixation en augmentant la densité des sites réactifs disponibles (Janssen *et al.*, 1997 ; Singleton *et al.*, 2017 ; Tomczak *et al.*, 2019 ; Tachi *et al.*, 2020a).

Le Kd peut être inversement influencé par la présence de COD à cause des liaisons avec les ligands organiques qui permettent de garder les éléments en phase dissoute via des complexes particulièrement stables (Glaus *et al*., 2000). Cette tendance a été observée notamment pour Mn (Veselý *et al.*, 2001 ; Tomczak *et al.*, 2019) et Co (Town et Filella, 2002 ; Takata *et al.*, 2012 ; Korobova *et al.*, 2016).

Le POC peut aussi jouer sur la capacité d'échange cationique et donc l'adsorption du Cs, même si son adsorption se fait mieux avec les argiles (Tachi *et al.*, 2020a). Lorsque les sites spécifiques des argiles ne sont pas ou trop peu présents, Cs a montré une affinité pour la matière organique totale (Manaka *et al.*, 2021). Le carbone organique a été montré comme un facteur

influent de la sorption du Co, avec une relation positive entre le Kd et le pourcentage de matière organique (Alkhatib & Chabot, 2016). Ag est particulièrement connu pour son affinité avec le carbone organique du sol (Jacobson *et al.*, 2005). Cette influence peut aussi s'observer au travers des variations saisonnières : Mn et Ag ont montré une plus importante sorption en été lorsque le POC était plus élevé dû à l'activité biologique plus importante (Ciffroy *et al.*, 2003).

L'étude de l'influence des matières organiques (MO) dissoutes et particulaires peut être délicate pour des échantillons « naturels ». En effet, la MO influence la spéciation et la mobilité des RN, notamment en modifiant les interactions avec les phases minérales via la formation de revêtements organiques dits « organic coating » (*e.g.* Abril & Fraga, 1996 ; Peng *et al.*, 2009 ; Li, 2019 ; Tachi *et al.*, 2020a), par laquelle elle peut modifier l'accessibilité à certains sites de sorption (Bellenger & Staunton, 2008 ; Koarashi *et al.*, 2012).

Comparer la sorption sur des échantillons à différents pourcentages de MO peut donc être complexe car de nombreux autres facteurs peuvent être en jeu (*e.g.* Alkhatib & Chabot, 2016). Par exemple les publications qui étudient l'influence de la MO en procédant à sa destruction pour comparer les échantillons « avec » et « sans » MO (*e.g.* par UV Takata *et al.*, 2012 ou peroxyde d'hydrogène Tachi *et al.*, 2020a) peuvent rendre accessibles des sites inorganiques qui étaient indisponibles avant destruction de la MO.

Taille des grains et colloïdes

La granulométrie des particules en suspension est un facteur déterminant de la répartition solide/liquide des RN. Les radionucléides étudiés ici ont montré une plus forte affinité pour les fractions fines, notamment les argiles, en raison de leur surface spécifique élevée et de leur forte densité de sites réactifs (*e.g.* Abril & Fraga, 1996 ; He & Walling, 1996 ; Korobova *et al*., 2016)

Des corrélations entre le K_d et la taille des grains ont été documentées et montrent cette tendance inverse avec la taille des grains : les K_d sont généralement plus bas pour les sédiments de rivière que les matières en suspensions. En effet, les grains constituant le sédiment sont souvent plus grossiers que ceux restant en suspension dans l'eau, et présentent donc moins de surface disponible pour l'adsorption. Cependant, très peu de travaux spécifient les granulométries étudiées (Tomczak *et al.*, 2019 ; Juranová *et al.*, 2020).

Comme évoqué précédemment, les colloïdes peuvent aussi jouer un rôle dans le transport des RN en milieu aquatique, agissant comme des vecteurs mobiles dans la phase dissoute apparente. Ce rôle a largement été démontré depuis plusieurs années, mais il reste très hétérogène suivant

les éléments et les sites d'études (Benoit, 1995 ; Dai *et al.*, 1995 ; Wen *et al.*, 1997 ; Pham & Garnier, 1998 ; Veselý *et al.*, 2001 ; Eyrolle & Charmasson, 2004 ; Doucet *et al.*, 2006). Ce phénomène est particulièrement marqué dans les systèmes estuariens et les eaux à forte charge en suspension (Moran *et al.*, 1996 ; Vignati & Dominik, 2003 ; Eyrolle & Charmasson, 2004), et ces colloïdes peuvent varier saisonnièrement en relation avec l'augmentation des ligands organiques en été (Garnier *et al*., 1997 ; Krickov *et al*., 2019). L'association d'éléments peut se faire avec les colloïdes organiques et minéraux, notamment les matières humiques et les oxydes de fer (*e.g.* Pokrovsky & Schott, 2002). Ag a montré une affinité particulière pour les complexes colloïdaux organiques (Wen *et al*., 1997 ; Benoit *et al*., 1994). Co aussi (Korobova *et al.*, 2016), mais moins systématiquement. En effet, les relations des métaux de transition (tels que Mn et Co) avec les colloïdes sont plus diversifiées (Garnier *et al.*, 1997 ; Wen *et al.,* 1997 ; Ross & Sherrell, 1999 ; Vignati & Dominik, 2003 ; Eyrolle & Charmasson, 2004 ; Ren *et al.*, 2010 ; Tomczak *et al.*, 2019) et plus complexes à expliciter : absence d'affinité préférentielle entre les colloïdes et particules (Wen *et al*., 1997 ; Ren *et al.*, 2010), différentes cinétiques d'échanges entre les colloïdes et les autres particules plus grossières (Garnier *et al.*, 1997 ; Choi *et al.*, 2007), effets d'oxydation à médiation microbienne (*e.g.* Wen *et al*., 1997), etc. Quant à ^{137}Cs, il n'a pas été observé d'affinité pour ces fractions dans le Rhône, la Loire ou en milieu boréal (Garnier *et al.*, 1997 ; Pokrovsky & Schott, 2002 ; Eyrolle & Charmasson, 2004).

Composition des MES

La sorption des contaminants est influencée par la dynamique complexe des agrégats et flocs qui constitue les MES de rivière (*Figure 7*). La revue de Walch *et al.* (2022) est très complète à ce sujet et nous pouvons retenir notamment que la formation de flocs mixtes et de tailles diverses induit une variabilité spatiotemporelle importante dans la composition des MES mais aussi leur granulométrie (*figure 7*). Leur processus de formation tourne autour de la présence de trois composantes : organiques (la « colle »), oxydes (le « ciment ») et phyllosilicates (le « substrat »), et il est influencé par les paramètres hydrochimiques.

La porosité des agrégats et le stade de leur agrégation joue aussi un rôle dans la sorption des métaux, permettant éventuellement de la diffusion au sein des pores, de la sorption de surface à l'intérieur des agrégats induisant une plus forte rétention, et/ou une réduction de l'accessibilité physique des sites induisant une plus faible sorption (Gilbert *et al*., 2009).

Si beaucoup de modèles simplifient les MES à des grains sphériques de tailles différentes (*e.g.* Abril & Fraga, 1996 ; Boyer *et al.*, 2005), ou des phases minéralogiques (*e.g.* modèles géochimiques type MINTEQ), ces formations hétérogènes ajoutent de la complexité dans les phénomènes régissant la sorption des RN sur les MES. L'influence de l'agrégation et de la floculation des MES sur la sorption des RN est très peu étudiée à notre connaissance.

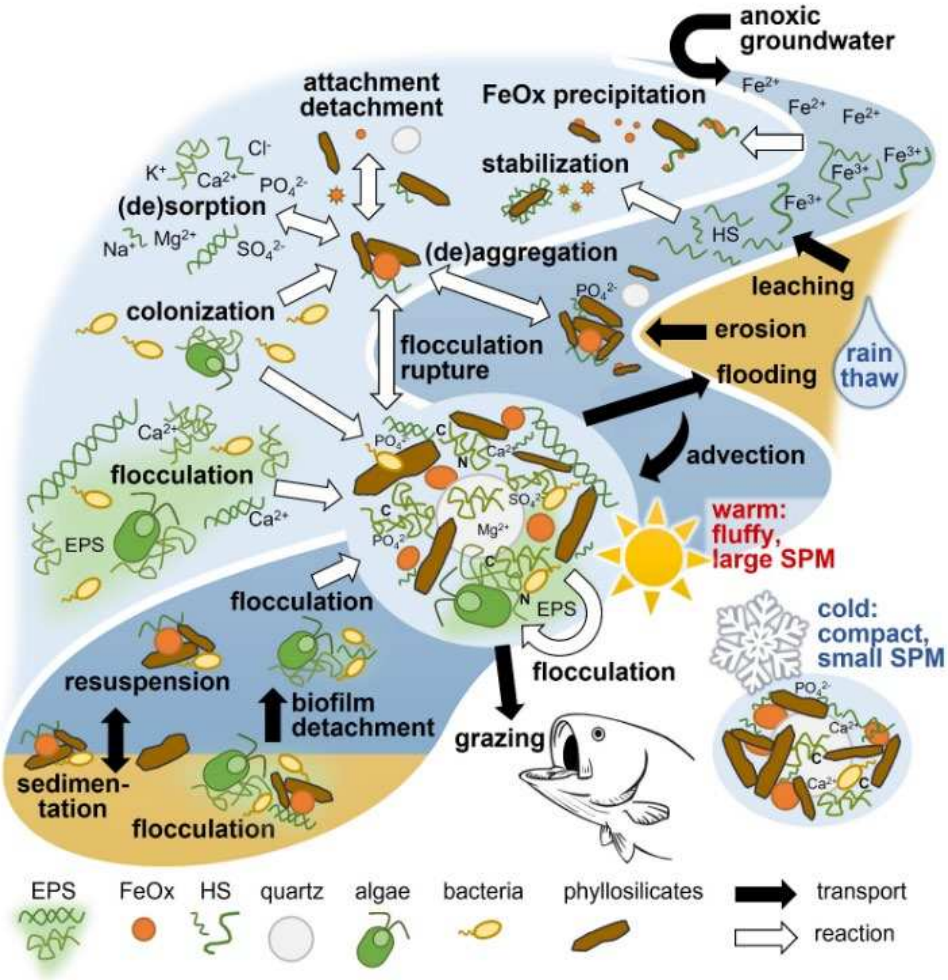


Figure 7 : Schéma de la dynamique des MES par Walch *et al.* 2022 (EPS : extracellular polymeric substances, HS : humic substances, FeOx : iron oxides/(oxy)hydroxides)

Minéralogie

La nature des minéraux présents dans les MES conditionne la capacité d'adsorption des RN. En effet, la masse totale des MES de rivière est dominée par des minéraux, surtout phyllosilicates, carbonates, quartz et feldspaths (Juranová *et al.*, 2020 ; Walch *et al.*, 2022). L'affinité des cations pour l'adsorption est étroitement liée à leur potentiel ionique (charge/rayon). Certains possèdent une capacité de substitution plus élevée que d'autres et peuvent ainsi être fixés de manière sélective par les sites adsorbants (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Les phyllosilicates 2:1, notamment les illites et smectites, sont reconnus pour leur affinité élevée avec Cs en raison des sites spécifiques situés dans leurs feuillets et ces processus ont été largement étudiés, notamment à la suite des accidents de Fukushima (Nakao *et al.*, 2014 ; Tachi *et al.*, 2020b) et Tchernobyl (Smith *et al.*, 1999 ; Bulgakov *et al*., 2002). Cette affinité dépend de la concentration de Cs et d'autres cations spécifiques, mais aussi de l'argile (*e.g.* Kogure *et al.*, 2012 ; Benedicto *et al.*, 2014 ; Dzene *et al.*, 2015 ; Murota *et al.*, 2016 ; Tachi *et al.*, 2020b). En effet, des études ont montré un effondrement des couches de bordure des feuillets des argiles (appelés « Frayed Edge Sites », FES) comme l'illite (Benedicto *et al.*, 2014 ; Fuller *et al.*, 2015) ou la vermiculite (Dzene *et al.*, 2015 ; Kogure *et al.*, 2012), piégeant le césium irréversiblement dans les feuillets. Si une modification des espaces interfolliaires, surtout aux bordures (FES), résultent généralement de processus d'altération des minéraux argileux (Murota *et al.*, 2016), l'effondrement des couches de l'illite peut aussi être provoqué par une trop forte concentration en ions compétitifs K^+ ou NH_4^+ (Murota *et al.*, 2016). A l'inverse, Benedicto *et al.* (2014) ont observé que la présence de calcium a favorisé largement l'accessibilité des sites d'adsorption du césium grâce à l'expansion des feuillets de l'illite et suggèrent que d'autres cations hydratés pourraient influer de même. Cependant, si les feuillets sont déjà partiellement effondrés à cause de cations tels que Cs^+ et K^+, les cations plus gros ne peuvent plus être adsorbés.

Les minéraux disposant de très peu ou pas de sites d'adsorption disponibles participent faiblement à la rétention des RN (Singleton *et al*., 2017). Le quartz par exemple est souvent considéré inerte, tandis que la charge de surface des feldspaths - minéraux silicatés très courants de la croûte terrestre - provoquée par une substitution de Si^{4+} par un Al^{3+} par exemple, induit des conditions plus favorables à la sorption de cations (Kabata-Pendias & Pendias, 2001 ; Richter, 2015 ; Miecznik *et al.*, 2018 ; Juranová *et al.*, 2020). Des substitutions peuvent aussi avoir lieu avec les micas, qui possèdent des cations K^+, compétiteur de Cs^+. En effet, les sites des micas, sont corrélés à la présence de potassium dans les sols et sont particulièrement spécifiques à la sorption du ^{137}Cs (Nakao *et al.*, 2014).

Les oxy-hydroxides de Fe et Mn sont souvent considérés comme très influents pour la sorption des métaux en général, agissants comme des piégeurs d'éléments traces métalliques (*e.g.* Kabata-Pendias & Pendias, 2001 ; Baalousha *et al.*, 2019). ^{60}Co et ^{54}Mn s'adsorberaient préférentiellement sur les oxydes de fer et de manganèse (Durrieu *et al.*, 2006).

Les revêtements (« coating ») peuvent aussi être de nature minérale (*e.g.* oxydes ou oxyhydroxides de Fe ou Mn) et ainsi changer l'accessibilité des RN aux sites de surface (Stoops *et al.*, 2010 ; Singleton *et al.*, 2017).

Enfin, Singleton *et al.* (2017) affirment que la minéralogie est plus influente sur la sorption des cations que la surface spécifique ou la granulométrie. La littérature est foisonnante sur ces derniers paramètres même sur des échantillons naturels, tandis que celle sur les effets de la minéralogie de ces types d'échantillons complexes semble plus rare et délicate (par rapport aux nombreuses études existantes sur les phases pures).

Salinité

Les gradients de salinité, qui interviennent en milieu estuarien, modulent la répartition des RN en influençant la compétition ionique et les interactions électrostatiques. L'augmentation de la force ionique peut favoriser la désorption des RN en réduisant l'efficacité des interactions électrostatiques avec les particules en suspension, et ce phénomène a été observé pour les 4 RN (*e.g.* Benoit *et al.*, 1994 ; Zhao *et al.*, 2013 ; Delaval *et al.*, 2020 ; Takata *et al*., 2025). Il a été documenté notamment pour Cs dont la fixation est fortement affectée par la présence de cations compétitifs tels que K^+ et Na^+ (*e.g.* Ciffroy *et al.*, 2003 ; Fuller *et al.*, 2014 ; Periáñez *et al.*, 2018). Une sorption plus réversible a aussi été montrée en eau salée par rapport à l'eau douce pour Co (Ciffroy *et al.*, 2003 ; Hatje *et al.*, 2003), Mn et Ag (Ciffroy *et al.*, 2003). Cependant, parce que la salinité influence la distribution solide/liquide principalement à partir de l'embouchure, elle ne sera pas traitée dans ce projet de thèse qui se concentre sur les interactions en eau douce.

Les paramètres physico-chimiques du milieu exposés dans cette sous-partie qui sont connus et facilement mesurables peuvent éventuellement être référencés dans des bases de données publiques, par exemple Naïades (https://naiades.eaufrance.fr/) et BDOH (Base de Données pour les Observatoires en Hydrologie, https://bdoh.inrae.fr/) en France. De ce fait, ils peuvent être facilement considérés dans les modèles.

1.2.2. Cinétiques et rapport au temps

Les cinétiques d'adsorption et de désorption des RN ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux, généralement menés en suivant l'évolution des concentrations dissoutes, plus rarement solides, en fonction du temps après une contamination.

Ces cinétiques varient grandement selon le radionucléide et les caractéristiques du milieu, mais les travaux sur les quatre RN étudiés révèlent des tendances communes : l'adsorption est souvent rapide dans les premières heures puis plus lente ensuite, et il est courant d'observer au moins deux étapes, la première étant généralement responsable de la majorité de l'adsorption, en moins de 24h (*e.g.* > 50 %, Hatje *et al.*, 2003). Ce chiffre peut monter jusque 90 % sous les deux heures (Fiengo Pérez *et al.*, 2015). Ce découpage temporel entre deux étapes « sorption rapide » et à « long terme » n'est pas au même moment selon les études. Les ratios solide/liquide à court terme (*e.g.* à 1h ou 2h, Ciffroy *et al.*, 2001 ; 2003) peuvent être comparées à ceux à plus long terme (*e.g.* 96h ou 120h, Ciffroy *et al.*, 2001 ; 2003) montrant l'influence de la sorption plus rapide ou plus lente sur la sorption totale (*i.e.* le ratio final). Par exemple, la sorption rapide était prédominante pour Co et Mn alors que pour Cs, les ratios n'ont pas beaucoup varié après 1h (Ciffroy *et al.*, 2001 ; 2003).

La littérature des cinétiques d'adsorption en laboratoire vise généralement l'atteinte d'un état stationnaire où les ratios de concentration solide/liquide stagnent, et cet état est parfois associé à l'état d'équilibre. Certaines études montrent qu'une semaine peut ne pas être assez long pour atteindre un état stationnaire pour Co et Mn (Ciffroy *et al.*, 2001 ; 2003 ; Hatje *et al.*, 2003) et Ag (Ciffroy *et al*., 2003), tandis que d'autres l'atteignent en moins de deux heures (Fiengo Pérez *et al.*, 2015 pour Co) ou en moins de 10h (Ciffroy *et al.*, 2001, pour Co et Mn).

Les cinétiques lentes peuvent être attribuées à différents phénomènes, *e.g.* oxydation (Mn), migration vers des sites moins accessibles (Cs), formation de complexes de sphère interne (Co), complexation de surface (Ag). Cs, qui présente une forte affinité pour certains minéraux argileux, peut montrer des cinétiques de fixation qui peuvent aller jusqu'à un mois avant d'atteindre un équilibre à de faibles concentrations ($< 10^{-7}$ M, Tachi *et al.*, 2020b)

En désorption, une fraction des RN peut rester immobilisée sur la phase solide, suggérant une fixation partiellement irréversible, particulièrement marquée pour ^{137}Cs (*e.g.* Smith *et al.*, 1999 ; Murota *et al.*, 2016, cf. 1.2.1) mais une irréversibilité a aussi été observée pour Ag, Mn et Co

(Ciffroy *et al.*, 2003 ; Frachini *et al.*, 2021). Par exemple, la désorption a été estimée inférieure à 5 % par Ciffroy *et al.* (2003) au bout de 5 jours. Elle peut néanmoins continuer pendant des mois voire des années grâce à des réactions lentes de diffusion dans les micropores et particules (Frachini *et al.*, 2021). Ainsi, l'ajout d'une cinétique lente dans les modèles peut permettre de mieux expliquer les observations en laboratoire (Frachini *et al.*, 2021).

Les constantes de vitesse d'adsorption sont généralement estimées supérieure aux constantes de désorption (*e.g.* de l'ordre de 10^{-5} contre 10^{-8} s^{-1} pour Co et Cs, soit un temps de demi réaction de l'ordre de la journée contre un temps de demi réaction de l'ordre de l'année, Fiengo Pérez *et al.*, 2015). La modélisation permet aussi de dissocier des sites plus et moins rapides, et il a été observé des temps caractéristiques différents de 1 à 4 ordres de grandeurs (en désorption, Ciffroy *et al.*, 2003).

De nombreux coefficients ont été estimés à partir d'expérimentations en laboratoire utilisant des solvants pour désorber les éléments d'intérêt tels que KCl, EDTA etc., mais ces derniers sont moins facilement applicables à la rivière (*e.g.* Murota *et al.*, 2016).

Les études de laboratoire qui ne se limitent pas à une seule phase expérimentale, soit l'adsorption, soit la désorption, et propose un enchaînement successif sont rares pour nos RN et les MES naturelles (Ciffroy *et al.*, 2001 ; Beneš *et al*., 1989a). Elles sont plus courantes pour les sédiments et profils de sols, mais en rivière, les RN subissent des perturbations hydrodynamiques et des phénomènes de dilution pouvant aussi modifier les cinétiques d'échange.

L'effet de vieillissement suggère que la remobilisation des RN devient plus lente, jusqu'à irréversible lorsque le temps de contact initial augmente (Ciffroy *et al.*, 2001, 2003 ; Tomczak *et al.*, 2019 ; Telfeyan *et al.*, 2020). Par exemple, une sorption préalable de 1 h à 24 h ne semble pas affecter significativement la désorption, tandis qu'une adsorption de 5 jours a entraîné une plus faible libération de ^{54}Mn et ^{60}Co (Ciffroy *et al.*, 2001 ; 2003), indiquant une diminution de la réversibilité. Hatje *et al.* (2003) ont observé la même chose pour ces deux éléments, en comparant la désorption après 168 h ou 0,5 h de contact préalable (jusqu'à 80 % moins de désorption pour Mn et 60 % de moins pour Co). En outre, les K_d *in situ* (incorporant donc potentiellement des particules ayant pu être contaminées il y a longtemps) ont tendance à être plus élevés que les K_d obtenus en laboratoire (Tomczak *et al.*, 2019 ; Delaval *et al.*, 2020 ; Juranová *et al.*, 2020).

Ces observations soulignent la nécessité d'études intégrant le long terme pour mieux comprendre comment influe la remobilisation des particules contaminées, car elle peut intervenir plusieurs semaines après un rejet.

1.2.3. Saturation et compétition

Les questions de saturation sont souvent négligées pour les RN parce que leurs concentrations sont généralement à l'état d'ultra-trace (terme utilisé pour des concentrations inférieures au ppb (< 1 $\mu g.L^{-1}$) en chimie analytique, Skoog *et al.*, 2014). Cependant, il peut être judicieux de prendre en compte ces effets pour que les modèles de sorption soient généralisables à toute situation de concentration. En effet, la sorption est généralement linéaire à faible concentration, mais peut ne plus l'être à des concentrations plus élevées (Polzer & Fuentes, 1991 ; Cherif *et al.*, 2017). Cela peut être notamment dû à la présence d'autres ions dans le milieu, qui partagent les mêmes sites d'adsorption (Söderlund *et al*., 2016).

L'approche du K_d, qui suppose que la sorption est indépendante de la concentration, peut ainsi surestimer l'adsorption lorsque la concentration dépasse un seuil critique où certains sites ne sont plus disponibles. Ainsi, la compétition pour les sites d'adsorption devient un facteur limitant, ce qui induit une diminution de l'efficacité de la sorption et une possible saturation des sites. Inversement, les K_d peuvent donc augmenter quand les concentrations initiales diminuent (*e.g.* Tachi *et al.*, 2020b). Ceci joue aussi sur la proportion labile/échangeable du RN : elle peut en effet diminuer (et les fractions irréversibles augmenter) à faibles concentrations (Tachi *et al.*, 2020b), ce qui influe sur la rétention et le transfert des RN.

Les phénomènes de saturation sont largement référencés dans la littérature et dépendent directement de la nature des sites (et donc du solide), et de la chimie de l'eau. Pour étudier ces effets, les isothermes de sorption sont utilisés pour obtenir des informations sur la capacité d'adsorption maximale d'un élément dans la matrice solide/eau. Au départ, il s'agissait de faire varier la concentration initiale d'un adsorbat gazeux à température fixe et d'observer son adsorption sur l'adsorbant au bout d'un certain temps, lorsque l'équilibre est atteint. Le nom « isotherme » est resté depuis les premières expériences et théorisations sur les gaz qui maintenaient une température constante (Freundlich, 1907 ; Langmuir, 1918). Depuis, de nombreux modèles ont été développés, plus ou moins dérivés des premiers et plus ou moins complexes selon les besoins et les applications. Ils ont notamment été adaptés aux matrices

solide-solution et en environnement, et sont très utilisés dans l'industrie (matériaux, dépollution, etc.). Ils peuvent fournir des paramètres très intéressants, comme une valeur de K_d maximale pour un échantillon donné.

Les modèles théoriques reposent sur des hypothèses simplificatrices. Même si un modèle s'ajuste bien, cela ne signifie pas nécessairement que les hypothèses sous-jacentes reflètent parfaitement les mécanismes réels d'adsorption. Et comme toujours, les modèles ayant plus de paramètres apportent certes des informations supplémentaires, mais ils n'ont pas toujours de signification physique (Lu & Allen, 2006 ; Barros & Abril, 2008 ; Bennett *et al.*, 2013). Par exemple, le modèle de Langmuir, largement utilisé, est initialement très simpliste car il suppose une surface homogène, des sites équivalents en monocouche et ne prend pas en compte les effets de compétition (Langmuir, 1918 ; Miecznik *et al.*, 2018). Des complexifications aux modèles de bases type Freundlich ou Langmuir sont souvent plus appropriées et plus réalistes dans les contextes des échantillons naturels, par exemple l'intégration de multicouches (*e.g.* modèle BET, Sips etc. (Foo & Hameed, 2010)), de multisites (*e.g.* Sheindorf *et al.*, 1981 ; Lee *et al.*, 2013), d'ions compétiteurs (*e.g.* Chang & Wang, 2002), du ratio masse/Volume (*e.g.* Di Toro *et al.*, 1986 ; Meier *et al.*, 1987 ; Lu & Allen, 2006 ; Zhao *et al.*, 2013 ; Zhu *et al.*, 2022). Des étapes de désorption peuvent aussi être ajoutés à l'expérience afin de caractériser la réversibilité de la sorption (*e.g.* Meier *et al.*, 1987 ; Di Toro *et al.*, 1986 ; Degryse & Smolders, 2006).

L'intégration de ces effets de saturation et de compétitions dans les modèles parait donc pertinente pour une meilleure prédiction du comportement des RN dans les milieux aquatiques et pour éviter les surestimations potentielles de leur adsorption.

1.2.4. Charge en suspension (m/V)

Les conditions physico-chimiques dans les rivières peuvent rester relativement stables sur de longues distances (Olivier *et al*., 2022). En revanche, elles peuvent aussi subir des perturbations importantes sur de courtes distances avec des phénomènes comme une dilution ou un apport en particules en suspension provenant d'un affluent ou d'un rejet industriel.

Dans le cadre d'une précédente thèse, (Delaval, 2021) a réalisé une expérience en batchs en utilisant une concentration en MES dans l'eau (C_{MES}) de 2000 mg.L^{-1} pour l'adsorption et

40 mg.L^{-1} en désorption. Cependant, la plupart des publications des bases de données qui ont recherché des valeurs de K_d en laboratoire avec des conditions proches de notre étude (échantillons de rivière, pH neutre, etc.) ont travaillé avec des C_{MES} inférieures ou égales à 500 mg.L^{-1} en adsorption ou désorption (Allison & Allison, 2005 ; Ciffroy *et al.*, 2009 ; IAEA, 2010 ; Tomczak *et al.*, 2019).

En ce qui concerne le Rhône, les C_{MES} moyennes journalières reportées pour la station de l'observatoire des sédiments du Rhône (OSR) à Arles entre 2016 et 2021 affichent une moyenne de 50 mg.L^{-1} et une valeur médiane de 13 mg.L^{-1} (Thollet *et al,.* 2024). Sur ces 5 ans, la concentration maximale atteinte en crue a été de 4215 mg.L^{-1} pour un évènement exceptionnel. Une C_{MES} de 2000 mg.L^{-1} est donc particulièrement élevée pour des conditions habituelles dans le Rhône, même si elle est peut être nécessaire en laboratoire notamment car elle permet de déclencher de fortes dilutions avec assez de matériel à mesurer à la fin.

A ce propos, Håkanson *et al.*, 2005 a montré à partir d'une base de données de 79 sites de rivières tempérées que les charges en suspension dépassent rarement 1000 mg.L^{-1}. Ciffroy, Durrieu et Garnier (2009) considèrent que des expérimentations avec des valeurs au-dessus de 500 mg.L^{-1} peuvent reproduire des conditions de crue, alors que celles dépassant 2000 mg.L^{-1} correspondraient à ce que l'on trouve dans le sédiment de fond, et ne sont donc pas appropriées pour l'étude de la sorption sur les MES. Cet argument de la charge en suspension est important et souvent évoqué pour expliquer des disparités de sorption entre les études à faibles charges *in situ* (< 10 mg.L^{-1}) et à forte charge en laboratoire (> 1 mg.L^{-1}) (*e.g.* Co Albrecht, 2003).

En effet, la relation entre la charge en suspension et le K_d est fondamentale, car les coefficients de distribution obtenus à différentes charges en suspension sont transposés en rivière en tenant compte des particularités locales liées à la charge en suspension comme la granulométrie et le débit (Boyer *et al*., 2005). Plus le débit est fort, plus la masse d'eau pourra transporter un plus grand ensemble de particules, dont des grosses. Un état d'équilibre défini par un K_d qui devrait donc être indépendant du nombre de particules (hors saturation) pourrait donc être influencé par d'autres phénomènes qui eux jouent sur le K_d comme la granulométrie et la minéralogie (*i.e.* relation indirecte).

À cet égard, une baisse des K_d à mesure que la concentration en MES augmente a été observée à plusieurs reprises (*e.g.* Zhao and Hou, 2012 ; Zhu *et al.*, 2022). Le phénomène est appelé « Particulate Concentration Effect » (PCE). Il a été observé pour la première fois dans les années 1980 (*e.g.* O'connor & Connolly, 1980) et certaines études qui ont suivi ont conclu que les résultats étaient influencés par des artefacts majoritairement expérimentaux (McKinley & Jenne, 1991). Le PCE a ainsi été attribué à une variété de causes comme les variations qualitatives de la chimie de surface, les artefacts de filtration et la contribution des éléments traces liés aux colloïdes, les interactions particule-particule, qui ont été énumérées notamment par Benoit et Rozan en 1999. Cependant, des travaux plus récents, notamment ceux de Pan *et al.,* 2011 et Zhao *et al.*, 2013 ont théorisé cet effet en le reliant à des phénomènes de compétition pour les sites d'adsorption et à des changements dans la chimie de surface des particules à des charges en suspension plus élevées. Même s'il est possible que certaines de ces observations ne soient pas complètement incompatibles, le PCE reste controversé (McKinley & Jenne, 1991 ; Benoit & Rozan, 1999 ; Chang & Wang, 2002 ; Town & Filella, 2002 ; Hatje *et al.*, 2003 ; Lu & Allen, 2006 ; Zhu *et al.*, 2022).

D'autres études semblent donc nécessaires pour clarifier comment la dilution ou le changement du ratio m/V peut affecter la sorption et le cas échéant, d'en tenir compte dans les prédictions.

1.2.5. Synthèse des facteurs d'influence

L'influence des paramètres environnementaux sur le fractionnement solide/liquide des radionucléides est complexe et puisqu'ils sont interconnectés, il est difficile d'établir des relations générales. Les relations avec ces paramètres dépendent fortement du contexte des études (laboratoire, in situ, concentration ajoutée, bruit de fond, phases pures ou échantillons naturels, etc.). Pour certains paramètres et RN, les études montrent parfois des résultats contradictoires, et/ou bien elles sont trop peu nombreuses. Néanmoins, certains éléments montrent des tendances qui se répètent avec les années et les études. Le tableau de la revue bibliographique de Garnier-Laplace *et al*. publiée en 1997, est repris ci-dessous à titre indicatif, légèrement actualisé, mais non exhaustif (*tableau 1*).

Paramètres environnementaux	^{137}Cs	^{60}Co	^{54}Mn	^{110m}Ag
Hydrologie				
[MES]	- ; (+)	- ; (+)		-
Temps de contact	+	+	+	+
Effet de vieillissement	+	+		
Phase solide				
Argiles	+	= ; +		+
POC	- ; = ; +	= ; +	= ; +	+
Oxydes	=	= ; +	+	+
Taille des particules	-	-	-	
Colloïdes	=	+		+
Phase liquide				
Cations majeurs	-	=		=
Ligands minéraux	=	=	=	=
DOC	=	- ; = ; +	=	= ; +
pH 6-9	=	- ; +	+ ; =	- ; = ; +
Redox	=	(- ; =) +	+	
T	= ; +			
Salinité	-	- (+)	- ; +	-
[RN et stables]	- ; =	- ; =	- ; =	- ; =
Activité biologique	+	+	+	= ; +

Tableau 1 : Influence des paramètres sur le coefficient de distribution de ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn et ^{110m}Ag, tableau à titre indicatif, issu et adapté de Garnier-Laplace *et al.*, 1997 et « actualisé ». Influence observée : + effet positif (augmentation) ; - effet négatif (diminution) ; = pas d'effet ; ( ) parfois observé

1.3. Bases de données de K_d existantes

S'il reste encore des points d'ombre dans l'étude de l'influence de paramètres environnementaux ainsi que des méthodologies sur les K_d, de nombreuses applications de modélisation du transfert de contaminants, de remédiation de sites contaminés, d'études d'impact sur les organismes, etc. ont besoin d'une estimation du fractionnement solide/liquide, et le K_d est largement utilisé.

Les valeurs de K_d ont été référencées par l'IAEA pour de nombreux éléments dont ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn et ^{110m}Ag (IAEA, 2010 ; Boyer *et al.*, 2018 ; Tomczak *et al.*, 2019). Une base de données a été reprise, analysée et complétée au fil des années (Allison & Allison, 2005 ; Durrieu *et al.*, 2006 ; Ciffroy *et al.*, 2009) puis dans le cadre du programme MODARIA pour l'IAEA (Boyer *et al.*, 2018 ; Tomczak *et al.*, 2019). Elle a servi à recenser et analyser les valeurs de K_d

de 50 éléments, obtenues en laboratoire et mesurées sur le terrain (*in situ*), tantôt sur des sols, sédiments ou matières en suspension.

On observe une forte disparité dans le nombre de données en rivière entre les éléments. En tenant compte des isotopes stables et radioactifs, des MES et sédiments de fond, en laboratoire et *in situ*, la base de données compte 194 valeurs pour Ag, 498 pour Mn, 841 pour Co et 981 pour Cs (Tomczak *et al.*, 2019). Le césium a fait l'objet de plus de mesures étant donné ses sources mixtes entre rejets atmosphériques, rejets dissous marins ou fluviaux, retombées atmosphériques anciennes et de sa persistance dans l'environnement. En revanche, ^{110m}Ag a une bibliographie bien moins importante, car il est plus rare, ne fait pas partie du cycle du combustible et ne se retrouve donc que dans des rejets spécifiques selon les matériaux utilisés (*e.g.* pendant des arrêts de tranches).

Le problème est que ces valeurs de K_d comprennent des données diverses et parfois très spécifiques, issues par exemple de lacs de montagne, d'étangs contaminés, d'expériences en laboratoire faisant varier le pH, ne vérifiant pas l'atteinte de l'équilibre etc. En filtrant cette base pour exclure les environnements trop spécifiques contaminés et hors pH 6 à 9, il reste 194 valeurs pour Ag mais on divise presque par deux les autres avec 283 valeurs pour Mn, 552 pour Co et 562 pour Cs (*tableau 2*). Le nombre d'articles ou rapports donnent une idée de l'intérêt de la communauté scientifique pour ces éléments. Les valeurs d'Ag sont issues de 12 références, 21 pour Mn et 27 et 28 pour Cs et Co respectivement, et comme plusieurs d'entre elles sont multi-éléments, il y a en tout 49 publications qui fournissent ces valeurs. Si l'on filtre encore pour se rapprocher de notre intérêt, c'est-à-dire des matières en suspension de rivière, avec spécification du temps de contact entre l'élément et l'échantillon de MES d'au moins 24h (en laboratoire, donc), cette base se réduit à 6 publications pour Ag, 14 pour Mn et 16 pour Cs et Co, soit seulement 13 références en tout par 9 auteurs. Les mêmes tendances avaient déjà été observées par Durrieu *et al.* (2006) pour Co et Cs sur 57 publications entre 1980 et 2004. Plus de valeurs étaient issues d'adsorption en laboratoire (n=534 et n=569 respectivement) qu'*in situ* (n=29 et n=219) car ces dernières sont plus souvent des mesures ponctuelles tandis que les mesures de « K_d » en laboratoire peuvent débuter dès un court temps de contact (Durrieu *et al.*, 2006).

Néanmoins, certaines analyses sont effectuées uniquement sur les données *in situ*, en raison notamment des variations méthodologiques entre les études en laboratoire (dans les protocoles et les calculs), qui compliquent leur comparaison (Boyer *et al.*, 2018). Le *tableau 2* reporte les données décrites dans le paragraphe précédent, les valeurs mesurées *in situ* proposées pour nos 4 éléments (MES) et celles issues des données de l'IRSN sur les mesures réalisées en aval du

Rhône à la station SORA de l'IRSN sur la période 2002 à 2018 (Eyrolle *et al.*, 2020). Cette station SORA a permis depuis le début des années 2000 de réaliser des prélèvements d'eau et de MES. Une partie des chroniques de suivi sont archivées dans la Base de Données des Observatoires en Hydrologie (BDOH, https://bdoh.inrae.fr/) et accessibles gratuitement en ligne (Lepage *et al*., 2021).

	Base de données				**Base de données filtrée** *In situ* + MES				**SORA**	
	5%	**GM**	95%	**N**	5%	**GM**	95%	**N**	K_d	**N**
Cs	$1{,}30x10^2$	$\mathbf{1{,}14x10^4}$	$6{,}98x10^4$	**562**	$2{,}64x10^4$	$\mathbf{1{,}35x10^5}$	$6{,}69x10^5$	**211**	$4{,}3x10^4 \pm 1{,}1x10^4$	**218**
Co	$1{,}03x10^3$	$\mathbf{4{,}11x10^4}$	$1{,}74x10^6$	**552**	$1{,}00x10^4$	$\mathbf{4{,}43x10^4}$	$1{,}96x10^5$	**75**	$4{,}1x10^4 \pm 1{,}1x10^4$	**76**
Ag	$3{,}07x10^4$	$\mathbf{2{,}58x10^5}$	$6{,}13x10^7$	**194**	-	$\mathbf{4{,}85x10^5}$	-	**7**	$3{,}5x10^4 \pm 5x10^3$	**38**
Mn	$1{,}95x10^3$	$\mathbf{1{,}40x10^5}$	$5{,}83x10^6$	**283**	$1{,}09x10^4$	$\mathbf{7{,}21x10^4}$	$4{,}76x10^5$	**75**	$2{,}3x10^4 \pm 1x10^3$	**104**

Tableau 2 : Distribution des K_d (L.kg^{-1}) de Cs, Co, Ag et Mn (labo et *in situ*) entre pH 6-9 et hors environnement extrême, et distributions des K_d mesurés *in situ* sur des MES. Les valeurs reportent les moyennes géométriques et intervalles interquartiles 5%-95%. Dernières colonnes : coefficients de distribution apparents moyen K_d mesurés à l'aval du Rhône (station SORA 2002-2018) pour ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{110m}Ag et ^{54}Mn. N=nombre de valeurs

Les moyennes géométriques et les intervalles interquartiles sont utilisés pour caractériser la distribution de grands échantillons variés, qui possèdent des valeurs extrêmes et ne suivent pas forcément une loi normale. Ces critères sont largement utilisés pour des bases de données issues de l'environnement. Les distributions des K_d sont comprises entre 10^2 et 10^7, mais les moyennes sont plus généralement autour de 10^4 et 10^5. La variabilité des K_d est naturellement moins importante dans un milieu spécifique comme les mesures à SORA (maximum 27 %), par rapport à un mélange de données *in situ* issues de différentes localisations (*tableau 2*). Lorsque l'on ajoute les données de laboratoires, et les sédiments de fond, l'intervalle s'élargit largement (GM IAEA) (*tableau 2*) comme l'avait noté Durrieu *et al.* (2006).

Les moyennes pour ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{110m}Ag à SORA sont très proches ($4x10^4$ L.kg^{-1}), seule celle de ^{54}Mn est plus basse mais dans le même ordre de grandeur. Ces moyennes sont généralement dans les gammes basses des valeurs de l'IAEA *in situ*, en restant au-dessus des valeurs les plus faibles (5 %). En comparant les trois cas (*tableau 2*), les moyennes du Co sont les plus concordantes autour de $4x10^4$ L.kg^{-1}. Les moyennes de l'IAEA sont toujours dans l'ordre Co ≤ Mn ≤ Ag. En revanche, les valeurs de K_d de Cs sont plus faibles pour les données sur les MES *in situ* par rapport aux données sur la totalité de la base de données, ce qui est cohérent avec

une affinité amoindrie pour les particules plus grossières des sédiments par rapport aux MES (cf. 1.2.1).

Cet exercice de recensement permet non seulement d'établir un état des données existantes sur les K_d de nos quatre éléments, mais aussi d'identifier les recherches menées sur ce sujet. Il met en évidence que les publications fournissant les K_d utilisés dans les bases de données pour la modélisation ne vérifient pas toujours les hypothèses à l'application de ce coefficient en modélisation. Par exemple, certaines études ne mesurent pas l'évolution des ratios d'activité au cours du temps, ou ne vérifient pas la réversibilité de la sorption en déclenchant expérimentalement la réaction inverse par exemple (cf. 1.2).

1.4. Les outils actuels de prédiction

En étude d'impact, l'objectif est d'avoir un modèle rapide à utiliser et qui soit généralisable avec un minimum de paramètres d'entrées. Si l'utilisation du modèle du Kd est prépondérante pour ce type d'études (Bennett *et al*., 2013 ; Bulgakov *et al*., 2002 ; Caruso *et al*., 2008 ; Garneau *et al*., 2017 ; Mishra *et al.*, 2018 ; Monte *et al*., 2005 ; Steefel *et al*., 2015 ; Thiessen *et al*., 1999 ; Zhou *et al*., 2023), ce n'est pas la seule manière de prédire les échanges et réactions qui conditionnent la répartition solide/liquide des contaminants. Il existe en effet de nombreux modèles de fractionnement solide/liquide, développés depuis plusieurs décennies maintenant.

1.4.1. Modèles de fractionnement solide/liquide

Plusieurs modèles existent pour prédire la distribution solide/liquide des contaminants en rivière, chacun avec des hypothèses et des niveaux de complexité variables. Pour une description détaillée des mécanismes sous-jacents, les modèles géochimiques sont souvent privilégiés, car ils intègrent de nombreux paramètres influençant les processus qui participent à la sorption tels que la spéciation chimique, la précipitation, la complexation etc. Des codes tels que PHREEQC, MINTEQ, WHAM etc. (*e.g.* de Groot *et al.*, 1998 ; Albrecht, 2003 ; Lu & Allen, 2006 ; Garneau *et al.*, 2017 ; Sprocati *et al.*, 2019 ; Latifi & Jalali, 2020) permettent de modéliser ces processus (grâce entre autres à des constantes pour chaque réaction chimique), en considérant explicitement la composition chimique de l'eau et minéralogique des phases solides (Caruso *et al.,* 2008). Ces modèles sont largement utilisés pour expliquer des observations spécifiques de laboratoire et en environnement contrôlé, mais aussi *in situ* (eaux

souterraines, porales, de surface, etc.) et ils peuvent être très sophistiqués (Bulgakov *et al.*, 2002).

Wang et Guo (2020) ont recensé 16 approches pour modéliser les cinétiques de sorption des RN, incluant des modèles semi-empiriques, des modèles basés sur la diffusion, ainsi que des modèles à sites actifs, tels que les isothermes de Langmuir. Ils sont parfois issus des mêmes modèles qui ont été dérivés en fonction des besoins et applications. Des modèles paramétriques sont aussi courants, tels que celui de Montes *et al.* (2013) pour le césium, qui inclut dans les équations le pH et les argiles, ou celui de Zhang *et al.* (2008) qui ajoute les types de surfaces et la salinité.

De nombreuses études ont évalué des modèles en s'appuyant sur des processus spécifiques. Parmi elles on peut citer certaines approches qui utilisent la dilution isotopique (Degryse & Smolders, 2006) ou les techniques DGT (Ernstberger *et al.*, 2002) pour évaluer la réactivité des ions adsorbés en surface (Young *et al.*, 2000), ou d'autres qui se basent sur des modèles de spéciation géochimique (*e.g.* de Groot *et al.*, 1998 ; Buekers *et al.*, 2008) ou sur les processus de migration dans les sols (Toso & Velasco, 2001 avec un modèle de diffusion ; Montes *et al.*, 2013 en fonction du pH et des argiles), et beaucoup d'autres existent. Grâce à des modèles basés sur les processus, des études ont différencié les sites d'adsorption en fonction de leur réactivité chimique et de la nature des interactions, comme Valcke et Cremers (1994) pour le césium, qui distinguent les sites d'adsorption spécifique des argiles (« Frayed Edge Sites ») des autres sites d'échange ou Frachini *et al.* (2021) qui distinguent les échanges ioniques de surface et la diffusion intra particulaire. Ces nombreuses approches, basées sur des processus, ont pu être appliquées à différents environnements avec des objectifs et applications variés, sans nécessairement faire référence au concept de K_d. C'est le cas par exemple pour le transfert de métaux dans des bassins versants (Bao *et al*., 2017 ; Li *et al.*, 2017 ; Li, 2019), en subsurface (Steefel *et al*., 2015 ; Sprocati *et al*., 2019), ou pour décrire les interactions avec les matières en suspension (*e.g*. Zhang *et al*., 2008).

Toutefois, lorsqu'il s'agit de prévisions à l'échelle des rivières, les modules favoris dans les modèles prédictifs restent ceux qui sont empiriques (Caruso *et al.*, 2008) *i.e.* qui s'appuient sur des observations et non des théories, même si de nombreuses publications soulignent que le K_d ne peut être considéré comme une constante universelle car il est fortement dépendant des conditions environnementales et des cinétiques de réaction (Garneau *et al.*, 2017 ; Periáñez *et al.*, 2018). En effet, le K_d ne reflète qu'un effet apparent de multiples réactions de sorption et

de désorption (Caruso *et al.*, 2008) et ne tient généralement pas compte des interactions avec les particules inférieures à 0,45 µm (Town & Filella, 2002).

En revanche, l'existence de réactions présentant des cinétiques très différentes peut conduire à considérer deux fractions de RN adsorbées sur le solide : une fraction échangeable (ou labile) et une non-labile à sorption irréversible. On peut ainsi dissocier un K_d « apparent » ou « labile » correspondant au ratio de la fraction échangeable des RN, du K_d total intégrant l'ensemble des interactions possibles dont celles avec les sites à sorption irréversible (*e.g.* Degryse *et al*., 2009). Différentes approches ont été développées pour estimer le K_d labile, c'est-à-dire la fraction réellement impliquée dans les processus d'échange entre phases, en complément des valeurs globales obtenues expérimentalement (Degryse *et al.*, 2009 ; Zhu *et al.*, 2022 ; Coppin *et al.*, 2023).

Certaines études intègrent en plus des coefficients de vitesse de réaction et/ou des paramètres ajustables pour mieux représenter les processus dynamiques en jeu et introduire une variabilité temporelle ou physico-chimique dans les échanges entre des phases, et ces intégrations améliorent la valeur prédictible des modèles (van Leeuwen *et al.*, 2005 ; Borch *et al.*, 2010).

Les modèles à boîtes (« box models ») ont été proposés depuis les années 1980 pour capturer ces dynamiques de manière empirique, le modèle du K_d étant le modèle à deux boites le plus simple. Ils peuvent être conçus avec une ou plusieurs boîtes supplémentaires selon le degré de complexité (*Figure 8*). Van Genuchten *et al.,* appliquent ainsi un modèle intégrant un équilibre et des cinétiques en 1989 pour les pesticides (van Genuchten & Wagenet, 1989 ; van Genuchten *et al.*, 2012), et dans les années 90, Abril *et al.* théorisent un modèle basé sur la sphéricité des grains pour une première application sur des métaux (Abril & García León, 1993a, 1993b, 1998 ; Barros & Abril, 2008).

Par la suite, d'autres travaux montrent que l'introduction explicite de cinétiques améliore considérablement les prévisions par rapport aux approches à l'équilibre (Smith & Comans, 1996 ; Ardois & Szenknect, 2005). Periáñez (2004) compare des modèles à une étape, deux étapes et deux étapes avec irréversibilité, et conclut que l'ajout d'une seconde étape améliore significativement la représentation des processus, comme dans les travaux de Ciffroy *et al.* (2001, 2003), Beneš *et al.* (1992) ou encore Murota *et al.* (2016). Pour le césium, une composante irréversible ($k_1^- = 0$), a été souvent proposée (*e.g.* Choi *et al.*, 2007 ; Kurikami *et al.*, 2017).

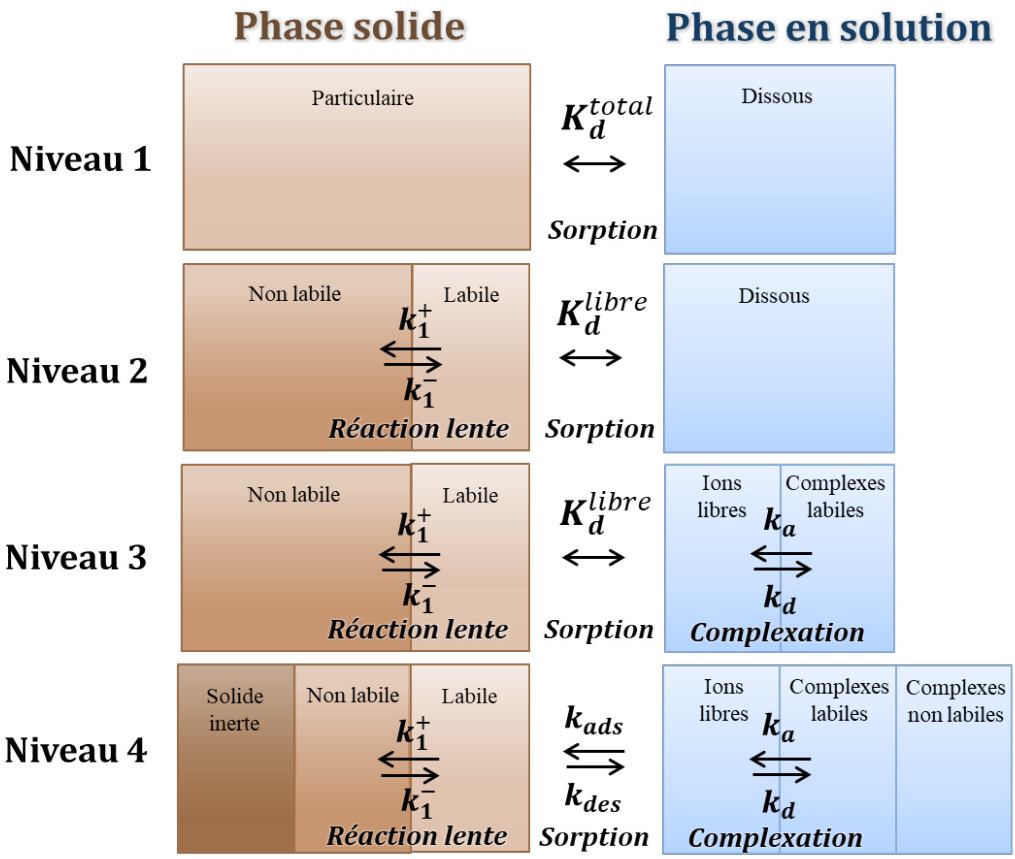


Figure 8 : Schéma des principaux niveaux de complexité des modèles à boites (adapté de Zhou et al., 2023)

La phénoménologie des modèles à boites est plus modulable que celle des modèles mécanistiques. Par exemple, Beneš *et al.* (1992) ou Børretzen et Salbu (2000) ont comparé des modèles à boites à réactions en série (c'est-à-dire que les réactions sont consécutives, et une seule fraction particulaire échange avec l'eau, *figure 8)* et à réactions en parallèles, où toutes les phases particulaires échangent avec l'eau (*e.g.* Chaif *et al.*, 2023). Ces différences permettent des réflexions sur le sens physique des modèles et de leurs paramètres. Les deux modèles donnent des résultats équivalents dans la publication de Beneš (1992), tandis que Børretzen et Salbu (2000) montrent que les observations sur ^{60}Co étaient mieux décrites avec un modèle en série. Finalement, Barros et Abril (2008) ont ensuite prouvé une équivalence mathématique des réactions parallèles et en série de ce type de modèle à boites. Ces travaux soulèvent la difficulté de l'interprétation physique des coefficients obtenus par ces méthodes « inverses » (Chaif *et al.*, 2023), *i.e.* d'ajustements des paramètres sur des données et non à partir des processus et mécanismes physiques.

Pour pallier ces limites, les performances des modèles, en termes de précision, de réalisme et d'exactitude, font l'objet d'évaluations (*e.g.* Periáñez *et al.*, 2018) et d'analyses d'incertitudes (*e.g.* Ciffroy & Benedetti, 2018). Il apparaît donc essentiel de veiller à la représentativité des paramètres et à la prise en compte de processus à différentes échelles afin de garantir des simulations robustes et opérationnelles (Bennett *et al*., 2013).

1.4.2. Acquisition des paramètres

L'acquisition et la sensibilité des paramètres constituent des enjeux majeurs dans la modélisation de la distribution solide/liquide des radionucléides.

L'approche mécanistique est très gourmande en données expérimentales qui sont parfois difficiles à obtenir. Il y a souvent peu de données disponibles pour chaque processus spécifique mis en jeu dans le modèle, et s'ajoute à ceci leurs incertitudes. Ainsi, l'augmentation de la complexité ne correspond pas forcément à l'amélioration de l'exactitude des prédictions (Thiessen *et al.*, 1999 ; Bulgakov *et al.*, 2002 ; Lu & Allen, 2006). De ce fait, l'approche empirique (qui se base sur des observations plutôt que la théorie) est très souvent appréciée en évaluation d'impact car elle peut produire des résultats rapidement même lorsque les données manquent, tout en incluant une analyse d'incertitude indispensable (Thiessen *et al.*, 1999 ; Bulgakov *et al.*, 2002 ; Monte *et al.*, 2005 ; Caruso *et al.*, 2008 ; Bennett *et al.*, 2013 ; Steefel *et al.*, 2015 ; Garneau *et al.*, 2017 ; Mishra *et al.*, 2018 ; Zhou *et al.*, 2023). En effet, Periáñez (2004) a montré que de faibles variations dans les K_d ou les constantes cinétiques peuvent induire des écarts significatifs dans les simulations. Il est donc essentiel de quantifier l'incertitude associée aux paramètres et d'identifier ceux qui exercent une influence prépondérante sur les résultats. Ceci peut être délicat car les études en modélisation qui s'appuient sur des données de la littérature exploitent parfois de multiples sources. Par exemple, Kurikami *et al.* (2017) ont utilisé des paramètres de Murota *et al.* 2016, Tsukada *et al.* (2008), Liu *et al.* (1995) en plus de la base de données de l'IAEA (2010). A propos de ce choix de paramètres, de nombreuses études ont souligné les artefacts expérimentaux pouvant affecter les mesures en laboratoire, tels que des biais liés aux protocoles de filtration, aux conditions redox ou encore aux interactions non représentatives entre phases solide et liquide (Tessier *et al.*, 1979 ; Beneš *et al.*, 1988, 1992 ; McCubbin & Leonard, 1995). Ainsi, l'utilisation de valeurs issues de la littérature nécessite donc une évaluation critique, car les conditions expérimentales ou de terrain peuvent varier considérablement d'une étude à l'autre.

Les études de Smith *et al.*, (1999, 2004) et Bulgakov *et al.*, (2002) témoignent des relations entre précision et pouvoir prédictif des modèles. Ils ont confronté des modèles à des mesures de terrain à grande échelle sur presque 10 ans après Tchernobyl et sur 25 bassins versants en Europe et Russie. Leurs travaux montrent que, bien que les données expérimentales de laboratoire soient utiles pour comprendre les mécanismes, le fait qu'elles étudient surtout les dynamiques sous l'échelle du mois, et plus rarement à l'année peut être limitant pour valider des modèles à l'échelle d'une rivière. En effet, il est indispensable de disposer de données présentant une grande variabilité spatio-temporelle pour évaluer le pouvoir prédictif et potentiellement généralisable d'un modèle, et les modèles empiriques sont mieux adaptés à intégrer cette variabilité. Ces échelles sont néanmoins difficiles et fastidieuses à obtenir à long terme, et sont souvent issues de travaux suivant la contamination d'un accident. Toutefois, Bulgakov *et al.* (2002) précise que, dans certains cas, les coefficients obtenus expérimentalement lors d'une contamination en laboratoire peuvent néanmoins fournir des prédictions suffisamment précises pour des applications à grande échelle, modérant ainsi l'exclusivité du recours aux données *in situ* et validant la complémentarité des approches.

De manière plus concrète, la question de la transposabilité des coefficients déterminés expérimentalement aux systèmes naturels est largement discutée dans la littérature (Singh & Verma, 2018 ; Chi, 2019). Les études qui se basent sur des expérimentations spécifiques ont généralement recours à des solveurs afin d'affiner les paramètres ce qui en fait des paramètres spécifiques à un système donné, et on peut dire que plus le nombre de paramètres est grand, plus l'ajustement est spécifique et ne peut pas être généralisable à d'autres systèmes. L'objectif est donc de trouver le bon compromis entre le meilleur ajustement et le nombre de paramètres. Ensuite, les incertitudes sur les paramètres peuvent être approchés par des méthodes fréquentistes (*e.g.* Garcia-Sanchez *et al.*, 2014) ou bayésiennes (*e.g.* Nicoulaud-Gouin *et al.*, 2016). Les méthodes fréquentistes s'appuient sur la fréquence d'occurrence observée dans les données et considèrent les paramètres comme des valeurs fixes mais inconnues, alors que les méthodes bayésiennes traitent les paramètres comme des variables aléatoires et ajustent leurs estimations au fur et à mesure que de nouvelles données sont recueillies (cette distinction est parfois appelée probabilité « objective » vs « subjective »).

Ainsi, l'acquisition et la précision des paramètres reste un défi central dans l'étude du fractionnement solide/liquide des RN. En particulier, le K_d joue un rôle fondamental dans les modèles prédictifs, mais sa variabilité et les incertitudes associées nécessitent une attention particulière afin d'améliorer la robustesse des simulations.

1.5. Approche du projet de thèse

1.5.1. Stratégies scientifiques

Pour étudier la dynamique de fractionnement solide/liquide des RN choisis, nous avons donc besoin de données suffisamment précises et qui témoignent des hypothèses exposées, permettant ensuite de préciser et de spécifier les paramètres d'entrée et les hypothèses des modèles cinétiques à comparer avec le K_d. Les données de la littérature existantes ne suffisaient donc pas pour cette étude, ce qui a encouragé le développement d'un protocole spécifique. Les cinétiques doivent être accompagnées des paramètres qui influent sur les valeurs de K_d, d'autant plus pour ceux qui ont été peu étudiés ou ne faisant pas vraiment consensus (cf. 1.2).

Le laboratoire a été choisi afin d'observer précisément les dynamiques et de fournir des paramètres nécessaires à la modélisation, en s'affranchissant des difficultés et incertitudes liées au terrain (terme source, bruit de fond, l'impossibilité de suivre un rejet, cinétique du transport). Néanmoins, pour garder une approche la plus représentative possible, des échantillons naturels de MES et d'eau ont été choisis, afin de garantir une physico-chimie réaliste. La multiplicité des expériences sur cinq échantillons différents du bassin versant choisi permet aussi d'évaluer la variabilité des observations et la robustesse des modèles.

L'étude des cinétiques de sorption à court et à long terme peut aider à mieux comprendre la dynamique du fractionnement, et certains modèles empiriques ont déjà montré de meilleurs résultats pour la prédiction du fractionnement solide/liquide grâce à diverses approches dynamiques simples multi-sites (Nyffeler *et al.*, 1984 ; Børretzen & Salbu, 2002 ; Ciffroy *et al.*, 2003 ; Barros & Abril, 2008 ; Fiengo Pérez *et al.*, 2015 ; Periáñez *et al.*, 2018 ; Wang & Guo, 2020 ; Chaif *et al.*, 2023 ; Walch *et al.*, 2023).

Par conséquent, ce travail vise à étudier l'influence de la sorption non linéaire et non équilibrée et celle de l'âge de la contamination sur la dyna !mique du fractionnement des radionucléides en conditions fluviales. Les objectifs spécifiques étaient de : (1) quantifier expérimentalement les effets du temps, de la dilution et de l'âge de la contamination sur les processus d'adsorption et de désorption, (2) appliquer des modèles simples tenant compte de ces effets par des approches non-équilibrées et non-linéaires, (3) estimer leurs paramètres et comparer les modèles, (4) étudier le pouvoir prédictif de ces modèles lorsqu'une dilution se produit.

À cette fin, des expériences de sorption en deux étapes ont été menées sur cinq échantillons de particules en suspension prélevés en amont et en aval du Rhône (France) et trois de ses affluents. La forte nucléarisation et la géographie du bassin versant du Rhône variant entre roches magmatiques et calcaires induit une diversité de conditions physico-chimiques des cours d'eau du bassin attrayante pour cette étude. Grâce aux stations de prélèvement et de surveillance mises en place dans le cadre de l'observatoire des sédiments du Rhône (OSR) depuis 2009, les campagnes de prélèvements ainsi que les analyses régulières ont permis de constituer une banque d'échantillons et de données intéressante pour ce travail. L'OSR est « *un programme de recherche interdisciplinaire sur le fonctionnement hydro-sédimentaire du Rhône, depuis le lac Léman jusqu'à la Méditerranée. Il produit des connaissances sur les flux et les stocks de sédiments (galets, graviers, sables, limons…) et les contaminants associés qui circulent dans le fleuve* » (https://observatoire-sediments-rhone.fr/). L'accessibilité des données permettra potentiellement de corroborer cette étude avec un suivi de rejet sur le terrain, même si les occasions sont rares et les moyens engagés pour ce type de suivi sont colossaux et/ou délicats (*e.g.* Albrecht, 2003 ; Duester *et al.*, 2024).

Pour être aussi peu invasive que possible, la désorption a été induite en diluant la suspension contaminée, contrairement aux méthodes plus traditionnelles telles que les extractions, les filtrations, les centrifugations, les lavages répétés, etc.

^{137}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn, ^{110m}Ag constituent un « cocktail » de radionucléides faisant partie des spectres de rejets des installations nucléaires sur le BV du Rhône et dont la persistance dans l'environnement et le comportement varient (Calmon *et al.,* 2002 ; Colle *et al*., 2005 ; Adam *et al.,* 2005, 2010 ; Lepage *et al.*, 2014).

L'utilisation de sources radioactives et de la spectrométrie gamma permet de descendre à de très petites concentrations molaires. Il est d'usage d'en déduire que l'on travaille en conditions d'ultra-traces et que l'on s'affranchit des possibles phénomènes de saturation, mais cette dernière hypothèse n'est pas toujours vérifiée expérimentalement. En effet, les échantillons naturels d'eau ou de MES peuvent avoir dans leur composition géochimique des compétiteurs (*i.e* leurs isotopes stables et/ou d'autres éléments comme le potassium par exemple, fort compétiteur du Cs). De plus les solutions radioactives contiennent souvent une présence non-négligeable d'entraineurs (leurs isotopes stables) pour garantir la stabilité de la solution, ce qui augmente la concentration molaire de l'élément. Dans des conditions où la quantité MES est faible, ces compétiteurs pourraient hypothétiquement occuper des sites disponibles et donc en laisser moins en proportion pour les RN d'intérêt. Nous avons donc intégré dans l'étude une

manière d'évaluer expérimentalement l'accessibilité des RN étudiés aux sites de sorption. Des expérimentations isothermes ont donc été réfléchies et conduites dans le but de caractériser les paramètres de saturation des 4 RN pour inclure un facteur limitant à la modélisation, ainsi que pour permettre de définir les conditions expérimentales des expérimentations cinétiques.

Toutes les données expérimentales obtenues dans le cadre de ce projet ont pour but d'être exploitées pour ajuster les paramètres de différents modèles de fractionnement et tester leurs réponses. Ainsi, ce travail est en premier lieu le développement de protocoles puis leur réalisation, qui permettent *in fine* de fournir les données et les paramètres afin de tester les hypothèses de non-linéarité et non-équilibre dans des modèles prédictifs en rivière.

Pour les premières exploitations des données de la thèse, en plus du modèle simple du Kd, deux modèles à boites ont été choisis. Ces modèles permettent de tester les degrés de simplification et les hypothèses sous-jacentes tout en reposant sur un cadre commun avec le modèle Kd. Ils permettent aussi de tenir compte des changements de m/V induits par les dilutions, et requièrent peu de paramètres d'entrées (seulement des valeurs initiales pour les paramètres à ajuster et au maximum deux paramètres fixes (saturation sur deux sites). A ce propos, afin de préciser au mieux les conditions de saturation, les protocoles d'expérimentations et de modélisation d'isothermes développées en plus des cinétiques ont été réalisées en premier lieu sur les échantillons du Rhône (le délai de la thèse n'a pas permis d'effectuer ce travail sur les trois autres échantillons). Ainsi, les résultats de modélisation sont donc présentés pour les deux échantillons du Rhône.

1.5.2. Synthèse

Les questions et les hypothèses de recherche du projet FRACDYN sont résumées dans le schéma ci-dessous.

QUESTIONS DE RECHERCHE	HYPOTHESES	METHODOLOGIE	REFERENCE MANUSCRIT
Q1. Le protocole développé nous permet-il d'en apprendre plus sur la dynamique de fractionnement solide/liquide de ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn et ^{110m}Ag?	**H1.** Le protocole permet d'observer des cinétiques d'adsorption et de désorption **H2.** Les quatre RN et cinq échantillons permettent d'observer des comportements différents	Développement d'un protocole et réalisation	CHAPITRE 2, 3, 4
Q2. Que se passe-t-il après une dilution de la contamination ? **Q3.** Est-ce que l'âge de la contamination influe sur les cinétiques après une dilution ?	**H3.** Un état stationnaire est atteint **H4.** Une dilution de la contamination induit une désorption **H5.** L'état stationnaire est retrouvé après dilution **H6.** Une dilution de la contamination met en évidence la réversibilité et/ou l'irréversibilité des sites de sorption **H7.** Le temps de contact avant dilution influe sur les cinétiques en réduisant la réversibilité : il y a effet de vieillissement	Analyse des résultats expérimentaux	CHAPITRE 3, 4
Q4. Le protocole développé nous permet-il d'ajuster et comparer des modèles cinétiques?	**H8.** Le protocole développé permet d'obtenir un jeu de données satisfaisant pour ajuster des paramètres **H9.** Les modèles EK et KK fournissent des paramètres cinétiques à partir de l'expérimentation	Adaptation des modèles et analyse des réponses	CHAPITRE 3, 4
Q5. Les modèles cinétiques peuvent-il mieux reproduire les observations que le Kd?	**H10**. Les modèles type EK et KK sont capable de mieux reproduire les cinétiques d'adsorption et de désorption observées que le Kd **H11.** Les modèles sont capables de prédire toutes les phases de l'expérimentation avant et après dilution	Ajustements des paramètres et analyse des réponses	CHAPITRE 3
Q6. Peut-on améliorer les prédictions en préférant une approche cinétique à une approche équilibre? **Q7.** Est-ce qu'il y a des cas particuliers dans lesquels il faudrait préférer une démarche à une autre ?	**H12.** Un modèle cinétique dérivé du Kd peut prédire plus précisément le transfert d'une contamination en rivière **H13.** Un modèle cinétique dérivé du Kd est plus efficace juste après un rejet, après une retenue d'eau ou l'arrivée d'un affluent	Scénarios tests en rivière	CHAPITRE 5

Chapitre 2 : Matériel et Méthodes

2.1. Matériel

2.1.1. Matières en suspension

2.1.1.1. Prélèvement et conditionnement

Les matières en suspension (MES) utilisées pour les expérimentations ont été collectées grâce à des pièges à particules (PAP) dans lesquels elles s'accumulent par dépôt (*Figure 9*). Ces PAP ont été installés à plusieurs endroits du bassin versant du Rhône dans le cadre de différents projets en lien avec l'Observatoire des Sédiments du Rhône depuis 2009 (OSR). Il s'agit d'un mode de prélèvement qui permet de récolter un échantillon intégré de MES de la colonne d'eau sur un intervalle de deux semaines à un mois. La récolte se fait tous les mois sauf après des évènements de crue car ils amplifient le dépôt. Dans ce cas, les MES sont récupérées au bout de 2 semaines pour éviter un colmatage du PAP. Les campagnes de prélèvement sont donc régulières. Les PAP sont déjà installés sur le Rhône et sur d'autres cours d'eau du bassin versant, et le prélèvement est plus rapide que par centrifugation sur site. Le principal atout de cette technique est la possibilité de récupérer une quantité plus importante de matière, même en période d'étiage, pour pouvoir conduire plusieurs types d'analyses. Ces PAP permettent une bonne représentativité temporelle des échantillons comparé à des prélèvements ponctuels ou par centrifugation (Lardy-Fontan *et al.*, 2017 ; Masson *et al.*, 2018). Ils collectent un ensemble de particules minérales et organiques, mais par leur seuil de coupure ils peuvent exclure la plus fine partie des particules du seston (*i.e.* les plus petits phytoplanctons, les picoplanctons). Sur le même bassin versant, Labille *et al.* (2024) a quantifié le seuil de coupure granulométrique des PAP à 1-5 µm alors que le prélèvement par centrifugeuse concentre davantage de particules plus fines (sous 0,5 µm). Ceci suggère que des éléments qui possèdent une forte affinité avec les particules très fines pourraient être sur-concentrés dans les MES prélevées par centrifugeuse par rapport à un PAP. En effet, le PAP permet à contrario de conserver des particules qui sont en suspension lors de plus hauts débits contrairement à la centrifugation, et d'obtenir une

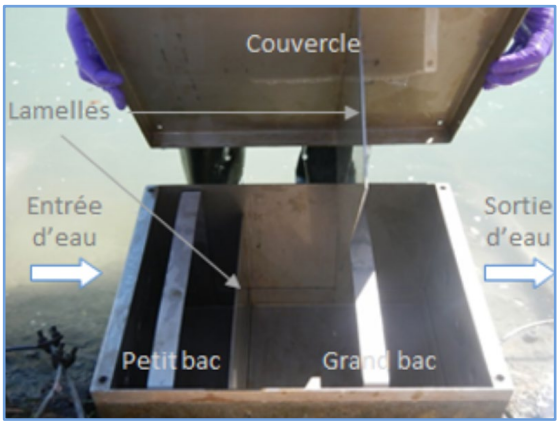


Figure 9 : Photo du piège à particules de la station OSR de Jons (69) sur le Rhône.
Source : Réseau de mesure OSR (graie.org)

distribution plus intégrée sur le temps, sans exclure une fraction granulométrique pour laquelle certains éléments pourraient avoir aussi des affinités.

La représentativité granulométrique est surtout un enjeu pour le suivi de la contamination des MES *in situ*. C'est pourquoi Labille *et al.* (2024) ont fait une première comparaison de l'adsorption du cobalt sur les MES, et il s'est avéré que la méthode de prélèvement n'a pas eu d'effet pour cet élément.

La disponibilité des analyses réalisées sur les MES dans le cadre de l'OSR (teneurs en éléments traces, granulométrie, carbone organique) a constitué un historique intéressant pour choisir les échantillons de la thèse (Thollet *et al*., 2024). Ainsi, cinq sites équipés de PAP ont été sélectionnés en début de thèse afin d'avoir des échantillons représentatifs d'une variabilité physico-chimique le long du bassin versant du Rhône. Les échantillons ont été collectés sur le Rhône à Arles et à Jons, sur la Saône à Lyon, l'Isère à Beaumont-sur-Isère et le Gier à Givors (*Figure 10*). Ils ont été choisis compte tenu de la géologie et des chroniques de la base de données pour les observatoires en hydrologie (BDOH) de l'OSR (Thollet *et al*., 2024).

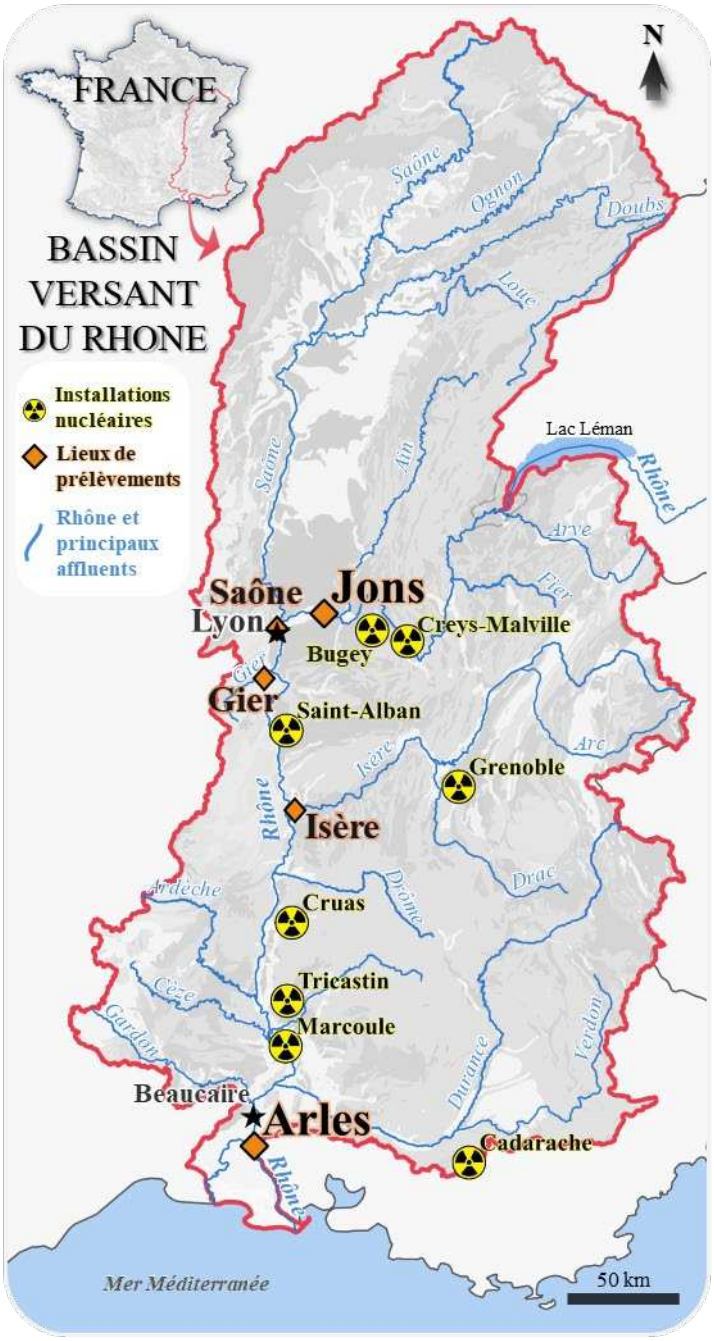


Figure 10 : Situation géographique et nucléaire des lieux de prélèvement des échantillons utilisés pour la thèse (source : Data.gouv, BRGM, IRSN)

Les MES ont été récoltées le même hiver, entre décembre 2021 et janvier 2022, et résultent toutes d'un dépôt accumulé pendant un mois, avec un maximum de deux semaines d'intervalle. Elles ont été lyophilisées à -40 °C comme le veut le protocole de stockage de la banque d'échantillons de l'OSR.

2.1.1.2. Caractéristiques des MES prélevées

Les cinq échantillons ont été répartis en deux séries expérimentales (2022 et 2023) pour des raisons de faisabilité.

Les MES provenant des stations de Arles et Jons ont été utilisées en premier (2022) parce que le Rhône était une priorité pour la modélisation, et parce que les deux stations sont à des endroits stratégiques : à l'amont de Lyon près de la CNPE du Bugey, et à l'aval du Rhône, proche de l'embouchure du Rhône (*Figure 10*). Les échantillons de l'Isère, la Saône et le Gier ont été utilisés pour la deuxième série expérimentale en 2023.

Ne traversant pas les mêmes massifs et sous-bassins, il était attendu des caractéristiques géochimiques et minéralogiques un peu différentes (Ciffroy & Benedetti, 2018). La station sur le Gier étant proche d'une zone industrielle et d'une station d'épuration, elle a été sélectionnée pour inclure un échantillon plus organique que les autres (*tableau 3, figure 10*). La géochimie (éléments traces et majeurs, carbone organique), la minéralogie et la granulométrie ont été caractérisées pour les cinq échantillons (*tableau 3*), ce qui a permis de les comparer avec les chroniques sur les dernières années. Ils sont plutôt représentatifs, car proches des valeurs moyennes observées, ou au minima en accord avec la variabilité observée (*i.e.* pour les métaux, *figure 11*).

Les MES des trois affluents possèdent de plus fortes teneurs en métaux que celles du Rhône, surtout le Gier dont les teneurs en Zn et Cu sont particulièrement élevées (*tableau 3*). Ces sous-bassins alimentent des zones agricoles intensives comme la région au Nord de Lyon (Saône) et des régions très industrielles comme la région de Grenoble (Isère) et de Saint-Etienne (Gier), et ces activités anthropiques peuvent favoriser les apports en métaux via des rejets industriels ou l'utilisation d'engrais qui peuvent contenir des métaux (*e.g.* NPK). Les teneurs en éléments majeurs sont plus variables selon les échantillons, et l'écart entre le Rhône et les trois affluents est moins creusé, mais l'échantillon de Gier est moins calcaire et magnésien.

Sur le plan minéralogique (DRX en *annexe B.1*, mesures effectuées avec un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro sur la totalité des échantillons, puis sur des lames orientées), tous les échantillons contiennent des minéraux communs comme le quartz et les feldspaths. Le Gier présente une plus grande diversité minéralogique incluant des oxydes de Fer et des phases plus complexes à dissocier en DRX, comme les argiles interstratifiées où différents types d'argiles qui se superposent de manière plus ou moins régulière (par exemple illites - smectites).

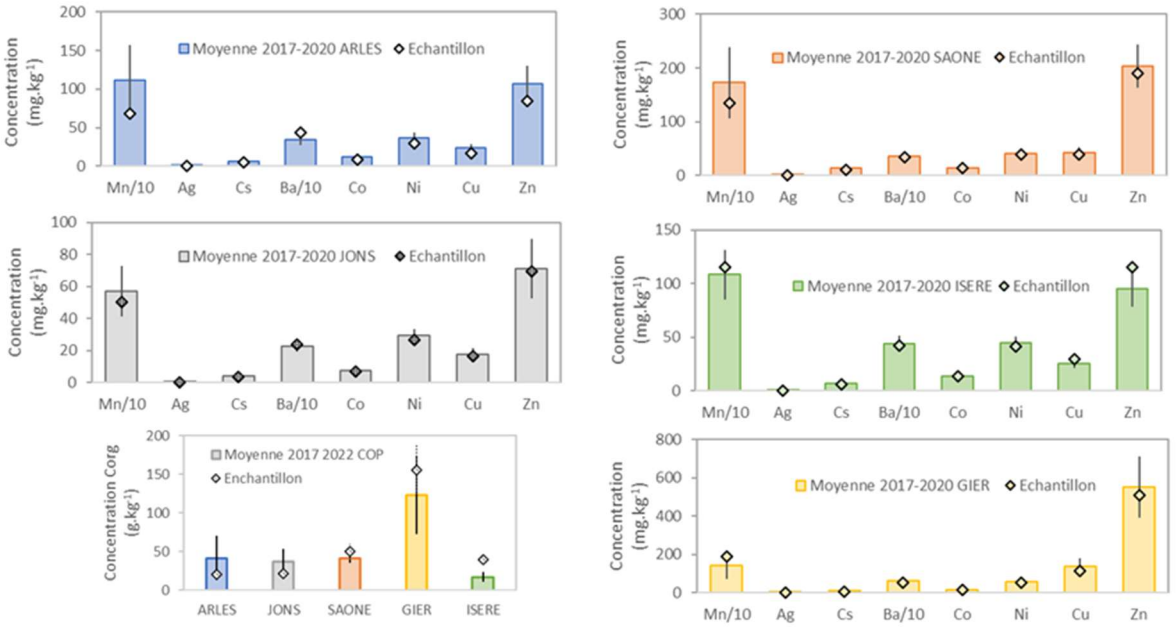


Figure 11 : Représentativité des échantillons de la thèse par rapport aux chroniques de métaux BDOH (2017-2022), Thollet *et al*., 2024

Nom		RHONE A ARLES	RHONE A JONS	SAONE	ISERE	GIER
Echantillonnage	Localisation	Arles (13)	Jons (69)	Lyon (69)	Beaumont-Monteux (38)	Givors (69)
	Méthode	PAP	PAP	PAP	PAP	PAP
	Période de récolte	15/12/21 à 12/01/22	22/11/21 à 16/12/21	22/11/21 à 16/12/21	24/11/21 à 15/12/21	24/11/21 à 16/12/21
Carbone organique ($g.kg^{-1}$)		20	21	50	40	156
Eléments majeurs ($g.kg^{-1}$) ICP-OES	Si	146	148	145	136	121
	Ca	111	113	60,9	97,3	9,88
	Fe	22,1	18,1	35,3	27,5	41,8
	Al	22,0	19,1	21,8	21,9	17,1
	K	12,6	13,8	12,3	14,0	16,5
	Mg	7,87	6,70	3,20	7,64	2,41
	Na	7,21	7,42	3,52	5,92	5,78
Eléments traces ($mg.kg^{-1}$) ICP-MS	Mn	686	504	1340	1150	1920
	Ba	432	238	345	421	520
	Zn	84,6	69,5	191	115	510
	Ni	29,7	26,7	39,6	40,9	52,6
	Cu	17,2	16,5	38,6	29,5	117
	Co	8,90	6,78	13,5	13,4	17,4
	Cs	4,89	3,50	11,2	6,10	7,16
	Ag	0,23	0,16	0,48	0,29	0,78
Radionucléides ($\mu g.kg^{-1}$) HPGE	^{137}Cs	$2x10^{-12}$	$1x10^{-12}$	$6x10^{-12}$	$2x10^{-12}$	$2x10^{-12}$
	^{60}Co	*< LD*	*< LD*	*< LD*	*< LD*	*< LD*
	^{54}Mn	*< LD*	*< LD*	*< LD*	*< LD*	*< LD*
	^{110m}Ag	*< LD*	*< LD*	*< LD*	*< LD*	*< LD*
Granulométrie (µm)	D_{10}	13	6	6	7	14
	D_{50}	48	45	24	34	66
	D_{90}	134	148	76	137	207
Minéralogie DRX		Quartz Calcite Albite Muscovite Smectites Chlorites Kaolinite Illite Dolomite Orthoclase Paragonite	Quartz Calcite Albite Muscovite Smectites Chlorites Kaolinite Illite Dolomite Sanidine Amphibole	Quartz Calcite Albite Muscovite Smectites Chlorites Kaolinite Illite Dolomite Sanidine Diopside	Quartz Calcite Albite Muscovite Smectites Chlorites Kaolinite Illite Dolomite Sanidine Hornblende Paragonite	Quartz Calcite Albite Muscovite Smectites Chlorites Kaolinite Illite Magnésio-hornblende Orthoclase Hématite Pyroxène Argiles interstratifiées

Tableau 3 : Caractéristiques des cinq échantillons de matières en suspension (MES) naturels utilisés dans le cadre de la thèse. Les incertitudes élargies (k=2) varient de 0,5 à 6 % pour les éléments traces et de 0,01 à 2 % pour les éléments majeurs. Elles sont de 20% pour le carbone organique (NF T90-210, AFNOR, 2009). Les analyses ont été effectuées au CEREGE et INRAE. D_{10}, D_{50} et D_{90} correspondent à la proportion (10 %, 50 % ou 90 %) du volume total de particules dont le diamètre est inférieur à la valeur donnée en µm.

Les distributions de tailles de particules ont été mesurées par diffraction laser en voie humide (Malvern Mastersizer 3000) sans prétraitement par ultrason pour ne pas fractionner les potentiels agrégats existants, sur les échantillons lyophilisés. Elles montrent une proportion significative de particules dans les gammes autour de 10 à 100 µm (*figure 12*). La distribution la plus homogène et symétrique autour du D50 (*i.e.* diamètre médian) est celle d'Arles, le site le plus en aval *(figure 12, tableau 3*). Les deux échantillons du Rhône sont principalement constitués de silt (2 à 63 µm). La Saône et l'Isère se distinguent par l'existence d'une population plus importante de particules fines (autour de 1 à 10 µm). Le Gier, au contraire, affiche la proportion la plus basse de particules fines et une fraction sableuse (> 63 µm) plus importante (*figure 12*).

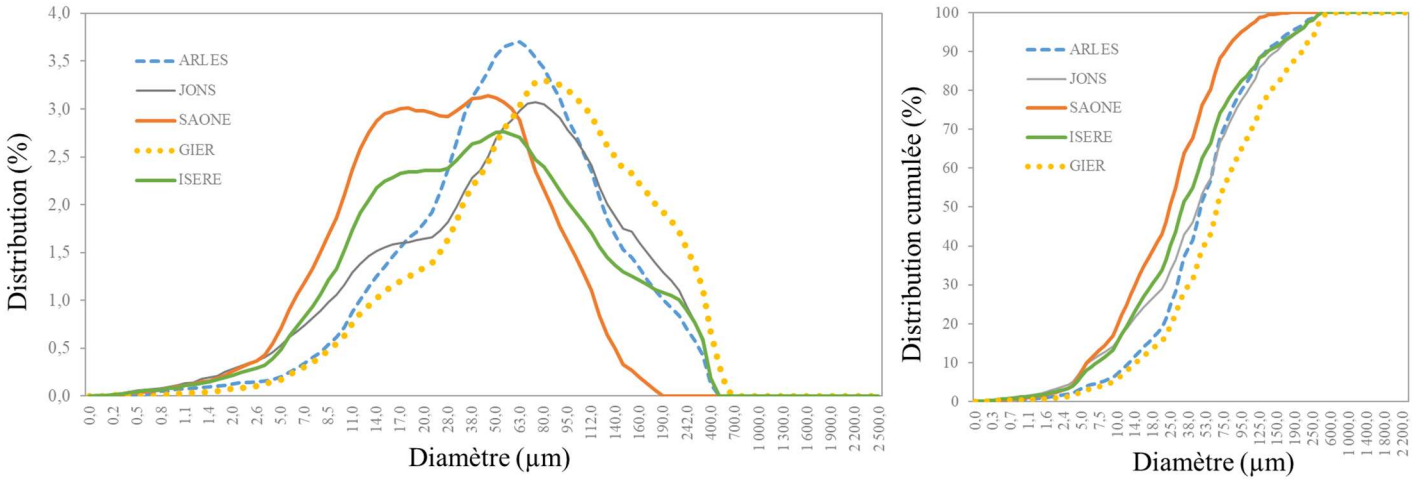


Figure 12 : Distributions granulométrique des cinq échantillons de MES sélectionnés pour la thèse

Il est important de noter ici que l'expérimentation ne s'est pas faite sur les échantillons complets mais seulement sur la partie inférieure à 0,2 mm. En effet, il a fallu tamiser ces prélèvements pour obtenir une suspension homogène assurant la répétition des expériences (cf. partie 2.1.3).

2.1.2. Eaux de rivières

2.1.2.1. Prélèvement et conditionnement

Les échantillons d'eau des quatre rivières Rhône, Saône, Isère et Gier ont aussi été prélevées aux stations de l'OSR. Chaque échantillon de MES a été mélangé avec de l'eau du même cours d'eau pour que l'équilibre en laboratoire soit le plus proche possible de la situation *in situ*. Les chroniques de la banque de données nationale Naïades sur l'année 2021 (Naïades, 2025) ont été étudiées au préalable (*figure 13*). La chimie de l'eau entre Arles et Jons est très proche

(*figure 13*, les points gris sont souvent sous les points bleus). Ainsi, les échantillons de MES provenant de Arles et de Jons ont finalement été mélangés avec la même eau, pour des raisons essentiellement pratiques et parce que la variabilité spatiale n'aurait pas été plus importante que la variabilité temporelle dans notre cas (l'eau n'étant de toute façon pas prélevée en même temps que les particules pour des raisons pratiques et de banques de données OSR). Tous les autres ont été mélangés avec l'eau prélevée à la station des PAP.

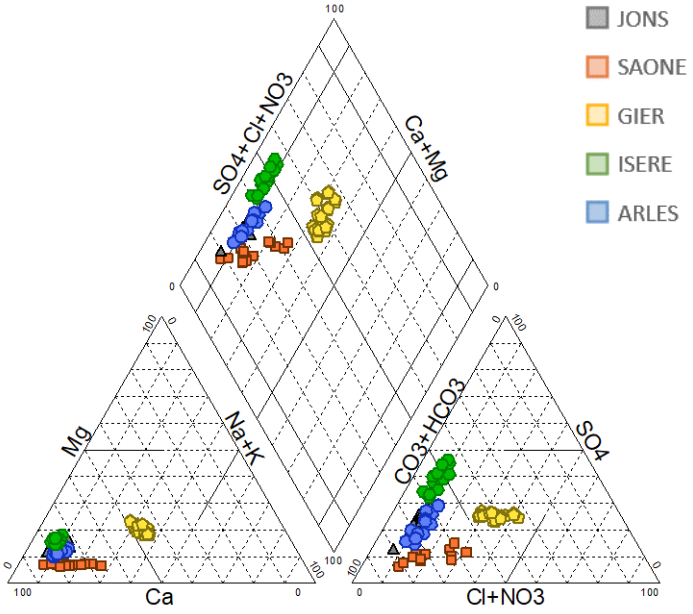


Figure 13: Diagramme de Piper des prélèvements d'eaux aux stations sélectionnées pour la thèse, sur l'année 2021

Les eaux ont été filtrés à 0,45 µm avec une cartouche Whatman® en polypropylène et ont été conservées à 4 °C dans l'obscurité. L'eau de Arles a été prélevée 27 jours avant la contamination de la première expérimentation cinétique. Les trois autres ont pu être prélevées 7 jours avant le début de la deuxième expérimentation.

2.1.2.2. Caractéristiques chimiques

La température et la conductivité des eaux ont été mesurés sur le terrain avec une sonde multi paramètres HACH® HQ40D (*Tableau 4*). Le pH a été mesuré au laboratoire juste après le prélèvement, et au moment de la contamination (avant et après pour contrôle).

De manière générale, les eaux sont de type calciques-magnésiennes bicarbonatées, du fait des sols alcalins qu'elles parcourent, l'échantillon du Gier étant l'eau la plus mixte (*figure 13*). L'échantillon de la Saône a des valeurs particulièrement élevées en manganèse (1,5 à 3,5 fois plus que les autres échantillons), mais aussi en sodium et chlorures, et une forte teneur en sulfates, qui s'observent aussi par rapport aux valeurs sur l'année 2021 (*Figure 14*). Les teneurs en Co, Cs et Ag sont similaires, tandis que le carbone organique dissous était sous la limite de quantification pour Arles et Isère, ce qui est cohérent avec la moyenne sur 2021 (< 2 $mg.L^{-1}$). Les teneurs sur Saône et Gier sont plus élevées mais elles aussi sont en accord avec les moyennes Naïades (2,8±0,7 et 4,6±1,6 $mg.L^{-1}$).

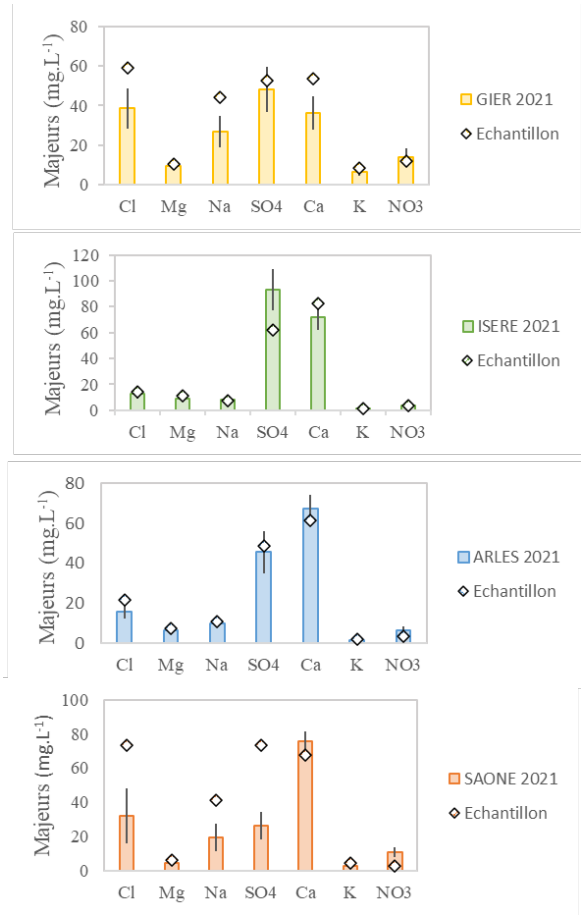


Figure 14 : Représentativité des échantillons de la thèse par rapport aux chroniques Naïades (éléments majeurs)

Echantillon d'eau		RHONE	SAONE	ISERE	GIER
Lieu de prélèvement		Arles (13)	Lyon (69)	Beaumont -Monteux (38)	Givors (69)
pH		8,3	8,4	8,3	8,5
Conductivité ($\mu S.cm^{-1}$)		404	605	536	589
Carbone organique dissous ($mg.L^{-1}$)		< 1,49	2,72	< 1,49	4,20
Eléments majeurs ($mg.L^{-1}$) ICP-OES	**Ca**	61,5	67,6	82,3	53,4
	Na	11,2	41,4	7,70	44,4
	Mg	7,63	6,26	11,3	10,3
	K	1,88	4,19	1,11	8,49
	Si	1,77	2,56	2,10	3,45
	Ba	< 0,038	< 0,038	< 0,038	< 0,038
	Al	< 0,014	< 0,014	< 0,014	< 0,014
	Fe	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008
	SO_4^{2-}	48,8	73,2	61,8	52,7
	Cl-	21,6	68,3	14,6	58,9
	NO_3^-	3,60	2,37	3,76	11,9
Eléments traces ($\mu g.L^{-1}$) ICP-MS	**Mn**	2,35±0,10	7,89±0,27	5,13±0,17	4,69±0,12
	Co	0,112±0,007	0,139±0,017	0,138±0,014	0,306±0,025
	Cs	0,089±0,007	0,046±0,004	0,096±0,007	0,116±0,004
	Ag	< 0,0004	0,076±0,005	0,051±0,008	0,071±0,007

Tableau 4 : Caractéristiques des quatre échantillons d'eau naturels utilisés dans le cadre de la thèse. Les erreurs (k=2) varient de 4 à 8 % pour les éléments majeurs et de 1 à 4 % pour le carbone organique dissous. Pour les éléments traces, elles sont inscrites dans le tableau car elles sont plus hétérogènes. Les analyses ont été effectuées à la plateforme LUTECE de l'ASNR.

2.1.3. Suspensions

Les MES lyophilisées ont été tamisées à 0,2 mm puis mises en suspension dans des bouteilles de 1 L en HDPE (polyéthylène haute densité) avec l'échantillon d'eau de rivière. Le milieu a été maintenu en agitation par barreau magnétique pendant un week-end pour la réhydratation et la stabilisation de la suspension. La concentration en particules a été préparée en tenant compte de la dilution provoquée par l'ajout des sources dans les batchs. Par exemple, une concentration mère en MES a été préparée à 555 $mg.L^{-1}$ pour correspondre ensuite à 500 $mg.L^{-1}$ après l'ajout de 25 mL de solution de contamination dans le batch.

Afin de constater la présence ou non de colloïdes (10 - 1000 nm) dans les suspensions générées, la distribution de la taille des particules a été analysée aussi sur l'eau du Rhône à Arles, les suspensions mères Arles et Jons, et des filtrats de ces suspensions mères (0,45 µm et 0,02 µm), sans prétraitement par ultrason. L'obscuration du granulomètre laser (diffraction

laser en voir humide, Malvern Mastersizer 3000) était très faible pour les suspensions (environ 5 %) et était proche de l'eau milliQ pour l'eau du Rhône (0,3 %), celle qui a été utilisée pour la création des suspensions (filtrée par cartouche Whatman® en polypropylène). Ensuite, l'eau du Rhône a été utilisée comme témoin, et la suspension de Arles a été filtrée à 0,45 µm (filtre-seringue en acétate de cellulose VWR®) et à 0,02 µm (filtres-seringues à membrane inorganique ANATOP™ WHATMAN™) afin d'observer la distribution colloïdale selon le type de filtration par diffusion dynamique de la lumière (Zetasizer nanoZS, Malvern Inc., U.K., résultats en *annexe B.2*). Cette méthode de mesure basée sur le mouvement Brownien des particules, est simplement indicative ici puisque limitée en cas de suspension de particules polydisperses (*i.e.* une distribution de taille hétérogène), ce qui est le cas pour les MES naturelles. On peut noter néanmoins que la quantité de particules colloïdales – entre 10 et 1000 nm – restant dans la suspension mère après une filtration 0,45 µm était faible et proche du niveau de fond de l'échantillon d'eau du Rhône, utilisée pour créer les suspensions. La différence avec une filtration de 0,02 µm n'est pas marquante, à l'exception d'intensités légèrement plus faibles permettant la détection de particules plus fines autour de 10 nm. Ces mesures ont permis de noter une très faible présence de colloïdes dans les suspensions, qui corrobore les observations de Labille *et al*., 2024 que les pièges à particules ne conservent pas bien la fraction colloïdale.

2.1.4. Contamination

Les sources de ^{137}Cs, ^{110m}Ag, ^{60}Co, ^{54}Mn ont été préparées indépendamment par le Laboratoire d'Etalons d'Activités (LEA, groupe ORANO). Elles sont sous forme de sels et en milieu acide (sauf pour Ag), et maintenues en solution avec leurs entraineurs CsCl, $CoCl_2$ et AgCN (avec une concentration de 10 $\mu g.mL^{-1}$) et $MnCl_2$ à (26 $\mu g.mL^{-1}$). Les concentrations molaires équivalent donc respectivement à $6x10^{-5}$, $8x10^{-5}$, $7x10^{-5}$ $mol.L^{-1}$ et $2x10^{-4}$ $mol.L^{-1}$. Après réception, elles sont mélangées au laboratoire avec chaque échantillon d'eau de rivière afin d'obtenir une solution de contamination spécifique pour chaque suspension voulue (Rhône, Saône, Isère, Gier). Les pH des solutions ont dû être ajustés pour retrouver des pH les plus proches des pH naturels mesurés avant contamination. En effet la source ^{110m}Ag du LEA étant préparée dans de l'ammoniaque particulièrement concentré (NH_4OH 1 M), elle basifie la solution au moment de son ajout. L'ajout des sources acides seules n'ayant pas compensé cette augmentation, la neutralisation a été effectué par ajout d'HNO_3 (à des concentrations allant de

1 et 10^{-5} M pour le plus de précision possible). Les pH finaux étaient de 8,3 pour les eaux de Arles et de l'Isère, de 8,4 pour la Saône, et de 8,5 pour le Gier. Ces solutions mères sont ensuite mesurées en spectrométrie gamma HPGe pour connaitre l'activité exacte des solutions de contamination.

2.2. Analyse de l'activité gamma

Les analyses d'activité (Bq) ont été réalisées par spectrométrie gamma haute pureté avec un détecteur germanium à rayonnement coaxial (HPGe Eurisys-Mesures) et 30 % d'efficacité relative (référence : GC 30-180). Le traitement a été réalisé à l'aide du logiciel Interwinner 7.0 (Itech Instrument). Certains échantillons présentant une très faible activité (< 5 Bq) ont fait l'objet d'une double vérification à l'aide d'un détecteur HPGe Canberra d'une efficacité relative de 40 % (référence : GX-4018).

Les échantillons sont placés dans des géométries adaptées, afin de minimiser les pertes dues à l'atténuation, et optimiser l'interaction entre le détecteur et l'échantillon selon le volume et la densité de l'échantillon. Pour chaque géométrie de comptage, une courbe d'efficacité est associée grâce à des échantillons de références (étalons multi-éléments), pour tenir compte de l'efficacité de détection en fonction de l'énergie des photons. Les géométries utilisées par défaut sont 5 mL, 10 mL et 20 mL, toujours dans les mêmes flacons en verre de contenance 20 mL.

Une date de référence au premier comptage de la thèse (09/05/2022) a été fixée pour tous les comptages. Néanmoins, la construction du protocole et les vérifications ont été conduites en fonction des activités réelles au jour de la manip. Pour toutes les solutions mères utilisées pour contaminer les batchs en début d'expérimentation, trois dilutions différentes ont été mesurées dans un même volume afin d'obtenir une valeur d'activité précise.

La plupart des comptages ont été effectués sous une condition permettant d'arrêter le comptage et de passer à l'échantillon si l'incertitude de mesure était inférieure à 5 %. Si cette valeur n'était pas atteinte le spectromètre comptait par défaut 6 h, temps qui pouvait être augmenté à 9 h pour améliorer la précision. Un deuxième détecteur à efficacité relative de 40 % pouvait être utilisé si cela s'avérait encore insuffisant. Les temps de comptage ont donc varié de deux minutes à 9 h selon l'activité.

Lorsque le volume de l'échantillon n'est pas exactement 5, 10 ou 20 mL, un facteur correctif a été appliqué. Pour chaque géométrie de comptage et chaque RN, une courbe de correction de

l'efficacité en fonction du volume a été établie (*figure 15*). Ces courbes ont été construites grâce à des étalons préparées dans l'acide nitrique avec des solutions de contamination des expérimentations contenant les 4 RN. Dix étalons contenant une même quantité de Bq (« théorique ») sont mesurés avec la même géométrie mais dans des volumes allant de 0,5 à 20 mL. Pour chaque échantillon mesuré, le spectromètre fournit une activité en Bq en se basant sur la géométrie sélectionnée. L'efficacité de détection est donc différente alors que l'activité en Bq ne change pas. Ainsi, une relation de type quadratique permet de corréler le ratio théorique/mesuré pour chaque volume, pour les 3 géométries de comptage 5 mL, 10 mL et 20 mL, et pour trois voies de comptages (utilisées pour les vérifications), soit 36 courbes de correction au total avec des coefficients R^2 supérieurs à 0,99 (*e.g. Figure 15*). Ainsi, l'activité en $Bq.L^{-1}$ peut être obtenue pour chaque échantillon en corrigeant l'activité mesurée par le spectromètre en fonction de son volume réel, même s'il ne correspond pas exactement à 5, 10 ou 20 mL. Il est néanmoins important d'utiliser la courbe de correction correspondant à la géométrie la plus proche du volume réel, car c'est dans cette plage que la précision est maximale.

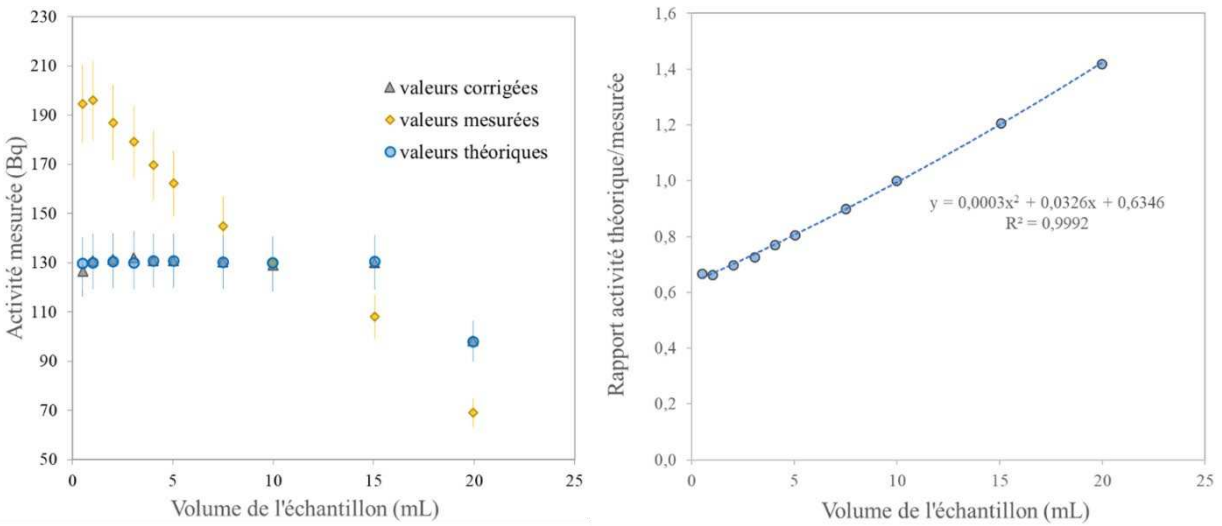


Figure 15 : Exemple de l'étalonnage de l'activité gamma pour la mesure du ^{137}Cs en géométrie 10 mL. Le ratio théorique/mesuré est égal à 1 pour un volume de 10 mL. La relation obtenue par régression polynomiale de degré 2 permet ainsi d'estimer l'activité volumique précisément, même si le volume n'est pas exactement 10 mL

2.3. Expérimentations

Dans cette partie, la description des expérimentations pour les isothermes ou les cinétiques sera toujours donnée pour une expérimentation type, soit un échantillon.

2.3.1. Conditions expérimentales

La température a été suivie tout le long de l'expérience. Elle était de 18,3±1,6 °C pour la première série expérimentale (Arles et Jons) et de 18,2±2,1 °C pour la deuxième (Saône, Isère, Gier).

Les autres conditions expérimentales ont été testées et choisies à partir d'investigations, notamment grâce à une expérimentation dite « test » qui a permis de développer et optimiser les protocoles expérimentaux décrits ci-après. Les résultats de cette expérimentation « test » sont discutés en fonction des deux paramètres testés : la contamination (activité de départ ; contamination en mélange ou mono-élément) et la charge en suspension (effet du m/V sur le ratio solide/liquide (R_d) ; prélèvement de la suspension). Cette expérimentation et les résultats détaillés sont décrits en *annexes B.3, B.4, B.5 et B.6* et résumés ci-après.

2.3.1.1. Contamination

Il a été décidé en amont de travailler en mélange parce que : (1) les 4 RN sont rejetés dans les rivières en mélange et peuvent être présents en rivière en même temps, et (2) une contamination en mélange pourrait induire des phénomènes de compétition entre les RN.

Lors des expérimentations tests, la présence des autres RN n'a pas eu d'effet sur l'adsorption de ^{60}Co, ^{54}Mn et ^{110m}Ag (*Annexe B.3*). En revanche la sorption du ^{137}Cs peut être diminuée à court terme (dans les premiers jours) par la présence d'autres RN, mais elle atteint ensuite un niveau équivalent entre une contamination en mélange et le ^{137}Cs seul (différence inférieure à 2 % à 14 jours de contact).

2.3.1.2. Charge en suspension

Trois difficultés avaient été identifiées pour ces expériences dès le début du projet : (1) avoir une suspension homogène tout au long de l'expérience, (2) quantifier de manière satisfaisante les quatre RN (qui n'ont pas les mêmes affinités avec les particules) jusqu'à la fin de l'expérience, et ce même après une dilution de la charge en suspension, (3) reproduire des conditions de MES proches du milieu naturel. Après avoir dilué les MES contaminées dans de

l'eau propre, il faut aussi pouvoir mesurer le stock de Bq et maintenir une suspension homogène malgré les prélèvements. Il était donc nécessaire de démarrer avec un ratio m/V adapté à toutes ces contraintes.

La charge choisie a été de 500 $mg.L^{-1}$. Plusieurs charges en suspension ont été testées, et les R_d n'étaient pas significativement différents à 10 ou 500 $mg.L^{-1}$ sous les 14 jours (*Annexe B.4*). En revanche, 500 $mg.L^{-1}$ était bien plus confortable pour le suivi des cinétiques : les différences de concentrations étant plus fortes lors de la sorption, les incertitudes étaient beaucoup plus basses qu'à faible charge en suspension.

Pour garantir les mêmes conditions entre réplicats, la suspension a été créée en amont pour ensuite être répartie dans les batchs, qui ont été maintenus agités au cours de l'expérimentation grâce à des agitateurs rotatifs. Après contamination, les prélèvements des batchs sont réalisées sous sorbonne. L'agitation est alors arrêtée et il est donc important que la suspension soit bien homogène. Des essais à blancs ont permis d'évaluer le maintien et la qualité des suspensions au cours de l'expérimentation. Il s'est avérée qu'en utilisant les échantillons complets il restait systématiquement des petites particules flottant en surface (probablement des morceaux de végétaux plus ou moins décomposés). Pour éviter cette ségrégation, il a été décidé de travailler sur des échantillons tamisés à 0,2 mm. De plus, ces particules rendaient les suspensions moins homogènes, impactant la constante dans la charge en suspension lors des futurs prélèvements. Dans ce cas, une première agitation au barreau et une agitation manuelle juste avant les prélèvements ont systématiquement permis une bonne homogénéité et stabilité de la suspension même après plusieurs prélèvements, tout en interférant le moins possible sur la qualité des particules.

2.3.1.3. Bilan de masse

Les expérimentations de la thèse reposent sur deux hypothèses pratiques majeures : (1) une charge en suspension constante lors de l'expérimentation et (2) une adsorption négligeable des RN sur les parois des batchs. Ces hypothèses ont été évaluées pendant les expérimentations, et plusieurs réflexions sur le bilan de masse ont été explorées, décrites en *annexe B.5* et résumées ci-après.

Evolution du m/V entre les batchs

Entre deux prélèvements dans un même batch, on suppose que le stock est inchangé et réparti entre les particules et la solution, et en tout point, la masse totale de suspension (MES + eau)

est connue grâce aux pesées, les activités dissoutes sont mesurées et la masse de particules est déduite par calcul de proche en proche le long de l'expérience pour chaque RN (voir *annexe B.5* et partie 2.3.3 pour plus de détails sur les calculs). Parce qu'ils ont des comportements et affinités différents, la distribution des activités entre les MES et la solution est différente entre les quatre RN. Ainsi, au moment d'une dilution, les valeurs de masse des MES estimées à partir des mesures et des calculs sont légèrement différentes. Elles peuvent donc être moyennées entre les 4 RN, permettant d'y associer une erreur qui peut ensuite être propagée de proche en proche le long de l'expérience. Ceci permet *in fine* de quantifier le rapport m/V pour chaque batch de chaque échantillon et de chaque réplicat, avec une erreur. Ainsi, on peut conclure que le m/V était de 52±8 $mg.L^{-1}$ en moyenne et la variabilité est surtout observée entre les échantillons (probablement à cause des différences de densité, minéralogie, granulométrie, agrégation…), les m/V étaient plutôt bien répétés entre les réplicats et les dilutions.

Evolution du m/V dans les batchs

Si l'activité de la suspension évolue au cours du temps dans le batch, cela peut signifier d'une part que le m/V est modifié lors du prélèvement et d'autre part qu'il peut y avoir une perte du stock de RN par sorption sur les parois. En effet, si le m/V est modifié lors du prélèvement, le bilan de masse initial n'est pas conservé et par conséquent la concentration de la suspension varie. A titre d'exemple, si l'activité est principalement portée par les MES (ce qui peut être le cas en fin d'expérimentation), un m/V plus élevé génèrera une augmentation de l'activité de la suspension, à contrario un m/V plus faible une diminution de son activité.

Lors des expériences, les activités totales de prélèvements de suspension ont été mesurées par spectrométrie gamma. Leur comparaison avec les activités initiales de la suspension permet de suivre l'évolution de l'activité totale de la suspension du batch au cours de l'expérience, qui peut être reliée à une modification du m/V, mais cette comparaison reste indicative à cause de la difficulté liée à la masse de particules dans l'échantillon mesuré. Pour les batchs dilués, les différences entre l'activité initiale et les activités mesurées dans les échantillons non filtrés sont rarement supérieures à 10 %. Pour les batchs parents, elles peuvent augmenter de manière hétérogène au cours du temps et significativement après 63 jours à 500 $mg.L^{-1}$ de particules, à cause de la sensibilité de l'estimation du stock à l'activité de plus en plus importante dans les particules avec l'avancée de l'expérimentation (pour plus de détails voir *Annexe B.6*). Cependant, les variations par rapport aux activités initiales sont très similaires pour les 4 RN, et restent inférieures à 30 % jusqu'à 31 jours, renforçant l'utilisation d'une masse de particules moyenne entre les 4 RN pour calculer la charge en MES des batchs dilués.

Parois des batchs

Des batchs contrôles préparés sans MES ont été contaminés et suivis en parallèle afin d'évaluer l'affinité des RN avec les parois en polycarbonate en l'absence de particules. Cependant, on sait que l'affinité des RN pour les parois de flacons est plus forte en l'absence de MES, et la représentativité de ces contrôles peut donc être questionnée (*e.g.* Beneš *et al.,* 1988). Pour mieux comprendre comment ce phénomène a pu influencer les expériences, tous les batchs (parent, dilué et contrôle) ont été rincés après le dernier échantillonnage, avec 20 mL de HNO_3 4 % pendant 4 jours. Des pourcentages relativement faibles ont été mesurés dans ces solutions de rinçage des batchs parents qui ne représentaient que 0,3±0,1 % (^{137}Cs) à 4,0±2,8 % (^{110m}Ag) du stock initial (pour plus d'informations, voir *Annexe B.5*). Compte tenu de ces résultats, et du fait qu'il est difficile d'évaluer la sorption réelle sur les parois pendant toutes les expériences, ce phénomène n'a pas été pris en compte dans les calculs.

Fraction colloïdale

Certains échantillons ont été filtrées à 0,02 µm (filtres-seringues à membrane inorganique ANATOP™ WHATMAN™) pour doser la phase dissoute dite « vraie » ne contenant aucune fraction colloïdale, afin de déduire l'enrichissement des RN en solution dû à une adsorption sur une fraction colloïdale (phénomène du « colloidal pumping », cf. 1.2). Les résultats sont présentés en chapitre 4.

2.3.2. Isothermes

Le but de la réalisation d'isothermes est d'estimer la saturation des sites de la phase solide vis-à-vis des RN. Cette expérimentation était imaginée dans l'optique d'acquérir des paramètres de saturation spécifiques aux matrices étudiées, et en même temps d'évaluer si les conditions expérimentales choisies permettent de valider l'hypothèse de conditions d'ultra-trace des RN (*i.e.* pas d'effet de saturation). Pour estimer les paramètres de saturation, les expérimentations ont ensuite été modélisées avec une approche de type Langmuir (cf. 2.5).

L'objectif était de couvrir une gamme assez large de concentrations molaires depuis des conditions d'ultra-traces jusqu'à des conditions de saturation. La principale difficulté était de travailler avec un mélange de quatre éléments et de maintenir un ratio unique entre eux dans tous les batchs. Par exemple, si le ratio entre deux éléments est très important, il faut pouvoir descendre à des concentrations molaires basses pour l'un tout en étant capable de mesurer l'autre. Il fallait aussi atteindre la saturation de l'un, tout en veillant à ce que l'autre n'atteigne

pas sa limite de solubilité dans la solution mère. De plus, le travail avec de l'eau de rivière tamponnée peut engendrer des précipitations à cause des sels déjà présents.

Compte tenu de toutes ces contraintes, le protocole décrit sur le schéma de la *figure 16* ci-dessous a été retenu pour produire les isothermes.

Dix batchs en polycarbonate NALGENE® de contenance 50 mL (avec duplicats) sont remplis avec la suspension mère (cf. 2.1.3). Ils sont contaminés par dix solutions radiotracées nommées *SM* ayant des concentrations molaires en élément cible de $2x10^{-9}$ à 10^{-2} $mol.L^{-1}$ (*tableau 5*). Ces concentrations molaires encadrent la concentration molaire dans les batchs des expérimentations cinétiques et sont créés au même ratio entre les 4 RN (cf. 2.3.2 pour les expérimentations cinétiques).

Les 10 solutions mères *SM* distinctes de 20 mL sont préparées en amont en mélangeant une quantité faible et identique de l'isotope radioactif et de l'isotope stable à dix concentrations différentes avec l'eau de rivière filtrée (la même que celle utilisée pour la suspension).

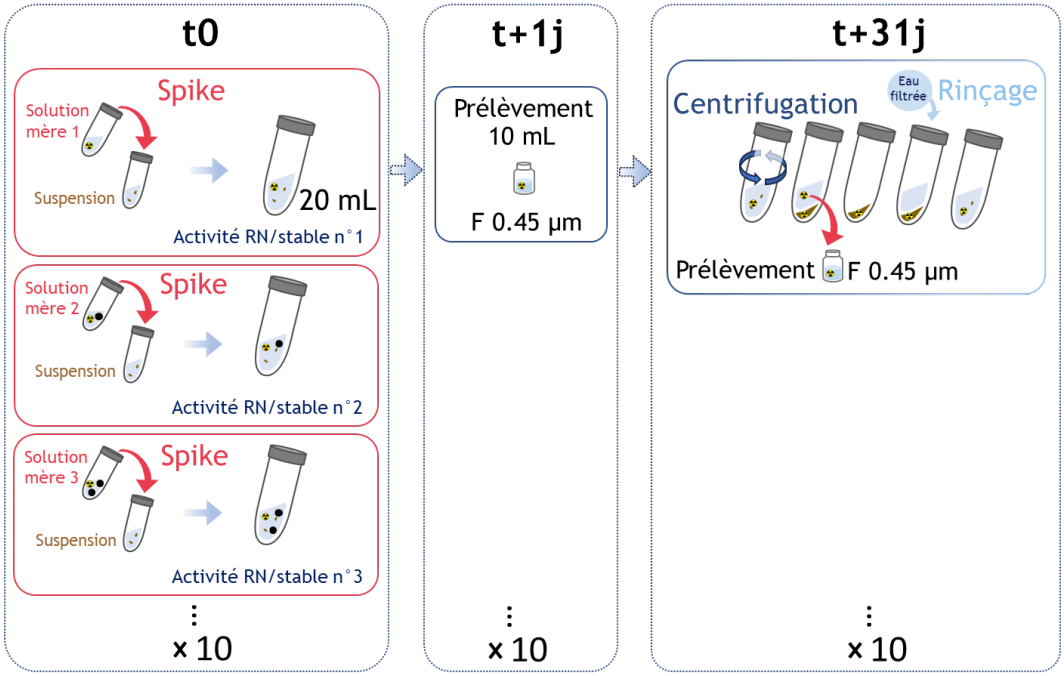


Figure 16 : Schéma de synthèse des expérimentation isothermes

Concentration molaire (mol.L^{-1})	Cs	Mn	Ag	Co
SM 1	$2x10^{-9}$	$5x10^{-8}$	$5x10^{-9}$	$2x10^{-9}$
SM 2	$3x10^{-9}$	$6x10^{-8}$	$6x10^{-9}$	$4x10^{-9}$
SM 3	$4x10^{-9}$	$1x10^{-7}$	$1x10^{-8}$	$7x10^{-9}$
SM 4	$2x10^{-8}$	$6x10^{-7}$	$5x10^{-8}$	$4x10^{-8}$
SM 5	$4x10^{-8}$	$1x10^{-6}$	$1x10^{-7}$	$7x10^{-8}$
SM 6	$4x10^{-7}$	$1x10^{-5}$	$1x10^{-6}$	$7x10^{-7}$
SM 7	$4x10^{-6}$	$1x10^{-4}$	$1x10^{-5}$	$7x10^{-6}$
SM 8	$4x10^{-5}$	$1x10^{-3}$	$1x10^{-4}$	$8x10^{-5}$
SM 9	$3x10^{-4}$	$1x10^{-2}$	$9x10^{-4}$	$6x10^{-4}$
SM 10	$4x10^{-3}$	$1x10^{-1}$	$1x10^{-2}$	$7x10^{-3}$
dont traceur radiocactif	*$2x10^{-9}$*	*$5x10^{-8}$*	*$4x10^{-9}$*	*$2x10^{-9}$*

Tableau 5 : Concentrations molaires des 10 solutions mères *SM* pour contamination initiale des batchs

Les isotopes stables proviennent de cinq dilutions d'une solution non-radioactive préparée en amont en dissolvant les sels dans l'eau de rivière : $CsNO_3$ (MERCK®), $AgNO_3$ (PROLABO®), $CoSO_4,7H_2O$ (SIGMA®) et $Mn(NO_3)_2,4H_2O$ (SUPELCO®). Les concentrations massiques de ces solutions ont été vérifiées par spectrométrie de masse (ICP-MS), (*figure 17*). La concentration molaire dans les 10 batchs après contamination (stable et active) varie du fait de l'augmentation de la concentration en stable (*tableau 5, figure 17*). Les RN sont donc utilisés ici comme traceurs pour déterminer la fraction totale d'élément sorbée (stable + RN) en suivant simplement l'évolution de l'activité de la solution par spectrométrie gamma HPGe et en supposant un comportement similaire entre les isotopes. Une petite fraction de chacune des 10 solutions mères *SM* est prélevée pour mesurer l'activité gamma, le reste est mis en agitation et suit le même protocole en tant que batchs contrôles.

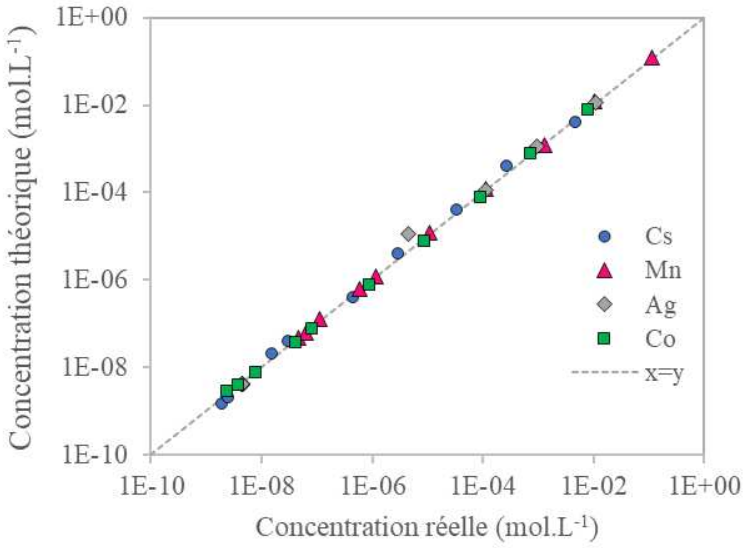


Figure 17 : Concentrations théoriques des solutions mères pour construire les isothermes en fonction des concentrations réelles calculées à partir des mesures et des pesées

Le lendemain de la contamination des suspensions (J+1, *figure 16*), une aliquote de 10 mL de solution filtrée à 0,45 µm (filtre-seringue en acétate de cellulose VWR®) est prélevée et l'activité est mesurée. La suspension restante est maintenue agitée pendant 31 jours puis centrifugée. La totalité du surnageant est prélevée et filtrée à 0,45 µm. Le culot est remis en suspension avec un volume d'eau de rivière propre et filtré correspondant au volume du surnageant retiré pour maintenir le même ratio m/V qu'avant centrifugation (*figure 16*).

2.3.3. Cinétiques

2.3.3.1. Batch parent

Deux répétitions de batchs appelés « batchs parents » sont préparées en ajoutant 225 mL de suspension mère (cf. 2.1.3) dans des batchs en polycarbonate NALGENE® de contenance 500 mL (*figures 18, 19, 20*). Pour débuter la phase d'adsorption, 25 mL de solution mère contaminée sont ajoutés afin d'atteindre l'activité fixée préalablement et la charge en suspension de 500 $mg.L^{-1}$ (cf. 2.3.1.2). Les batchs sont fermés hermétiquement et agités grâce à un agitateur rotatif pendant toute Ia durée de l'expérience (*figure 19*). Les activités et les concentrations molaires respectives sont présentées dans le *tableau 6* pour chaque expérimentation cinétique appelée série.

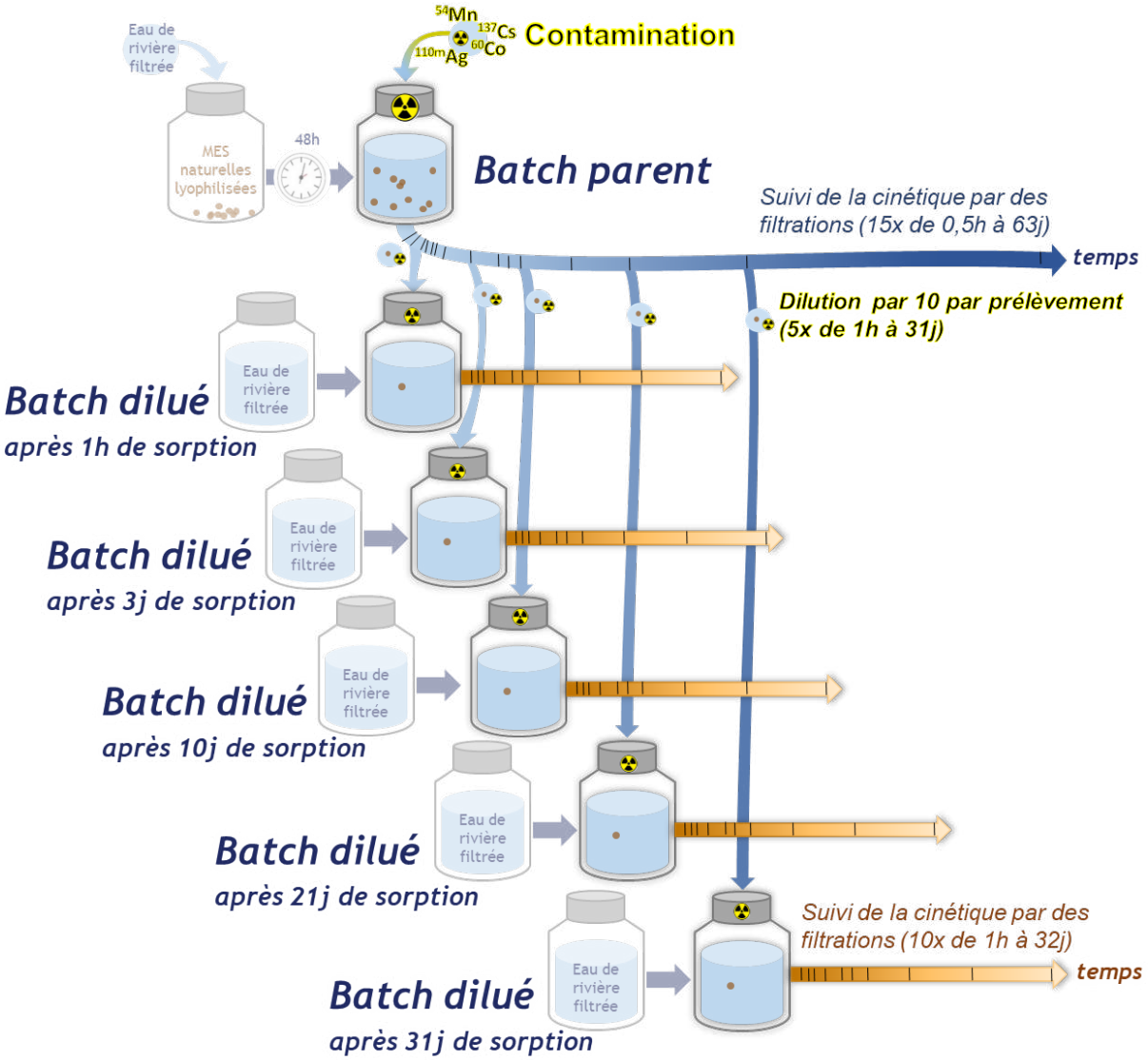


Figure 18 : Schéma expérimental des étapes successives de sorption des cinq radionucléides sur des particules naturelles en suspension, impliquant cinq dilutions



Figure 19 : Agitateur rotatif pour les batchs

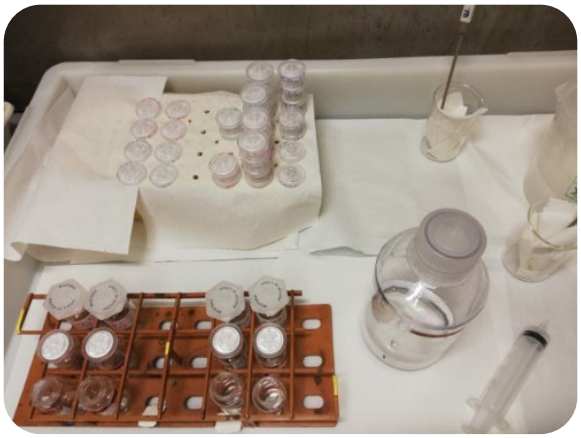


Figure 20 : Photo de la paillasse sous sorbonne avec filtres 0,02 et 0,45 µm, seringue, canule, et batch

A 15 temps (0,5h, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h, 1j, 3j, 4j, 7j, 10j, 14j, 21j, 31j, 63j) des aliquotes de 5 mL (10 mL en fin d'expérimentation) sont prélevées en veillant à ce que les MES soient bien réparties de manière homogène grâce à une agitation manuelle juste avant le prélèvement, puis filtrées à 0,45 µm (filtre-seringue en acétate de cellulose VWR®, *figure 20*).

		Série 1 (2022, MES du Rhône)	**Série 2 (2023, MES d'affluents)**
Activité volumique Bq.mL^{-1}	**^{137}Cs**	668,13±1,88	699,75 ± 1,91
	^{54}Mn	1369,5 ± 3,85	3553 ± 429
	^{110m}Ag	3246,7 ± 9,12	9367 ± 60
	^{60}Co	1062,6 ± 2,99	1220,2 ± 6,69
Concentration molaire totale mol.L^{-1}	**Cs**	(1,24 ± 0,03) × 10^{-8}	(1,30 ± 0,04) × 10^{-8}
	Mn	(3,82 ± 0,11) × 10^{-7}	(9,91 ± 1,20) × 10^{-7}
	Ag	(3,27 ± 0,09) × 10^{-8}	(9,44 ± 0,06) × 10^{-8}
	Co	(3,40 ± 0,10) × 10^{-8}	(3,90 ± 0,02) × 10^{-8}

Tableau 6 : Activités et concentrations molaires totales des batchs parents au début de chaque expérimentation. Valeurs moyennes±écart-types

Les activités initiales dans les MES étaient négligeables (^{137}Cs) ou sous la limite de détection (^{54}Mn, ^{60}Co, ^{110m}Ag) au début de l'expérience (tous les isotopes, stables et radioactifs, ont été mesurés dans tous les échantillons de SPM et d'eau avant la contamination, cf. 2.1). Par conséquent, le rapport expérimental d'activité solide/liquide R_d (L.kg^{-1}) et la fraction dissoute $F_{w,PB}$ dans les batchs parents (w pour l'eau, PB pour les batchs parents) ont été calculés à l'aide de l'équation (1) et de l'équation (2) :

$$R_d = \frac{\left(A_w(t_0) - A_w(t)\right)\frac{V}{m}}{A_w(t)} \quad (1)$$

$$F_{w,PB}(t) = \frac{A_w(t)}{A_w(t_0)} \quad (2)$$

Où $A_w(t_0)$ et $A_w(t)$ (Bq.L^{-1}) sont l'activité dissoute dans l'eau au temps initial t_0 et au temps t, avec V le volume d'eau (L) et m la masse de MES (kg). Au début d'un batch parent, $F_{w,PB}(t_0) = 1$

2.3.3.2. Dilutions

A 1h, 3j, 10j, 21j, et 31j d'adsorption, 25 mL de la suspension contaminée sont prélevés de chaque batch parent puis dilués dans un nouveau batch contenant 225 mL d'eau du Rhône filtrée non contaminée pour débuter la seconde phase expérimentale (*figure 18*). On obtient ainsi un dupliquat de chaque batch dilué.

Après dix temps de contacts (1h, 2h, 3h, 5h, 1j, 4j, 7j, 14j, 21j et 32j), des aliquotes de 20 mL sont prélevées de ces batchs dilués et filtrés à 0,45 µm (filtre-seringue en acétate de cellulose VWR®).

Les R_d et les fractions dissoutes $F_{w,DB}$ dans les batchs dilués (DB pour batchs dilués) ont été calculés par l'équation (3) et (4). Au début de la dilution t_0', l'activité solide $A_S(t_0')$ dans les batchs dilués (exprimée en Bq.kg^{-1}) était équivalente à $A_S(t)$ dans les batchs parents au moment de l'échantillonnage pour la contamination des batchs dilués.

$$R_d = \frac{\left(A_w(t_0') - \mathrm{A}_w(\mathrm{t})\right)\frac{\mathrm{V}}{m} + A_S(t_0')}{A_w(t)} \quad (3)$$

$$F_{w,DB}(t) = \frac{\mathrm{A}_w(\mathrm{t})}{A_w(t_0')}\, F_{w,PB}(t) \quad (4)$$

Avec $F_{w,PB}(t_0') = F_{w,DB}(t_0')$ au début d'un batch dilué.

2.4. Bilan de toutes les analyses : méthodes et réalisation

ANALYSE ou PRELEVEMENT	ECHANTILLON	METHODE	LABORATOIRE	REALISATION Principale *Responsable(s)*	CADRE de réalisation
Prélèvement	Eaux de rivière		LRTA	**L. Flipo** F. Giner	Thèse
Prélèvement	MES	PAP	LRTA et CEREGE	G. Dur D. Mourier	OSR
Activité (Bq)	Contaminé : -Dissous -Suspension -Filtres Non contaminé : -MES	HPGe	LRTA, IRSN, Cadarache	**L. Flipo** *D. Orjollet* *F. Coppin*	Thèse
pH	-Eaux de rivière -Suspensions mères avant et après contamination	pH mètre	LT2S et LRTA, IRSN, Cadarache	**L. Flipo** F. Coppin A. Martin-Garin L. Carasco	Thèse
DOC	Eaux de rivière	TOC-mètre	LUTECE, IRSN, Fontenay	G. Alcalde *S. Bassot*	Demande interne
Analyse élémentaire	Eaux de rivière	ICP-MS ICP-OES	LUTECE, IRSN, Fontenay	C. Jardin *S. Bassot*	Demande interne
Température et conductivité	Eaux de rivière	Sonde	Terrain	**L. Flipo** *F. Giner*	Thèse
Analyse élémentaire	-MES -Solutions mères stables (Isothermes)	CHNS ICP-MS ICP-AES	LT2S, IRSN, Cadarache	L. Carasco C. O. Nfanda **L. Flipo** *F. Coppin*	Thèse
Carbone organique	MES	TOC-mètre	CEREGE, Aix-en-Provence	G. Dur *J. Labille*	OSR BDOH
Analyse élémentaire	MES	ICP-MS ICP-OES	CEREGE, Aix-en-Provence	G. Dur *J. Labille*	OSR BDOH
Granulométrie	MES	Diffraction et Diffusion de la lumière (Mastersizer et Nanosizer)	CEREGE, Aix-en-Provence	G. Dur **L. Flipo** *J. Labille*	OSR BDOH et AGREDYN (Collab CEREGE)
Minéralogie (totale et argiles)	MES	DRX	CEREGE, Aix-en-Provence	**L. Flipo** *D. Borschneck*	AGREDYN (Collab CEREGE)
Structure micro et nanométrique	-MES -Suspensions mères -Eaux de rivière	SAXS et WAXS	Synchrotron SOLEIL, Saint-Auban	J. Labille A. Martelet **L. Flipo** *J. Labille*	AGREDYN (Collab CEREGE)

2.5. Modélisation

2.5.1. Description des modèles

Trois modèles appelés Kd, EK et KK, ont été adaptés pour cette étude et possèdent différentes hypothèses de non-équilibre et non-linéarité de la sorption. Les expérimentations ont été réalisées pour ajuster leurs paramètres, puis tester leurs réponses (*figure 21*).

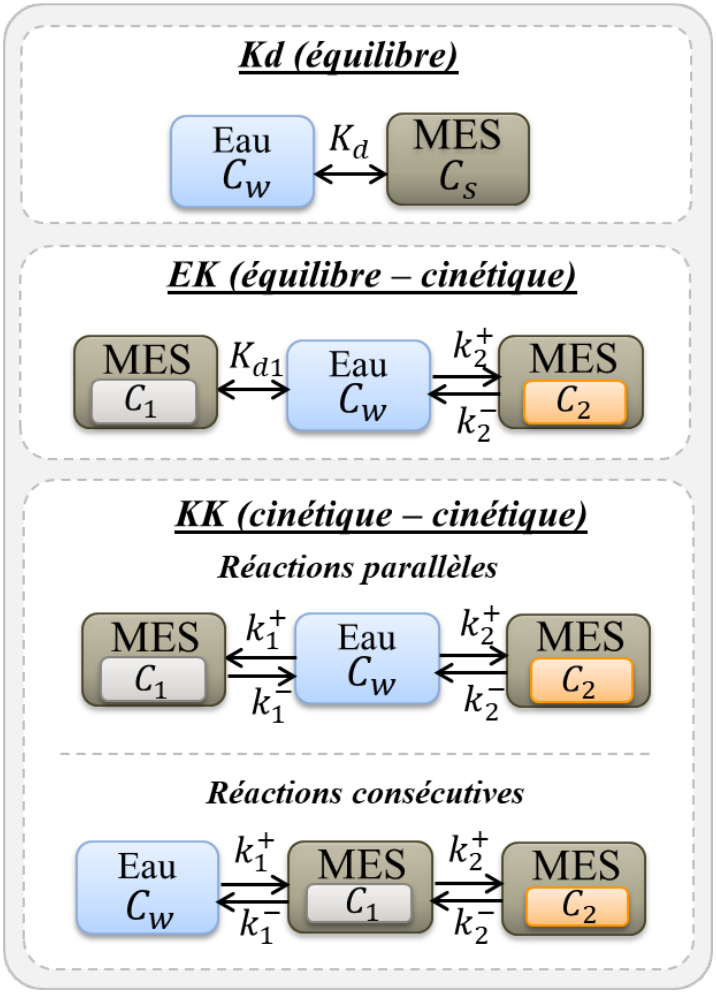


Figure 21 : Représentation compartimentale des modèles Kd, EK et KK, appliqués dans cette étude à la sorption des radionucléides sur la matière en suspension (MES). Les modèles EK et KK considèrent que les concentrations adsorbées sont réparties entre des sites « rapides » (type-1), avec une concentration en radionucléides C_1, et des sites « lents » (type-2), avec une concentration en radionucléides C_2. Les deux modèles prennent en compte que les sites de type-2 sont régis par des cinétiques de premier ordre (k_2^+, k_2^-). Ils diffèrent dans la formulation de la sorption de type-1, qui est régie soit par un paramètre d'équilibre K_{d1} (pour le modèle EK), soit par des cinétiques de premier ordre k_1^+, k_1^- (pour le modèle KK). Le modèle classique Kd correspond au modèle EK avec uniquement des sites d'équilibre de type-1.

Le modèle linéaire (Kd) considère que la concentration dissoute C_w (mol.L^{-1}) et sorbée C_s (mol.kg^{-1}) satisfont toujours la relation :

$$C_s = K_d\, C_w \tag{1}$$

Où le paramètre d'équilibre K_d (L.kg^{-1}) est supposé modéliser le ratio C_s/C_w à tout moment.

Les modèles équilibre-cinétique (EK) et cinétique-cinétique (KK) considèrent que la sorption intervient sur deux types de solides : les sites « rapides » dits de type-1 (avec une concentration en RN C_1 en mol.kg^{-1}) et les sites « lents » dits de type-2 (avec une concentration en RN C_2 en mol.kg^{-1}). Ces sites ont des capacités de sorption maximale notées respectivement C_1^{max} et C_2^{max} (mol.kg^{-1}).

Le modèle EK considère une formulation d'équilibre (Langmuir) pour les sites de type-1 avec un paramètre d'équilibre K_{d1} (L.kg^{-1}) et une formulation cinétique (Langmuir) pour les sites de type-2 avec des cinétiques de premier ordre k_2^+ et k_2^- :

$$C_1 = \frac{K_{d1}}{1 + \frac{K_{d1}}{C_1^{max}} C_w} C_w \tag{2}$$

$$\frac{dC_2}{dt} = + k_2^+\, C_w \left(1 - \frac{C_2}{C_2^{max}}\right) - k_2^-\, C_2 \tag{3}$$

Le modèle KK considère une formulation cinétique pour les sites de type-1 et type-2, avec des cinétiques de premier ordre k_1^+, k_1^-, k_2^+ et k_2^-. Pour un système avec un volume d'eau V (L) et une masse de MES m (kg), les équations sont :

$$\frac{dC_w}{dt} = - k_1^+ \frac{m}{V}\, C_w \left(1 - \frac{C_1}{C_1^{max}}\right) - k_2^+ \frac{m}{V}\, C_w \left(1 - \frac{C_2}{C_2^{max}}\right) + k_1^- \frac{m}{V} C_1 + k_2^- \frac{m}{V} C_2 \tag{4}$$

$$\frac{dC_1}{dt} = + k_1^+\, C_w \left(1 - \frac{C_1}{C_1^{max}}\right) - k_1^-\, C_1 \tag{5}$$

$$\frac{dC_2}{dt} = + k_2^+\, C_w \left(1 - \frac{C_2}{C_2^{max}}\right) - k_2^-\, C_2 \tag{6}$$

Les expérimentations cinétiques et isothermes ont été modélisés par l'implémentation et la résolution des équations pour les modèles Kd, EK et KK dans l'environnement R. En considérant les conditions initiales $C_1(0) = 0$ et $C_2(0) = 0$ et les évènements de dilutions, les équations régissant le système ont été résolues numériquement avec des pas de temps variables à l'aide d'un schéma implicite de différences finies. Le schéma implicite Radau IIA, disponible dans le package R « deSolve » (Soetaert *et al*., 2010), a été choisi pour sa stabilité, sa précision d'ordre 5 et sa tolérance aux équations raides

2.5.2. Ajustements des paramètres

Pour chaque échantillon de MES et chaque RN, les paramètres des modèles Kd, EK et KK ont été estimés par régression non-linéaire à partir des observations expérimentales (isothermes et cinétiques). Les capacités maximales de sorption C_1^{max} et C_2^{max}, qui sont des paramètres requis pour les modèles EK et KK, ont été estimés à partir des expérimentations isothermes. En effet, en système clos, les modèles EK et KK tendent vers un isotherme Langmuir à deux sites, où K_{d1} et K_{d2} représentent les affinités des sites de type-1 et type-2 en l'absence de saturation :

$$C_1(t_\infty) + C_2(t_\infty) = \frac{K_{d1}}{1 + \frac{K_{d1}}{C_1^{max}} C_w(t_\infty)} C_w(t_\infty) + \frac{K_{d2}}{1 + \frac{K_{d2}}{C_2^{max}} C_w(t_\infty)} C_w(t_\infty) \qquad (7)$$

Tous les autres paramètres ont été ajustés sur les expérimentations cinétiques seulement.

Les paramètres de sorption des modèles Kd, EK et KK notés θ ont été estimés par la méthode des moindres carrés (Seber & Wild 1989), qui consiste à retenir les valeurs $\widehat{\theta}$ qui minimise la somme des carrés des différences $S(\theta)$ entre les *n* observations y_j et prédictions $f(x_j, \theta)$ de la variable *y* :

$$S(\theta) = \sum_{j=1}^{n} \left(y_j - f(x_j, \theta) \right)^2 \qquad (8)$$

Où x_j sont les conditions expérimentales (le temps de l'observation, la masse solide, le volume du liquide…).

Le logarithme du ratio de concentration a été choisi pour être la variable ajustée *y* dans la somme des carrées $S(\theta)$ afin d'équilibrer l'influence des valeurs très contrastées de R_d dans la procédure d'ajustement.

$$log(R_d) = log\left(\frac{C_s}{C_w}\right)$$

La minimisation de S a été réalisée numériquement à l'aide d'algorithmes sans gradient, à partir d'un large ensemble de points de départ dans l'espace des paramètres, avec la routine R « optim » (R Core Team, 2021). L'algorithme de Brent (1971) a été adopté pour l'optimisation unidimensionnelle (pour le modèle Kd) et l'algorithme de Nelder et Mead (1965) a été utilisé dans les autres cas (pour les modèles EK et KK).

La comparaison des modèles a été effectuée de manière incrémentielle en testant chaque ajout cinétique.

Le rapport statistique de vraisemblance LR (Huet *et al*., 2004) a été utilisée pour évaluer si le modèle EK ou le modèle KK ajustait les observations de manière significativement meilleure que le modèle Kd classique, et, par la suite, pour déterminer si le modèle KK ajustait les observations de manière significativement meilleure que le modèle EK. Par exemple, $\hat{\theta}_{Kd}$ et $\hat{\theta}_{EK}$ désignent les paramètres de sorption estimés sous l'hypothèse nulle Kd (p_1 = 1 paramètre) et l'hypothèse alternative EK (p_2 = 3 paramètres), respectivement, le rapport de vraisemblance LR converge vers une distribution chi-deux avec $(p_2 - p_1)$ degrés de liberté. La p-value du test statistique LR a été utilisée comme mesure de la qualité de l'ajustement en remplacement du coefficient de détermination R^2, qui est inapproprié pour les modèles non linéaires (*e.g.* Spiess & Neumeyer, 2010).

$$LR = n * \log S(\hat{\theta}_{Kd}) - n * \log S(\hat{\theta}_{EK})$$

Les régions de confiance des paramètres estimés $\hat{\theta}$ ont été approchés, au niveau $100\ (1-\alpha)$ % par les points θ satisfaisant la condition de Beale (eq). $F_\alpha\ (p, n-p)$ est le quantile de niveau α de la distribution de Fisher avec p le nombre de paramètre et $n-p$ le degré de liberté (Beale, 1960). Cette région a été construite numériquement, avec $\alpha = 0{,}05$, en échantillonnant aléatoirement θ dans le voisinage de $\widehat{\theta}$ et en gardant les 1000 premières qui satisfont la condition :

$$S(\theta) \leq \left(1 + \frac{p}{n-p}\ F_\alpha\ (p, n-p)\right) S(\hat{\theta})$$

Pour chaque paramètre estimé $\hat{\theta}_i$, des intervalles de confiance conservatifs ont été définis comme limites supérieures et inférieures.

Chapitre 3 : Résultats des échantillons du Rhône

3.1.1. Dynamique de sorption de radionucléides dans le Rhône : approche expérimentale et modélisation

L'article publié dans JER est synthétisé ci-dessous en français. La version éditée par la revue est à la suite, les informations supplémentaires (« supplementary material ») sont en *Annexe C* de ce mémoire.

Cette étude vise à évaluer si les modèles incorporant une ou plusieurs cinétiques pour décrire ce fractionnement permettent des estimations plus précises que l'approche à l'équilibre. Un large ensemble de données a été obtenu expérimentalement pour comparer et tester les modèles de fractionnement. Les échanges de quatre radionucléides (^{137}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn, and ^{110m}Ag) entre l'eau et des particules en suspension dans le fleuve (Rhône, France) ont été suivis en laboratoire. Les cinétiques d'adsorption ont été suivies de 30 minutes à 2 mois. Elles ne se sont stabilisées qu'après plusieurs jours et jusqu'à 2 semaines pour certains RN. Des dilutions de la suspension contaminée ont été effectuées après 1 heure, 3 jours, 10 jours, 21 jours et 31 jours d'adsorption préalable, afin de simuler un changement des conditions environnementales, tel que l'apport d'eau non contaminée d'un affluent. La dilution a induit une libération rapide du solide au liquide dans un premier temps, suivie d'une resorption inattendue pour les quatre radionucléides. Les données de sorption sur 31 jours ont été utilisées pour ajuster les paramètres du modèle Kd et des modèles dérivés impliquant un équilibre et une cinétique (EK) ou deux cinétiques de fractionnement (KK). Des prédictions ont ensuite été effectuées pour évaluer la capacité des modèles à réagir à une dilution de la contamination. Contrairement au modèle Kd, qui est une constante, les modèles avec cinétiques prévoient une variation du rapport d'activité solide/liquide dans le temps et lorsque les conditions environnementales changent. Cependant, les modèles développés sur la sorption en une étape ont montré des limites pour reproduire la cinétique d'adsorption observée après une dilution, en particulier lorsqu'un état d'équilibre antérieur a été atteint.

Faits marquants

- Expériences en batchs en deux étapes avec quatre radionucléides et deux échantillons naturels d'eau et de matières en suspension de rivière.
- La dilution des suspensions contaminées induit une désorption suivie d'une resorption.
- Les modèles cinétiques fonctionnent bien pour la sorption en une étape mais sont limités lorsque des dilutions sont impliquées.

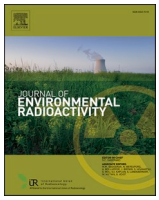
Journal of Environmental Radioactivity 282 (2025) 107609



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Radioactivity

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jenvrad



Radionuclide sorption dynamics in the Rhone River: Experimental and modelling approach

Léonore Flipo [a], Frédéric Coppin [a], L. Garcia-Sanchez [a], Philippe Ciffroy [b], Olivier Radakovitch [a,*]

[a] Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), PSE-ENV/STAAR/LRTA, PSE-ENV/SPDR/LT2S, Saint-Paul-lez-Durance, F-13115, France
[b] EDF R&D/LNHE, Chatou, F-78401, France

A B S T R A C T

The transfer of radionuclides discharged into rivers by nuclear facilities are conditioned by their solid/liquid fractionation, commonly represented by an equilibrium approach using the distribution coefficient K_d. This coefficient, largely used in modeling, assumes an instantaneous and completely reversible reaction. However, such assumptions are rarely verified. Compared to instantaneous adsorption of radionuclides onto particles, slower reactions may lead to an underestimation of the dissolved fraction, and modifications of environmental conditions (*e.g.* at confluences, dams …) may induce a change in solid/liquid partition. Considering this background, this study aims to assess whether models incorporating one or more kinetics to describe this fractionation allow more accurate estimations than the equilibrium approach. A large dataset has been obtained experimentally to compare and test fractionation models. The exchanges of four radionuclides (^{137}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn, and ^{110m}Ag) between solution and riverine suspended particulate matter (from the Rhone River, France) were followed in laboratory. Adsorption kinetics were monitored starting from 30 min up to 2 months. They stabilized only after several days and up to 2 weeks. Dilutions of the contaminated suspension were carried out after 1 h, 3 days, 10, 21 and 31 days of prior adsorption, to simulate a change in environmental conditions, such as the input of uncontaminated water from a tributary. The dilution induced a quick release from solid to liquid at first, followed by a non-expected re-adsorption for all four radionuclides. 31-days sorption data were used to fit the parameters of a Kd model and derived models involving one (EK) or two fractionation kinetics (KK). Predictions were then carried out to evaluate the model capacities to react to a dilution of the contamination. Unlike the Kd model, which is a constant, the kinetic models predicted a variation in the solid/liquid activity ratio over time and when environmental conditions changed. However, models developed on one-step sorption showed limitations to reproduce the adsorption kinetics observed after a dilution, especially when a previous steady-state was reached.

1. Introduction

Prediction of anthropogenic radionuclides (RNs) transfer and fate in rivers is a key issue for water resource management and environmental quality assessment. For this purpose and for decision making, numerical models are used to quantify the expected activities in freshwaters due to releases from nuclear plants. RNs are routinely or accidently released into rivers from various nuclear sites such as nuclear power plants or radioactive waste treatment. Even if the total amount of gamma activity released annually into rivers has significantly decreased within the last decades, some gamma-emitters are still being carried out and are measurable downstream of discharges points (*e.g* Eyrolle et al., 2020, IAEA, 2024a,b, IRSN, 2024; IRSN, 2018). In addition, political decisions to accelerate and relaunch nuclear production on a wide scale are expected to lead to an increase in nuclear activity and consequently in the production of artificial radionuclides and radioactive waste. Indeed, world nuclear production is set to rise sharply until 2035, with already 57 nuclear reactors under construction in 2024 (IAEA, 2018; IAEA, 2024a,b)

The distribution of RNs between the dissolved and particulate phases is one of the fundamental processes which determine RNs transfer and fate in rivers. Dissolved RNs follow water dynamics and are potentially bioavailable for living organisms. Particulate RNs are instead driven by particle deposition and sedimentation processes and can thus be trapped within the sediments. Those can act as temporary sinks, which can be remobilized during hydrological events like floods, or river restoration projects.

This solid/liquid fractionation is commonly simulated by an equilibrium approach using a distribution (or partition) coefficient, K_d, defined as the ratio between the particulate activity (expressed in Bq. kg^{-1}) and the dissolved activity (expressed in $Bq.L^{-1}$). This approach assumes instantaneous, concentration-independent, and reversible equilibrium of the targeted element between water and particles (IAEA, 2010).

* Corresponding author.
E-mail address: olivier.radakovitch@irsn.fr (O. Radakovitch).

https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2024.107609
Received 8 November 2024; Received in revised form 16 December 2024; Accepted 24 December 2024
0265-931X/© 2025 Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

However, deviations from those simplifying hypotheses of the K_d approach have been reported in river conditions and can induce errors in the predicted radionuclide activities in the dissolved and particulate phases:

- Whereas sorption equilibrium is often linear at ultra-trace concentrations, RNs sorption exhibits decreasing solid/liquid concentration ratios at higher solute concentrations because of competition processes (*e.g.* Polzer and Fuentes, 1991; Cherif et al., 2017). K_d approach refers to a concentration-independent fractionation and assumes that sorption is linear as a function of the solute concentration. Considering this, the empirical distribution is applied for any concentration released, regardless of competition. Because competition is a limiting factor, adsorption could then be overestimated above a threshold concentration when using a linear approach.
- Numerous observations invalidate the instantaneous equilibrium hypothesis. Indeed, a large literature on adsorption and desorption kinetics of metals and/or RNs shows that steady state is usually not reached instantaneously and may require hours or even days (*e.g.* Ciffroy et al., 2003; Hatje et al., 2003; Garnier et al., 2006, Periáñez et al., 2018). The assumption of instantaneous equilibrium could especially be an issue just downstream of the discharge points where slow transfer of RNs from water to particles, or vice versa, may occur.
- Physico-chemical changes impact partition of RNs between the dissolved and particulate phases. They can occur at mixing zones like confluences, near industrial or wastewater plant inputs, dams, lakes, estuaries, or during events like floods. Grain size (*e.g.* Juranová et al., 2020; Doucet et al., 2006), pH (*e.g.* Janssen et al., 1997; Fiengo Pérez et al., 2015; Hatje et al., 2003), mineralogy (Tachi et al., 2020; Juranová et al., 2020; Singleton et al., 2017), organic matter content (Tomczak et al., 2019; Singleton et al., 2017; Tachi et al., 2020; Janssen et al., 1997) or salinity (*e.g.* Delaval et al., 2020; Ciffroy et al., 2003; Periáñez et al., 2018) can influence adsorption and desorption processes. Although those physico-chemical conditions can be relatively stable along a river (*e.g* Olivier et al., 2022), a dilution or increase of the suspended load due to an input from a tributary is frequent. In this regard, the "particle concentration effect" is an unexpected decline in distribution coefficients (Kd) as suspended particulate matter (SPM) increases (Zhu et al., 2022; Zhao and Hou, 2012). This observation has been attributed to a variety of causes that were listed by Benoit and Rozan (1999), like qualitative variations in surface chemistry, filtration artefacts, particle-particle interactions, contribution of trace elements bound to colloids. However, this effect remains controversial (Benoit and Rozan, 1999; McKinley and Jenne, 1991; Chang and Wang, 2002; Zhu et al., 2022; Hatje et al., 2003). Further investigations are needed to clarify how SPM dilution or increase can affect sorption and if so, take it into account in predictions.
- Radionuclide sorption may show a partial irreversibility varying with the contact time of a liquid contamination (Ciffroy et al., 2001). Some studies have shown that the age (*i.e.* the duration of the adsorption of the contaminant onto the solid phase or the time elapsed since this adsorption) and origin of the contamination influence the solid/liquid fractionation (Delaval et al., 2020). Nonetheless, there is still a lack of knowledge about this aging effect. In most of the cases, laboratory studies do either sorption or desorption, and rarely successively (Ciffroy et al., 2001; Ciffroy et al., 2003; Beneš et al., 1989; Beneš et al., 1992). 1h or 24h of prior sorption seems too short to induce an effect in the desorption dynamics (Ciffroy et al., 2003) but after 5 days of sorption, less release has been observed on ^{54}Mn and ^{60}Co, suggesting the existence of stronger bound or non-exchangeable sites (Ciffroy et al., 2001). More studies are needed to investigate this, with longer prior contact times, as remobilization of contaminated particles could occur weeks after a release.

Studying short- and long-term sorption kinetics could help to better understand the fractionation dynamics. Indeed, some empirical models already showed better results for the prediction of solid/liquid fractionation when kinetics were involved (Wang and Guo, 2020; Ciffroy et al., 2003; Chaif et al., 2023; Fiengo Pérez et al., 2015; Walch et al., 2023; Periáñez et al., 2018; Nyffeler et al., 1984; Børretzen and Brit, 2002; Barros and Abril, 2008), thanks to various simple multi-site equilibrium and kinetics approaches.

Therefore, this work aimed to study the influence of non-linear and non-equilibrium sorption and the age of contamination on the dynamics of radionuclide fractionation in river conditions. The specific objectives were to: (1) quantify experimentally the effects of time, dilution and contamination age on adsorption and desorption processes, (2) apply simple models considering these effects by non-equilibrium and non-linear approaches, (3) estimate their parameters and compare the models, (4) study the predictive power of these models when a dilution occurs.

For this purpose, two-steps sorption batch experiments were conducted on two suspended particle matter (SPM) samples collected upstream and downstream of the Rhône River (France). To be as non-invasive as possible, desorption was induced by diluting the contaminated suspension, in contrast to more traditional methods as extractions, filtrations, centrifugations, repeated washes … ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn, ^{110m}Ag (with radioactive half-lives of 30 y, 5.2 y, 312 and 250 d respectively) were chosen for this study, as they are released by nuclear power plants and/or treatment facilities in normal and accidental conditions. Together, they constitute a radionuclide "cocktail" of different environmental persistence as well as different behaviors (Lepage et al., 2014; Adam et al., 2005, 2010; Calmon et al., 2002; Colle et al., 2005).

2. Materials and methods

Kinetics batch experiments were conducted to study the short-term and long-term (minutes to months) sorption of the four radionuclides, in a context of an adsorption followed by a SPM dilution (from 500 mg.L^{-1} to 50 mg.L^{-1}). The dilution step was set up to induce desorption processes in a non-invasive way. Equilibrium batch experiments were conducted at different molar concentrations to construct the sorption isotherms of the studied radionuclides. Two dynamic models noted EK and KK including sorption non-equilibrium and sorption non-linearity were adapted and compared to the conventional Kd approach. A non-linear regression approach was adopted to estimate Kd, EK and KK parameters and to compare the models. Models parameters were fitted on isotherm and kinetics batch observations before dilution (31-days sorption phase). Then, predictions made with fitted parameters were compared to kinetics batch observations after a dilution, occurring more or less rapidly after contamination. The objective was to evaluate the models' capacities to react to a change in suspended load and dissolved concentrations, as it happens in rivers.

2.1. Experiments

2.1.1. Sampling site

The Rhone River, for which a map is available in supplementary information (Appendix A.1), has been chosen for this study for two major reasons. Firstly, it is the most nuclearized river in France with 7 nuclear facilities, including 4 nuclear power plants currently active today. Secondly, the numerous tributaries all along the river drain different mountainous watersheds, leading to strong natural variability in the physico-chemical characteristics of the water. From the most upstream nuclear power plant down to the mouth, the mean annual liquid discharges range from 576 (Jons station, appendix A.1) to 1700 m^3 s^{-1} (Beaucaire station), with the successive inflow of the Ain (120 m^3 s^{-1}), Saône (407 m^3 s^{-1}), Isère (330 m^3 s^{-1}), Ardèche (64.5 m^3 s^{-1}) and Durance (28 m^3 s^{-1}) rivers (Poulier et al., 2019; Olivier et al., 2022).

Concentrations of major elements Ca^{2+}, Na^{+}, HCO_3^-, Cl^- and PO_4^{3-} increase downstream, whereas pH, DOC and other major elements are stable (Olivier et al., 2022).

The SPM contents are directly affected by the erosion rates in the mountains and the occurrence of floods in fall, winter, and spring periods. The mean annual SPM concentration increases from 38 ± 18 to 122 ± 74 mg.L^{-1} between Jons and Beaucaire (Poulier et al., 2019), but the inputs from the two southern Alps tributaries Isère and Durance are highly variable (respectively 155 ± 118 and 644 ± 670 mg.L^{-1}), thus, SPM concentration can reach 4000 mg.L^{-1} at Arles during floods (Lepage et al., 2021).

2.1.2. River water and SPM samples

Two SPM samples, "Jons" and "Arles", were collected between November 2021 and January 2022 with particle traps installed in the Rhone River (see map in supplementary information (Appendix A.1) and samples description in Table 1). In these traps, the SPM present in the water column accumulate through deposition and the sample thus corresponds to a mean of the SPM that went through the trap within 4 weeks (Lepage et al., 2021). This method allows the collection of higher quantities of SPM with a better temporal representativity than punctual sampling or centrifugation (Masson et al., 2018; Lardy-Fontan et al., 2017).

The "Jons" sampling site, located near the city of Lyon, receives particles drained from the upstream Rhone catchment (Jura and Northern Alps mountains). The "Arles" sampling site, located 47 km from the river mouth, is more influenced by downstream catchment, including the Cevennes Mountain and Southern Alps. After collection, SPM were freeze-dried (−40 °C) and sieved (<0.2 mm) to remove the largest particles that affect suspension homogeneity (primarily leaf and wood fragments).

The same filtered Rhone River water sample was used for all experiments. It was collected at Arles in mid-September 2022, filtered the same day at 0.45 µm (Polycap HD Whatman®) and kept at 4 °C in the dark before use (more information in Appendix A.2).

The two SPM samples were resuspended in HDPE (High-density polyethylene) bottles with filtered Rhône River water to create stock suspensions. They were stirred by a magnetic bar for 48h for rehydration, stabilization, and homogenization, just before the beginning of the experiments in early October 2022.

Table 1
Characteristics of the two natural samples of suspended particulate matter (SPM) used for this study. Errors ranged from 0.5 to 6% for trace elements and 0.01–2% for major elements and were estimated at 20% for the Organic Carbon (NF T90-210). Analyses were carried out at the CEREGE and INRAE laboratories, in the framework of the OSR program (Thollet et al., 2024). D_{10}, D_{50} and D_{90} corresponds to the proportion (10%, 50% or 90%) of the total volume of particles which have a diameter below the given value in µm.

Sample name		ARLES	JONS
Sampling	Location Method Period	Arles, France (13) Particle trap 12/15/21 to 01/12/22	Jons, France (69) Particle trap 11/22/21 to 12/16/21
Organic Carbon (g.kg^{-1})		20	21
Major Elements (g. kg^{-1}) ICP-OES	Mg	7.87	6.70
	Na	7.21	7.42
	K	12.6	13.8
	Fe	22.1	18.1
	Al	22.0	19.1
	Ca	111	113
	Si	146	148
Trace Elements (mg. kg^{-1}) ICP-MS	Ag	0.23	0.16
	Cs	4.89	3.50
	Co	8.90	6.78
	Cu	17.2	16.5
	Ni	29.7	26.7
	Zn	84.6	69.5
	Ba	432	238
	Mn	686	504
Mineralogy DRX		Quartz Calcite Clinochlore Dolomite Albite Micas/Illite Smectites Chlorites Kaolinite Orthoclase Paragonite	Quartz Calcite Clinochlore Dolomite Albite Micas/Illite Smectites Chlorites Kaolinite Amphibole Sanidine
Granulometry (µm)	**D_{10}**	13	6
	D_{50}	48	45
	D_{90}	134	148

2.1.3. Radioactive stock solution

Certified solutions of ^{137}Cs, ^{110m}Ag, ^{60}Co, ^{54}Mn (Radioactivity Standards Laboratory (LEA), ORANO group) were mixed in the laboratory to obtain one stock solution for the spike, using the collected river water sample. To guarantee good stability, the certified solutions were made with the presence of their stable isotope as a carrier, with concentrations of CsCl, $CoCl_2$ and AgCN of 6×10^{-5}, 8×10^{-5} and 7×10^{-5} mol.L^{-1} and $MnCl_2$ of 2×10^{-4} mol.L^{-1}. The presence of carriers in the active solutions required particular attention to saturation processes, as they increased the molar concentration. The pH of the stock solution was equilibrated around 8.3 by addition of HNO_3. This stock solution was sampled and measured using high-purity germanium gamma spectrometry with a coaxial radiation detector (HPGe Eurisys-Mesures, reference: GC 30–180; 30% of relative efficiency) and Interwinner 7.0 software (Itech Instrument) to know the exact activity of the spike.

2.1.4. Isotherm batch experiments

Isotherm experiments were carried out to determine the maximum sorption capacity of the SPM for the targeted RNs in our chemical conditions, considering the active sources which contained carriers. Equilibrium batch experiments were conducted at 10 different molar concentrations ranging from 10^{-9} mol.L^{-1} to 10^{-1} mol.L^{-1} with a SPM concentration of 505 ± 1 mg.L^{-1}. To obtain the 10 M concentrations, RNs were used as tracers in mixtures of variable concentrations of stable salts ($CsNO_3$, $AgNO_3$, $CoSO_4{\cdot}7H_2O$ and $Mn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$) and a constant concentration of radioactive elements (^{137}Cs, ^{110m}Ag, ^{60}Co, ^{54}Mn). For all the 20 mL polycarbonate batches, contact time was 32 days, and each concentration level was replicated 2 times.

2.1.5. Kinetic batch experiments

Each kinetic experiment consisted of a parent batch and five diluted batches having different initial ages of contamination (Fig. 1). The experiment was conducted with two replicates for both the Arles and Jons samples. All batches were hermetically sealed and agitated with a rotary shaker for the duration of the experiment. The mean ambient temperature monitored throughout the 2-month experiment was 18 ± 2 °C.

2.1.5.1. Parent batches. Parent batches were prepared in NALGENE polycarbonate 500 mL bottles by adding 225 mL of SPM suspension and 25 mL of radioactive stock solution (Table 2). Depending on the element, initial activities in batches varied from 0.7 to 3.3 kBq.mL^{-1} and their respective molar concentrations from 3.8×10^{-7} to 3.3×10^{-8} mol.L^{-1} with constant molar activities (Bq.mol^{-1}) throughout the experiment.

Dissolved activity in water in the parent batch was monitored at 15 fixed times (0.5h, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h, 1d, 3d, 4d, 7d, 10d, 14d, 21d, 31d, 63d) by the gamma spectrometry on 5 mL aliquots filtered at 0.45 µm (VWR® cellulose acetate syringe filter, inert for all four elements). Manual shaking was performed just before sampling to make sure that

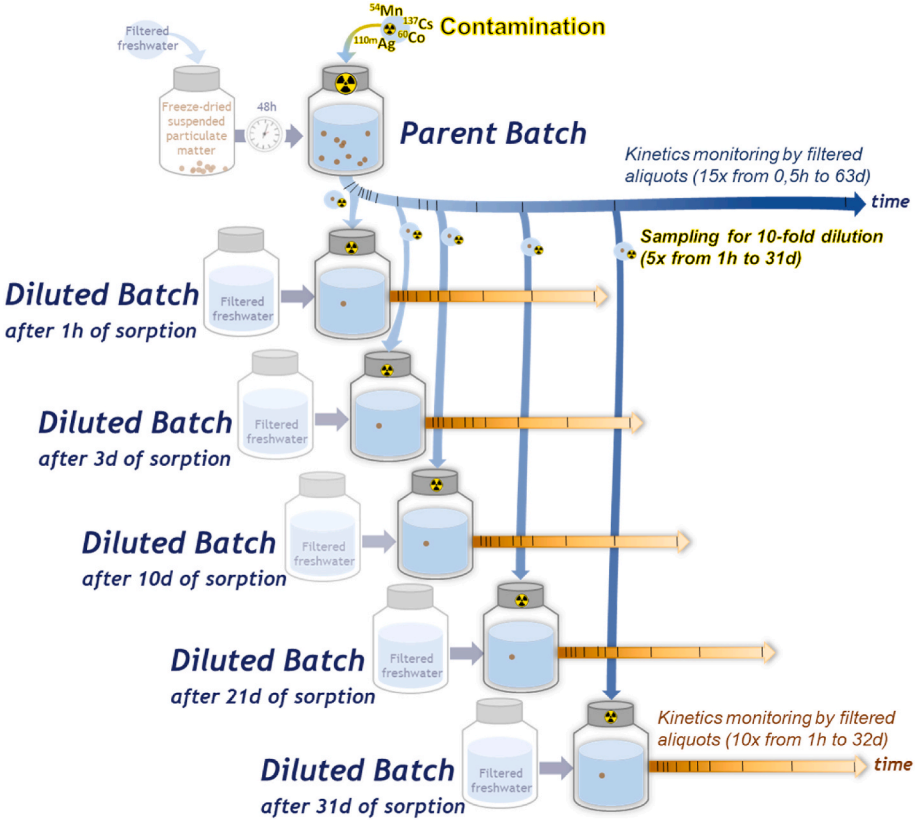


Fig. 1. Experimental design of the successive sorption steps of radionuclides onto natural suspended particulate matter (SPM) involving dilutions. Suspensions of SPM and filtered freshwater were mixed and kept agitated for 48 h before contamination. Then, 5 dilutions of the parent batch were launched at different moments during the 63-days of experiment, by transferring a small amount of the contaminated suspension into clean filtered freshwater with a 1/10 ratio. Aliquots were sampled and filtered for gamma analyses to monitor solid/liquid kinetics in one parent batch (63 days of contact time, 15 aliquots) and five diluted batches (32 days of contact time, 10 aliquots) per sample, with two replicates.

Table 2
Initial activities and molar concentrations in the parent batches for kinetic experiments.

Parent batches	Cs	Co	Mn	Ag
Introduced Activity (kBq)	172	288	368	834
Volumic Activity in batches (kBq.mL^{-1})	0.7	1.1	1.5	3.3
Molar Concentration (active + carrier) (mol.L^{-1})	1.3 × 10^{-8}	2.3 × 10^{-8}	3.8 × 10^{-7}	3.3 × 10^{-8}
Molar activity (Bq.mol^{-1})	5.4 × 10^{13}	3.1 × 10^{13}	3.6 × 10^{12}	9.9 × 10^{13}

the particles were homogeneously distributed. The activities (Bq) were measured by high-purity germanium gamma spectrometry with a co-axial radiation detector HPGe Eurisys-Mesures of 30% of relative efficiency (reference: GC 30–180). Samples with low activity (<5 Bq) were double checked with a HPGe Canberra of 40% relative efficiency (reference: GX-4018).

Initial activities in SPM were negligible at the start of the experiment (all isotopes, stable and radioactive, have been measured in all SPM and water samples before contamination). Therefore, the experimental solid/liquid activity ratio R_d (L.kg^{-1}) and the dissolved fraction $F_{w,PB}$ in the parent batches (*w* for water, *PB* for Parent Batches) were calculated using Eq. (1) and Eq. (2), respectively

$$R_d = \frac{(A_w(t_0) - A_w(t))\ \dfrac{V}{m}}{A_w(t)} \quad (1)$$

$$F_{w,PB} = \frac{A_w(t)}{A_w(t_0)} \quad (2)$$

where $A_w(t_0)$ and $A_w(t)$ (Bq.L^{-1}) are the dissolved activity in water at initial time t_0 and at time t, with V the volume of water (L) and m the mass of SPM (kg). $F_{w,PB} = 1$ at the beginning of a parent batch.

The suspension load of the parent batches was 500 ± 1 mg.L^{-1}, a realistic value observed *in situ* in high flow conditions and suitable for our experiment (Ciffroy et al., 2009; Lepage et al., 2021).

2.1.5.2. Diluted batches. Diluted batches were prepared by transferring a portion of the parent batch suspension (SPM + water) into the non-contaminated river water sample with a 1:10 ratio. Dilutions were performed at five different times to get an initial particulate contamination of different ages (Fig. 1).

To do so, after 1 h, then 3, 10, 21, and 31 days of adsorption, 25 mL of the contaminated suspension were taken from the parent batch and diluted in a new batch containing 225 mL of the uncontaminated water sample, initiating the monitoring of a diluted batch (Fig. 1). 20 mL aliquots were sampled at 10 different contact times (1h, 2h, 3h, 5h, 1d, 4d, 7d, 14d, 21d, and 32d), filtered at 0.45 µm (VWR® cellulose acetate filter syringe) and measured by gamma spectrometry.

R_d and dissolved fractions $F_{w,DB}$ in diluted batches (*DB* for Diluted Batches) were calculated by equations (3) and (4). At the beginning of the dilution t_0', solid activity $A_S(t_0')$ in diluted batches (expressed in Bq.kg^{-1}) was equivalent to $A_S(t)$ in parent batches at the time of the sampling for contamination of diluted batches.

$$R_d = \frac{(A_w(t_0') - A_w(t))\,\frac{V}{m} + A_S(t_0')}{A_w(t)} \quad (3)$$

$$F_{w,DB} = \frac{A_w(t)}{A_w(t_0')}\,F_{w,PB} \quad (4)$$

with $F_{w,PB} = F_{w,DB}$ at the beginning of a diluted batch.

The suspended loads of parent batches were diluted by 9 ± 1 leading to an average of 56 ± 7 mg.L^{-1}. To account for uncertainties, this value was based not only on the sample masses but also on measurements of the 4 RNs in unfiltered samples at the time of each dilution. Indeed, these measurements can give an idea of the Bq stock in the total suspension, when assuming a homogeneous suspension and conservation of Bq stock balance. The variation in suspended load in the diluted batches due to the sampling from the parent batches for dilution and analyses did not exceed 13%. This error is due to the evolution of the total activity of the batch suspension (SPM + water) during the experiment if the sampled aliquots is not all homogeneous in m/V ratio (*i.e.* suspended load could end up being more concentrated or diluted in the batch after numerous samplings).

2.1.5.3. Control batches. Control batches prepared without SPM were contaminated and monitored in parallel to evaluate the affinity of RNs with the polycarbonate batches walls when no particles are present. However, RN's affinity for batches walls is known to be strongly enhanced when there is no SPM (Beneš et al., 1988). To achieve a better insight at how this phenomenon could have impacted the experiments, all the empty batches (parent, diluted and control) were rinsed after the last sampling, with 20 mL of HNO_3 4% for 4 days.

As it is difficult to evaluate real sorption onto the walls of the batches during experiments, and due to the relatively low percentages measured in rinsing solutions, this phenomenon was not considered in calculations. Indeed, rinsing solutions of the parent batches accounted for only $0.3 \pm 0.1\%$ (^{137}Cs) to $4.0 \pm 2.8\%$ (^{110m}Ag) of the initial stock (for more information, see supp info, Appendix A.3).

2.2. Models

2.2.1. Description

Three models of sorption, later referred to as Kd, EK and KK, have been implemented to test different hypotheses of sorption non-equilibrium and sorption non-linearity on the experimental observations (Fig. 2).

The linear equilibrium model (Kd) considers that dissolved concentration C_w (mol.L^{-1}) and sorbed concentration C_s (mol.kg^{-1}) always satisfies the relation:

$$C_s = K_d\,C_w \quad (5)$$

where the equilibrium parameter K_d (L.kg^{-1}) is supposed to model the ratio C_s/C_w at all times.

The equilibrium-kinetic (EK) and the kinetic-kinetic (KK) models mitigate the Kd hypothesis by assuming that sorption occurs in parallel on 2 different types of solid sites: 'fast' type-1 sites (with radionuclide concentration C_1, mol.kg^{-1}) and 'slow' type-2 sites (with radionuclide concentration C_2, mol.kg^{-1}) which have maximum sorption capacities C_1^{max} and C_2^{max} (mol.kg^{-1}).

The EK model assumes a Langmuir equilibrium formulation for type-1 sites with parameter K_{d1} (L.kg^{-1}) and a Langmuir kinetic formulation for type-2 sites with first-order kinetics k_2^+ and k_2^- (Chaif et al., 2023; Garcia-Sanchez et al., 2014; van Genuchten and Wagenet, 1989):

$$C_1 = \frac{K_{d1}}{1 + \frac{K_{d1}}{C_1^{max}}C_w}C_w \quad (6)$$

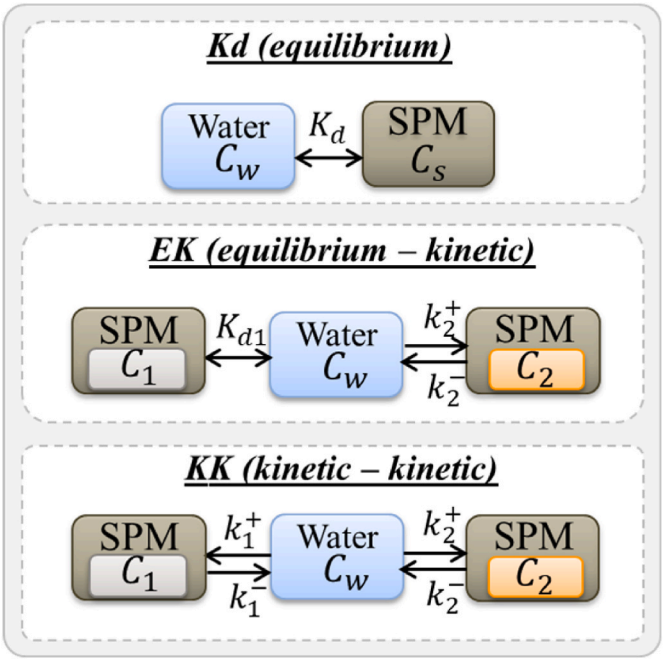


Fig. 2. Compartment representation of the models Kd, EK and KK, applied in this study to radionuclide sorption on suspended particulate matter (SPM). Models EK and KK consider that sorbed concentrations are distributed between 'fast' sites (type-1), with radionuclide concentration C_1 and 'slow' sites (type-2), with radionuclide concentration C_2. Both models consider that type-2 sites are governed by first-order kinetics (k_2^+, k_2^-). They differ in the formulation of type-1 sorption, which is either governed by an equilibrium parameter K_{d1} (for EK model) or first-order kinetics k_1^+, k_1^- (for model KK). The classical Kd model corresponds to the EK model with only type-1 equilibrium sites.

$$\frac{dC_2}{dt} = +k_2^+\,C_w\left(1 - \frac{C_2}{C_2^{max}}\right) - k_2^-\,C_2 \quad (7)$$

The KK model assumes a kinetic formulation for type-1 and type-2 sites, with first-order kinetics k_1^+, k_1^-, k_2^+ and k_2^-. For a system with a volume of water V (L) and a mass of SPM m (kg), the governing equations are:

$$\frac{dC_w}{dt} = -k_1^+\frac{m}{V}C_w\left(1 - \frac{C_1}{C_1^{max}}\right) - k_2^+\frac{m}{V}C_w\left(1 - \frac{C_2}{C_2^{max}}\right) + k_1^-\frac{m}{V}C_1 + k_2^-\frac{m}{V}C_2 \quad (8)$$

$$\frac{dC_1}{dt} = +k_1^+\,C_w\left(1 - \frac{C_1}{C_1^{max}}\right) - k_1^-\,C_1 \quad (9)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = +k_2^+\,C_w\left(1 - \frac{C_2}{C_2^{max}}\right) - k_2^-\,C_2 \quad (10)$$

In closed solid-liquid systems, both models KK and EK tend, over the long term, towards a two-site Langmuir isotherm of the form:

$$C_1(t_\infty) + C_2(t_\infty) = \frac{K_{d1}}{1 + \frac{K_{d1}}{C_1^{max}}C_w(t_\infty)}C_w(t_\infty) + \frac{K_{d2}}{1 + \frac{K_{d2}}{C_2^{max}}C_w(t_\infty)}C_w(t_\infty) \quad (11)$$

where K_{d1} and K_{d2} represent affinity of type-1 and type-2 sites in the absence of saturation and are related to the EK and KK parameters introduced above.

Isotherm and kinetic batch experiments were simulated by implementing and solving the equations for the Kd, EK and KK models within the R environment (R Core Team, 2021). By considering the initial conditions $C_1(0) = 0$ and $C_2(0) = 0$ and the dilution events, the

governing equations were solved numerically with variable time steps by an implicit finite-differences scheme. The implicit Radau IIA scheme, available in the R package "deSolve" (Soetaert and al. 2010), was chosen for its stability, 5th order accuracy and tolerance to stiff equations.

2.2.2. Statistical inference

For each SPM sample and each RN, parameters of the models Kd, EK and KK were estimated by nonlinear regression from the isotherm and kinetic batch observations. Maximum sorption capacities C_1^{max} and C_2^{max}, which are required parameters for EK and KK models, were estimated on isotherms batch observations (Eq. (11)). All other parameters were fitted simultaneously on sorption kinetic observations made on parent batches (before dilution). Observations on diluted batches (after dilution) were not used in this calibration procedure and were kept for later cross validation between model predictions and observations.

Sorption parameters of Kd, EK and KK models, noted here θ, were estimated by the ordinary least-squares method (Seber and Wild, 1989), which consists in retaining the parameter values $\widehat{\theta}$ that minimize the sum $S(\theta)$ of squared differences between the n observations y_j and predictions $f(x_j,\theta)$ of a variable y:

$$S(\theta) = \sum_{j=1}^{n} \left(y_j - f(x_j,\theta)\right)^2 \tag{11}$$

where x_j denotes the experimental conditions (*e.g.* time of observation, solid mass, liquid volume …).

The logarithm of the empirical concentration ratio:

$$log(R_d) = log\left(\frac{C_s}{C_w}\right) \tag{12}$$

was elected as the fitted variable y in the sum of squares $S(\theta)$ to balance the influence of the very contrasted values of R_d in the fitting procedure.

The minimization of S was performed numerically with gradient-free algorithms from a large set of starting points in the parameters' space with the R routine "optim" (R Core Team, 2021). The algorithm of Brent (1971) was adopted for one-dimensional optimization (for the Kd model) and the algorithm of (Nelder and Mead, 1965) was adopted otherwise (for the EK and KK models).

Model comparison was conducted incrementally by testing each kinetic addition. The likelihood ratio statistic LR (Huet et al., 2004) was used to assess whether the EK or the KK model fitted the observations significantly better than the classical Kd model, and subsequently, to determine if the KK model fitted the observations significantly better than the EK model. For instance, $\widehat{\theta}_{Kd}$ and $\widehat{\theta}_{EK}$ denote the sorption parameters estimated under the null hypothesis Kd ($p_1 = 1$ parameter) and the alternative hypothesis EK ($p_2 = 3$ parameters) respectively, then the likelihood ratio statistic LR:

$$LR = n^{*}\log S(\widehat{\theta}_{Kd}) - n^{*}\log S(\widehat{\theta}_{EK}) \tag{13}$$

converges to a chi-squared distribution with $(p_2 - p_1)$ degrees of freedom. The p-value of the LR statistic was used as a goodness-of-fit measure in replacement of the coefficient of determination R^2 which is inadequate for nonlinear models (*e.g.*Spiess and Neumeyer, 2010).

Confidence regions of estimated sorption parameters $\widehat{\theta}$ for Kd, EK and KK models were approximated, at the level 100 $(1-\alpha)$ %, by the points θ satisfying the Beale's condition (Beale, 1960; Seber and Wild, 1989):

$$S(\theta) \le \left(1 + \frac{p}{n-p} F_{\alpha}\,(p, n-p)\right) S(\widehat{\theta}) \tag{14}$$

where p is the number of parameters and $F_{\alpha}\,(p, n-p)$ is the quantile of level α of the Fisher distribution with p and $n-p$ degrees of freedom. This region was constructed numerically, for $\alpha = 0.05$, by randomly sampling points θ in the neighborhood of $\widehat{\theta}$ and keeping the first 1000 satisfying the condition (Eq. (14)). For each estimated parameter $\widehat{\theta}_i$, conservative confidence intervals were then defined as the upper/lower bounds for θ_i in this region.

3. Results

3.1. Kinetic batch experiments

3.1.1. Parent batches

At least two patterns were observed in the evolution of the dissolved fractions $F_{w,PB}$ in parent batches. First, the 100% dissolved initial stock added at the beginning of experiment decreased rapidly during the first day in favor of the particulate fraction; then a second and slower decrease emerged with a trend depending on the element or sample. $F_{w,PB}$ decreased significantly until 14 days where they all tended to stabilize (Fig. 3).

In total, Jons SPM showed greater sorption than Arles for the four RNs, with final R_d at 63 days between 2 and 11 times higher (Table 3). In percentages, particles of Jons retained significantly more ^{110m}Ag, ^{54}Mn and ^{137}Cs compared to Arles, by factors of 1.3, 1.6, and 1.7 respectively. This difference was also observed for ^{60}Co but was not significant (Table 3).

3.1.2. Effect of suspension dilution

The dilution of a contaminated suspension originating from a parent batch induced a decrease in the dissolved activity in the diluted batch (because of the supply of non-contaminated filtered water). Because solid activity was unchanged, this led to an increase in the solid/liquid activity ratio. In the presence of an instantaneous equilibrium, solid activity should thus decrease instantaneously to compensate for the decrease in dissolved activity.

During the 32 days of contact time in the diluted batches, two opposite behaviors were observed. Within the first day, the dissolved fractions $F_{w,DB}$ increased for all RNs, indicating a release of the RNs in the solution from Arles and Jons SPM (Fig. 3). Such a release was expected as a result of desorption. This increase in $F_{w,DB}$ occurred over a short-term period, ranging from 1 h to a maximum of 5 days, depending on the element, sample and the five diluted batches.

In reference to the initial dissolved fraction in the diluted batch, the mean increases of the dissolved fractions $F_{w,DB}$ for the five batches were in the following order, for Arles and Jons: ^{110m}Ag (+9 ± 2% and +11 ± 2%), ^{60}Co (+14 ± 5% and +11 ± 7%), and ^{137}Cs (+15 ± 2% and +17 ± 1%). While ^{54}Mn was the least released from Jons sample (+5 ± 2%), it showed an important variability across the five batches for Arles (+19 ± 15%).

RNs tended to be more released from Arles SPM than from Jons, indicating a weaker binding to particles, with proportion released up to 41% for ^{54}Mn. Also, the more spread out and less intense peaks after dilutions for Jons suggested that the release of ^{54}Mn, in addition to being weaker, could be slower than from Arles (Fig. 3).

The rapid increase of $F_{w,DB}$ was always followed by a decreasing phase. It led to a re-adsorption of the released RNs, even to a greater extent than in the parent batches (except for ^{137}Cs: on Jons and on Arles before 21 days of prior sorption). The dilution experiments allowed adsorption, even if a steady state was reached in the parent batch (Fig. 3). Furthermore, the dissolved stocks of ^{54}Mn, ^{60}Co and ^{110m}Ag initially present in the diluted batches were almost entirely adsorbed by the end of the experiment for each dilution batch, with dissolved fractions $F_{w,DB}$ settling below 1, 4 and 5% respectively. Adsorption of ^{137}Cs was not as strongly enhanced by dilutions, and $F_{w,P}$ stayed above 50% for Arles and 40% for Jons.

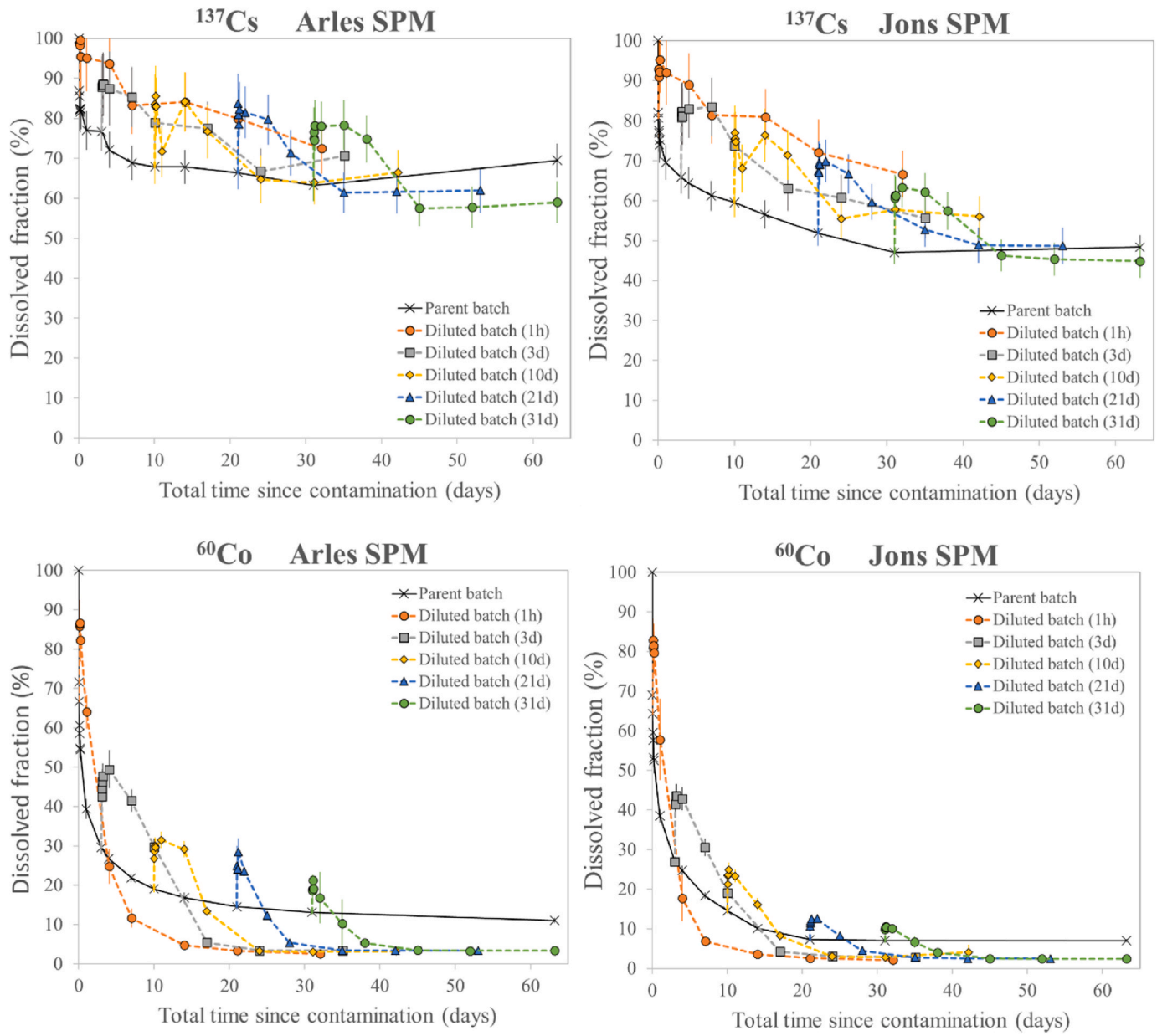


Fig. 3. Dissolved fraction $F_{w,PB}$ and $F_{w,DB}$ (expressed in %) as a function of time in the parent batches ($F_{w,P}$, full line) and dilution batches after 1h, or 3, 10, 21, 31 days of prior sorption in parent batch ($F_{w,DB}$, dotted lines), for ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn, ^{110m}Ag and the Arles and Jons samples. For better visibility, lines between experimental points were drawn, and the two replicates were averaged. The errors were estimated by considering both the standard deviation between the replicates and analytical uncertainty propagation.

3.2. Modelling

3.2.1. Fitting

Kinetic parameters were obtained for the four RNs on the 31-day sorption data sets from the parent batches and are presented in Table 4 for Jons, as well as the fixed parameters C_1^{max} and C_2^{max} obtained by fitting isotherm experiments. Parameters for Arles and the isotherm fitting results can be found in supplementary material (Appendix A.4 and A.5). Because isotherm experiments did not show saturation for Ag within the whole initial molar concentration range (from 2×10^{-3} mol. L^{-1} to 7×10^{-10} mol.L^{-1}), Ag kinetic data sets were fitted without saturation. For Arles sample, C_2^{max} of Co and Mn were not well characterized by the Langmuir two-sites competitive approach on the isotherm experiments. Indeed, they did not exhibit a sufficiently steep slope between the plateaus, which generates low confidence in this parameter using only the isotherm data. Therefore, for those two RN-sample combinations, the kinetic data sets were also used to fit C_2^{max} (for more information and data, see supp info Appendix A.5). These modelling results highlighted that saturation processes can indeed influence the kinetic experiments under our chemical conditions, and they had to be considered.

The addition of one kinetic with the EK model significantly enhanced the fit compared to the Kd model., as likelihood ratio tests between EK and Kd resulted in p-values lower than 10^{-12}. Co and Mn had the lowest p-values, they were therefore the most affected by the equilibrium and linear constraints of Kd. Likelihood ratio tests with KK showed higher LR and lower p-values than with EK (Table 5)

The addition of a second kinetic (KK) compared to EK lowered sums of squares S (Table 4). Even if the likelihood ratios between EK and KK were lower than between Kd and EK, p-values were still >0.05, except

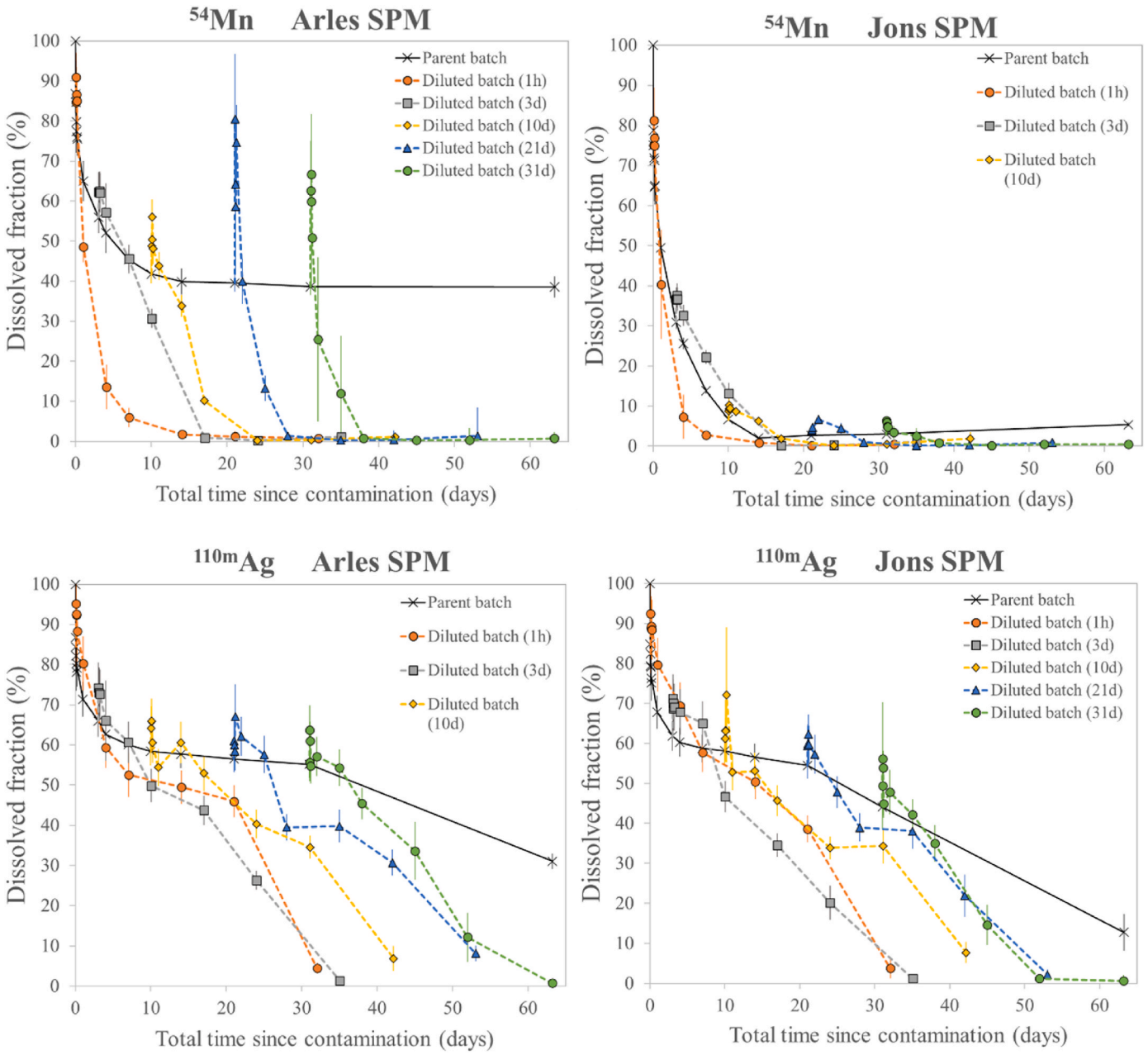


Fig. 3. (*continued*).

Table 3
Solid/liquid activity ratios Rds (L.kg^{-1}) and fraction sorbed $1 - F_{w,PB}$ (expressed in %) at the end of the kinetic experiment in the parent batches, for ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn ^{110m}Ag and the two SPM samples (63 days of contact time).

RN	^{137}Cs		^{60}Co		^{54}Mn		^{110m}Ag	
Sample	Arles	Jons	Arles	Jons	Arles	Jons	Arles	Jons
Rds (10^3 L kg^{-1})	0.9 ± 0.2	2.1 ± 0.2	16 ± 1.1	27 ± 1.1	3.2 ± 0.6	35 ± 3.7	4.4 ± 0.3	15 ± 5.9
Fraction sorbed (%)	29 ± 6	50 ± 5	89 ± 4	93 ± 4	61 ± 5	95 ± 5	69 ± 5	87 ± 6

for Mn (Table 5). The likelihood ratios between EK and KK were significantly lower than the comparison with Kd, but p-values were <0.05, except for Mn (Table 5). Indeed, fitting of Mn on Jons sample was not significantly different with two kinetics, as the p-value of the likelihood test was >0.05 (Table 5).

Those box-models assume that type-2 sites have a greater affinity, slower kinetics and lower saturation limit. Therefore, sorption on the type-2 sites was estimated higher for the four RNs when steady-state is reached (31 days) (Fig. 4). In contrast, type-1 sites allowed rapid adsorption at the beginning: more than 90% of the proportion of the total sorbed stock were estimated in type-1 sites after 1 h of contact time (Fig. 4).

Models suggested similarities between Mn and Co and between Cs and Ag. It confirmed less sorption for Cs and Ag than for Mn and Co.

Table 4
Fitted and fixed parameters of the models Kd, EK (equilibrium and kinetic), and KK (two kinetic), for the Jons sample. Lower and upper bounds were estimated by the confidence regions for the four radionuclides Cs, Co, Mn, Ag, as well as the sums of squares S (see §2.2.2). Because isotherm experiments did not show saturation for Ag, kinetic data were not fitted with any saturation values for this element. The number of observations were $n = 28$ per radionuclide. Values for the Arles sample are given in supplementary information (Appendix A.4).

		Cs			Co			Mn			Ag		
		Value	*lower*	*upper*	Value	*lower*	*upper*	Value	*lower*	*upper*	Value	*lower*	*upper*
Kd	K_d (L.kg^{-1})	929	*762*	*1133*	4333	*2757*	*6827*	4658	*2260*	*9647*	927	*738*	*1164*
	S	*7.1*			*37*			*96*			*9.4*		
EK	K_{d1} (L.kg^{-1})	567	*483*	*659*	1331	*1088*	*1605*	645	*477*	*852*	440	*265*	*558*
	k_2^+ (L.kg^{-1}.s^{-1})	1.6×10^{-3}	*$8.3x10^{-4}$*	*$3.9x10^{-3}$*	9.4×10^{-3}	*$7.2x10^{-3}$*	*$1.3x10^{-2}$*	1.3×10^{-2}	*$1.1x10^{-2}$*	*$1.6x10^{-2}$*	6.3×10^{-3}	*$1.9x10^{-3}$*	*$2.7x10^{-2}$*
	k_2^- (.s^{-1})	1.0×10^{-6}	*$2.5x10^{-7}$*	*$3.5x10^{-6}$*	3.4×10^{-7}	*$1.9x10^{-7}$*	*$6.0x10^{-7}$*	8.6×10^{-8}	*$5.0x10^{-8}$*	*$1.4x10^{-7}$*	5.4×10^{-6}	*$1.3x10^{-6}$*	*$2.4x10^{-5}$*
	C_1^{max} (mol.kg^{-1})	5.4×10^{-3}	–	–	3.0×10^{-1}	–	–	2.1	–	–	–	–	–
	C_2^{max} (mol.kg^{-1})	9.8×10^{-5}	–	–	3.8×10^{-4}	–	–	1.6×10^{-3}	–	–	–	–	–
	S	*0.8*			*1.2*			*2.1*			*0.9*		
KK	k_1^+ (L.kg^{-1}.s^{-1})	2.8×10^{-1}	*$1.8x10^{-1}$*	*$7.3x10^{-1}$*	4.5×10^{-1}	*$3.0x10^{-1}$*	*$7.7x10^{-1}$*	3.8×10^{-1}	*$1.6x10^{-1}$*	*1.1*	2.3×10^{-1}	*$1.4x10^{-1}$*	*$6.6x10^{-1}$*
	k_1^- (.s^{-1})	4.5×10^{-4}	*$2.7x10^{-4}$*	*$1.3x10^{-3}$*	2.9×10^{-4}	*$1.7x10^{-4}$*	*$5.7x10^{-4}$*	5.5×10^{-4}	*$1.8x10^{-4}$*	*$2.2x10^{-3}$*	4.2×10^{-4}	*$2.1x10^{-4}$*	*$1.3x10^{-3}$*
	k_2^+ (L.kg^{-1}.s^{-1})	1.3×10^{-3}	*$7.5x10^{-4}$*	*$2.6x10^{-3}$*	8.9×10^{-3}	*$7.3x10^{-3}$*	*$1.1x10^{-2}$*	1.4×10^{-2}	*$1.1x10^{-2}$*	*$1.6x10^{-2}$*	3.2×10^{-3}	*$1.3x10^{-3}$*	*$8.1x10^{-3}$*
	k_2^- (.s^{-1})	7.8×10^{-7}	*$2.7x10^{-7}$*	*$2.2x10^{-6}$*	3.1×10^{-7}	*$2.0x10^{-7}$*	*$4.8x10^{-7}$*	8.5×10^{-8}	*$4.7x10^{-8}$*	*$1.5x10^{-7}$*	2.7×10^{-6}	*$9.7x10^{-7}$*	*$7.2x10^{-6}$*
	C_1^{max} (mol.kg^{-1})	5.4×10^{-3}	–	–	3.0×10^{-1}	–	–	2.1	–	–	–	–	–
	C_2^{max} (mol.kg^{-1})	9.8×10^{-5}	–	–	3.8×10^{-4}	–	–	1.6×10^{-3}	–	–	–	–	–
	S	*0.5*			*0.6*			*2.0*			*0.6*		

Table 5
Statistic comparison between the models Kd, EK (equilibrium and kinetic), and KK (two kinetic). Likelihood ratios LR and p-values (see §2.2.2) for Cs, Co, Mn, Ag, and for Jons and Arles sample. Number of observations were $n = 28$ per radionuclide and sample.

		Cs		Co		Mn		Ag	
		Arles	Jons	Arles	Jons	Arles	Jons	Arles	Jons
Kd-EK	**LR**	54	63	101	97	85	106	83	66
	p-value	1.8×10^{-12}	2.2×10^{-14}	0	0	0	0	0	5.9×10^{-15}
EK-KK	**LR**	8	12	26	19	18	2	21	9
	p-value	3.7×10^{-3}	5.2×10^{-4}	3.3×10^{-7}	1.1×10^{-5}	2.4×10^{-5}	2.0×10^{-1}	5.1×10^{-6}	2.1×10^{-3}
Kd-KK	**LR**	63	75	127	116	102	108	104	75
	p-value	1.7×10^{-13}	3.3×10^{-16}	0	0	0	0	0	3.3×10^{-16}

Even after 31 days of sorption, at least half of the stock of Cs and Ag were estimated to be in dissolved form by the KK model, while the majority of Mn and Co were estimated in a particulate form (Fig. 4).

The sorbed stock was higher on Jons compared to Arles for Co and even more for Mn (+8% and +61% respectively after 31 days of contact time, Fig. 4). The lower values of C_2^{max} for Arles compared to Jons (appendix A.4 and Table 5) suggest that sorption was more limited for the type-2 sites, potentially allowing the sorption of a higher percentage on the type-1 sites (Fig. 4). Hence, the stock repartition between type-2 and type-1 sites was slightly more contrasted for Jons, especially for Mn, which showed up to 99% of the total sorbed stock in type-2 sites. The model fitting confirmed that saturation impacted kinetics, because molar concentrations in Arles SPM during experiments were in the order of magnitude of the saturation parameter C_2^{max}. In contrast, both RNs could be more adsorbed on the type-2 sites of the Jons sample, due to a higher saturation limit (4×10^{-4} and 2×10^{-3} mol kg^{-1} for Co and Mn), resulting in a lower proportion on the type-1 sites (1.5 and 10 times less, respectively). For Cs and Ag, KK model estimated similar distributions of sorbed fractions between the samples, with the total adsorption on the type-1 sites occurring within the first hour. Thereafter, the increase in the sorbed fraction was attributed solely to the type-2 sites.

3.2.2. Predictions

Parameters fitted to the 31-day sorption data sets from the parent batches were used to evaluate the models' predictions of R_d after dilution (Fig. 5).

In the total 2-months experiment, while the Kd model implies constant R_d, kinetic models predicted modifications of R_d with time, the gap observed between parent and diluted batches R_d when SPM concentration and dissolved activities changed, as well as the quick release right after dilution (Fig. 5). Indeed, the models predicted an instant release from type-1 sites at the beginning of each dilution for all RNs.

In diluted batches, after only 1h of prior sorption, kinetic models predicted that type-2 sites were still able to adsorb RNs, leading to an increase in R_d, but not to the same extent as the experimental observations (fractions of the total stock in diluted batches after 1 h or 31 days of prior sorption can be found in Appendix A.6).

After three or more days of prior sorption, kinetic models predicted a desorption kinetic from type-2 sites for Cs and Ag with an expected decrease of R_d with time until reaching almost the same steady-state as

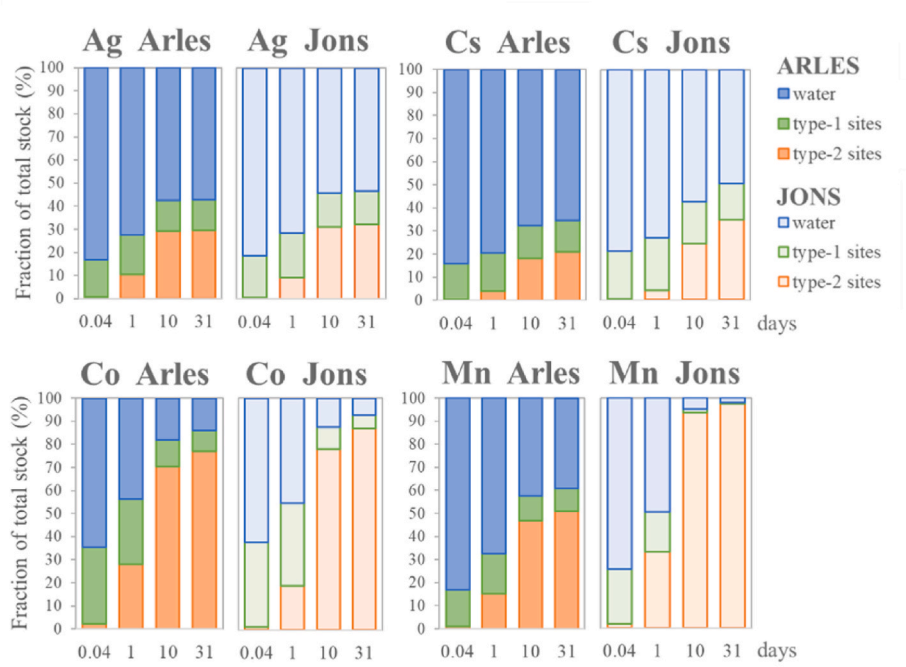


Fig. 4. Fractions of total stock between dissolved (water), and type-1 sites and type-2 sites (particulate) estimated by the KK model at 0.04 (~1h), 1, 10 and 31 days of contact time in the parent batches, for Ag, Cs, Co and Mn and the Arles and Jons samples.

in the parent batch (Fig. 5). For Co and Mn, models predicted a similar trend for Jons but not for Arles. After the release from type-1 sites, R_d were predicted linear and stable at 7×10^4 L kg^{-1} (Co) and 2×10^4 L kg^{-1} (Mn) although experimental R_d increased and settled at 3×10^6 (Fig. 5).

Since Kd is a constant, the equilibrium model predicted the same distribution ratios before and after dilution. In our case, it led to a more pronounced divergence after dilution, especially when the range between parent and diluted batches R_d was important, as for Co and Mn. The ratio between experimental and calculated R_d was always higher for the Kd model than kinetic models, which were able to cover the observed R_d range at short-term (Fig. 5). This difference between models tended to increase with time in diluted batches, up to factors ranging between 1.2 (Cs, Arles) and 28 (Mn, Jons) after 32 days (for the sake of brevity, only the diluted batch after 31 days of prior sorption is presented in Fig. 5, as the others yielded similar results). The smallest differences were observed between the first and fifth day of contamination in the parent batches, where both Kd and dynamic models provided similar prediction ranges for Cs and Ag (Fig. 5).

4. Discussion

4.1. The two samples exhibited different sorption capacities

Experiments and modelling showed higher sorption for Jons sample (Table 3, Figs. 3 and 5), while they had no significant differences in mineralogy and carbon content (Table 1). However, Jons sample had a lower D_{10} (Table 1) and a higher proportion of particles below 50 μm, meaning a slightly finer granulometry. This could be one of the reasons for a stronger sorption, as it is well known that finer particles tend to enhance sorption because of higher specific surface, especially in the presence of clays (*e.g.* Tomczak et al., 2019; Juranová et al., 2020; Tachi et al., 2020a,b). In addition, Arles SPM had higher contents in trace elements than Jons (Table 1), which could induce competition and occupy sorption sites in the place of our targeted RNs. This was confirmed by the lower saturation limits of Arles sample indicated by the kinetic and isotherm experiments and further highlighted by the modelling work.

4.2. The 4 RNs showed different affinities

^{137}Cs was less retained than the other RNs in all batches and had the lowest R_d. ^{54}Mn and ^{60}Co showed the highest adsorption. ^{54}Mn was the most influenced by the sample change with all data falling within the interquartile range, whereas ^{110m}Ag had a higher number of outliers (Figs. 5 and 3, Table 3). A similar general trend is observed in the literature: our results were consistent with the large MODARIA Kd Database (Tomczak et al., 2019; IAEA, 2010), considering stable and radioactive isotopes and pH between 6 and 9. For the four RNs studied here, medians in L.kg^{-1} are 2.10^4 (min = 2.10^1, max = 2.10^5) for ^{137}Cs, 5.10^4 (min = 7.10^1, max = 2.10^7) for ^{60}Co, 2.10^5 (min = 5.10^2, max = 9.10^7) for ^{110m}Ag and 1.10^5 (min = 3.10^2, max = 2.10^8) for ^{54}Mn. Our experimental medians of R_d of ^{137}Cs and ^{110m}Ag were 5.10^3 L kg^{-1} (min = 4.10^1, max = 3.10^4) and 1.10^4 (min = 3.10^2, max = 4.10^6), hence falling within the first quartile of the MODARIA database. Our observations for ^{60}Co and ^{54}Mn were fully aligned with the wide range of the database, with experimental medians of R_d in L.kg^{-1} of 7.10^4 (min = 8.10^2, max = 9.10^5) and 5.10^4 (min = 3.10^2, max = 2.10^7).

A steady state was reached after two weeks for all RNs except ^{110m}Ag which showed a late change in the kinetics, although it had stabilized for 15 days in the parent batches (Fig. 3). Precipitation of ^{110m}Ag between the 30th and 63rd day is a good candidate to explain this late increase of R_d even if it is not technically possible to confirm the assumption

Various processes could explain the different behaviors and affinities of RNs in our conditions, starting with the difference between the monovalent cations Cs^+ and Ag^+ and the divalent Co^{2+} and Mn^{2+}. However, when working with natural samples - more complex than pure mineral phases or pure solution - the combination of multiple factors makes it difficult to distinguish and disentangle their individual effects, even under controlled laboratory conditions (Walch et al., 2023). Further research using geochemical modelling could provide some answers. Nevertheless, it would require extensive parametric data, some of which would need to be obtained through additional experiments, as they are not consistently available in the literature for the four RNs.

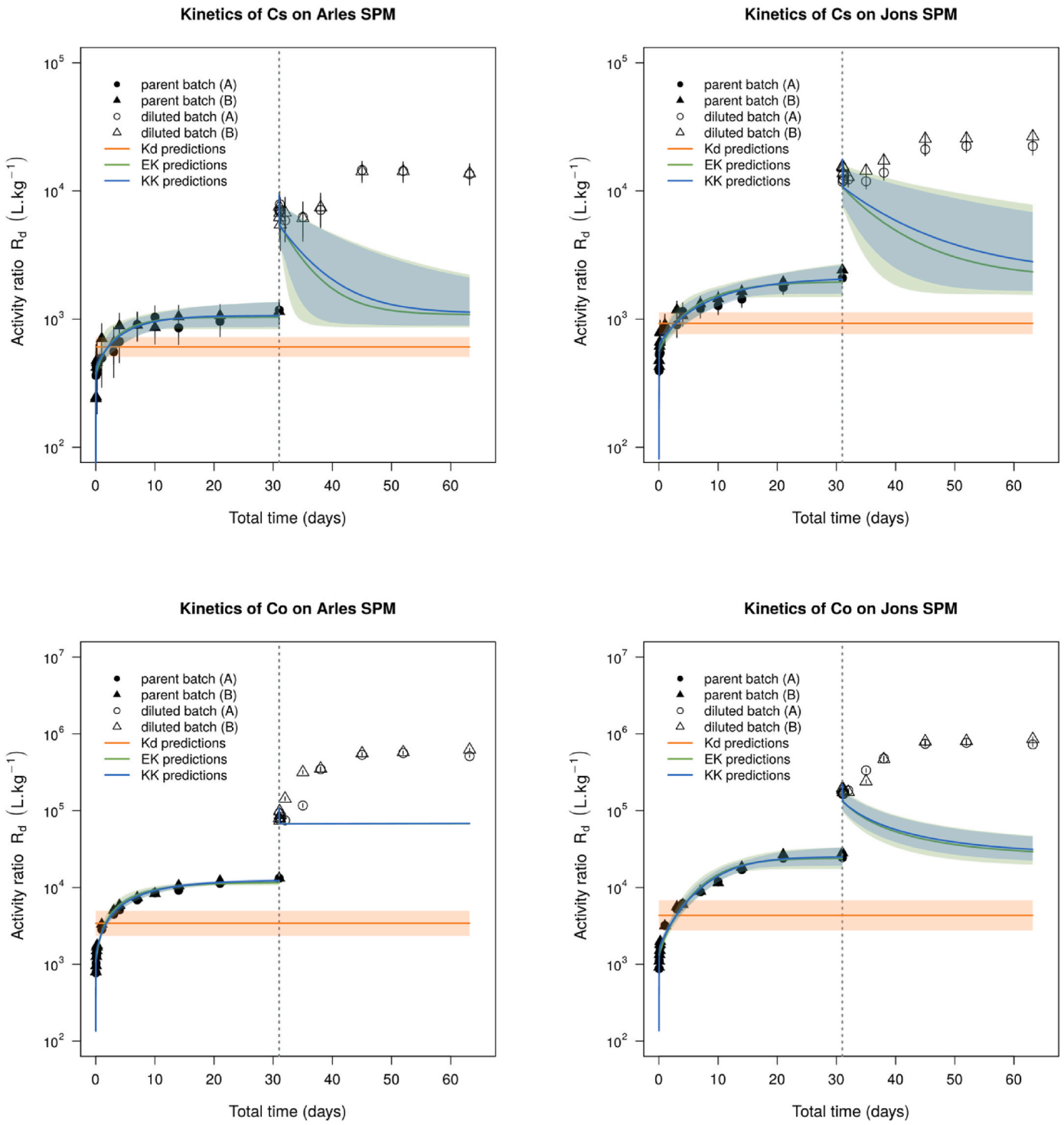


Fig. 5. Experimental solid/liquid ratios R_d in L.kg^{-1} (replicates A and B, points) and predictions of Kd, EK and KK models (lines) as a function of the total time of the experiment; for Cs, Co, Mn, Ag, and Arles and Jons samples. The diluted batches presented here are the ones after 31d of prior sorption in parent batches. Areas around lines are confident regions of the models predictions and error bars are the propagated uncertainties of experimental values.

4.3. *Dilution induced desorption and resorption*

As previously mentioned, the experiment was designed to generate a desorption by diluting contaminated suspension, *i.e.* dilution of the suspension (SPM + water) by a factor of 10, with an increase in the water volume and a decrease in the solid mass. The long duration of the dilution step was planned to lead to an equilibrium restoration. The expected desorption was observed over a short period (Fig. 3), but the dilution unexpectedly triggered a restart of adsorption. We propose to call this phenomenon "resorption", a term used by other authors (*e.g* Loebenstein, 1963; Barros et al., 2005; Lucey et al., 2007; Borisover, 2023) to describe a similar process. In our case, resorption led to a new steady state, except for ^{110m}Ag (Fig. 5).

It must be noted that if kinetics had restored the previous settled R_d,

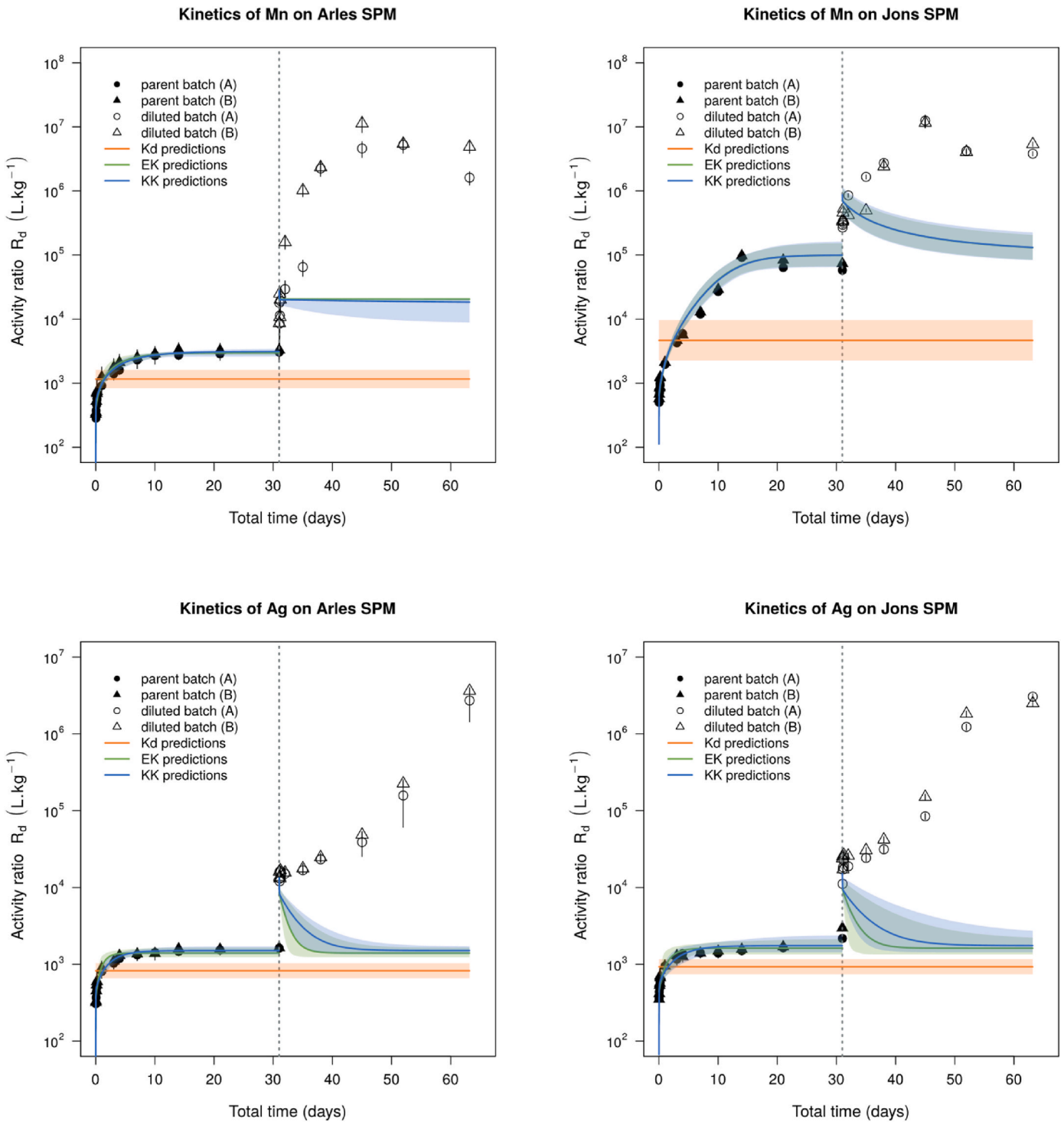


Fig. 5. (*continued*).

as the dynamic models of this study tended to predict after dilution, it would have validated the achievement of equilibrium and a total reversibility, as observed by Garnier et al. (2006). In contrast, the R_d observed at the end of the adsorption and dilution steps were different.

In the diluted batches, ^{137}Cs, which was the only element moderately sorbed at the end, showed a slight increase in final R_d values with the duration of prior sorption for both samples (not shown for brevity, but this phenomenon can be seen through ending $F_{w,DB}$ (^{137}Cs) decreasing between diluted batches in Fig. 3). Between the first diluted batch (after 1h of prior sorption) and the fifth diluted batch (31d), R_d increased from $7.5 \times 10^3 \pm 2.0 \times 10^3$ to $20 \times 10^3 \pm 8.5 \times 10^3$ L kg^{-1} and from $9.7 \times 10^3 \pm 2.1 \times 10^3$ to $24.5 \times 10^3 \pm 3.5 \times 10^3$ L kg^{-1} for Arles and Jons respectively. This aligns with the increasing sorbed percentage as the sorption progresses in parent batches (Fig. 3). The other three RNs did not show any trend in the ending R_d values, which fall in the same range, as if a new steady state was reached after a dilution, regardless the age of contamination. It must be noted that the errors associated to their final R_d was larger (1–40%) because almost all the dissolved RNs were sorbed at the end (Fig. 3), inducing some difficulties in the gamma measurements of the four RNs together.

More importantly, whatever the RN, the final settled R_d values in the diluted batches were higher than in parent batches by a factor ranging between 8 and 672, in the following order: ^{137}Cs, ^{110m}Ag, ^{60}Co and ^{54}Mn, with a higher uncertainty for ^{110m}Ag because of the unexplained late increase observed in our experiments (Fig. 5).

Therefore, results could suggest two distinct equilibrium states with the change in the m/V ratio, as it had been suggested and theorized previously especially in isotherm experiments (Benoit, 1995; Pan et al., 2011; Zhu et al., 2022; Zhao and Hou, 2012). This effect, traducing a decline in the Kd coefficient as SPM increases, remains somewhat controversial and could be due, according to some authors, to experimental artefacts and deduction errors (Benoit and Rozan, 1999; McKinley and Jenne, 1991). Particularly, the presence of colloids has been reported to play a significant role in reducing or even eliminating the particle concentration effect (Benoit and Rozan, 1999). Indeed, colloids could adsorb elements and still be associated to the "dissolved fraction", leading to an overestimation of this compartment ("colloidal pumping"). However, in these experiments, colloidal pumping could not account for the order-of-magnitude difference between parent and diluted batches R_d. Indeed, to assess this effect, the particle size distribution was analyzed on filtrations of the stock suspension using dynamic light scattering (Zetasizer nanoZS, Malvern Inc., U.K). The quantity of colloids - observed between 10 and 1000 nm - remaining in the stock suspension after a 0.45 μm filtration was low and close to the background level of the filtered Rhone water sample. No significant differences were observed with 0.02 μm filtration, except for slightly lower intensities allowing the detection of finer particles around 10 nm. Moreover, 0.02 μm filtrations were carried out punctually on aliquots throughout the experiments and the filtrates activities were compared with the 0.45 μm filtrations. The few differences observed were always insufficient to explain the orders-of-magnitude difference observed in the R_d values between parent and diluted batches. These verifications confirmed that the dilution of the suspension induced distinct equilibrium states for the four RN and two samples with replicates, therefore, different equilibrium coefficients.

One hypothesis to explain two distinct equilibrium states between pre-dilution and post-dilution could be that the supply of water (even if the chemistry between the water and SPM samples was equilibrated) induced modifications of sites accessibility and lowered sites competition. Such modifications could be for example: less flocculation and more dispersed particles increasing surface area (Utomo and Hunter, 2010), less aggregation (Gilbert et al., 2009), desorption of other adsorbates freeing new sites or dissolution of minerals (McKinley and Jenne, 1991). All of them, although they cannot be evidenced here, could induce a restart of adsorption and a new equilibrium state.

As mentioned in the introduction, literature experiments of desorption kinetics successive to adsorption usually amplified the difference of dissolved concentration more drastically, by using centrifugation or filtration (Beneš et al., 1988; Ciffroy et al., 2001, 2003; Fiengo Pérez et al., 2015). These methods, which surely induced important changes in the physical structure of the particles, were not chosen in this study to interfere as little as possible with particle quality and their ability to release RNs and to simulate a situation of contamination dilution (confluences and mixing zones). However, stable or even increasing activity ratios in the "desorption" experimental step were also observed previously (*e.g.* Co, Mn and Ag in Fiengo Pérez et al., 2015; Ciffroy et al., 2003), but never pointed out, or as obvious as here.

4.4. The age of contamination influenced sorption kinetics

The five diluted batches were initiated at different moment of the sorption in parent batches, to investigate the radionuclide transfer as a function of contamination age (1h, 3 days, 10 days, 21 days or 31 days before the dilution, with no system perturbations until then). Two effects of contamination age on post-dilution kinetics were observed:

An "aging effect" was observed only for ^{60}Co, which reduced reversibility as the proportion of ^{60}Co released after dilution decreased by factors of 2.5 (Arles) and 5 (Jons) between 1 h and 31 days of prior sorption (Fig. 3). This effect on the proportion released was not observed for ^{137}Cs and ^{110m}Ag, as they did not significantly vary with the duration of the prior sorption period (Fig. 3). ^{54}Mn showed a non-significant decrease of proportion released for Jons, and no trend at all for Arles.

The decreasing kinetics in the dissolved fractions can also be evaluated as a function of prior sorption, especially compared to the pre-dilution levels (*i.e.* dissolved fractions in the parent batches at the moment of the dilution, Fig. 3). Dissolved fractions in diluted batches decreased more slowly to their pre-dilution levels when dilution occurred early, because adsorption was still dominant in the parent batches (from minutes to a few days). Indeed, the steady state was not reached in parent batches at these times (Fig. 3). Thus, if dilution happened soon after contamination, it delayed sorption compared to the adsorption kinetic in the parent batch. It could take 1–10 days for the dissolved fractions to recover their pre-dilution levels (Fig. 3), except for dissolved ^{137}Cs which remained at or above its pre-dilution level even after 31 days in the first three diluted batches (1h, 3 and 10 days of prior sorption).

Anticipating the duration and importance of the increase in dissolved phase activities following desorption (and before re-adsorption) is important in a river context, because dissolved activities may increase again for a very short period, as seen with ^{54}Mn (dissolved fraction doubled from 40 to 80% within a day (Fig. 5)), while higher dissolved levels of ^{137}Cs could sustain over a longer period.

4.5. Dynamic models highlighted different rates and reaction times

The dynamic models allowed to characterize rapid and slower exchanges between water and solid. Reaction rates k^+ and k^- predicted by the multiple-box models (Table 4) can be expressed in terms of reaction times and those could differ between adsorption and desorption. Reaction times were calculated as the half-life of the first order kinetic, and because k^+ are in L.kg^{-1}.s^{-1}, adsorption reactions time take into account the solid-liquid ratio, leading to the following equations $T^+ = \frac{ln\,(2)}{k^+}\,\frac{V}{m}$ and $T^- = \frac{ln\,(2)}{k^-}$.

Regarding rapid exchanges, KK model estimated the reaction times for the first kinetic to be under 2 h, with adsorption reaction times occurring between 1 and 2 h and desorption between 20 and 40 min. Desorption reaction times were thus shorter than adsorption, except for Mn and Ag on Arles sample, which fell within the confidence intervals (between 10 min and 3 h). However, due to the sampling time and the uncertainties on this short reaction time, we can consider that kinetics for sorption and desorption process were very close. Over the long term (31 days), these rapid exchanges were estimated by the KK model to account between 1% (Mn, Jons) and 15% (Cs, Jons) of the total adsorption (Fig. 4). These are low percentages, but those rapid exchanges have a crucial role in river systems where mass transfer occurs quickly, as they govern most of the sorption in the short term (Fig. 4). For example, in the Rhone River, water masses contaminated at Jons could reach Arles in 4–6 days (calculated using the CASTEAUR-X tool, IRSN (Beaugelin-Seiller et al., 2002)), encountering numerous tributaries along the way with rapid exchanges. This observation underscores the importance of understanding short-term interactions and transfers in dynamic environments, as multiple resorption processes could occur successively, potentially involving the release or adsorption of non-negligeable amounts of RN.

Concerning slower exchanges, the slow desorption rates k^- calculated by the dynamic models were consistent with the generally low reversibility observed experimentally. Mn and Co exhibited very slow second kinetic rates, that ultimately accounted for the adsorption of 80% and 50% of their total stock after 32 days (Fig. 4). Their desorption reaction rates k_2^- were significantly lower than adsorption rates k_2^+, resulting in desorption reaction times that were up to 8.10^6 years (Arles)

against a few days for adsorption reaction times. This could be assimilated to irreversibility, because they do not have a physical reality and were out of our experimental time ranges. In contrast, ^{110m}Ag and ^{137}Cs showed slower adsorption rates k_2^+ than desorption rates k_2^-, though to a much lesser extent (with adsorption reaction times up to a factor of 3 only). These RNs exhibited a faster release which suggests a higher reversibility.

The dynamic models were able to predict adsorption after a dilution at 1 h following prior sorption. They predicted an increase in R_d and in sorbed fractions in the diluted batch (*e.g.* Cs in Appendix A.6), although this predicted adsorption was slower and not as efficient as the one observed in the diluted batches, with experimental R_d being up to a factor of 100 higher than the predicted ones after 32 days in the first diluted batch (*i.e.* 1h of prior sorption). Post-dilution resorption reaction time could be estimated graphically, and they tend to be slower than those predicted by the fitting on the parent batch's 31-days sorption, primarily because the parent batches exhibited a strong and almost instantaneous adsorption that was not observed in diluted batches (Fig. 3).

Kinetic models also allow to apprehend the equilibrium of the type-1 and type-2 sites, thanks to ratios between adsorption and desorption rates. k_1^+/k_1^- ratios were estimated in average between 0.4×10^3 and 1.5×10^3 L kg^{-1} and k_2^+/k_2^- were in the same order of magnitude for Cs and Ag (between 0.7×10^3 and 1.6×10^3 L kg^{-1}), but significantly higher for Co and Mn (2.8×10^4 and 1.7×10^5 L kg^{-1} for Jons). Those values are consistent with the previous work of Ciffroy et al. (2001) but for Arles the second kinetic ratios k_2^+/k_2^- of Co and Mn were especially high (3.5×10^{12} and 2.5×10^9 L kg^{-1}), suggesting again a strong sorption on type-2 sites.

4.6. Different models were tested and compared

Kinetic models were well suited for observations before dilution, whereas the Kd model was not suitable for interpreting the experimental results obtained before and after dilution. We can use the parameters to compare the three models more precisely. The K_{d1} values from the EK model and the k_1^+/k_1^- ratios (K_{d1}) from the KK model, on the one hand, and both k_2^+/k_2^- (K_{d2}) values, on the other, showed strong similarities for the four RNs, which explained the consistency in predictions (Fig. 5). However, the use of the KK model increased precision on fast kinetics. Indeed, a two-kinetic model like KK provides insights into short-term fractionation dynamics following a release or a dilution event by capturing more precisely rapid kinetic processes than when instantaneous equilibrium is assumed. In addition, K_d values predicted by the Kd model were systematically higher than K_{d1} and lower than K_{d2} of EK or KK, especially for ^{60}Co and ^{54}Mn, which confirmed the previous observation (§3.2.2) that the greater the amplitude of R_d values, the greater the divergence of the Kd model compared to kinetic models.

The EK model tended to amplify the irreversibility of the type-2 sites with slower k_2^- for ^{54}Mn and ^{60}Co when results showed saturation (Arles, Appendix A.4). It also estimated slightly slower second kinetic rates for ^{137}Cs and ^{110m}Ag compared to the KK model, but with a broader confidence interval that included the KK model predictions, which were more precise (Fig. 5).

Although our results suggested that dynamic models aligned better with observations than the Kd approach, particularly in the short term after a contamination or a dilution, the impact of using these types of models (with either one or two kinetics) instead of the Kd approach in impact assessment models has yet to be evaluated on river scale conditions, and other investigations are needed to consider the observed SPM dilution effect into modelling.

Those box-models (Kd, EK, KK), as "black box" approaches, aim to reproduce extensive experimental observations which show a set of very complex processes happening in the environment with very few parameters, but are based on strong assumptions. One of them is the single and independent of the mass/volume ratio equilibrium. If the structure or the heterogeneity of the SPM changes, there could be a physical process allowing distinct equilibrium states, but those type of models can not consider it yet. Additional parameters linking the equilibrium states with the suspended load could be added, but at present, these relationships are not fully explained because they are based on a compilation of observations from different studies. The dataset produced could shed new light on these approaches.

5. Conclusion and perspectives

Experiments were designed to supply models with the aim of improving predictions when equilibrium between radionuclides, SPM and water is disturbed or not reached yet. They allowed a new insight on adsorption/desorption dynamics in rivers with new data sets which highlighted the effects of time, dilution and contamination age on sorption. Dilutions of SPM and water suspensions induced a rapid decrease followed by an increase in R_d, which is not characteristic of desorption kinetics studies. Moreover, the experiments allowed to reach distinct steady states before and after dilution, and the R_d reached after dilution was higher than the one obtain after the first sorption step. One of the hypotheses is that another equilibrium state could be achieved after an environmental change like a dilution. Therefore, further studies in laboratory and at the river scale are needed to evaluate how a kinetic or equilibrium approach impacts the transfer predictions, especially around areas that induces dilutions (confluences, dams).

Regarding the total amount of release from a previous contamination, this experiment showed that RNs are strongly adsorbed, and an aging effect was observed for ^{60}Co.

Kinetic models improved the fits and predictions on the laboratory observations in parent batches compared to the equilibrium approach. When saturation and irreversibility were observed, kinetic models performed significantly better, as they could consider different reaction times between adsorption and desorption, and saturation. In this laboratory study, saturation processes affected the acquisition of parameters mainly due to the presence of carriers in the active solutions.

In cases where RNs exhibited a wider range and higher reactivity, kinetic models better captured the high variability. The impact of the KK model comparing to the EK model in a river context remains to be clarified, particularly considering the higher number of parameters required, as predictions in the laboratory did not consistently improve with two kinetics, depending on the element and sample combination.

In this context, at short term after a contamination, or after a dilution, activity ratios could be more precise using kinetic models instead of the Kd model.

At last, kinetic models were unable to predict the adsorption kinetics observed experimentally, especially when a steady state was reached before. Those models seem therefore limited to simple one-step sorption/desorption kinetics, and further investigations are necessary to understand what happens precisely after a change in such environmental conditions, with special attention to sites accessibility. Microanalyses (SAXS and WAXS, *i.e.* small and wide-angle X-ray diffraction) are currently being studied on the samples to better know the microstructures and potentially microaggregates. Special attention to sites' accessibility is therefore important. If disaggregation or diffusion within the microaggregates played an important part in our experiment, we would improve predictions thanks to the addition of physical phenomenon into modelling (*e.g.* diffusion). Moreover, additional parameters linking the equilibrium states with the suspended load could be also investigated.

As part of the research project, three more samples are being studied through the same experiments to obtain larger data sets and comparisons which can help refine the interpretations and the modelling in the future.

CRediT authorship contribution statement

Léonore Flipo: Writing – review & editing, Writing – original draft, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Frédéric Coppin:** Writing – original draft, Validation, Supervision, Methodology, Funding acquisition, Conceptualization. **L. Garcia-Sanchez:** Writing – review & editing, Methodology, Formal analysis. **Philippe Ciffroy:** Writing – review & editing, Validation, Funding acquisition. **Olivier Radakovitch:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Supervision, Resources, Project administration, Funding acquisition, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This research was funded by the Institute of Radiological Protection and Nuclear Safety (IRSN, France) and Electricité de France (EDF) in the framework of their collaborative project GGP-Environnement (FRAC-DYN, 2021–2024). L. Flipo benefited from an IRSN thesis scholarship.

The particulate samples and their chemical characteristics were provided by the Rhone Sediment Observatory (OSR), a multi-partner research program funded by the European Regional Development Fund (ERDF), Agence de l'eau RMC, CNR, EDF, and three regional councils (Auvergne-Rhône-Alpes, Région Sud - PACA, and Occitanie).

The samples treatment, experiments, and analyses were conducted thanks to the TEEMCAD, LUTECE and CONTACAD IRSN's platforms. The analyses by dynamic light scattering were conducted at the CEREGE laboratory, thanks to the AGREDYN project funded by the ECCOREV research federation.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2024.107609.

Data availability

Data will be made available on request.

References

Adam, C., Beaugelin-Seiller, K., Henner, P., Colle, C., 2005. Manganese 54 et Environnement. IRSN.

Adam, C., Garnier-Laplace, J., Roussel-Debet, S., Germain, P., Connan, O., Boust, D., Fiévet, B., 2010. Cobalt 60 et Environnement. IRSN.

Barros, H., Abril, J.M., 2008. Kinetic box models for the uptake of radionuclides and heavy metals by suspended particulate matter: equivalence between models and its implications. J. Environ. Radioact. 99 (1), 146–158. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2007.07.007.

Barros, Nairam F., Filho, N.B. Comerford, Barros, Nairam F., 2005. Phosphorus sorption, desorption and resorption by soils of the Brazilian cerrado supporting eucalypt. Biomass Bioenergy 28 (2), 229–236. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.08.005.

Beale, E.M.L., 1960. Confidence regions in non-linear estimation. J. Roy. Stat. Soc. B Stat. Methodol. 22 (1), 41–76. https://doi.org/10.1111/j.2517-6161.1960.tb00353.x.

Beaugelin-Seiller, K., Boyer, P., Garnier-Laplace, J., Adam, C., 2002. Casteaur: a simple tool to assess the transfer of radionuclides in waterways. Health Phys. 83 (4), 539–542. https://doi.org/10.1097/00004032-200210000-00013.

Beneš, P., Kuncová, M., Slovák, J., Lam Ramos, P., 1988. Analysis of the interaction of radionuclides with solid phase in surface waters using laboratory model experiments: methodical problems. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles 125 (2), 295–315. https://doi.org/10.1007/BF02041689.

Beneš, P., Jurák, M., Kuncová, M., 1989. Factors affecting interaction of Radiocobalt with river sediments, I. pH and composition of water, and contact time. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles 132 (2), 209–239.

Beneš, P., Jurák, M., Kuncová, M., 1992. Factors affecting interaction of Radiocesium with freshwater solids, II. Contact time, concentration of the solid and temperature. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles 159 (2), 201–218.

Benoit, Gaboury, 1995. Evidence of the particle concentration effect for lead and other metals in fresh waters based on ultraclean technique analyses. Geochem. Cosmochim. Acta 59 (13), 2677–2687. https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00164-U.

Benoit, Gaboury, Rozan, Tim F., 1999. The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. Geochem. Cosmochim. Acta 63 (1), 113–127. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00276-2.

Borisover, Mikhail, 2023. Time-independent desorption hysteresis in liquid phase sorption experiments: the concept and the models based on gate-sorption site coupling. Adsorption 29 (2), 87–102. https://doi.org/10.1007/s10450-023-00380-4.

Børretzen, Peer, Brit, Salbu, 2002. Fixation of Cs to marine sediments estimated by a stochastic modelling approach. J. Environ. Radioact. 61 (1), 1–20. https://doi.org/10.1016/S0265-931X(01)00107-2.

Brent, R.P., 1971. An algorithm with guaranteed convergence for finding a zero of a function. Comput. J. 14, 422–425. https://doi.org/10.1093/comjnl/14.4.422.

Calmon, P., Garnier-Laplace, J., Fortin, C., 2002. Service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes, IRSN. Argent 110m et environnement.

Chaif, Hamza, Martin-Garin, Arnaud, Pierrisnard, Sylvie, Orjollet, Daniel, Tormos, Vanessa, Garcia-Sanchez, Laurent, 2023. Influence of non-equilibrium and nonlinear sorption of 137Cs in soils. Study with stirred flow-through reactor experiments and quantification with a nonlinear equilibrium-kinetic model. J. Environ. Radioact. 257 (February), 107067. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.107067.

Chang, T.W., Wang, M.K., 2002. Assessment of sorbent/water ratio effect on adsorption using dimensional analysis and batch experiments. Chemosphere 48 (4), 419–426. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00053-X.

Cherif, Mohamed A., Martin-Garin, Arnaud, Gérard, Frédéric, Bildstein, Olivier, 2017. A robust and parsimonious model for caesium sorption on clay minerals and natural clay materials. Appl. Geochem. 87 (December), 22–37. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.10.017.

Ciffroy, Philippe, Garnier, Jean-Marie, Pham, Mai Khanh, 2001. Kinetics of the adsorption and desorption of radionuclides of Co, Mn, Cs, Fe, Ag and Cd in freshwater systems: experimental and modelling approaches. J. Environ. Radioact. 55 (1), 71–91. https://doi.org/10.1016/S0265-931X(01)00026-1.

Ciffroy, Philippe, Garnier, Jean Marie, Benyahya, Lakhdar, 2003. Kinetic partitioning of Co, Mn, Cs, Fe, Ag, Zn and Cd in fresh waters (loire) mixed with brackish waters (loire estuary): experimental and modelling approaches. Mar. Pollut. Bull. 46 (5), 626–641. https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00517-9.

Ciffroy, P., Durrieu, G., Garnier, J.-M., 2009. Probabilistic distribution coefficients (Kds) in freshwater for radioisotopes of Ag, Am, Ba, Be, Ce, Co, Cs, I, Mn, Pu, Ra, Ru, Sb, Sr and Th – implications for uncertainty analysis of models simulating the transport of radionuclides in rivers. J. Environ. Radioact. 100 (9), 785–794. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2008.10.019.

Colle, C., Adam, C., Garnier-Laplace, J., Roussel-Debet, S., Germain, P., Beaugelin-Seiller, K., 2005. Césium 137 et Environnement. IRSN.

Delaval, A., Duffa, C., Radakovitch, O., 2020. A Review on Cesium Desorption at the Freshwater-Seawater Interface. Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106255.

Doucet, Frederic J., Lead, Jamie R., Santschi, Peter H., 2006. Colloid–trace element interactions in aquatic systems. In: Wilkinson, Kevin J., Lead, Jamie R. (Eds.), Environmental Colloids and Particles, first ed. Wiley, pp. 95–157. https://doi.org/10.1002/9780470024539.ch3.

Eyrolle, Frédérique, Lepage, Hugo, Antonelli, Christelle, Morereau, Amandine, Cossonnet, Catherine, Boyer, Patrick, Gurriaran, Rodolfo, 2020. Radionuclides in waters and suspended sediments in the Rhone River (France) - current contents, anthropic pressures and trajectories. Sci. Total Environ. 723 (June), 137873. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137873.

Garcia-Sanchez, L., Loffredo, N., Mounier, S., Martin-Garin, A., Coppin, F., 2014. Kinetics of selenate sorption in soil as influenced by biotic and abiotic conditions: a stirred flow-through reactor study. J. Environ. Radioact. 138 (December), 38–49. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.07.009.

Garnier, Jean-Marie, Ciffroy, Philippe, Benyahya, Lakhdar, 2006. Implications of short and long term (30 Days) sorption on the desorption kinetic of trace metals (Cd, Zn, Co, Mn, Fe, Ag, Cs) associated with river suspended matter. Sci. Total Environ. 366 (1), 350–360. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.07.015.

Gilbert, Benjamin, Ono, Reyn K., Ching, Kristen A., Kim, Christopher S., 2009. The effects of nanoparticle aggregation processes on aggregate structure and metal uptake. J. Colloid Interface Sci. 339 (2), 285–295. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.07.058.

Handojo Utomo, Djati, Hunter, A., 2010. Particle concentration effect: adsorption of divalent metal ions on coffee grounds. Bioresour. Technol. 101 (5), 1482–1486. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.094.

Hatje, V., Payne, T.E., Hill, D.M., McOrist, G., Birch, G.F., Szymczak, R., 2003. Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading. Environ. Int. 29 (5), 619–629. https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00049-7.

Huet, S., Bouvier, A., Poursat, M.A., Jolivet, E., 2004. "Statistical tools for nonlinear regression: a practical guide with S-PLUS and R examples. In: Springer Series in Statistics, second ed. Springer-Verlag New York, Inc. https://doi.org/10.1007/b97288. New York, NY.

IAEA, 2010. Enhancement of modelling approaches for the assessment of radionuclide transfer in the . Marine environment. Report of Working Group 7: Modelling and

Data for Radiological Impact Assessments (MODARIA II) Programme. IAEA Tec Doc Series No, 2060.
IAEA, 2018. Power Reactor Information System: Past, Present and Future. International Atomic Agency.
IAEA, 2024a. IAEA database on discharges of radionuclides to the atmosphere and the aquatic environment. https://dirata.iaea.org/. (Accessed 13 October 2024).
IAEA, 2024b. Power reactor information system (PRIS). https://pris.iaea.org/pris/. (Accessed 13 October 2024).
IRSN, 2018. Bilan de l'état radiologique de l'environnement français de 2018 à 2020. Institute for Radiation Protection and Nuclear Safety (IRSN).
IRSN, 2024. "Réseau National de Mesures de la Radioactivité de l'Environnment" Institute for Radiation Protection and Nuclear Safety (IRSN). Nuclear Safety Authority (ASN). https://www.mesure-radioactivite.fr/en#/expert. (Accessed 14 October 2024).
Janssen, René P.T., Peijnenburg, Willie J.G. M., Posthuma, Leo, Marc, A. G. T. Van Den Hoop, 1997. Equilibrium partitioning of heavy metals in Dutch field soils. I. Relationship between metal partition coefficients and soil characteristics. Environ. Toxicol. Chem. 16 (12), 2470–2478. https://doi.org/10.1002/etc.5620161206.
Juranová, Eva, Hanslík, Eduard, Dulanská, Silvia, Grísa, Tomáš, Sedlářová, Barbora, Marešová, Diana, 2020. Sorption of anthropogenic radionuclides onto river sediments and suspended solids: dependence on sediment composition. J. Radioanal. Nucl. Chem. 324 (3), 983–991. https://doi.org/10.1007/s10967-020-07174-w.
Lardy-Fontan, S., Guigues, N., Dabrin, A., Masson, M., 2017. Les pièges à particules: principes, état de l'art et perspectives pour la surveillance des milieux aquatiques focus sur les cours d'eaux. Rapport AQUAREF 2016 – 35p.
Lepage, Hugo, Evrard, Olivier, Onda, Yuichi, Patin, Jeremy, Chartin, Caroline, Lefèvre, Irène, Bonté, Philippe, Ayrault, Sophie, 2014. Environmental mobility of 110mAg: lessons learnt from fukushima accident (Japan) and potential use for tracking the dispersion of contamination within coastal catchments. J. Environ. Radioact. 130 (April), 44–55. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.12.011.
Lepage, H., Gruat, A., Thollet, F., Le Coz, J., Coquery, M., Masson, M., Dabrin, A., et al., 2021. Concentrations and Fluxes of Suspended Particulate Matters and Associated Contaminants in the Rhône River from Lake Geneva to the Mediterranean Sea. Portail Data INRAE. https://doi.org/10.15454/RJCQZ7.
Loebenstein, William V., 1963. Adsorption, Desorption, Resorption.
Lucey, Julie A., León Vintró, Luis, Boust, Dominique, Mitchell, Peter I., Gouzy, Aurélien, Bowden, Louise, 2007. A novel approach to the sequential extraction of plutonium from oxic and anoxic sediment using sodium citrate to inhibit post-extraction resorption. J. Environ. Radioact. 93 (2), 63–73. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2006.11.004.
Masson, M., Angot, H., Le Bescond, C., Launay, M., Dabrin, A., Miège, C., Le Coz, J., Coquery, M., 2018. Sampling of suspended particulate matter using particle traps in the Rhône River: relevance and representativeness for the monitoring of contaminants. Sci. Total Environ. 637–638 (October), 538–549. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.343.
McKinley, James P., Jenne, Everett A., 1991. Experimental investigation and review of the 'solids concentration' effect in adsorption studies. Environ. Sci. Technol. 25 (12), 2082–2087. https://doi.org/10.1021/es00024a015.
Nelder, J.A., Mead, R., 1965. A simplex method for function minimization. Comput. J. 7 (4), 308–313. https://doi.org/10.1093/comjnl/7.4.308.
Nyffeler, Urs P., Li, Yuan-Hui, Santschi, Peter H., 1984. A kinetic approach to describe trace-element distribution between particles and solution in natural aquatic systems. Geochem. Cosmochim. Acta 48 (7), 1513–1522. https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90407-1.
Olivier, Jean-Michel, Carrel, Georges, Lamouroux, Nicolas, Dole-Olivier, Marie-José, Malard, Florian, Bravard, Jean-Paul, Piégay, Hervé, Castella, Emmanuel, Barthélemy, Carole, 2022. ".The Rhone River basin.". In: Rivers of Europe. Elsevier, pp. 245–271. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102612-0.00007-9.
Pan, Gang, He, Guangzhi, Zhang, Meiyi, 2011. Advances in interfacial adsorption thermodynamics: metastable-equilibrium adsorption (MEA) theory. In: Pirajn, Juan Carlos Moreno (Ed.), Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases. InTech. https://doi.org/10.5772/20997.
Pérez Fabricio, Fiengo, Sweeck, Lieve, Bauwens, Willy, Van Hees, May, Elskens, Marc, 2015. Adsorption and desorption kinetics of 60 Co and 137 Cs in fresh water rivers. J. Environ. Radioact. 149 (November), 81–89. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.07.010.
Periáñez, R., Brovchenko, I., Jung, K.T., Kim, K.O., Maderich, V., 2018. The marine Kd and water/sediment interaction problem. J. Environ. Radioact. 192 (December), 635–647. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.02.014.
Polzer, W.L., Fuentes, H.R., 1991. Fitting a modified Langmuir isotherm to data from batch sorption experiments for radionuclides on tuffs. Ract 52–53 (1), 177–180. https://doi.org/10.1524/ract.1991.5253.1.177.
Poulier, Gaëlle, Launay, Marina, Le Bescond, Chloé, Thollet, Fabien, Coquery, Marina, Coz, Jérôme Le, 2019. Combining flux monitoring and data reconstruction to establish annual budgets of suspended particulate matter, mercury and PCB in the Rhône River from lake Geneva to the mediterranean sea. Sci. Total Environ. 658 (March), 457–473. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.075.
R Core Team, 2021. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. https://www.R-project.org/.
Seber, G.A.F., Wild, C.J., 1989. Nonlinear Regression. John Wiley, New York. https://doi.org/10.1002/0471725315.
Singleton, Adrian A., Schmidt, Amanda H., Bierman, Paul R., Rood, Dylan H., Neilson, Thomas B., Greene, Emily Sophie, Bower, Jennifer A., Perdrial, Nicolas, 2017. Effects of grain size, mineralogy, and acid-extractable grain coatings on the distribution of the fallout radionuclides 7Be, 10Be, 137Cs, and 210Pb in river sediment. Geochem. Cosmochim. Acta 197 (January), 71–86. https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.10.007.
Soetaert, Karline, Petzoldt, Thomas, Woodrow Setzer, R., 2010. Solving differential equations in *R* : package deSolve. J. Stat. Software 33 (9). https://doi.org/10.18637/jss.v033.i09.
Spiess, Andrej-Nikolai, Neumeyer, Natalie, 2010. An evaluation of R2 as an inadequate measure for nonlinear models in pharmacological and biochemical research: a Monte Carlo approach. BMC Pharmacol. 10 (1), 6. https://doi.org/10.1186/1471-2210-10-6.
Tachi, Yukio, Sato, Tomofumi, Akagi, Yosuke, Kawamura, Makoto, Nakane, Hideji, Terashima, Motoki, Fujiwara, Kenso, Iijima, Kazuki, 2020a. Key factors controlling radiocesium sorption and fixation in river sediments around the fukushima daiichi nuclear power plant. Part 1: insights from sediment properties and radiocesium distributions. Sci. Total Environ. 724 (July), 138098. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138098.
Tachi, Yukio, Sato, Tomofumi, Takeda, Chizuko, Ishidera, Takamitsu, Fujiwara, Kenso, Iijima, Kazuki, 2020b. Key factors controlling radiocesium sorption and fixation in river sediments around the fukushima daiichi nuclear power plant. Part 2: sorption and fixation behaviors and their relationship to sediment properties. Sci. Total Environ. 724 (July), 138097. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138097.
Thollet, F., Le Bescond, C., Lagouy, M., Gruat, A., Grisot, G., Le Coz, J., Coquery, M., Lepage, H., Gairoard, S., Gattacceca, J.C., Ambrosi, J.-P., Radakovitch, O., Dur, G., Richard, L., Giner, F., Eyrolle, F., Angot, H., Mourier, D., Bonnefoy, A., Dugué, V., Launay, M., Troudet, L., Labille, J., Kieffer, L.. Observatoire des Sédiments du Rhône. https://doi.org/10.17180/obs.osr.
Tomczak, Wirginia, Boyer, Patrick, Krimissa, Mohamed, Radakovitch, Olivier, 2019. Kd distributions in freshwater systems as a function of material type, mass-volume ratio, dissolved organic carbon and pH. Appl. Geochem. 105 (June), 68–77. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.04.003.
Van Genuchten, M. Th, Wagenet, R.J., 1989. Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions. Soil Sci. Soc. Am. J. 53 (5), 1303–1310. https://doi.org/10.2136/sssaj1989.03615995005300050001x.
Walch, Helene, Praetorius, Antonia, Von Der Kammer, Frank, Hofmann, Thilo, 2023. Generation of reproducible model freshwater particulate matter analogues to study the interaction with particulate contaminants. Water Res. 229 (February), 119385. https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119385.
Wang, Jianlong, Guo, Xuan, 2020. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods. J. Hazard Mater. 390 (May), 122156. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156.
Zhao, Ling-Xi, Hou, Wan-Guo, 2012. The effect of sorbent concentration on the partition coefficient of pollutants between aqueous and particulate phases. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 396 (February), 29–34. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.026.
Zhu, Jun, Xu, Chenglong, Chen, Chao, Zhang, Aiming, Shao, Jingli, Zhang, Qiulan, 2022. Solution to the particle concentration effect on determining K value of radionuclides. J. Environ. Radioact. 255 (December), 107028. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.107028.

3.2. Réponses des modèles

Les modèles choisis peuvent s'écrire avec différentes phénoménologies, entendues ici comme les manières dont les modèles représentent et reproduisent les processus d'un système donné. Par exemple, il a été décidé de considérer dès le début deux sites solides plutôt qu'un à la vue de précédentes études (cf. 1.4). Néanmoins, quelques investigations, qui complètent les résultats présentés dans l'article en 3.1, sur les réponses des modèles et leur utilisation sur les données ont été effectuées et certaines sont résumées dans cette partie.

Pour rappel, les cinétiques d'adsorption ont été suivies de 30 minutes à 2 mois dans les batchs parents, puis des dilutions de la suspension contaminée ont été effectuées après 1 heure, 3 jours, 10 jours, 21 jours et 31 jours d'adsorption préalable, afin de simuler un changement des conditions environnementales, tel que l'apport d'eau non contaminée d'un affluent. La cinétique dans les batchs dilués a été suivie pendant 31 jours. La variable ajustée par les modèles était $log(R_d)$ pour équilibrer l'influence des valeurs contrastées dues à la dilution. Dans la suite de cette partie, les données expérimentales des batchs parents sont répétées pour faciliter la représentation graphique, mais chaque donnée observée une fois est bien comptabilisée une seule fois par le modèle (*i.e.* un batch parent pour cinq batchs dilués). Le pas de temps de la simulation étant de cinq minutes, une simulation génère 64966 valeurs. Le calcul d'ajustement puis de raffinement des paramètres sur R (voir 2.5) peut donc prendre un peu de temps.

3.2.1. Sélection des données

La sélection des données d'ajustement est importante et permet d'observer la réponse des modèles à la variable d'ajustement, tout en observant le pouvoir prédictif des modèles sur les données qu'il n'a pas "vues". Trois essais ont été effectués selon les étapes de l'expérimentation : des ajustements sur la totalité des données, sur le batch parent ou sur les batchs dilués. Les premiers tests ont été réalisés sur la totalité des données (avec réplicats), c'est-à-dire que le modèle a été confronté à 128 valeurs expérimentales qui évoluent en fonction du temps et avec un changement de m/V (*figure 22*). Pour un ajustement sur les batchs parents, le modèle est confronté à 28 valeurs (*figure 23*), et à 100 pour les batchs dilués (*figure 24*). A titre d'exemple, les ajustements sur Cs – Arles (sans saturation), sont présentés ici pour exposer les tendances communes. Si d'autres comportements particuliers sont observés, d'autres modalités peuvent être présentées dans les parties suivantes.

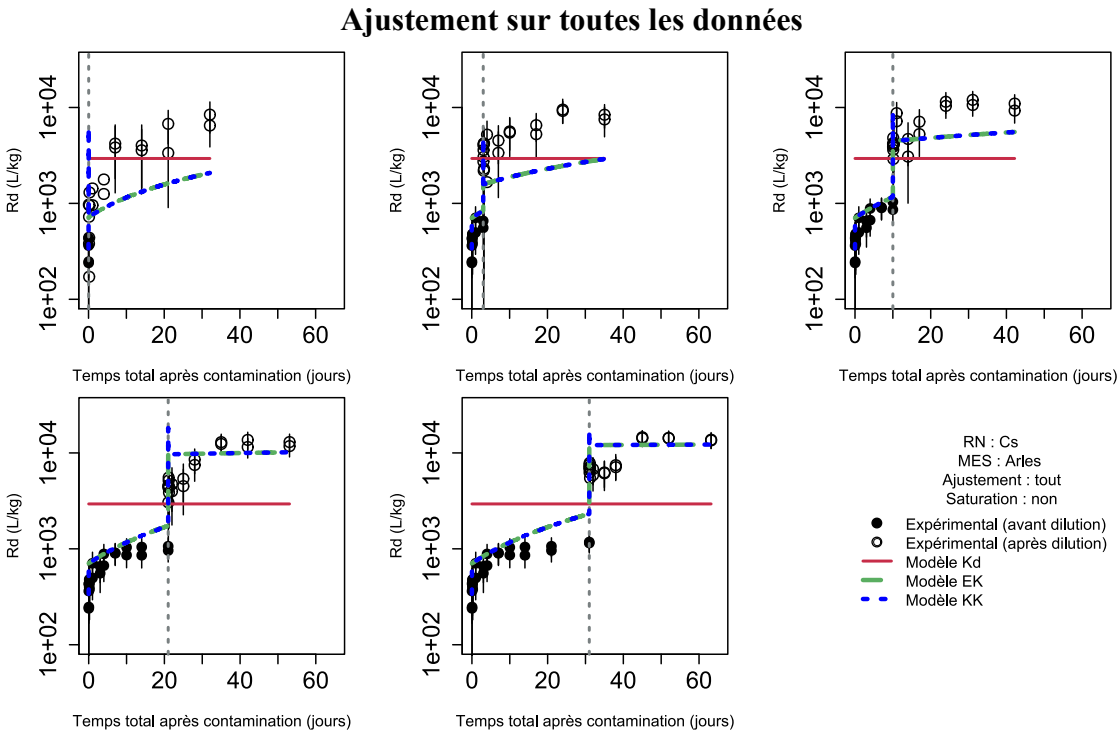


Figure 22 : Rapports solides/liquides R_d en L.kg^{-1} (deux réplicats, les points pleins sont observés dans le batch parent, les point vides sont observés dans les batchs dilués) et prédictions des modèles Kd, EK et KK (lignes) en fonction du temps total de l'expérience ; exemple pour Cs sur les MES de Arles. Le moment de la dilution est marqué par la ligne verticale pointillée. L'ajustement est effectué sur la totalité des données (N=128).

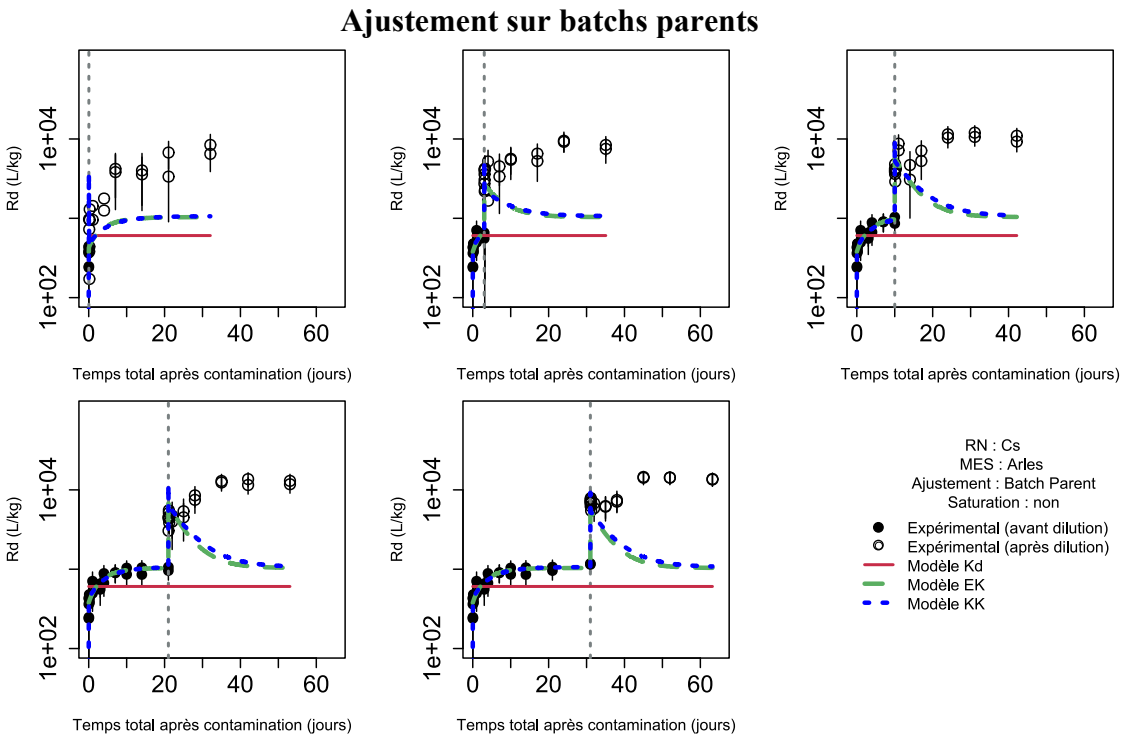


Figure 23 : Rapports solides/liquides R_d en L.kg^{-1} (deux réplicats, les points pleins sont observés dans le batch parent, les point vides sont observés dans les batchs dilués) et prédictions des modèles Kd, EK et KK (lignes) en fonction du temps total de l'expérience ; exemple pour Cs sur les MES de Arles. Le moment de la dilution est marqué par la ligne verticale pointillée. L'ajustement est effectué sur les données du batch parent (N=28).

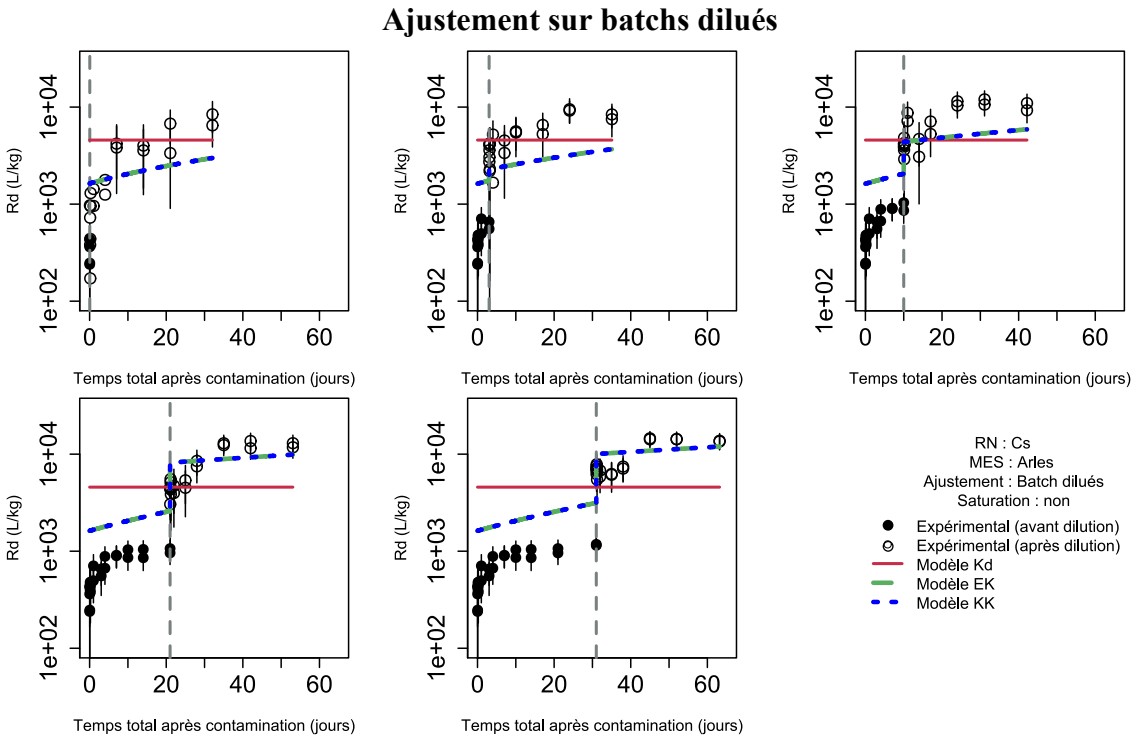


Figure 24 : Rapports solides/liquides R_d en L.kg^{-1} (deux réplicats, les points pleins sont observés dans le batch parent, les point vides sont observés dans les batchs dilués) et prédictions des modèles Kd, EK et KK (lignes) en fonction du temps total de l'expérience ; exemple pour Cs sur les MES de Arles. Le moment de la dilution est marqué par la ligne verticale pointillée. L'ajustement est effectué sur les données des batchs dilués (N=100).

Le modèle du Kd minimisant l'erreur avec une valeur constante, les prédictions sont autour d'une valeur moyenne de toutes les données vues par le modèle (*figures 22, 23* et *24*). Par exemple, le modèle à l'équilibre pour le ^{137}Cs et Arles prédit un Kd à 606 L.kg^{-1} lors d'un ajustement sur les batchs parents (R_d plus bas), 2939 L.kg^{-1} avec la totalité des données et 4573 L.kg^{-1} avec les batchs dilués (R_d plus hauts). Ce modèle ne tient pas compte des variations avec le temps ni des différentes dilutions, *i.e.* le Kd est constant.

En revanche, les modèles cinétiques évoluent avec les dilutions et le temps de contact (*figures 22, 23* et *24,* et cf. 3.1.1 pour la comparaison des modèles), et la sélection des données d'ajustements influe donc fortement sur les prédictions. Le saut de R_d entre avant et après dilution est reproduit – mais pas toujours correctement, selon la justesse des prédictions sur le batch parent (*figure 23* vs *figure 24*) – et une désorption instantanée est prédite (*figures 22* et *23*). En revanche, comme dit précédemment dans la partie 3.1.1, les modèles ne prédisent pas bien les cinétiques complexes post-dilution. Elles peuvent cependant suivre les étapes désorption + resorption mais avec une dynamique plus simpliste, lorsque l'ajustement est effectué sur toutes les données (*figures 22*). De plus, la cinétique d'adsorption est plus marquée

après une dilution précoce quand la sorption n'avait pas atteint d'état stationnaire dans le batch parent, phénomène aussi observé expérimentalement (*figures 22, 23 et 24*).

Lorsque les données post-dilution sont ajoutées, les prédictions sur le batch parent sont moins bonnes (*figures 24 et 22* vs *figure 23*), sans pour autant mieux prédire la suite de l'expérimentation. Il a donc été conclu pour l'instant que ces modèles n'étaient pas adaptés pour prédire les phénomènes observés post-dilution, même s'ils sont performants sur les cinétiques d'adsorption du batch parent.

3.2.2. Paramètres de saturation

Les expérimentations isothermes permettent d'obtenir des paramètres de saturation spécifiques aux échantillons de l'étude, en l'occurrence C_1^{max} et C_2^{max} pour les modèles choisis, *i.e.* les concentrations molaires maximales pour chacun des deux sites d'adsorption, en mol.kg^{-1}. Les expérimentations et modélisation ont pu être effectuées pour les échantillons du Rhône Arles et Jons (première série expérimentale). Le délai de la thèse n'a pas permis de réaliser les isothermes sur les trois autres échantillons (deuxième série expérimentale), même si le protocole et les moyens ont été préparés, notamment parce que ces expérimentations supplémentaires n'étaient pas prévues au départ.

3.2.2.1. Modélisation des Isothermes

Les isothermes de sorption ont été obtenus après un temps de 32 jours, choisi à partir des observations cinétiques qui montraient des coefficients R_d stables après un tel délai. Chaque isotherme est présenté avec les R_d (en L.kg^{-1}) en fonction de la concentration dissoute du radionucléide au bout des 32 jours (*figures 25* à *28*). Les données expérimentales (20 valeurs *i.e.* deux réplicats pour chacune des dix concentrations initiales) sont utilisées pour ajuster les paramètres du modèle équilibre-cinétique (EK) à deux sites solides, présenté en chapitre 2. Ce modèle suppose que l'adsorption se fait selon un équilibre de Langmuir sur deux populations de deux sites indépendants caractérisées par des capacités maximales distinctes avec $C_1^{max} > C_2^{max}$. Ainsi, le deuxième site atteint sa saturation à des concentrations dissoutes plus faibles. Contrairement à un modèle strictement instantané, le modèle EK introduit une composante cinétique, où la redistribution des espèces adsorbées entre les deux sites est fonction du temps. Dans notre cas, le modèle a pu ajuster les paramètres à partir des conditions initiales et à 32 jours où il est considéré à l'équilibre d'après les hypothèses de Langmuir.

La chute de R_d avec l'augmentation des concentrations dissoutes marque la saturation des sites de fixation, indiquant que l'adsorption est limitée et certains sites sont progressivement saturés (*figures 25* à *28*).

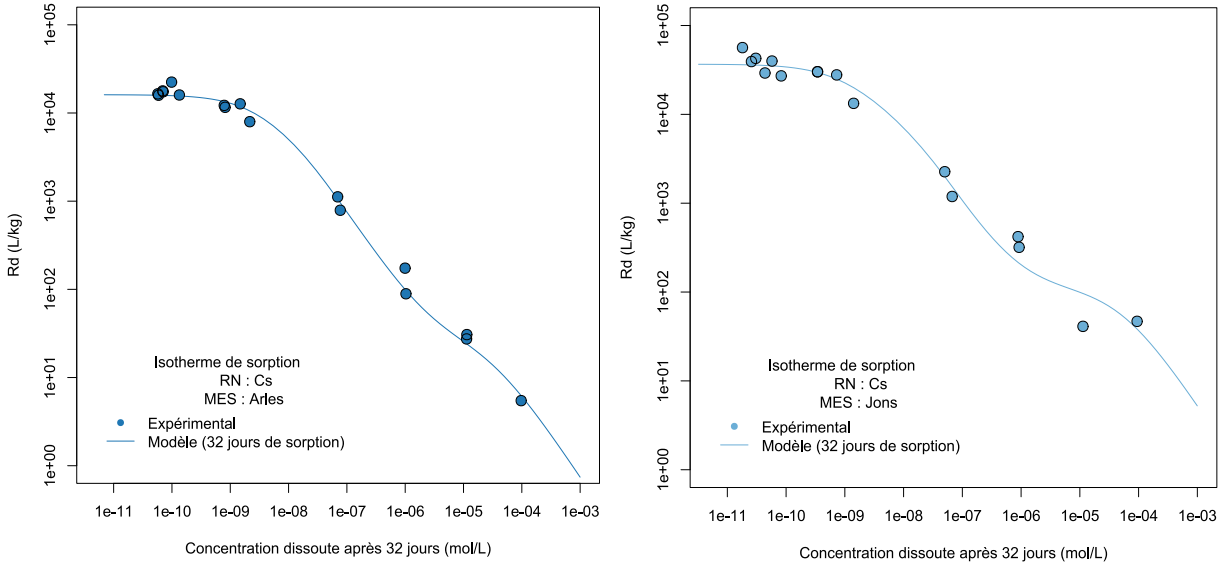


Figure 26 : Rapports solide/liquide R_d (L.kg^{-1}) en fonction des concentrations dissoutes (mol.L^{-1}) après 32 jours de contact pour Cs, Arles et Jons. Les lignes correspondent à l'ajustement du modèle avec une approche de Langmuir à deux sites.

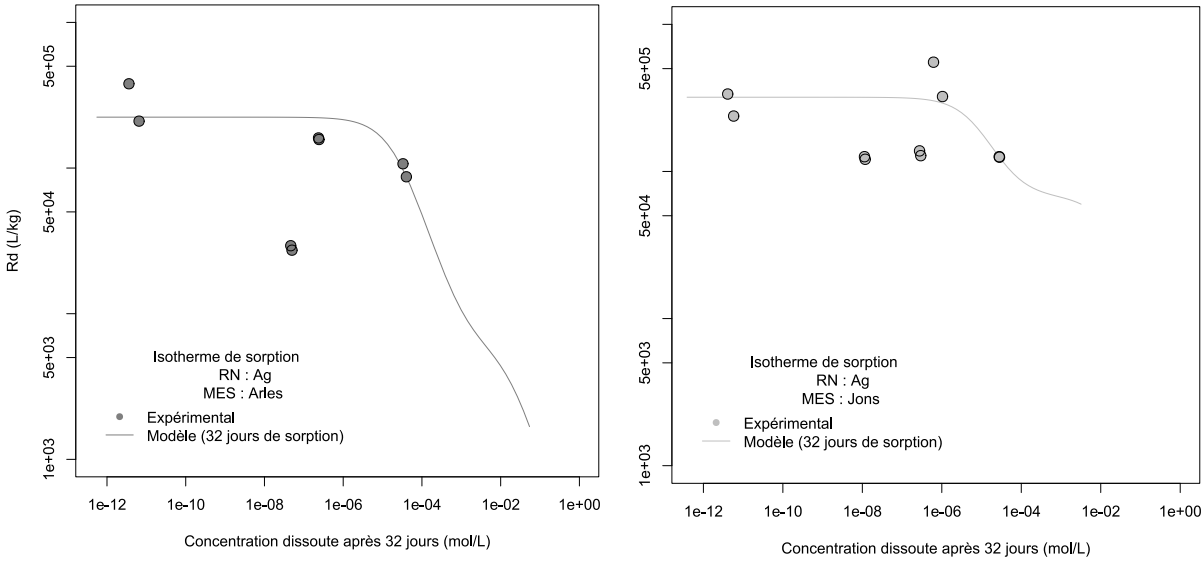


Figure 26 : Rapports solide/liquide R_d (L.kg^{-1}) en fonction des concentrations dissoutes (mol.L^{-1}) après 32 jours de contact pour Ag, Arles et Jons. Les lignes correspondent à l'ajustement du modèle avec une approche de Langmuir à deux sites.

Les isothermes de sorption ont permis de caractériser avec précision la capacité maximale de sorption des sites 1 et 2 pour Jons : Cs, Mn et Co ; et pour Arles : Cs. Dans les autres cas, leur estimation a été plus délicate. Ces isothermes n'ont par exemple pas permis d'identifier des paramètres pour Ag (*figure 26*), car la saturation n'a pas été atteinte dans nos conditions, même

à 10^{-4} mol.L^{-1}. On peut donc dire qu'Ag ne semble pas influencé par des phénomènes de saturation dans les conditions expérimentales choisies pour les cinétiques.

Dans le cas de Co et Mn sur Arles, les ajustements ont montré une faible sensibilité du modèle à la variation du paramètre C_2^{max} (*figures 27* et *28*). Dans ces deux cas, les observations cinétiques ont été utilisées pour ajuster C_2^{max} en complément des autres paramètres pour optimiser les modèles et une comparaison avec les résultats de l'isotherme a permis de vérifier la cohérence des valeurs obtenues (C_2^{max} est passé de 2,6x10^{-4} à 3,0x10^{-4} mol.kg^{-1} pour Mn et de 2x10^{-5} à 6x10^{-5} mol.kg^{-1} pour Co).

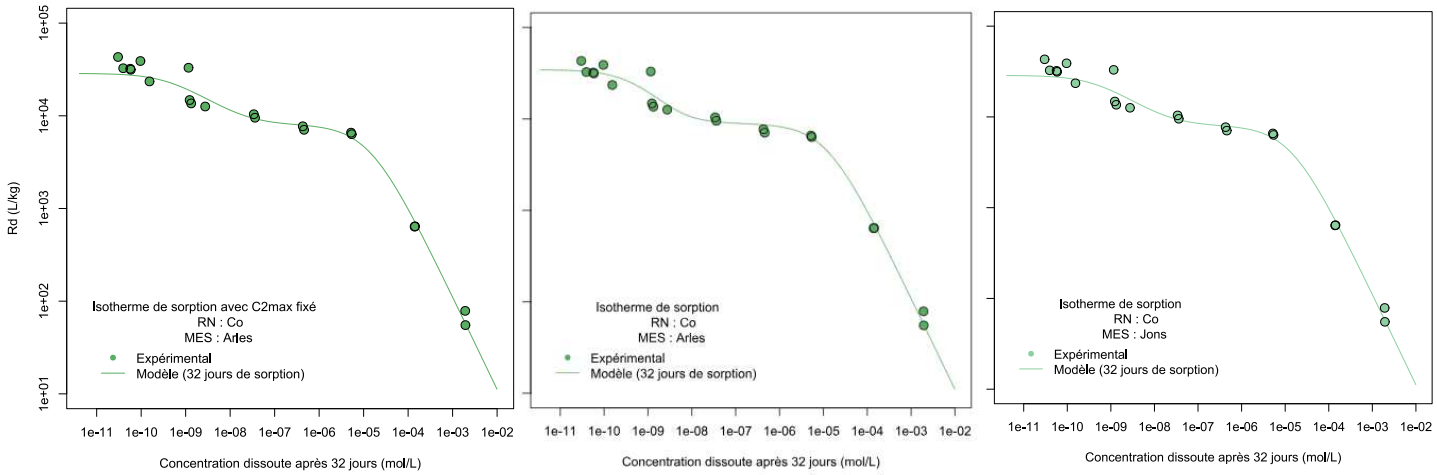


Figure 28 : Rapports solide/liquide R_d (L.kg^{-1}) en fonction des concentrations dissoutes (mol.L^{-1}) après 32 jours de contact pour Co, Arles et Jons. Les lignes correspondent à l'ajustement du modèle avec une approche de Langmuir à deux sites avec pour Arles C_2^{max} fixé grâce aux cinétiques (à gauche) ou isothermes seulement (milieu).

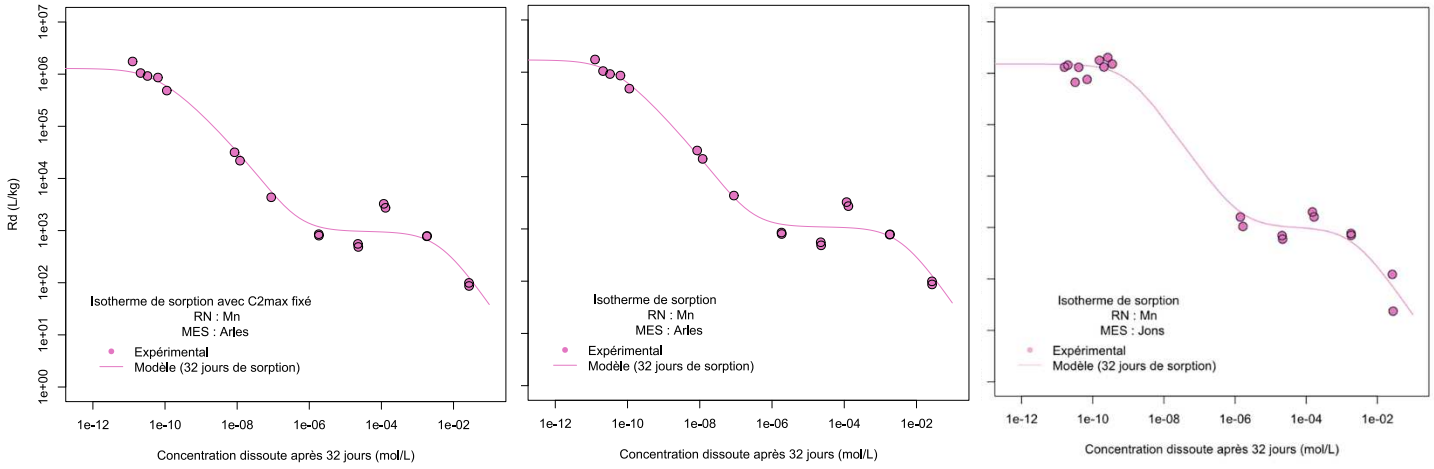


Figure 28 : Rapports solide/liquide R_d (L.kg^{-1}) en fonction des concentrations dissoutes (mol.L^{-1}) après 32 jours de contact pour Mn, Arles et Jons. Les lignes correspondent à l'ajustement du modèle avec une approche de Langmuir à deux sites avec pour Arles C_2^{max} fixé grâce aux cinétiques (à gauche) ou isothermes seulement (milieu).

3.2.2.2. Impact sur les cinétiques

Comme dit précédemment, il est possible de faire ajuster les paramètres de saturation C_1^{max} et C_2^{max} aussi avec les observations cinétiques, dans ce cas la saturation est un paramètre libre. Ce cas de figure n'est pas idéal car les paramètres ne sont pas bien définis physiquement et cela alourdit l'ajustement. Par conséquent, lorsque les paramètres ont bien été identifiés par les expérimentations isothermes, ils sont fixés au départ, et dans ce cas la saturation est un paramètre fixe. La saturation peut aussi ne pas être prise en compte par le modèle. Les ajustements ont donc été effectués sans et avec saturation pour chaque modalité afin de comparer l'influence de ces paramètres.

Lorsque les ajustements sont effectués sur la totalité des données, la saturation a amélioré les prédictions du batch parent pour Co - Arles (*figure 29*). Les ajustements pour les autres RN n'ont pas montré de nettes améliorations des prédictions avec une saturation fixée.

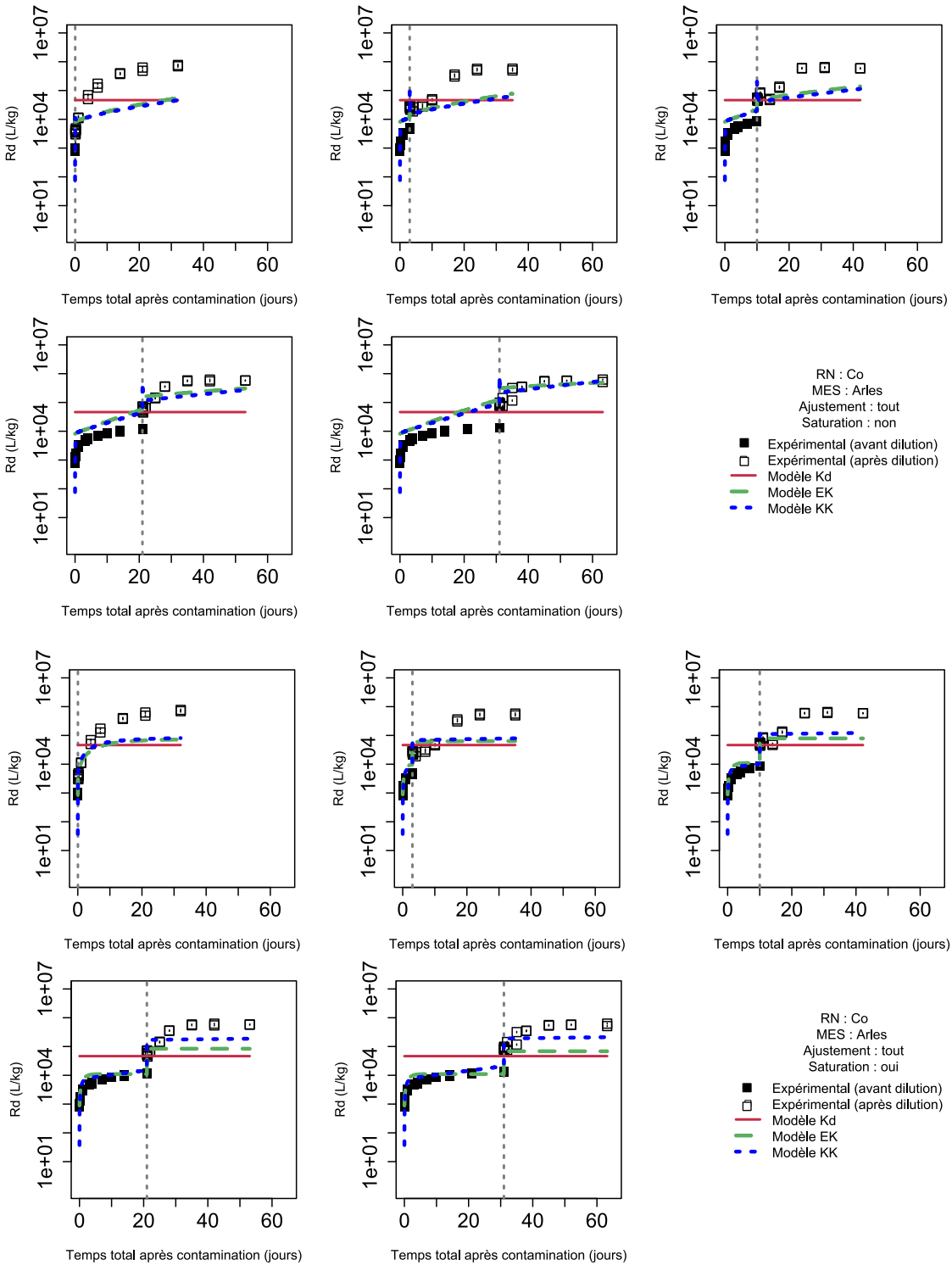


Figure 29 : Rapports solides/liquides R_d en L.kg^{-1} (deux réplicats, les points pleins sont observés dans le batch parent, les point vides sont observés dans les batchs dilués) et prédictions des modèles Kd, EK et KK (lignes) en fonction du temps total de l'expérience ; pour Co sur les MES de Arles, sans saturation (en haut) et avec saturation (en bas). Le moment de la dilution est marqué par la ligne verticale pointillée. L'ajustement est effectué sur toutes les données (N=128).

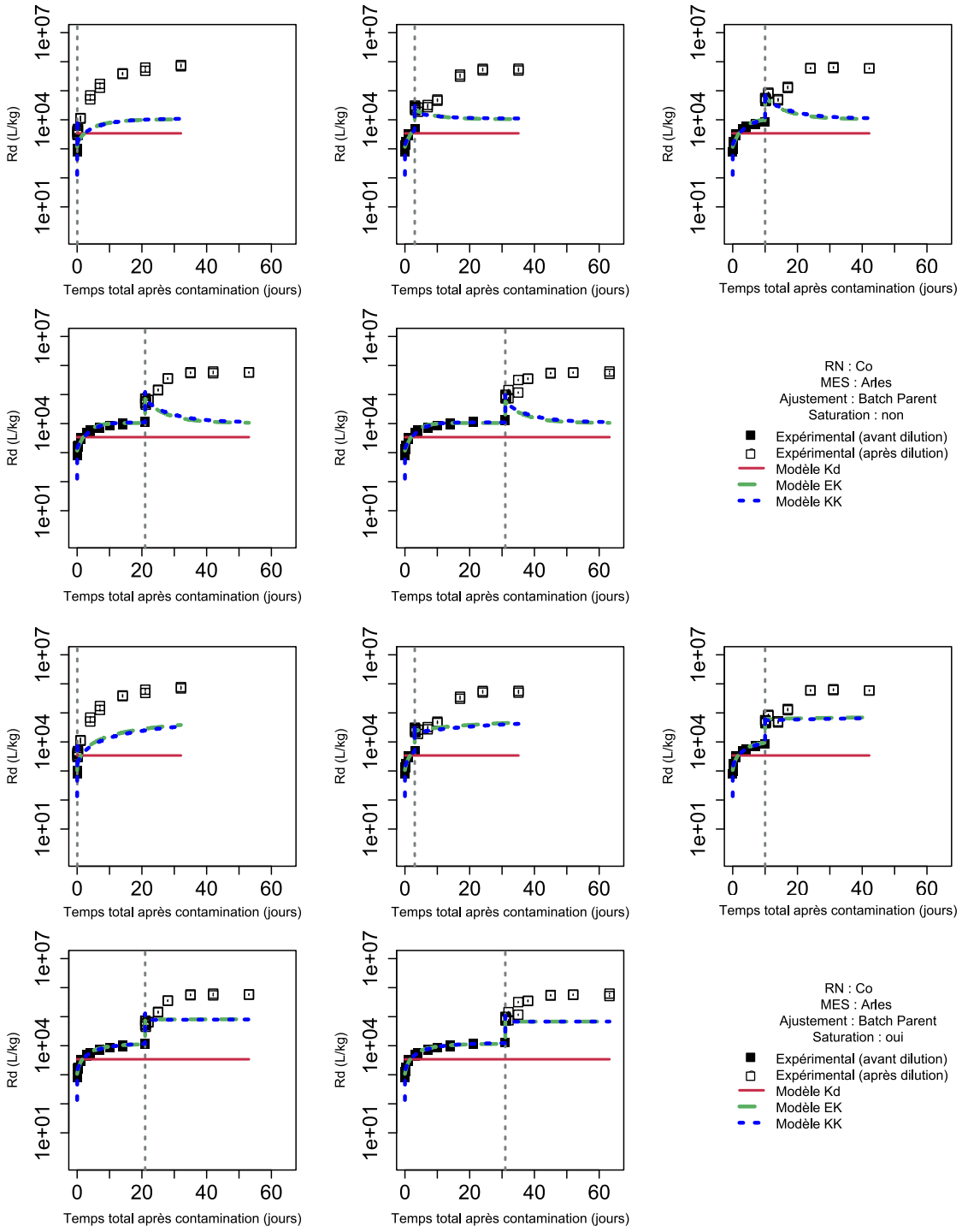


Figure 30 : Rapports solides/liquides R_d en L.kg^{-1} (deux réplicats, les points pleins sont observés dans le batch parent, les point vides sont observés dans les batchs dilués) et prédictions des modèles Kd, EK et KK (lignes) en fonction du temps total de l'expérience ; pour Co sur les MES de Arles, sans saturation (en haut) et avec saturation (en bas). Le moment de la dilution est marqué par la ligne verticale pointillée. L'ajustement est effectué sur le batch parent (N=28).

Lorsque les paramètres sont ajustés sur la sorption du batch parent, Co et Mn présentent des différences dans la prédiction des batchs dilués de Arles : sans saturation, les modèles prédisent une réversibilité de l'échange solide/liquide avec un retour au R_d des batchs parents, tandis qu'avec saturation, les prédictions stagnent après la dilution (*e.g* pour Co, *figure 30*).

Si l'on regarde l'ensemble des modalités (*figure 31*), dans ces conditions de concentrations molaires, la saturation n'influe finalement pas drastiquement sur l'ajustement par rapport aux paramètres initiaux et aux limites du modèles quant à la prédiction post-dilution. En effet, ces ajustements se sont révélés sensibles aux paramètres cinétiques initiaux, plus qu'aux paramètres de saturation. Les paramètres initiaux ont été choisis en cohérence avec les observations expérimentales comme première approche, puis affinés de manière itérative (« par tâtonnement »), en privilégiant les solutions les plus simples reproduisant les tendances observées. Il est toutefois important de souligner qu'un jeu de paramètres ajustés n'est pas nécessairement unique. L'espace des solutions peut comporter plusieurs minima locaux, et des méthodes d'ajustement plus robustes, comme l'inférence bayésienne par exemple, permettent d'explorer ces alternatives. Cependant, de telles méthodes impliquent une modélisation plus complexe, nécessitant une bonne identifiabilité des paramètres et l'introduction d'hyperparamètres (Nicoulaud-Gouin *et al*., 2016). Ces éléments ont limité la pertinence et l'adaptation de ces méthodes dans le cadre de cette thèse.

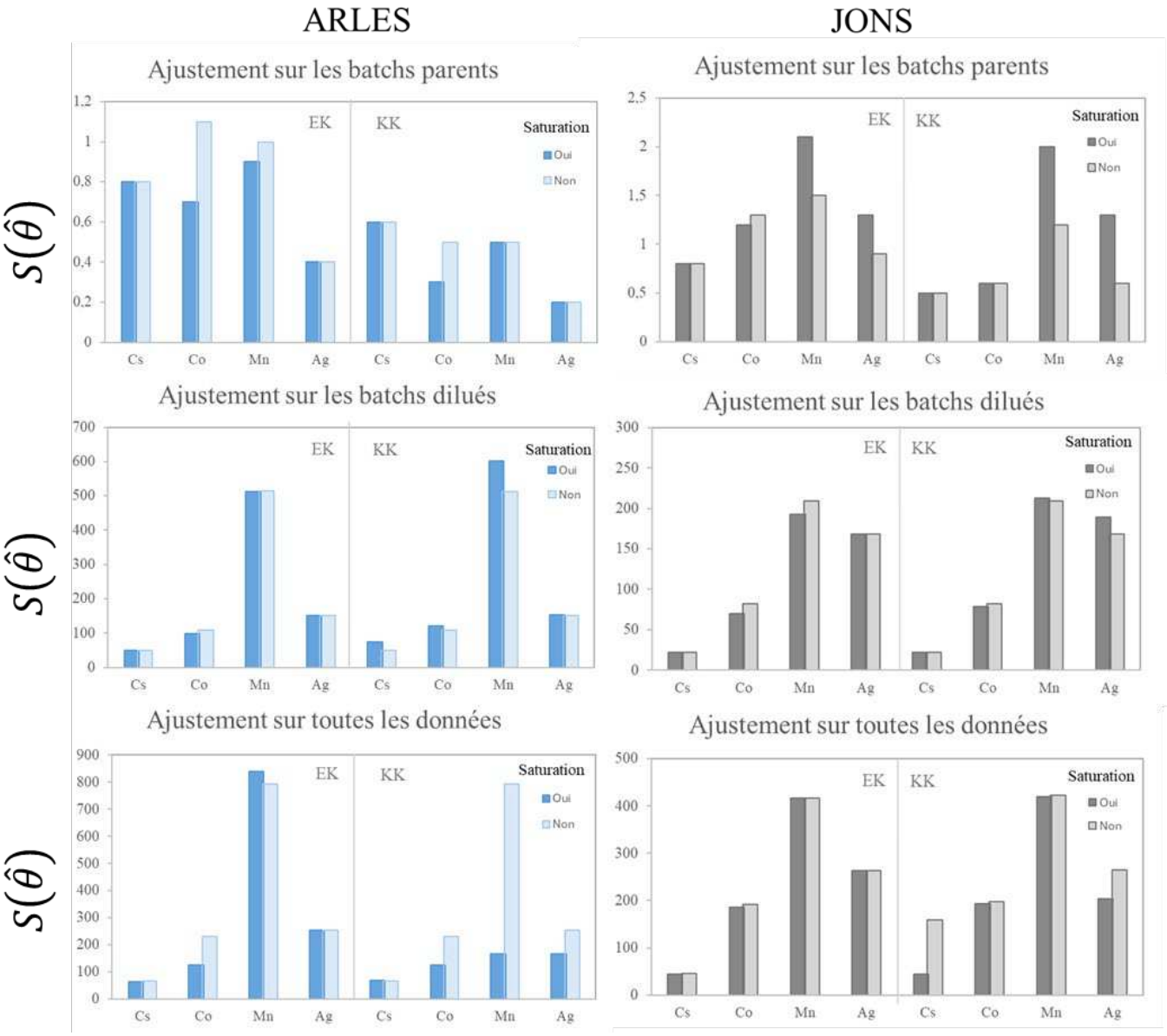


Figure 31 : Somme des erreurs $S(\hat{\theta})$ des ajustements effectués, avec et sans saturation, selon les données d'ajustements (batchs parents, batchs dilués ou tout), pour les 4 RN, Arles et Jons.

Chapitre 4 : Ensemble des données expérimentales

Ce chapitre traite de l'ensemble des résultats expérimentaux de la thèse. La deuxième série expérimentale, réalisée entre octobre 2023 et janvier 2024, concernait les échantillons des affluents du Rhône : Saône, Isère et Gier. Les résultats sont présentés dans ce chapitre en les confrontant à la première série expérimentale décrite dans le chapitre 3 (échantillons du Rhône à Jons et Arles). Pour rappel, le travail de modélisation présenté dans le chapitre précédent et publié dans JER a pu être effectué pour ces deux échantillons, les expérimentations isothermes et le travail d'ajustement des paramètres sur les trois autres échantillons n'a pas pu être réalisé dans les trois ans impartis.

Saône, Isère et Gier présentent des caractéristiques géochimiques, granulométriques et minéralogiques différentes par rapport à Arles et Jons du fait des spécificités lithologiques et anthropiques des sous-bassins (cf. 2.1). Les affluents peuvent notamment montrer des teneurs en métaux plus élevées (*e.g.* Saône) ou en matière organique (*e.g.* Gier), une granulométrie et minéralogie légèrement différente (*e.g.* la Saône se distingue par une dominance de particules fines par rapport à Arles et Jons alors que Gier présente davantage de sables). Ces spécificités influencent la réactivité des MES et seront prises en compte dans l'interprétation des résultats. Les résultats des cinétiques de sorption dans les batchs parents et dans les cinq batchs dilués sont présentés, discutés, puis confrontés à la littérature.

4.1. Résultats

4.1.1. Batchs parents

À la suite de la contamination initiale, une première cinétique de sorption très rapide est observée pour tous les échantillons (*figure 32*). Un plateau est atteint pour les 4 RN après 14 jours, excepté pour le Gier qui présente des cinétiques très contrastées par rapport aux quatre autres MES, et ^{110m}Ag pour qui une troisième cinétique semble se dessiner après 20 jours pour les échantillons du Rhône (Arles et Jons). L'échantillon du Gier présente des caractéristiques très particulières et sera traité à part. Pour les quatre autres, ^{137}Cs est généralement le moins sorbé des 4 RN, restant sous les 30 % pour Arles et Isère et atteignant au maximum 50±5 % pour Jons et 64±3 % pour Saône. ^{110m}Ag est souvent en second avec un pourcentage sorbé entre 34±1 % (Isère) et 87±6 % (Jons). Cependant, avant le mois, sa sorption est similaire entre les quatre échantillons et se stabilise au bout de quelques jours autour de 40 %. Elle augmente à nouveau pour Arles après 21 jours et Jons après 31 jours.

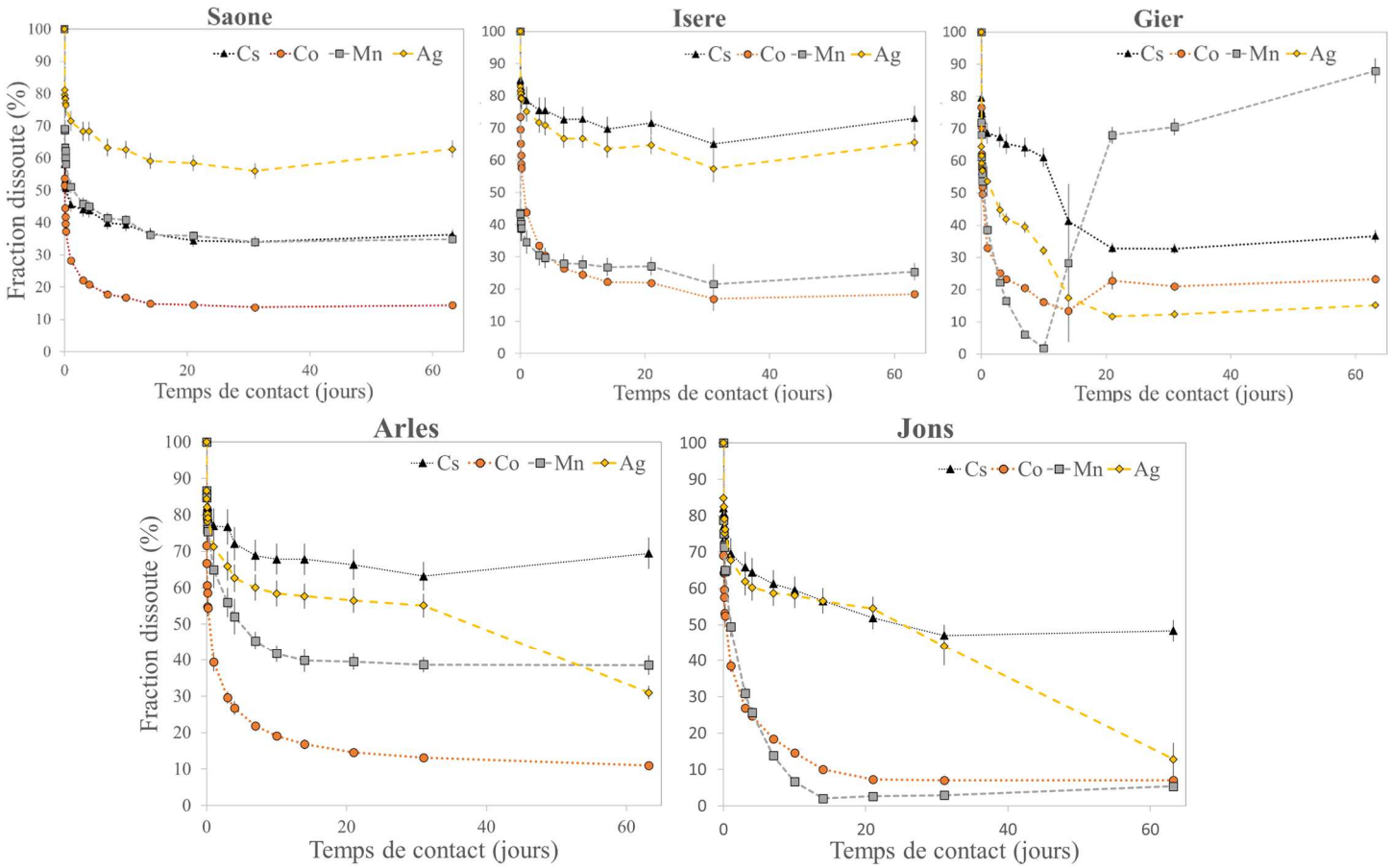


Figure 32 : Fractions dissoutes $F_{w,P}$ (exprimées en %) en fonction du temps de contact dans les batchs parents pour ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn, ^{110m}Ag. Les points sont reliés par des pointillés pour plus de visibilité. Les réplicats ont été moyennés et les erreurs ont été estimées en tenant compte à la fois de l'écart-type entre les réplicats et de la propagation analytique des incertitudes.

La fraction de ^{60}Co totale sorbée à la fin des 63 jours est supérieure à 75 % et ce quel que soit l'échantillon, avec une affinité sensiblement plus marquée pour les échantillons du Rhône (affinité dans l'ordre Isère < Saône < Arles < Jons, *figure 33*). L'affinité de ^{54}Mn pour les MES est dans l'ordre Arles ~ Saône < Isère < Jons.

En moyenne dans ces quatre MES, les sorptions par ordre décroissant sont donc de 88±5 % pour ^{60}Co ; 74±15 % pour ^{54}Mn et 57±26 % pour ^{110m}Ag et enfin 43±18 % pour ^{137}Cs, qui montre donc la sorption la plus faible. La sorption du ^{60}Co est particulièrement peu influencée par l'échantillon, alors que les trois autres RN ont une variabilité plus importante (*figure 33*). En effet, la différence de R_d (L.kg^{-1}) entre les échantillons atteint au maximum un facteur 3 pour ^{60}Co, 5 pour ^{137}Cs, 11 pour ^{54}Mn et jusqu'à 15 pour ^{110m}Ag, entre l'échantillon de Jons et Isère (*figure 33)*.

Les couples ^{54}Mn et ^{60}Co d'un côté et ^{110m}Ag et ^{137}Cs de l'autre présentent des similarités pour les échantillons Arles, Jons et Isère, avec une sorption en moyenne 30 % plus élevée pour le premier couple comparé au second, et ce, dès le premier jour (*figure 32*). Pour l'échantillon

Saône, le contraste existe entre ^{110m}Ag et ^{60}Co mais ^{137}Cs et ^{54}Mn présentent des cinétiques très proches.

L'échantillon du Gier montre des spécificités dans les cinétiques qui le dissocie assez fortement des autres. Après une diminution de la fraction dissoute de ^{54}Mn pour atteindre 2 % en 10 jours, une ré-augmentation de +66 % entraîne le rétablissement de la fraction dissoute observée une heure après la contamination, avant de se stabiliser à ce niveau (*figure 32*). Cette augmentation rapide combinée au manque de points d'observation entre le 10ème et 20ème jour entraine une erreur plus importante sur le point à 14 jours à cause d'une plus forte différence entre les réplicats. Le pourcentage de ^{54}Mn sorbé sur Gier atteint un maximum à 10 jours, avec 98±10 %.

On observe également une libération de ^{60}Co, dans une moindre mesure, avec une augmentation de la fraction dissoute de 9 % entre le 14ème et le 21ème jour. A l'inverse, la cinétique de sorption pour ^{110m}Ag et ^{137}Cs continue, voire s'accélère. La fraction dissoute de ^{137}Cs est relativement stable à partir du premier jour et jusqu'au 10ème, mais l'adsorption reprend de manière significative avec une diminution de la fraction dissoute de 28 % entre le 10ème et le 20ème jour. Même si la cinétique de ^{110m}Ag semble ralentir après le 4ème jour, elle continue jusqu'au 20ème jour permettant une sorption de 85±4 % du total introduit dans le batch parent.

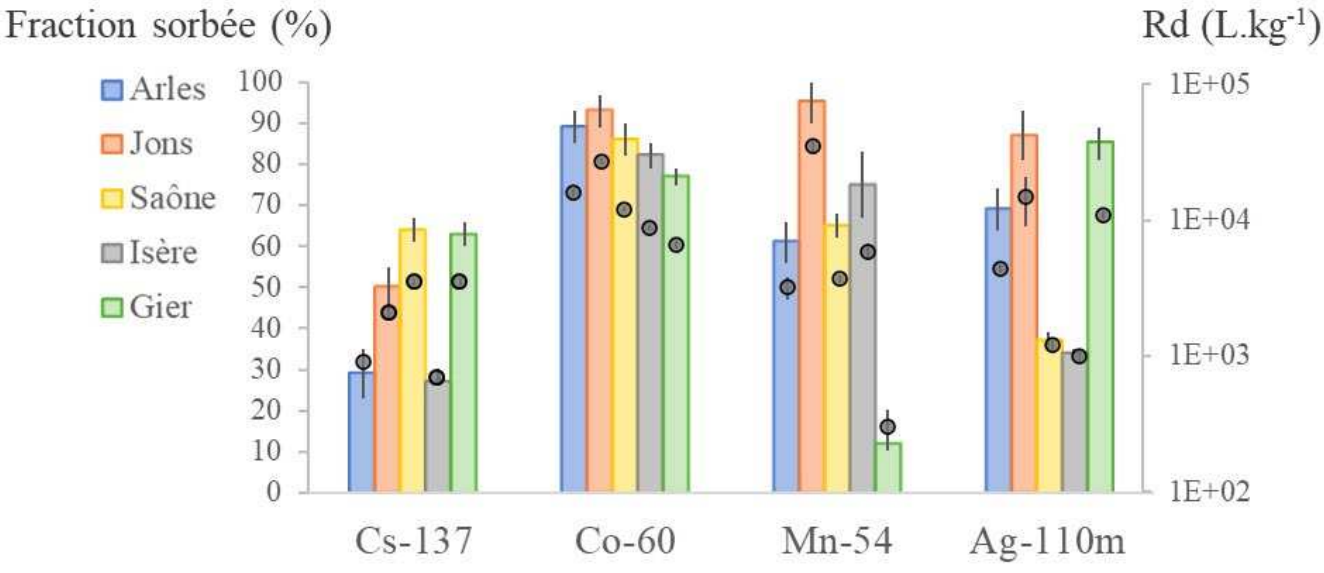


Figure 33 : Fraction sorbée (%) et ratios d'activités R_d (L.kg^{-1}) 63 jours après la contamination des batchs parents, pour les cinq échantillons et les quatre RNs

4.1.2. Effet des dilutions

4.1.2.1. Comportement général

Pour rappel (cf. 3.1), la dilution de la suspension contaminée provenant d'un batch parent induit une diminution de l'activité dissoute dans le batch dilué, en raison de l'apport d'eau filtrée non contaminée. L'activité solide étant inchangée, ceci conduit à un rapport d'activité solide/liquide R_d initial plus élevé, ce qui est le cas : le R_d initial des batchs dilués est dix fois plus élevé systématiquement que le R_d du batch parent au moment de la dilution, toutes modalités confondues (exemple pour Co, *figure 34*). S'il y avait présence d'un équilibre réversible (*i.e.* R_d=K_d dans le batch parent), l'activité solide devrait donc diminuer instantanément, par libération des RN et donc diminution du R_d, compensant la diminution de l'activité dissoute afin de retrouver le ratio à l'équilibre K_d. Or, la diminution du R_d s'arrête systématiquement au bout d'une journée environ quel que soit le RN, l'échantillon, et le moment de la dilution (exemple pour Co, toujours, *figure 34*). Dans le cas où la stabilisation du R_d dans le batch parent équivaudrait à un K_d dans le sens d'un équilibre totalement réversible indépendant du m/V, les R_d des batchs dilués devraient rejoindre les valeurs stabilisées du batch parent (*i.e.* la ligne pleine noire, *figure 34*) avec une cinétique de désorption si l'atteinte de cet équilibre n'est pas instantanée.

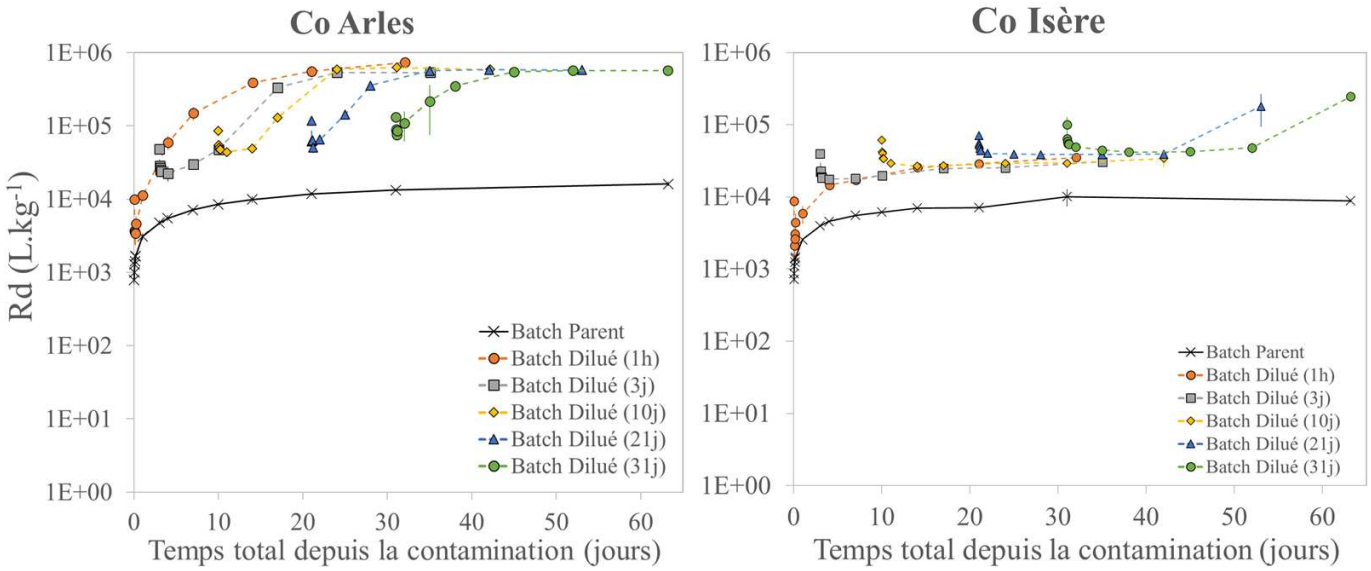


Figure 34 : Evolution des R_d (en L.kg^{-1}) de ^{60}Co en fonction du temps dans les batchs parents (ligne continue) et dans les batchs dilués après 1h, ou 3, 10, 21, 31 jours de sorption préalable (lignes pointillées), pour deux échantillons : Arles et Isère. Pour une meilleure visibilité, des lignes ont été tracées entre les points expérimentaux et la moyenne des deux réplicats a été calculée. Les erreurs ont été estimées en tenant compte à la fois de l'écart-type entre les réplicats et de la propagation analytique des incertitudes.

Cependant, nos expérimentations nous montrent que l'état stationnaire des batchs dilués n'est jamais le même que celui des batchs parents : les R_d ne diminuent qu'à court terme (mais rapidement), puis stagnent et/ou réaugmentent, avec une cinétique de resorption (*figure 34*).

Lorsque l'on regarde le temps relatif dans chaque batch dilué pour comparer les cinétiques, elles semblent similaires au sein de chaque modalité (*i.e.* RN + échantillon) en rejoignant souvent le même état stationnaire, mais elles montrent aussi des différences (*figure 35*). Ainsi un état stationnaire est parfois atteint (exemple Cs et Co, *figure 35*) mais la cinétique de resorption peut aussi continuer lentement après les 31 jours (exemple Ag, *figure 35*). Elle peut aussi reprendre, comme pour Co et Mn pour Isère et Saône (*figure 34 et 35*). La resorption est souvent plus rapide après 1h de sorption préalable (*i.e.* dans les premiers batchs dilués, exemple Co, *figure 34 et 35*).

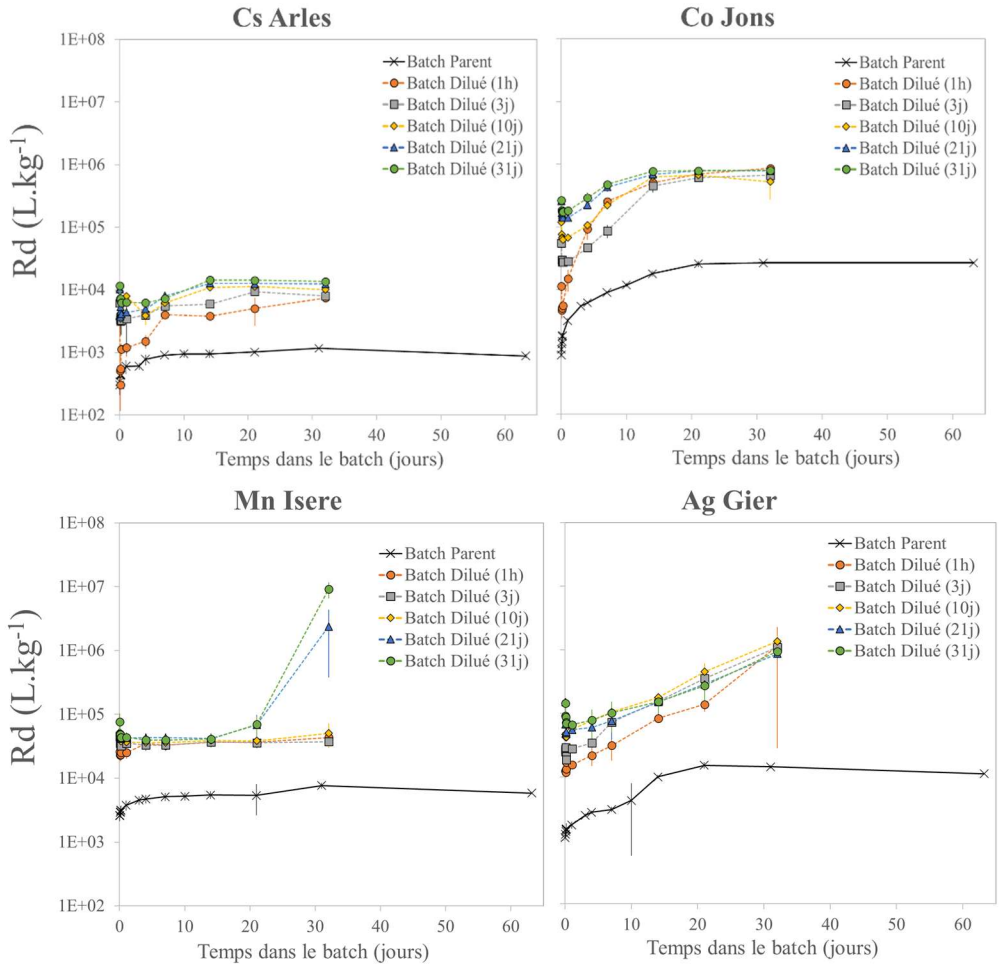


Figure 35 : R_d (L.kg^{-1}) en fonction du temps de contact dans les batchs (parents et dilués après 1h, 3j, 10j, 21j ou 31j de sorption préalable). Exemple de cinétiques différentes, où un état stationnaire est atteint (en haut), où la resorption est lente (Cs Arles et Ag Gier) et où la resorption est tardive (Mn Isère Co). Pour une meilleure visibilité, des lignes ont été tracées entre les points expérimentaux et la moyenne des deux réplicats a été calculée. Les erreurs ont été estimées en tenant compte à la fois de l'écart-type entre les réplicats et de la propagation analytique des incertitudes.

4.1.2.2. Comportements spécifiques

Pour plus de visibilité, tous les résultats sont présentés par RN en fraction dissoute dans la suite de cette partie (*figures 36 à 39)* et ils sont décrits succinctement. Les batchs parents et dilués sont dénommés PB et DB (+ moment de la dilution) respectivement. Le pourcentage en solution $F_{w,PB}$ est à 100 % au départ des batchs parents (ligne continue noire). Au moment d'une dilution, il est équivalent dans le batch parent et le batch dilué, soit $F_{w,PB} = F_{w,DB}$. Au cours du premier jour, les fractions dissoutes des batchs dilués $F_{w,DB}$ augmentent pour toutes les modalités confondues. Il y a bien une libération systématique des RN en solution immédiatement après une dilution (*figures 36 à 39*).

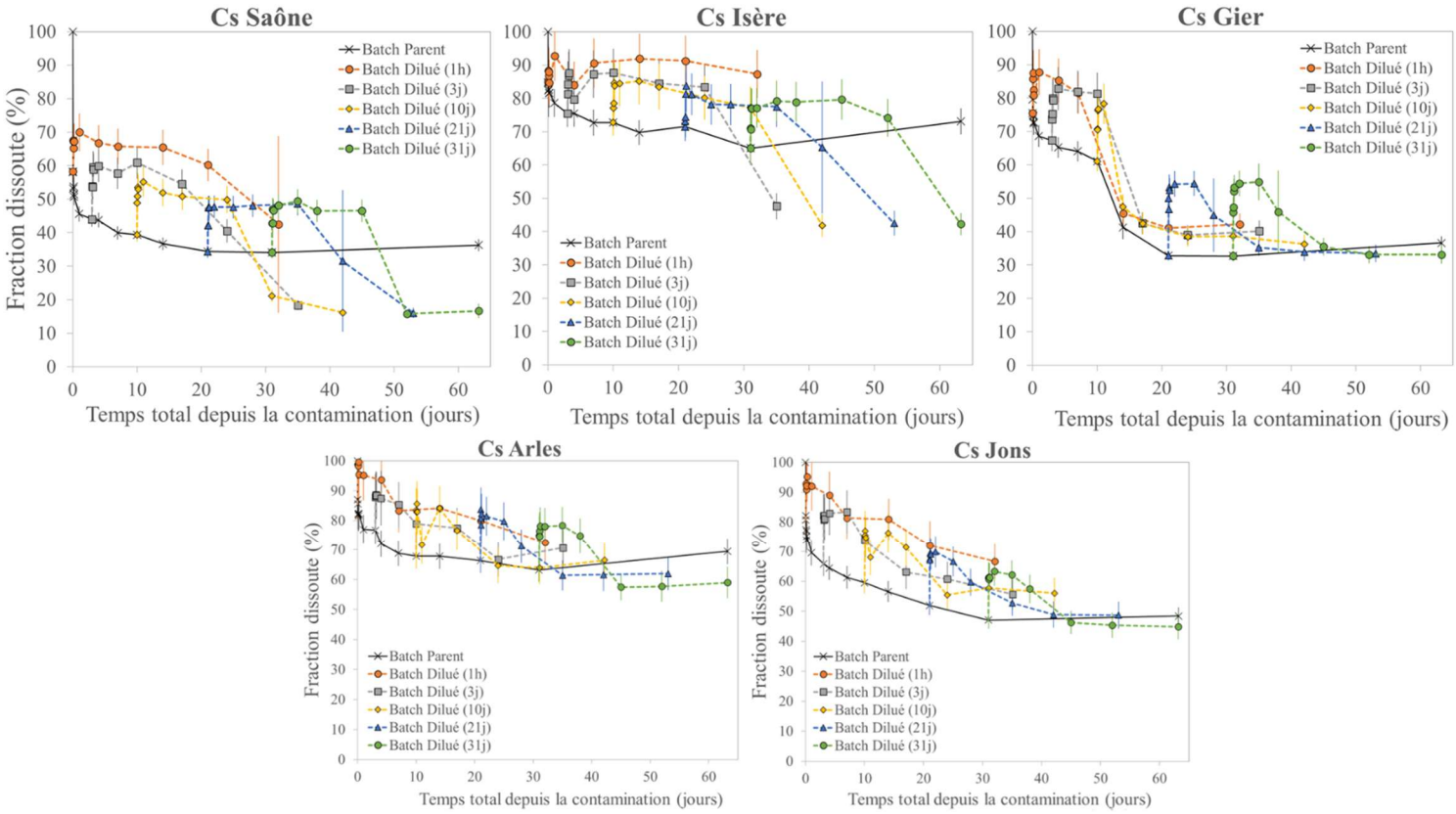


Figure 36 : Evolution des fractions dissoutes $F_{w,PB}$ et $F_{w,DB}$ (exprimée en %) de ^{137}Cs en fonction du temps dans les batchs parents ($F_{w,P}$, ligne pleine) et dans les batchs dilués après 1h, ou 3, 10, 21, 31 jours de sorption préalable ($F_{w,DB}$, lignes pointillées), pour les cinq échantillons : Saône, Isère, Gier et Rhône (Arles et Jons). Pour une meilleure visibilité, des lignes ont été tracées entre les points expérimentaux et la moyenne des deux réplicats a été calculée. Les erreurs ont été estimées en tenant compte à la fois de l'écart-type entre les réplicats et de la propagation analytique des incertitudes.

^{137}Cs est le RN le moins sorbé avec des fractions dissoutes en dessous de 30 % (DB et PB), *i.e.* une fraction sorbée majoritairement inférieure à 70 % (*figure 36*). Si les dilutions induisent systématiquement une resorption, les pourcentages dissous ne dépassent que rarement le pourcentage du batch parent. C'est le cas seulement après 21j dans les batchs dilués tardivement

(DB 21j et DB 31j) et pour l'Isère qui resorbe à la fin de presque tous les DB. Pour Gier, Arles et Jons, la cinétique rejoint la ligne continue du PB. Un plateau est atteint avant la resorption pour la Saône, l'Isère (les valeurs stagnent pendant ~10jours) et le Gier (pendant ~5jours).

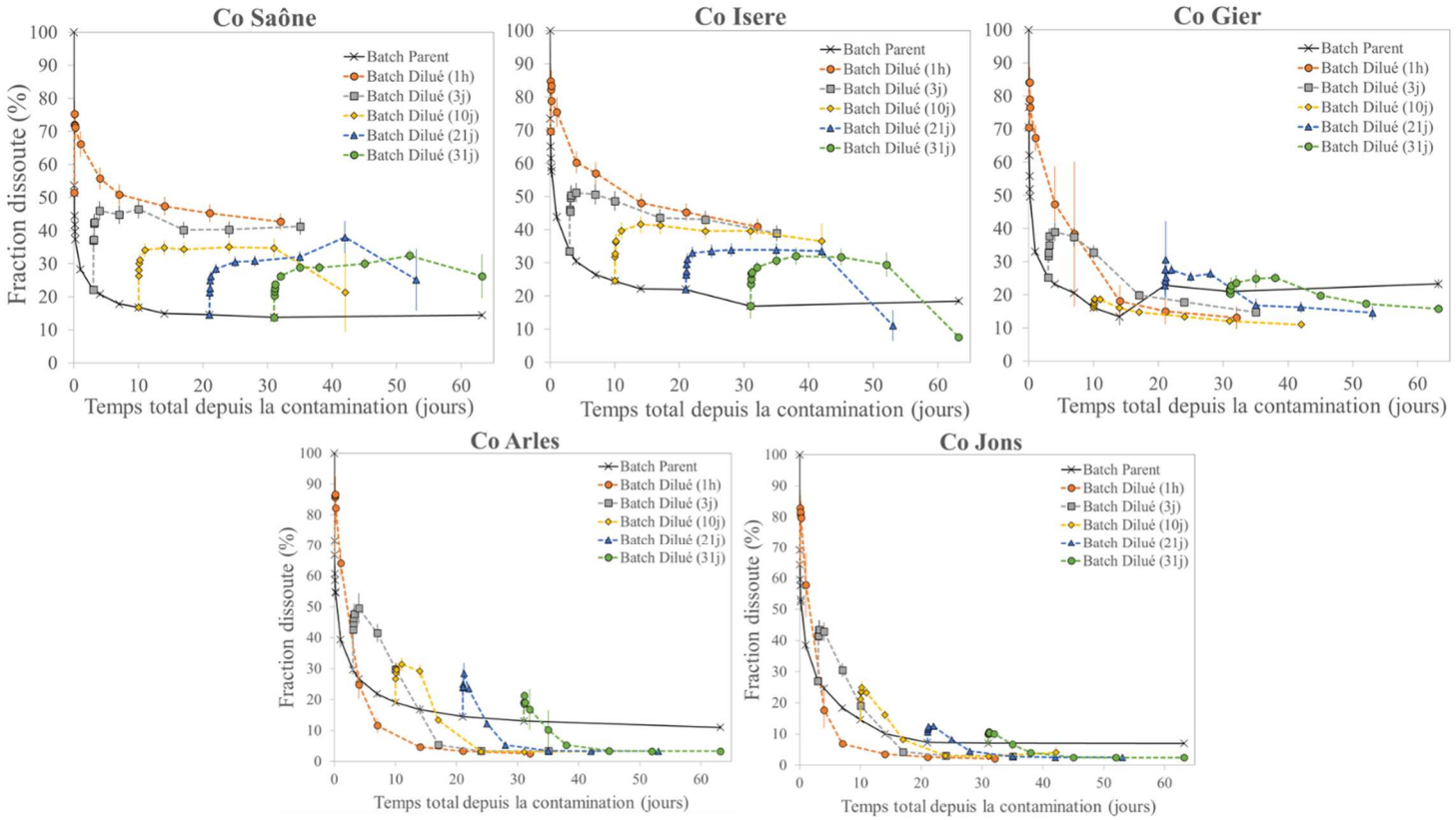


Figure 37 : Evolution des fractions dissoutes $F_{w,PB}$ et $F_{w,DB}$ (exprimée en %) de ^{60}Co en fonction du temps dans les batchs parents ($F_{w,P}$, ligne pleine) et dans les batchs dilués après 1h, ou 3, 10, 21, 31 jours de sorption préalable ($F_{w,DB}$, lignes pointillées), pour les cinq échantillons : Saône, Isère, Gier et Rhône (Arles et Jons). Pour une meilleure visibilité, des lignes ont été tracées entre les points expérimentaux et la moyenne des deux réplicats a été calculée. Les erreurs ont été estimées en tenant compte à la fois de l'écart-type entre les réplicats et de la propagation analytique des incertitudes.

^{60}Co est l'élément le plus sorbé de manière générale. Le peu de fois où les pourcentages dissous restent au-dessus de 50 % sont pour des temps de contact courts inférieurs à 5 jours (*figure 37)*. La resorption est très marquée pour Arles et Jons, avec l'atteinte d'un état stationnaire à des pourcentages dissous très faibles, inférieurs à 5 %. Gier montre une resorption un peu moins marquée, avec des pourcentages dissous un peu plus hauts, mais tout de même sous les 20 % (*figure 37*). Saône et Isère montrent des plateaux pendant parfois tout le reste du temps de contact dans le batch dilué (32 jours) et comme dit précédemment, la resorption peut avoir lieu tardivement dans certains DB. Elle reste néanmoins systématique pour les dilutions après 1 h de sorption préalable (DB 1h), pour toutes les modalités (*figure 36 à 39*).

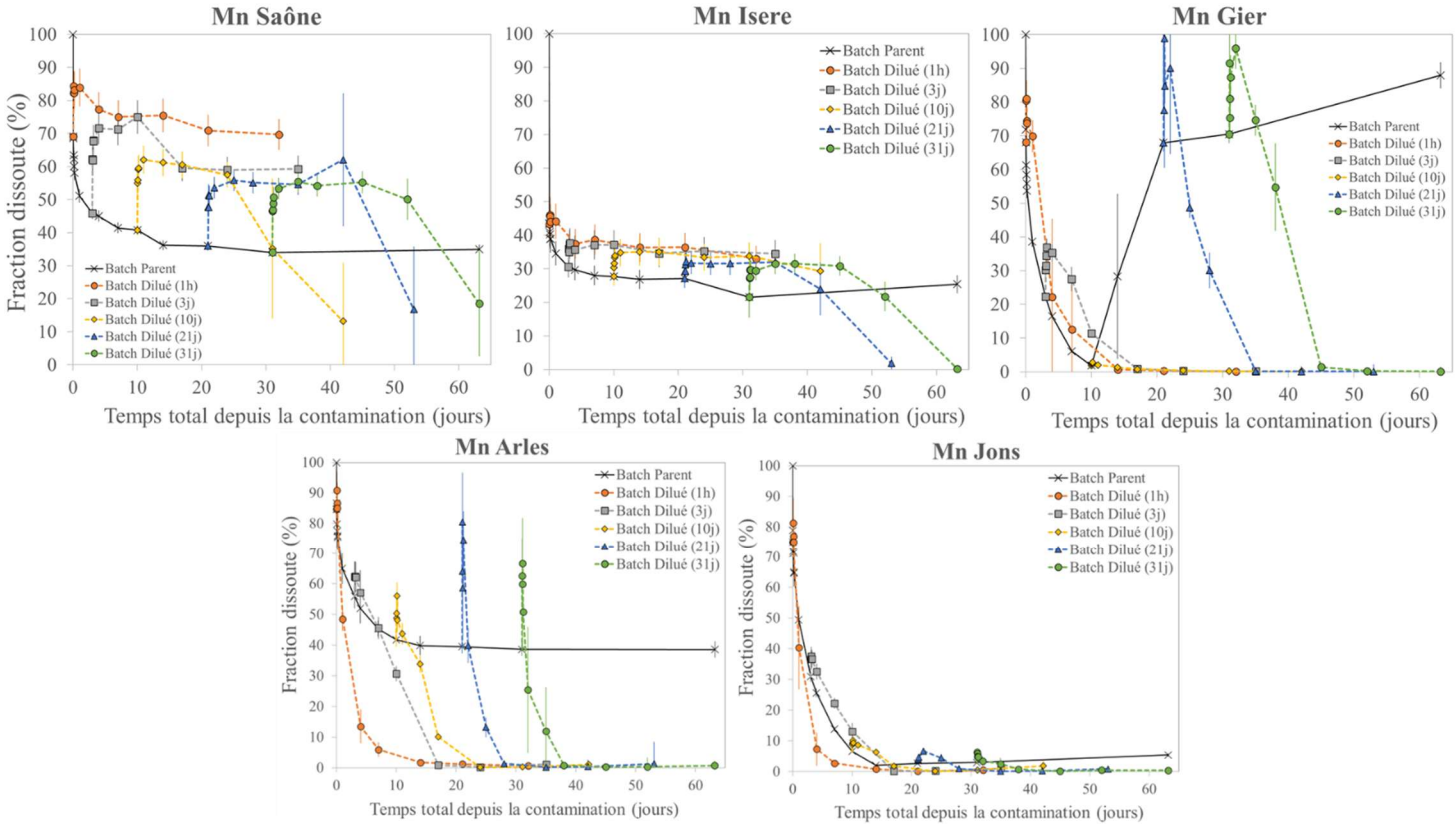


Figure 38 : Evolution des fractions dissoutes $F_{w,PB}$ et $F_{w,DB}$ (exprimée en %) de 54Mn en fonction du temps dans les batchs parents (F_(w,P), ligne pleine) et dans les batchs dilués après 1h, ou 3, 10, 21, 31 jours de sorption préalable $F_{w,DB}$, lignes pointillées), pour les cinq échantillons : Saône, Isère, Gier et Rhône (Arles et Jons). Pour une meilleure visibilité, des lignes ont été tracées entre les points expérimentaux et la moyenne des deux réplicats a été calculée. Les erreurs ont été estimées en tenant compte à la fois de l'écart-type entre les réplicats et de la propagation analytique des incertitudes.

^{54}Mn est l'élément qui montre les cinétiques les plus variées entre les cinq échantillons. Comme pour ^{60}Co, les échantillons Arles et Jons présentent une resorption de ^{54}Mn marquée, qui permet de retenir plus de 98 % de l'activité initiale à la fin des batchs dilués (*figure 37 et 38*). C'est le cas aussi pour l'échantillon de Gier, qui pourtant montre une libération de 60 % de ^{54}Mn entre 10 et 63 jours dans le batch parent (*figure 38*). Cette libération n'empêche pas la sorption presque totale du ^{54}Mn dans les batchs dilués ultérieurement (DB 21j et DB 31j). Les échantillons Saône et Isère montrent une resorption plus tardive, avec une libération faible (< 10 %) pour Isère, l'échantillon de Saône montrant des variations plus importantes dans le pourcentage dissous (*figure 38)*.

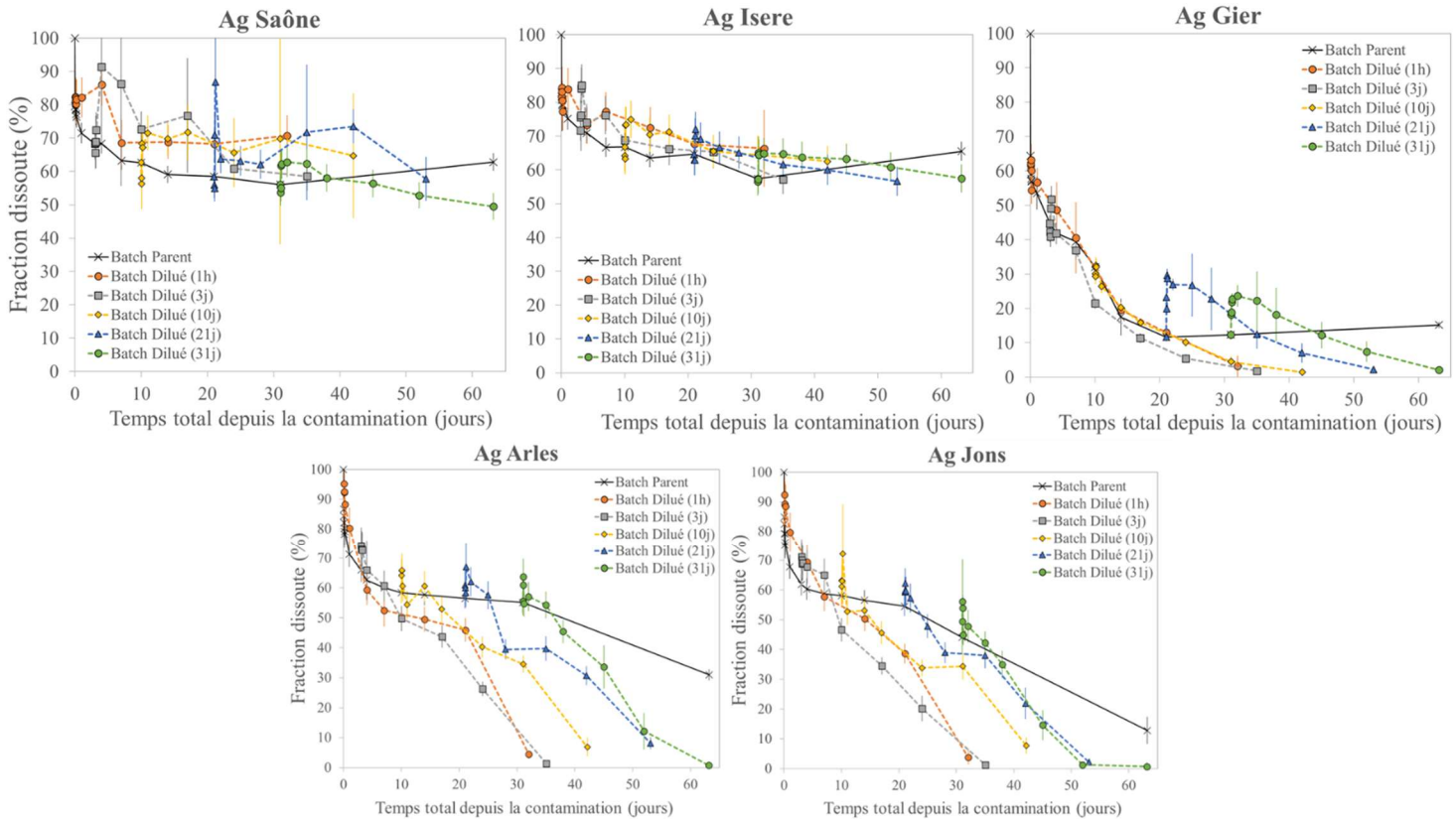


Figure 39 : Evolution des fractions dissoutes $F_{w,PB}$ et $F_{w,DB}$ (exprimée en %) de ^{110m}Ag en fonction du temps dans les batchs parents ($F_{w,P}$, ligne pleine) et dans les batchs dilués après 1h, ou 3, 10, 21, 31 jours de sorption préalable ($F_{w,DB}$, lignes pointillées), pour les cinq échantillons : Saône, Isère, Gier et Rhône (Arles et Jons). Pour une meilleure visibilité, des lignes ont été tracées entre les points expérimentaux et la moyenne des deux réplicats a été calculée. Les erreurs ont été estimées en tenant compte à la fois de l'écart-type entre les réplicats et de la propagation analytique des incertitudes.

^{110m}Ag présente des cinétiques plus lentes et moins abruptes que les autres éléments. Saône et Isère montrent des cinétiques similaires avec une resorption de ^{110m}Ag moins marquée que sur les autres échantillons, et une majorité de l'élément sous forme dissoute (pourcentages dissous > 50 %). Des variations entre les deux réplicats ont été observées pour Saône dans les batchs dilués après 3j, 10j et 21j, où le réplicat B relargue plus que le A. C'est pourquoi, les cinétiques dans ces trois batchs dilués sont masquées par les incertitudes (*figure 39*).

La sorption de ^{110m}Ag est bien plus forte sur les autres échantillons induisant des pourcentages dissous inférieurs à 10 % à la fin de tous les batchs dilués DB (*figure 39*).

Trois étapes au lieu de deux semblent se dessiner pour Arles et Jons : une cinétique rapide puis plus lente (comme toutes les autres modalités), et une troisième étape qui relance la sorption de ^{110m}Ag à partir de 20 jours après la contamination initiale (*figure 39*).

4.1.2.3. Proportion de RN désorbée après dilution

La fraction dissoute de tous les RN augmente systématiquement après une dilution pour tous les temps de sorption préalable et tous les échantillons (*figures 36 à 39*). Pour estimer une proportion libérée moyenne par échantillon dans les 5 batchs dilués (*i.e* pour les 5 temps de sorption préalable) $\bar{F}_{des}$ (%), les fractions dissoutes maximales sont confrontées aux fractions dissoutes initiales juste au moment de la dilution avec $F_{des} = F_{w,DB}(\text{maximale}) - F_{w,DB}(\text{initiale})$.

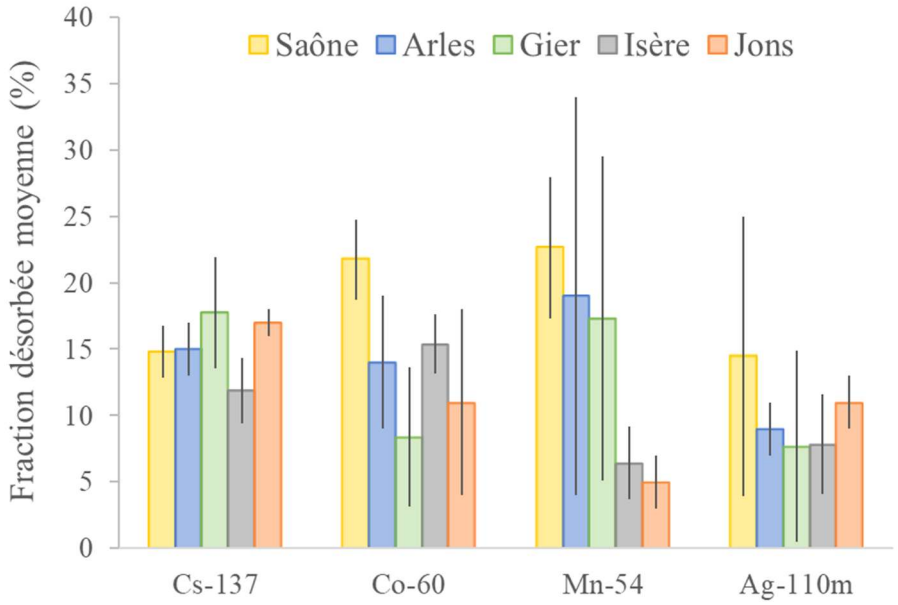


Figure 40 : Pourcentage maximal désorbé en moyenne dans les batchs dilués $\bar{F}_{des}$ (%) (moyenne sur les cinq batchs ± écart-type)

La fraction désorbée moyenne $\bar{F}_{des}$ est comprise entre 5±2 % (Mn Jons) et 23±5 % (Mn Saône) toutes modalités confondues (*figure 40*). Elle varie peu pour le Cs ($\bar{F}_{des}$ entre 12±2 % et 18±4 %) et l'influence de l'échantillon n'est pas non plus marquée pour Ag si l'on tient compte des incertitudes ($\bar{F}_{des}$ entre 8±7 % et 14±11 %). La variabilité entre échantillon est plus marquée pour Co et particulièrement Mn (*figure 40*). En effet, il y a eu significativement moins de désorption de Co et Mn lorsqu'ils étaient associés avec les échantillons de Jons (11±7 % et 5±2 %) ou Isère (15±2 % et 6±3 %) qu'avec l'échantillon Saône (22±3 % et 23±5 %). Gier désorbe moins Co aussi (8±5 %). En revanche, Mn est très réactif mais faiblement retenu par cet échantillon (17±12 %).

En comparant les F_{des} des cinq batchs dilués et en tenant compte des incertitudes qui ont été propagées sur le calcul de F_{des}, on n'observe pas de tendance marquée générale dans la proportion relarguée de RN selon que la dilution soit intervenue plus ou moins longtemps après la contamination du batch parent (*figure 41*). L'effet de vieillissement n'est donc pas visible sur la plupart des batchs dilués.

On peut noter cependant quelques observations : Mn est davantage désorbé des batchs dilués tardivement (DB 21j et 31j) pour Arles et Gier. Les fractions désorbées F_{des} passent de 6±8 % (DB 1h) à 41±16 % (DB 21j) puis 28±5 % (DB 31j) pour Arles, et de 13±6 (DB 1h) à 33±7 % (DB 21j) puis 25±7 % (DB 31j). Co en revanche, est en général moins désorbé avec le temps de contact dans le batch parent. Cette diminution est progressive entre les cinq batchs pour Arles et Jons, où les pourcentages F_{des} entre DB 1h et DB 31j passent de 20±6 % à 8±2 % et 19±6 % à 4±1 % respectivement. Une diminution est aussi visible pour Gier pour lequel les F_{des} passent de 14±5 % à 4±2 % entre les batchs DB 1h et DB 31j mais elle est moins régulière. Ces trois échantillons avec Co montrent donc un effet de vieillissement (*i.e* une réversibilité amoindrie de Co avec le temps de contact préalable), contrairement aux autres conditions.

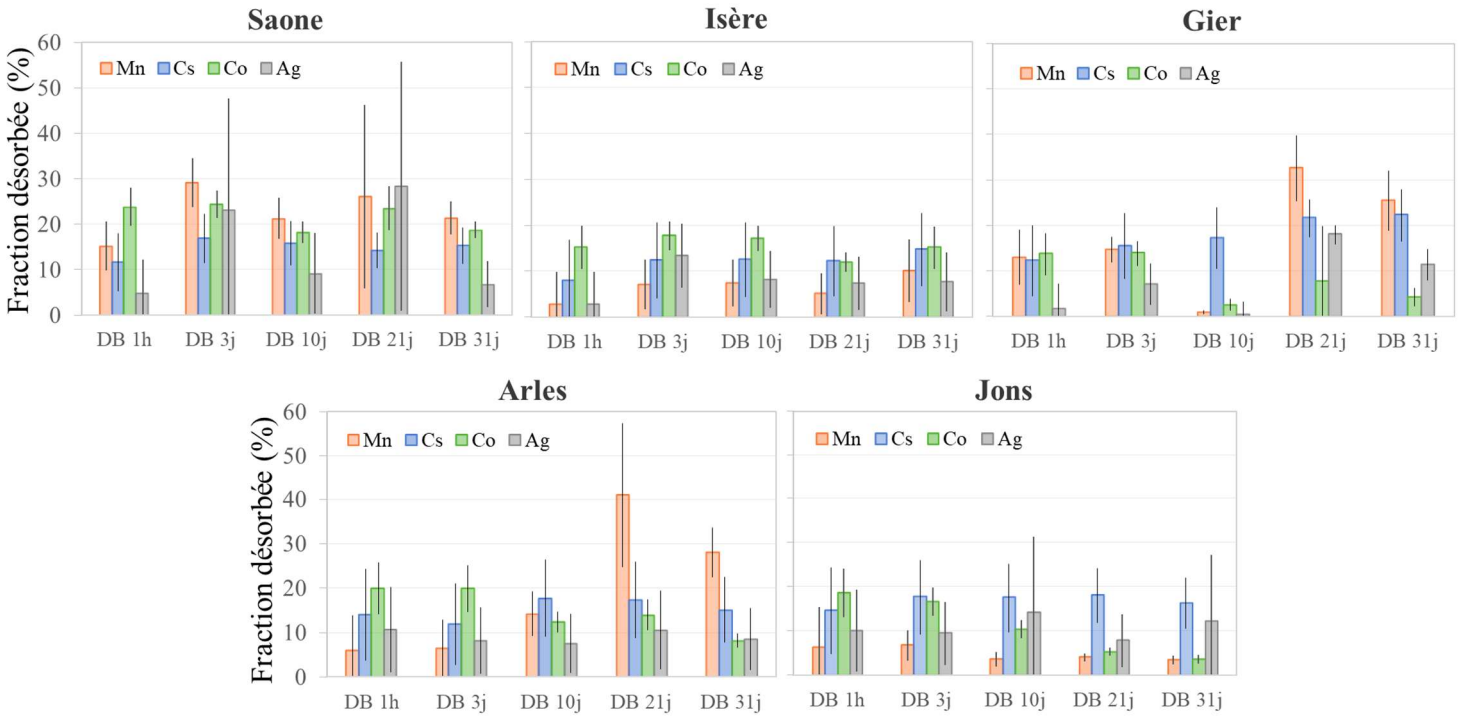


Figure 41 : Fraction désorbée F_{des} pour chaque batch dilué (DB) après 1h, 3j, 10j, 21j et 31j de temps de contact dans le batch parent, en %. Pour les quatre RN et les cinq échantillons. Les résultats ont été moyennés sur les deux réplicats et l'incertitude a été calculée par propagation quadratique.

La différence entre la valeur maximale et la valeur initiale a parfois une incertitude associée importante en particulier pour Ag (Jons, Saône et Arles) et Mn (Saône et Arles), (*figure 41*).

Cette incertitude conservatrice, calculée par propagation quadratique des incertitudes individuelles en supposant l'indépendance des erreurs, est une approximation prudente dans le cadre d'un batch expérimental où certaines sources d'incertitude peuvent être partagées. Dans ces cas, l'incertitude reste importante même lorsqu'elle est estimée à partir des différences individuelles entre réplicats. Cette incertitude élevée reflète donc principalement la faible précision du pourcentage désorbé maximal et limite la portée interprétative de cette différence, qui n'apparaît pas significativement supérieure à l'incertitude totale. Elle reflète donc un manque de reproductibilité pour Mn et Ag, probablement dû à une instabilité et une importante sensibilité du système au processus de désorption observé.

4.1.3. Synthèse

Les batchs parents montrent une première cinétique rapide au cours du premier jour puis une seconde plus lente. Certains RN et échantillons montrent une troisième cinétique : une reprise de la sorption pour Ag et une désorption pour l'échantillon de Gier (Mn et Co).

Les RN se démarquent avec quelques particularités : Au niveau de la sorption, Cs est le RN le moins sorbé, à l'inverse de Co qui présente des pourcentage sorbés importants jusqu'à une sorption totale. Mn a un comportement plus hétérogène selon les échantillons avec une très forte sorption sur l'échantillon de Jons notamment et Ag montre des sorptions plus importantes pour Gier, et tardivement ou après dilution pour Arles et Jons. En termes de cinétique, Ag et Cs montrent des similarités, bien qu'Ag présente des cinétiques plus homogènes et lentes, parfois en trois étapes plutôt que deux. Co et Mn affichent des réactivités plus importantes pour les mêmes échantillons (Gier et Arles), mais Mn montre une plus grande variabilité cinétique que Co.

Lors d'une dilution, pour l'ensemble des échantillons et RN, les R_d sont systématiquement plus hauts par rapport au batch parent. Ensuite, une augmentation rapide de la fraction dissoute après une dilution $F_{w,DB}$ est systématique. Les pourcentages désorbés sont en moyenne entre 5 % et 22 %, et la seule observation d'un effet possible de vieillissement concerne Co sur Arles, Jons et Gier. La dilution conduit généralement ensuite à de la resorption, mais elle est parfois très lente, voire quasi nulle avec une stagnation des R_d pendant plusieurs jours. Dans ce dernier cas, un plateau est donc observé et il peut éventuellement se maintenir jusqu'à la fin de l'expérimentation ou disparaitre au profit d'une sorption plus tardive (*figures 34 et 35*). Ce phénomène de resorption tardive est particulièrement visible pour les dilutions intervenant

après 21 jours de sorption préalable (DB 21j et DB 31j). Pour les échantillons du Rhône (Arles et Jons, première série expérimentale), la phase décroissante de la fraction dissoute a généré une adsorption presque totale à la fin des 32 jours dans les batchs dilués. Pour Co, Mn et Ag, cette adsorption a même pu être plus importante que celle observée dans les batchs parents, ce qui n'est pas le cas de Cs (*figures 36 à 39*). Par ailleurs, la cinétique de resorption est accentuée pour les batchs dilués tôt, après 1h (DB 1h). Pour Co et Mn, cette différence de comportement entre le batch dilué après une heure de sorption préalable et les autres est particulièrement marquée. Une dilution précoce présente une cinétique d'adsorption similaire au batch parent qui s'enclenche rapidement après la désorption, sans plateau. Ces observations suggèrent que le phénomène de resorption peut être plus ou moins tardif et à cinétiques complexes.

On observe une très bonne reproductibilité de la désorption rapide, ainsi qu'un phénomène de resorption dans les 20 modalités avec réplicats (même s'il n'est pas observée dans tous les batchs, elle intervient pour toutes les modalités). En revanche, ces cinétiques de resorption, parfois lentes (à l'échelle du mois), contrastent avec le temps de transit des masses d'eau en rivière, qui est de quelques jours seulement pour le Rhône. Cela suggère que ces processus sont peu susceptibles d'influencer significativement le transport des radionucléides dans des rivières à écoulement rapide. Néanmoins, en présence de zones de retenue, comme des lacs ou des barrages, ces temps de résidence plus longs pourraient favoriser la resorption, ce qui pourrait être un facteur à considérer pour prédire le transfert des radionucléides à plus long terme.

4.2. Discussion

Dans cette partie, des éléments aidants à l'interprétation des résultats sont discutés sur l'ensemble des données expérimentales, par la mise en lumière des spécificités géochimiques et granulométriques des échantillons de MES.

Ensuite, les résultats de R_d sont présentés comme une base de données, puisque l'objectif de ces expérimentations est d'offrir un jeu de données prenant en compte des dynamiques (temporelles et physico-chimiques) à la communauté scientifique. Afin de guider l'analyse de ce jeu de données, la distribution des R_d des échantillons et RN sera détaillée puis confrontée aux données de la littérature.

4.2.1. Affinités

4.2.1.1. Géochimie

Les échantillons du Rhône (Arles et Jons) avaient une composition moins riche en matière organique avec des teneurs en carbone organique (POC) de 2,0 et 2,1 % pour Arles et Jons, contre 4,0 % pour Isère, 5,0 % pour Saône et 16 % pour Gier (soit 2 à 8 fois moins). Les concentrations en éléments traces potentiellement compétiteurs étaient aussi généralement plus faibles (surtout pour Mn : 686 et 504 $mg.kg^{-1}$ pour Arles et Jons contre 1150, 1340 et 1920 $mg.kg^{-1}$ pour Isère, Saône et Gier, *tableau 3 chap. 2*). Il est probable que les teneurs plus faibles laissent plus de sites disponibles pour les éléments suivis, en particulier ^{54}Mn dans ce cas.

La présence d'argiles interstratifiées et une plus forte teneur en matière organique dans l'échantillon Gier (cf. *tableau 3 chap. 2*), ainsi que la plus grande proportion de particules fines dans l'échantillon Saône (cf. *fig. 12 chap. 2*), pourraient expliquer une sorption plus importante de ^{137}Cs sur ces échantillons, puisque cet élément a une affinité particulière pour les argiles, en particulier l'illite (Fuller *et al.*, 2015) et qu'il peut aussi s'adsorber sur des matières organiques, même si cette affinité reste encore à clarifier (Koarashi *et al.*, 2012). La présence d'oxyde de Fer et la teneur en MO de l'échantillon de Gier pourrait favoriser la sorption d'Ag (Webster-Brown & Webster, 2007) et expliquer une sorption de ce RN supérieure à 80 % sur cet échantillon, qui présente une proportion plus élevée de particules de plus grande taille (indiquées par des diamètres aux percentiles 10 %, 50 % et 90 % systématiquement plus grands). A propos des cinétiques de cet échantillon, le Mn a été désorbé alors qu'une proportion écrasante de 98 % était sous forme particulaire après 10 jours de contact. Ce relargage fait donc passer Mn en fraction dissoute de 2±0,2 % à 68±3 % en seulement 4 jours (à 10 jours de contact). Co a aussi été désorbé et passe de 13±3 % à 23±3 % en 7 jours (à 14j jours de contact), tandis que Cs et Ag ont été réadsorbés (~30 % en ~10 j, Cs légèrement après Ag). Ces évolutions marquées des cinétiques pourraient être associées à des transformations des phases porteuses.

La forte sorption initiale de Mn pourrait s'être produite sur des sites peu sélectifs. La teneur élevée en métaux, notamment en Mn, ainsi que la présence de minéraux comme le pyroxène, site de sorption relativement faible et l'hématite, pourraient favoriser des échanges entre l'élément introduit et des compétiteurs présents dans l'échantillon de Gier (*tableau 3*). Dans ces conditions, la sorption de Mn sur les oxydes pourrait s'effectuer plutôt en surface,

sur des sites très réactifs mais plus réversibles que ceux impliqués dans un processus de coprécipitation, où la sorption via des complexes internes tend à limiter la désorption. Ainsi, une diminution de l'oxygène dissous et du potentiel redox pourrait éventuellement induire une réduction du fer, déjà plus probable que celle du manganèse en ces conditions, et modifier l'état des surfaces minérales, surtout celles moins bien cristallisées (*e.g.* ferryhydrite). Une dissolution partielle ou un réarrangement en surface des oxy-hydroxydes pourrait se produire, bien que ce phénomène soit peu probable. Couplé à ceci, la plus forte teneur en MO de l'échantillon de Gier exerce très probablement une influence significative. Une dissolution partielle de la matière organique liée à une augmentation du pH et/ou un changement dans les communautés de microorganismes présentes pourrait intervenir en générant de nouveaux sites de sorption pour le Cs et l'Ag, tout en favorisant le relargage du Mn et du Co. La libération de ligands complexants pourrait permettre la formation de complexes organominéraux stables en solution. À pH basique, les ligands organiques, tels que les acides humiques, pourraient être préférentiellement mobilisés pour la complexation des éléments en solution, réduisant l'interaction de Mn et Co avec les surfaces minérales et favorisant leur passage en solution.

Ces idées ne sont que de l'ordre spéculatif et ne peuvent pas être considérées comme des interprétations. Pour mieux contraindre les hypothèses, il aurait fallu mesurer le carbone organique dissous et qualifier l'évolution de la présence d'acides humiques et/ou fulviques et caractériser les conditions redox et de pH par des mesures directes et une comparaison avec des diagrammes de Pourbaix ou une modélisation via PHREEQC. Les caractéristiques géochimiques disponibles grâce aux mesures initiales sur ces échantillons apportent donc une aide limitée, car aucune tendance claire ne se dégage de manière évidente en raison de la complexité des échantillons naturels. À ce stade, ces paramètres seuls ne permettent pas de prédire le comportement de nouveaux échantillons.

L'adsorption d'Ag montre une progression continue sans atteindre de plateau net, suggérant peut-être une fixation progressive sur les parois du batch en plus des interactions avec les MES (cf. *Annexe B.6*). Cependant, cette perte irréversible ne semble pas affecter de manière majeure la dynamique globale, car les cinétiques restent comparables en proportion à celles du ^{137}Cs, qui ne présente pas d'affinité pour les parois. Ainsi, quand bien même la rétention sur les parois contribuerait à la distribution de l'Ag, elle ne constitue pas le facteur prédominant contrôlant son évolution en solution. En revanche pour la modélisation, il serait judicieux d'ajouter un compartiment reflétant cette potentielle perte.

4.2.1.2. Fraction colloïdale

Pour évaluer si la filtration classique à 0,45 µm pouvait laisser passer des particules contaminées de tailles colloïdales en solution qui auraient été comptées dans la phase « dissoute », des filtrations à 0,02 µm ont été réalisées ponctuellement pour mesurer la phase dissoute dite « vraie ». La différence entre les mesures des filtrats peut ainsi représenter l'activité portée par la fraction colloïdale. Plus elle est grande, plus la fraction colloïdale pourrait être responsable d'une partie non-négligeable de l'activité dans la fraction comptée comme dissoute.

Les filtres à seuil de coupure 0,02 µm utilisés pour l'expérimentation ont une membrane appelée « Anapore » qui est constituée d'oxyde d'aluminium (ANATOP™ WHATMAN™). La filtration à 0,02 µm est longue et délicate en présence de MES, surtout à 500 mg.L^{-1} de particules, et cette technologie à un certain coût. Comme les filtres à 0,45 µm (en acétate de cellulose, VWR®), ils ont été testés sur des échantillons aqueux (solutions mère sans MES) pour vérifier l'affinité des quatre cations d'intérêt avec la membrane du filtre. Après vérification, les filtres à 0,45 µm ont pu être considérés inertes pour les quatre RN car la différence entre l'échantillon non filtré et filtré est inférieure à l'incertitude de mesure. C'est aussi le cas pour les filtres à 0,02 pour ^{137}Cs et ^{60}Co (*figure 42)*. En revanche, une importante perte de l'activité après filtration à 0,02 µm a été observée pour ^{110m}Ag (plus de 50 %) et ^{54}Mn (jusqu'à 90 %), suggérant une forte affinité de ces éléments pour le filtre. Ceci rend les comparaisons inexploitables pour ces deux éléments (*figure 42*), et seules les comparaisons pour ^{137}Cs et ^{60}Co entre les seuils de coupures à 0,45 et 0,02 µm sont présentées ici.

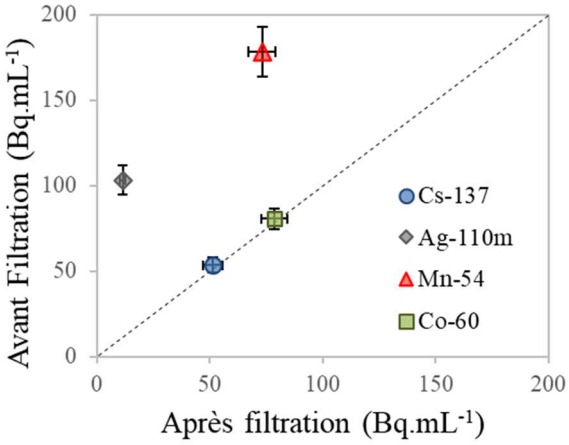


Figure 42 : Effet du Filtre 0,02 sur un échantillon dissous contenant ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{10m}Ag et ^{54}Mn

Pour ^{137}Cs, la différence entre les activités $A_{0.45\mu m}$ et $A_{0.02\mu m}$ (en Bq.mL^{-1}) des filtrats issus des deux seuils de coupure n'est pas significative (*figure 43*). En pourcentage, cette différence rapportée à la phase dissoute vraie, $F_c = \frac{(A_{0.45\mu m} - A_{0.02\mu m})}{A_{0.02\mu m}}$ x 100 est de 0,5±3 % en moyenne dans les batchs parents et de 2±3 % dans les batchs dilués, avec un maximum de 12±3 % (Arles 7j-DB31).

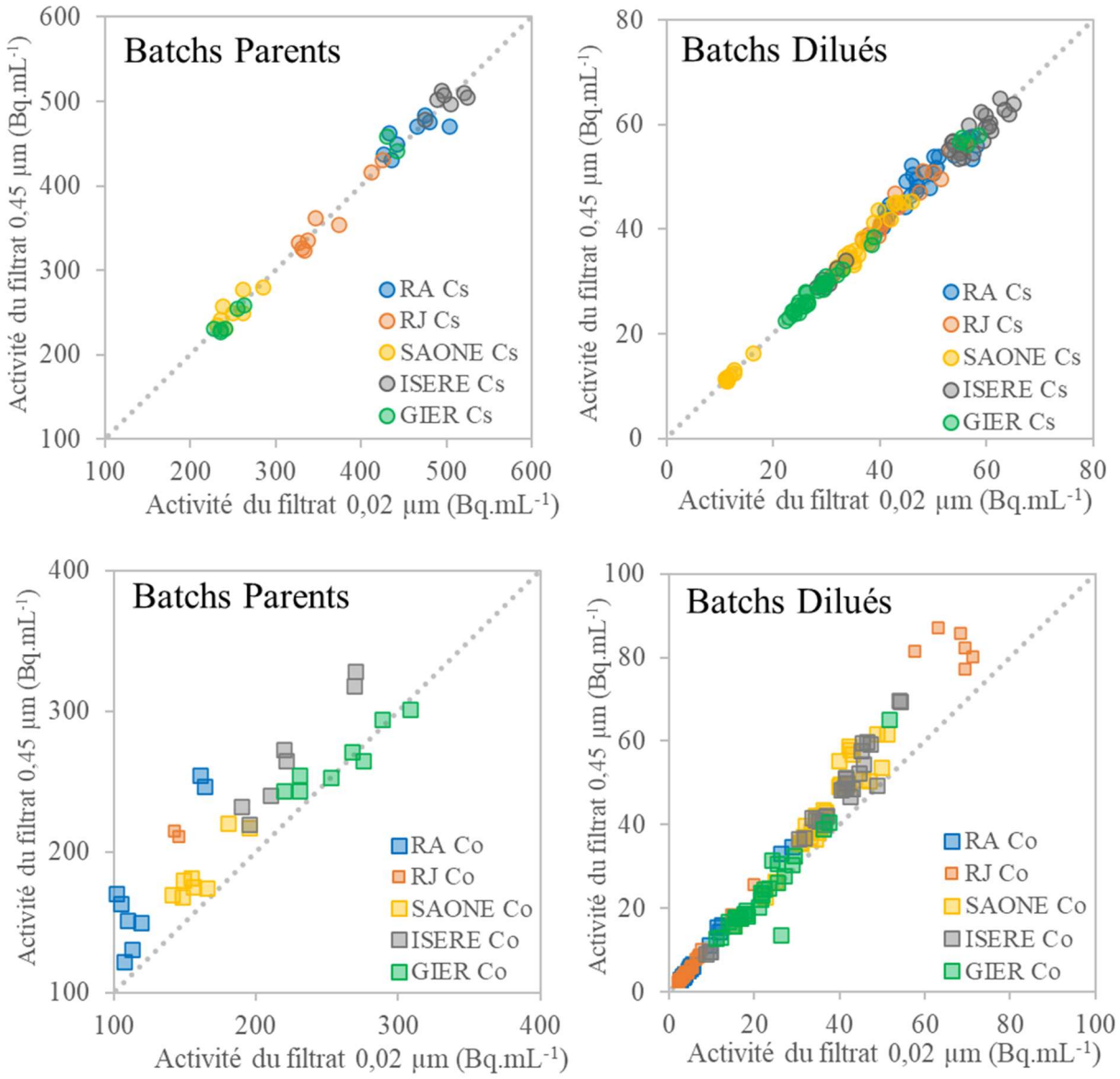


Figure 43 : Activités mesurées dans les filtrats selon le seuil de coupure ($A_{0.45\mu m}$ et $A_{0.02\mu m}$) dans les batchs parents et batchs dilués pour Co et Cs, et les cinq échantillons, et deux réplicats. Il y a quatre mesures pour les batchs parents (après 7, 21 et 31 et 63 jours) et trois mesures par batch dilué (7, 14 et 32 jours). Ici, l'activité du filtrat est donc inverse par rapport au temps de contact (adsorption). Les erreurs sont inférieures à 8 %.

Pour ^{60}Co, cette proportion F_c est significative dans les batchs parents où la charge en suspension est plus importante, avec une moyenne totale de 22±18 %. Les fractions F_c sont différentes selon l'échantillon avec dans l'ordre, un F_c moyen de 41±21 % et 30±16 % pour Arles et Jons ; puis 20±2 % et 15±2 % pour Isère et Saône et enfin 3±5 % pour Gier. Elles diminuent avec le temps de contact et passent de 50 % à 15 % pour Arles et Jons entre 7j et 63j, suggérant une sorption plus rapide sur la fraction colloïdale, créant un écart plus marqué dans le premier mois. C'est le cas aussi pour Gier, dont les différences, qui sont moins importantes

(*figure 43*), passent de 11±1 % à 1,5±0,1 % en 56 jours, soit une diminution d'un facteur 7. Pour Saône et Isère, les différences sont plus stables avec le temps autour de 15 et 20 %.

Dans les batchs dilués, les fractions F_c sont de 15±8 % en moyenne et atteignent au maximum 39±2 % (Saône, 7j-DB 3j). Il n'y a pas de tendance significative entre les échantillons, mais Gier reste l'échantillon dont la fraction colloïdale influence le moins l'activité dissoute (*figure 44*). Comme pour les batchs parents, une diminution avec le temps de contact dans les batchs est observée, avec une proportion qui passe de 20±5 % à 10±2 % en moyenne entre 7j et 32j de contact (*figure 44)*. Les pourcentages baissent aussi avec le moment de la dilution (entre batchs dilués) mais cette diminution n'est pas significative.

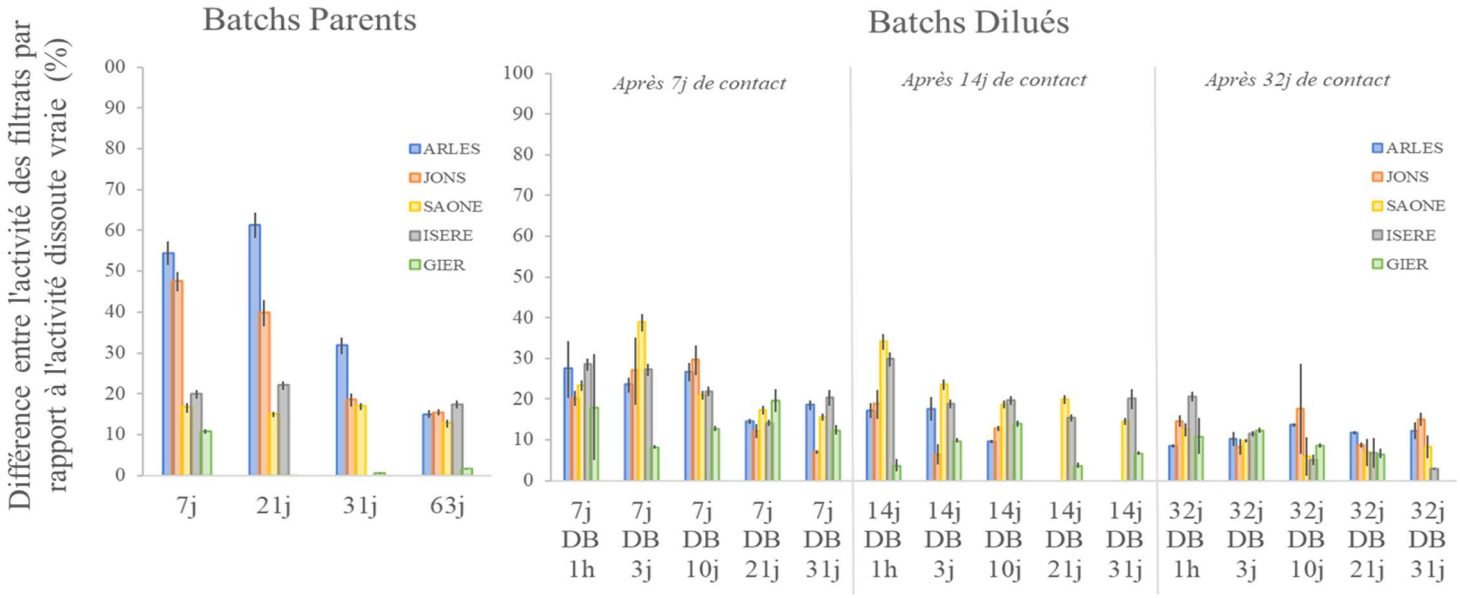


Figure 44 : F_c en pourcentage entre les activités des filtrats à 0,02 µm ou 0,45 µm dans les Batchs Parents après 7, 21, 31 et 63 jours de contact et après 7j, 14j et 32 jours de contact dans les Batchs Dilués (DB+moment de la dilution), pour Co et les cinq échantillons.

Finalement, ces résultats corroborent l'étude de Eyrolle & Charmasson (2004) qui a montré que les colloïdes n'avaient pas d'effets sur le transport du ^{137}Cs mais pouvaient en revanche être responsables du transport de 40 % du ^{60}Co. Dans notre cas, cette participation de la fraction colloïdale à l'activité de Co en solution < 0,45 µm est dépendante de l'échantillon et est surtout influente pour Arles et Jons, à court terme et à 500 mg.L^{-1}. En revanche, sur la totalité des données, elle est en moyenne inférieure à 30 %.

En termes de R_d (*figure 45*), lorsque la phase dissoute est mesurée avec un seuil de coupure de 0,02 µm, les résultats des cinétiques sont similaires et suivent les ratios calculés à partir des filtrations à 0,45µm. En revanche, les R_d sont plus élevés dans le batch parent lorsque l'on exclut la fraction colloïdale du dissous, même si l'effet se résorbe à partir de 31 jours (*figure 45*). Pour rappel (cf. 2.1.3 et *annexe B.2*), les suspensions et les filtrats ont été analysées sur l'échantillon de Rhône et ils ont montré une très faible quantité de colloïdes. Ces résultats suggèrent donc que ces colloïdes peuvent avoir un effet sur la sorption du cobalt lorsque la charge en suspension est à 500 mg.L^{-1}. Il semblerait qu'à long terme, la sorption sur cette fraction granulométrique devienne négligeable par rapport à la sorption totale (*figure 45*).

Finalement, cet effet n'est pas ajouté pour l'instant à cause d'un manque de données et parce que la différence n'est pas du même ordre de grandeur que les cinétiques observées lors de l'expérimentation. Cette précision pourrait affiner les prédictions mais n'est généralement pas prise en compte dans les bases de données des K_d, et la distinction entre 0,02 et 0,45 mériterait des investigations supplémentaires qui sont plus amplement discutées en perspectives.

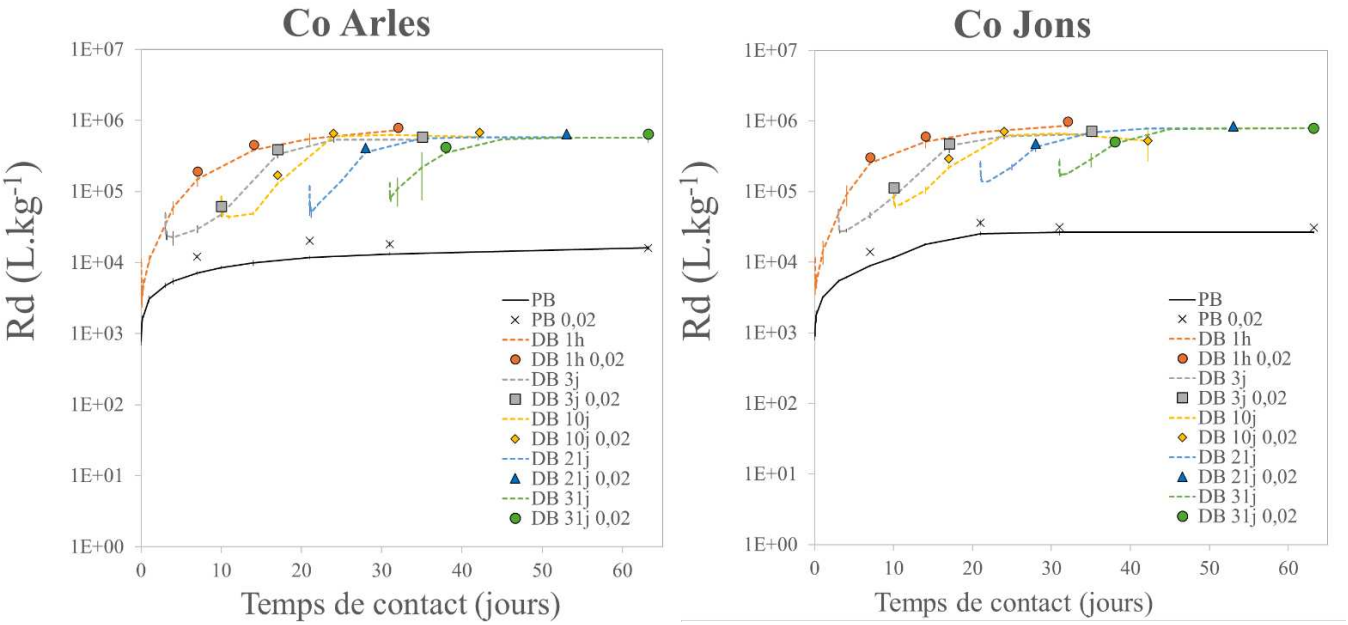


Figure 45 : R_d dans les batchs parents (PB) et dilués (DB) selon une quantification du dissous par filtration à 0,45 µm (lignes) ou 0,02 µm (points).

4.2.2. Analyse des données obtenues en comparaison avec la littérature

Les données de la thèse ont été comparées avec les K_d de la littérature issus de la base de données présentée dans Tomczak *et al.* (2019) et de la base de données ERICA (Brown *et al.*, 2008). La base de données de Tomczak *et al.* (2019) rassemble des K_d obtenus dans les eaux de surface continentales dites « freshwaters » (*figure 46*), en laboratoire et *in situ*. La base de données a été exploitée ici en excluant les données obtenues à pH inférieur à 6 et supérieur à 9. Les mesures de terrains proviennent de lieux variés dans le monde, mais les quelques sites d'études trop spécifiques comme les terrains miniers et/ou fortement contaminés ont été exclus ici à cause de leurs conditions physicochimiques plus extrêmes. Les isotopes stables et radioactifs ont été considérés. Par conséquent, 2022 valeurs de la littérature ont été conservées à partir de la base de données initiale, à mettre en regard de la totalité des R_d de notre étude, soit 2795 valeurs (700 valeurs par RN en comptant les cinq échantillons et les réplicats). Cinq valeurs seulement ont été écartées (3 pour Ag et 2 pour Mn) car négatives.

La base de données issue du logiciel ERICA est classiquement utilisée pour évaluer le risque radiologique pour les organismes terrestres, d'eau douce et marins (Brown *et al.*, 2008 ; ERICA Tool, 2025). Elle inclut une valeur moyenne de K_d, qui sert notamment dans ce logiciel à estimer la fraction dite biodisponible des contaminants (*i.e.* la fraction dissoute pouvant être incorporée par les organismes). Ces K_d sont basés sur des valeurs obtenues uniquement *in situ* pour nos quatre éléments, et ils ne correspondent pas exactement aux moyennes de la base de données de Tomczak *et al.* (2019), même s'ils sont assez cohérents (*figure 46*).

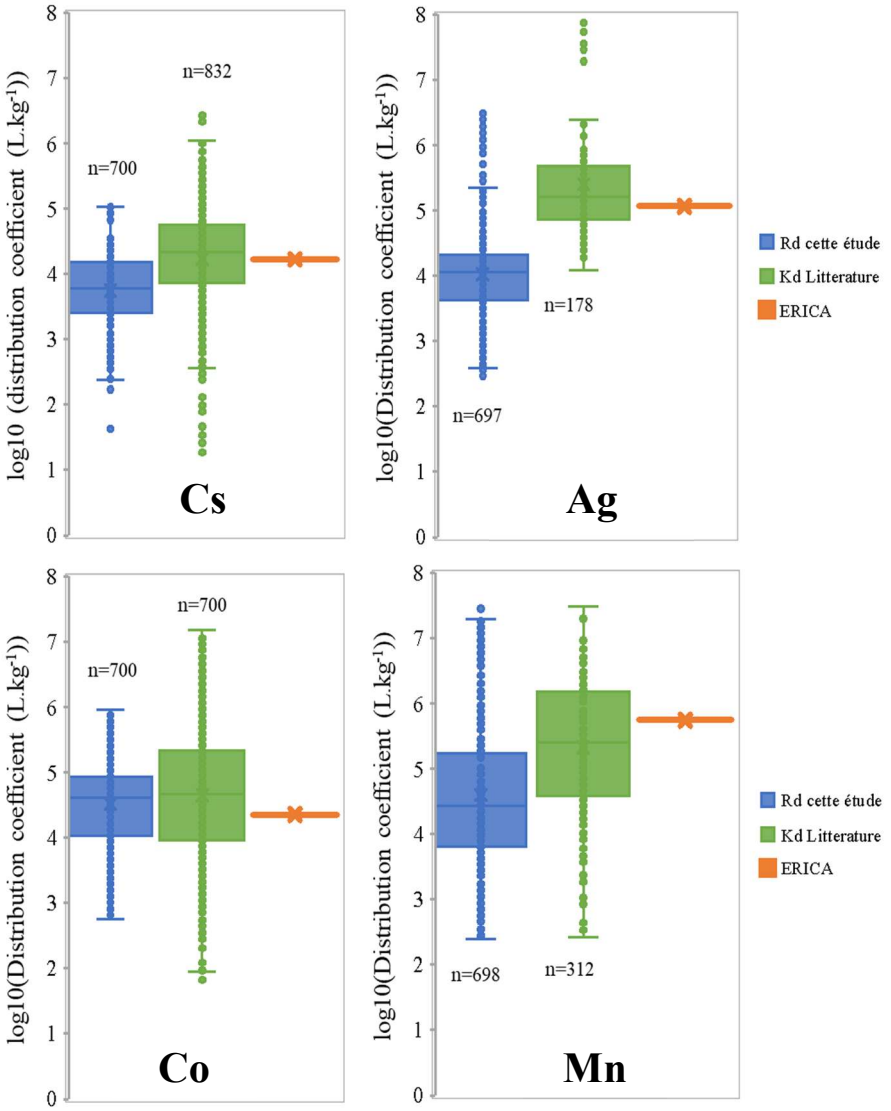


Figure 46 : Distribution des coefficients de distribution (R_d) de cette étude et des coefficients de distribution K_d de la littérature (Tomczak *et al.* 2019), et moyennes fournies par ERICA.

Co est l'élément dont les valeurs de cette étude sont les plus proches de celles de la littérature, tandis que celles pour le Cs, Mn et Ag présentent une distribution centrée vers de plus faibles valeurs, jusqu'à un ordre de grandeur en dessous (*figure 46* et *tableau 7*). L'importante quantité de données de nos expérimentations permet cependant de recouvrir une bonne partie de la distribution de Mn, Co et Cs, mais la distribution d'Ag est plus décalée. A noter que l'on ne retrouve pas ici les hautes valeurs extrêmes d'Ag à $+10^7$ L.kg^{-1}, mais celles-ci sont issues de Webster-Brown & Webster (2007) et proviennent de MES récoltées dans le lac Vanda, en Antarctique, où les conditions redox sont particulières, avec une relation positive entre l'Ag sorbé et la présence importante de Fe (jusqu'à 10 % de la masse).

	Cette étude				Littérature			
	5%	**50%**	95%	**N**	5%	**50%**	95%	**N**
Cs	5,29x10^2	**6,01x10^3**	3,41x10^4	**700**	4,54x10^2	**2,19x10^4**	2,50x10^5	**832**
Co	1,54x10^3	**4,14x10^4**	5,86x10^5	**700**	1,14x10^3	**4,70x10^4**	2,02x10^6	**700**
Ag	5,65x10^2	**1,15x10^4**	2,37x10^5	**697**	3,51x10^4	**1,64x10^5**	6,13x10^7	**178**
Mn	9,21x10^2	**2,75x10^4**	7,60x10^6	**698**	2,51x10^3	**2,52x10^5**	6,42x10^6	**312**

Tableau 7 : Distribution des R_d (L.kg^{-1}) de Cs, Co, Ag et Mn obtenues lors de la thèse et distribution des Kd de la base de données de Tomczack *et al*., 2019 entre pH 6-9. Les quantiles à 5 %, 50 % et 95 % représentent respectivement les valeurs en dessous desquelles se trouvent 5 %, 50 % (médiane) et 95 % des observations de l'échantillon.

Afin de mieux visualiser la distribution des données obtenues, des fonctions de répartition (CDF pour « Cumulative Distribution Function ») des valeurs de $\log(R_d)$ ont été calculées avec la fonction *ecdf()* de R (R Core Team, 2021). Elles permettent d'examiner la probabilité qu'une valeur soit inférieure à un seuil donné et d'évaluer l'adéquation des distributions empiriques à une loi log-normale, appelée ici distribution « théorique » et calculée avec *pnorm()* (R Core Team, 2021). Elles sont tracées pour chaque modalité pour présenter la probabilité P de chaque valeur de $\log(R_d)$ entre 0 et 1 suivant $F_{\log(Rd)}(x) = P\,(\log(Rd) < x)$.

$F_{\log(Rd)}(x)$ est donc la fonction de répartition qui donne la probabilité P que la variable aléatoire $\log(R_d)$ prenne une valeur inférieure à x. L'adéquation avec la fonction théorique a été quantifié à l'aide de l'erreur quadratique moyenne (RMSE) pour chaque couple empirique/théorique car elle permet de comparer plus facilement des échantillons de données différents puisqu'elle est dans la même unité que P : $RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \frac{(theorique-empirique)^2}{n}}$.

En moyenne, les RMSE sont de 0,32±0,03 (cf. *Annexe D*). La RMSE quantifiant l'écart global entre les courbes empiriques et théoriques, on peut considérer qu'une telle erreur d'environ 30 % sur des probabilités entre 0 et 1 semble raisonnable, compte tenu de la variabilité des échantillons naturels et des effets des dilutions. L'ajustement des distributions empiriques à une distribution théorique facilite la comparaison entre échantillons, grâce une fonction de répartition dont on connait les paramètres. Elle permet ici principalement de représenter visuellement les données, et de comparer les groupes et sous-groupes :

Les CDF empiriques reproduisent globalement bien les distributions théoriques, en particulier pour Cs et Co, tandis que Mn et Ag montrent une plus grande hétérogénéité (*figure* 47). Les distributions de ^{137}Cs sont homogènes, avec des courbes similaires, et simplement décalées

entre les échantillons (*figure 47*) selon l'ordre d'affinité Isère < Arles < Jons < Gier < Saône. Co présente des CDF proches entre les cinq échantillons pour les batchs parents, indiquant une distribution homogène et peu influencée par l'échantillon. Il montre des distributions plus étalées pour les batchs dilués, dans l'ordre Saône < Isere ~ Gier < Jons~Arles.

Mn et Ag montrent plus de divergences selon les échantillons, avec des distributions plus étalées, indiquant une plus grande variabilité dans les données - en particulier ^{54}Mn qui a montré des comportements très réactifs. Ce sont d'ailleurs les éléments qui montrent le plus grand écart avec la distribution théorique (*figure 47*).

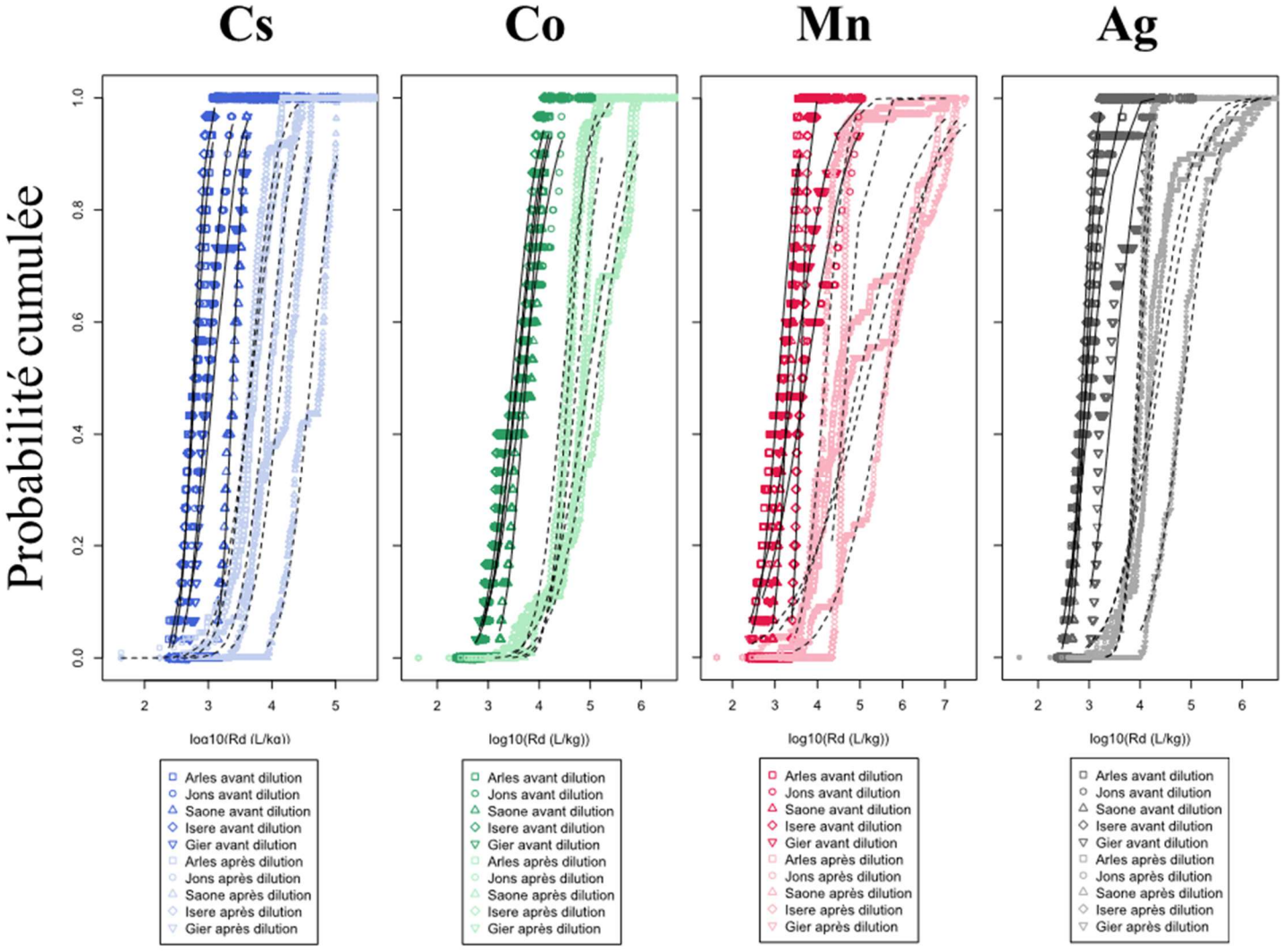


Figure 47 : CDF de toutes les données obtenues lors de la thèse. Les points colorés sont les distributions empiriques construites à partir des données de cette étude, et les lignes noires sont les fonctions de distribution théoriques. Les points foncés ont été obtenus avant dilution (n=30), les points clairs après dilution (n=110).

Ainsi, on peut observer plus clairement que les distributions après dilution sont systématiquement décalées vers des valeurs plus élevées de R_d, traduisant la resorption. Les médianes (ou moyennes géométriques) des CDF théoriques sont d'au moins un ordre de

grandeur plus élevées après dilution (cf. *Annexe D*) : avant dilution elles sont dans l'ordre Cs ($1{,}2x10^3$) ~Ag ($1{,}3x10^3$) < Mn ($2{,}9x10^3$) < Co ($5{,}4x10^3$), et passe après dilution à Cs ($1{,}9x10^4$) ~ Ag ($2{,}3x10^4$) < Co ($7{,}9x10^4$) < Mn ($1{,}1x10^5$).

La distribution post-dilution est aussi plus étalée, soulignant à nouveau une variabilité accrue. Un test de type Fisher, ou Least Significant Difference (LSD) a été réalisé à titre exploratoire pour comparer les groupes d'échantillons entre eux (*i.e.* entre RN, échantillons, batchs parents et dilués) et parce que la répartition des temps d'observation est homogène. La différence entre les distributions avant et après dilution était statistiquement significative (p-value < 0.05) pour pour Arles et Jons (4 RN), dû à la resorption post-dilution lors de cette série expérimentale, qui a créée des distributions de valeurs plus distinctes avec des écarts-types moins importants (cf. *Annexe D*). Pour les trois autres échantillons, ce n'est pas systématique, à cause d'écarts-types plus importants qui limite les distinctions. Ainsi, si ces approches statistiques offrent un aperçu global de la distribution des données de R_d, elles ne seront pas approfondies davantage ici, l'objectif étant avant tout de contextualiser les observations plutôt que d'engager une analyse statistique avancée qui dépasserait le cadre de cette présente étude.

Les données de cette étude ont donc été séparées entre avant et après dilution afin d'observer dans quelles gammes elles se situent (*figure 48*) au regard de la littérature. Cette comparaison confirme à nouveau la plus grande amplitude des données après dilution, qui sont plus proches des données de la littérature pour les 4 éléments, tandis que les données avant dilution, bien que moins nombreuses, sont inférieures à la médiane (Q2). Ainsi, avec cinq échantillons du même

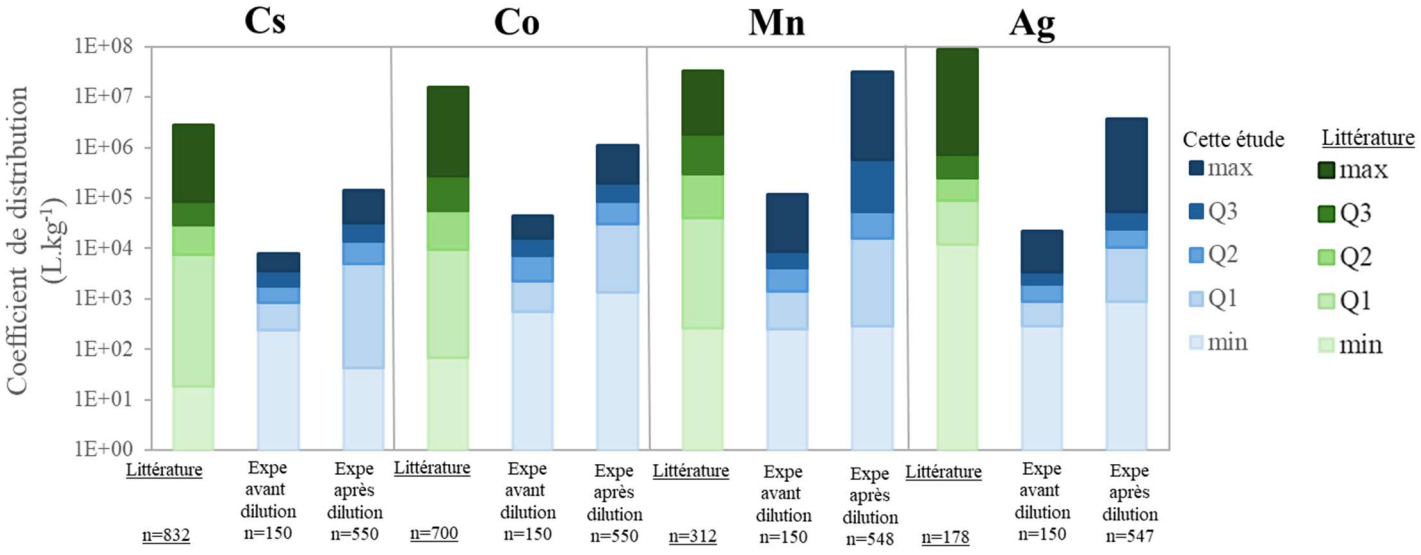


Figure 48 : Distribution des données de R_d de cette étude avant et après dilution et des coefficients de distribution de la littérature (min, max, Q1 = premier quartile, Q2 = deuxième quartile, Q3= troisième quartile), max).

bassin versant on observe déjà une bonne amplitude, et avec les dilutions, on recouvre l'ensemble de la base de données de la littérature pour Mn (*figures 48 et 49*), et une distribution plutôt bien centrée pour Cs et Co. Ceci n'aurait pas été le cas sans les dilutions.

Certaines études de la littérature en laboratoire ont spécifié si les K_d ont été obtenus en conditions d'adsorption ou désorption. Le nombre de données en désorption est au moins 2 fois plus faible qu'en sorption, mais on retrouve la même tendance pour les médianes et moyennes à être plus élevées en conditions de désorption (*figure 49*). Pour cette étude, le ratio entre les R_d avant et après dilution est de 10 pour Cs, 11 pour Co, 14 pour Mn et 13 pour Ag (comparaison des moyennes géométriques). Pour la littérature, ce ratio est de 2 pour Cs, 14 pour Co, 7 pour Mn et 4 pour Ag. Cependant, la variabilité étant très importante et dépendante du temps, les écarts-types sont à chaque fois largement supérieurs (induisant une incertitude jusque deux ordres de grandeurs au-dessus de la valeur), ce qui rend la comparaison délicate et

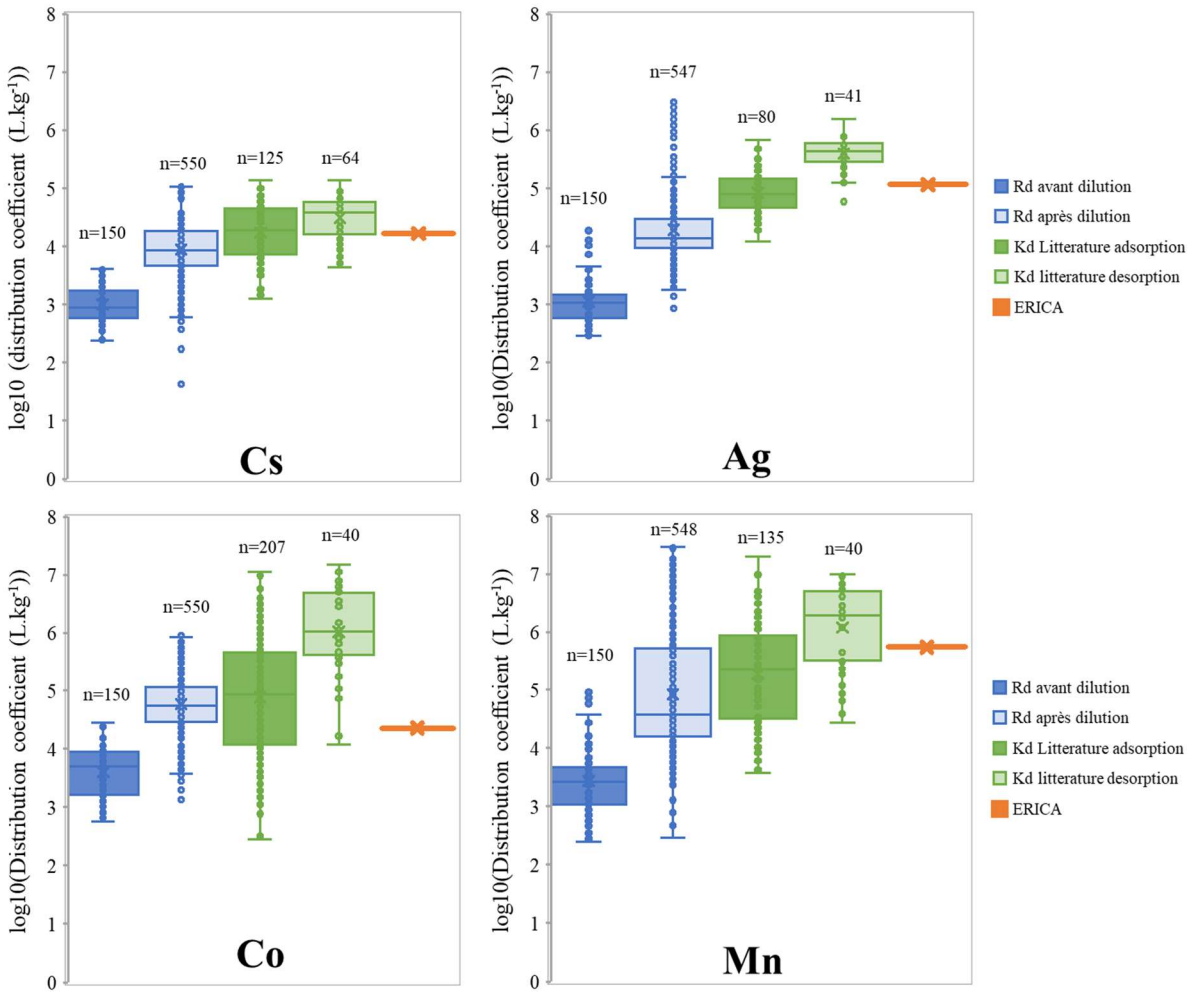


Figure 49 : Distribution des coefficients de distribution (R_d) de cette étude avant et après dilution et des coefficients de distribution K_d de la littérature (Tomczack *et al.,* 2019) obtenus en adsorption ou désorption (laboratoire), et moyennes fournies par ERICA.

seulement indicative. On peut cependant noter que la différence observée dans la littérature se retrouve dans notre expérimentation, où elle est même plus marquée pour Cs, Mn et Ag.

La comparaison avec les bases de données existantes montre donc que nos valeurs expérimentales sont globalement cohérentes avec celles de la littérature, bien que les R_d de Cs, Co et Ag soient en moyenne plus faibles (comme observé par Eyrolle *et al.*, 2020 à Arles), surtout par rapport aux données acquises en laboratoire. Les analyses de la distribution des données soulignent la variabilité des R_d avant et après dilution, et montrent qu'après dilution nos distributions sont plus étendues à cause des phénomènes de désorption-resorption observés, et que nos valeurs médianes sont systématiquement plus élevées d'un facteur 10 ou plus. Dans tous les cas, le facteur entre avant et après dilution est retrouvé entre adsorption/désorption dans la littérature. Cette observation met en évidence l'intérêt de considérer l'effet des dilutions et les processus dynamiques associés dans l'interprétation des coefficients de distribution. En effet, elles montrent qu'une dilution peut induire une différence significative des R_d en augmentant l'amplitude des valeurs et la moyenne géométrique, paramètre utilisé pour la modélisation. Des coefficients de partage obtenus sur une sorption simple à une étape, ou ponctuellement *in situ* semblent donc limités par rapport à l'amplitude possible des R_d, surtout que différents états stationnaires (plus facilement assimilables à des K_d) avant et après une dilution peuvent être observés et suggèrent donc qu'une dilution pourrait changer l'état d'équilibre du système modélisé.

Conclusion

Les expériences ont été conçues pour alimenter les modèles afin d'améliorer les prévisions lorsque l'équilibre entre les radionucléides, les particules et l'eau est perturbé ou n'est pas encore atteint. Elles ont permis d'affiner la compréhension de la dynamique d'adsorption/désorption dans les rivières grâce à de nouveaux ensembles de données mettant en évidence les effets du temps, de la dilution et de l'âge de la contamination sur la sorption. Les dilutions des suspensions contaminées ont induit une diminution rapide des R_d, suivie d'une cinétique de resorption plus ou moins marquée, et plus ou moins lente. Ces cinétiques post-dilution ont parfois conduit à des états stationnaires distincts avant et après la dilution, les R_d atteints après dilution étant en moyenne significativement plus élevés et présentant une plus grande variabilité que ceux mesurés avant dilution.

Si l'état d'équilibre peut en effet être modifié après un changement environnemental tel qu'une dilution, des études complémentaires à l'échelle des rivières pourraient permettre d'évaluer l'impact d'une approche cinétique ou d'une approche à l'équilibre sur les prévisions de transfert, en particulier dans les zones soumises à des dilutions (confluences, barrages).

En ce qui concerne la quantité totale de contamination remobilisée, cette étude révèle que les quatre radionucléides étudiés sont fortement adsorbés mais qu'ils peuvent relarguer jusqu'à 22 % de l'activité initiale dans le batch dilué. Un effet de vieillissement n'a été observé que pour le ^{60}Co pour Arles et Jons, ainsi que de manière plus atténuée pour Gier.

Les premiers travaux d'ajustements de modèles cinétiques ont clairement montré une amélioration de la prédiction dans les batchs parents par rapport à l'approche à l'équilibre, ce qui était un des objectifs recherchés. Les modèles cinétiques ont fourni de meilleurs résultats en permettant de considérer des temps de réaction distincts entre adsorption et désorption, ainsi que la saturation. Lorsque les radionucléides présentaient une gamme plus large de R_d et une réactivité plus élevée, les modèles cinétiques rendaient mieux compte de la variabilité observée.

Cependant, l'intérêt d'un modèle à deux cinétiques (KK) ou une cinétique (EK) par rapport au Kd dans un contexte fluvial peut être encore à discuter en raison du plus grand nombre de

paramètres requis. Dans ce contexte, à court terme après une contamination ou une dilution, il est clair que les rapports d'activité devraient être mieux estimés en utilisant des modèles cinétiques plutôt que le modèle Kd, mais si les prédictions en laboratoire ont parfois montré une amélioration avec deux cinétiques par rapport à une, ce n'était pas systématique.

Les modèles cinétiques se sont révélés limités pour prédire les cinétiques complexes observées expérimentalement post-dilution, en particulier lorsqu'un état stationnaire avait été atteint avant dilution. Ceci rend difficile à ce jour l'évaluation précise de l'impact de certaines hypothèses car le comportement général n'est pas bien prédit sur l'entièreté des observations. Par exemple, l'effet des processus de saturation n'est pas encore clair à cause de la sensibilité aux autres paramètres d'entrées et aux limites révélées des modèles utilisés. Ces modèles sont très bien adaptés pour des expérimentations à une étape et prédisent très bien la cinétique de batch parent et un retour à l'état stationnaire atteint. Mais cette description simplifiée a montré des limites dans les processus de sorption/désorption impactés par des changements dans le système. Des études supplémentaires sont nécessaires pour comprendre précisément les mécanismes en jeu après un changement des conditions environnementales. Ces questions sont développées en perspectives.

Chapitre 5 : Perspectives

L'objectif du projet FRACDYN était d'obtenir des données et des paramètres destinés à être intégrés dans les modèles de rivières développés par l'ASNR et EDF. Les travaux de modélisation ont été menés en parallèle mais ils n'ont pas pu aboutir dans le temps de la thèse. Néanmoins, le code de l'ASNR (décrit ci-dessous) a été modifié début 2025 pour pouvoir intégrer un fractionnement solide-liquide dynamique ; et côté EDF, des discussions ont porté sur le développement de scénarios pouvant permettre de comparer les prédictions avec et sans cinétiques. Ces échanges avec les modélisateurs ouvrent ainsi des perspectives qui seront réalisées et approfondies au-delà du projet et qui sont abordées ci-dessous.

Par ailleurs, un travail d'investigation a commencé pour mieux comprendre quelles modifications structurelles ont pu être induites par les dilutions. Des expérimentations supplémentaires ont été réfléchies pour les mettre en évidence et elles sont présentées en 5.2. Ainsi, si par exemple la désagrégation ou la diffusion au sein des micro-agrégats joue un rôle significatif, l'intégration d'une diminution de la granulométrie et/ou d'un phénomène physique tel que la diffusion dans la modélisation pourrait améliorer les prévisions.

Dans tous les cas, une attention particulière devrait être portée à l'accessibilité des sites d'adsorption, et des paramètres supplémentaires reliant les états d'équilibre à la charge en suspension pourraient être explorés.

Le travail d'exploration des paramètres initiaux pourrait aussi être approfondi afin de parcourir une plus grande fenêtre d'ajustement pour évaluer plus précisément la sensibilité des modèles aux paramètres de départ.

L'effet de la fraction colloïdale s'est révélé négligeable pour Cs, mais il peut jouer sur Co, surtout dans le premier mois. Des mesures supplémentaires avant les 7 jours de contact auraient permis de préciser l'impact sur la cinétique à court terme. Dans le futur, il serait intéressant de continuer à inclure des filtrations à 0,02 µm pour Co, et avec des filtres adaptés pour Mn et Ag, pour rapporter une proportion de RN sorbé à deux fractions granulométriques distinctes. Cette précision induit cependant une augmentation du niveau de complexité, dont l'intérêt à l'échelle de la rivière reste encore à définir.

5.1. Applications à la modélisation des transferts en rivière

Afin d'évaluer l'impact d'un fractionnement dynamique sur la prédiction du transfert de RN en rivière, les paramètres obtenus par modélisation peuvent être implémentés dans les modules spécifiques régissant le fractionnement solide-liquide de modèle pouvant suivre le transfert à l'échelle de la rivière. Des scénarios de rejets fictifs sur le Rhône avaient été choisis pour tester une première comparaison de manière préliminaire. L'idée est de suivre le transfert d'un seul rejet ponctuel et de comparer l'activité dissoute à l'embouchure dans le temps selon que le fractionnement ait été modélisé à l'équilibre (Kd) ou avec une dynamique (avec des constantes cinétiques). La prise en compte de la saturation n'est pas prévue pour ce premier exercice.

Deux modèles de transfert en rivière différents, codés respectivement par deux membres du projet FRACDYN, Philippe Ciffroy (MERLIN-Expo, Ciffroy *et al.*, 2016) et Patrick Boyer (CASTEAUR, Boyer & Beaugelin-Seiller, 2002), proposent dorénavant une option de fractionnement solide-liquide dynamique en plus de l'option à l'équilibre avec un Kd. Les paragraphes suivants présentent les deux modèles et les scénarios qui ont été envisagés avec ces chercheurs mais qui n'ont pas pu être finalisés dans les temps.

5.1.1. Présentation succincte des modèles rivière

5.1.1.1. CASTEAUR-X

Le code CASTEAUR (CAlcul Simplifié des Transferts dans les cours d'EAU Récepteurs) modélise les évolutions dans le temps et l'espace des concentrations de RN dissous et particulaires rejetés en routine ou accidentellement dans le milieu fluvial. CASTEAURx est une nouvelle version initiée en 2018 qui permet de prendre en compte des ouvrages et dérivations, importants dans le Rhône. Le code possède plusieurs modules : hydrographique, hydraulique, sédimentaire et radiologique (*figure 50*). Pour les objectifs de FRACDYN c'est le module radiologique qui a été modifié. Le fractionnement est évalué dans la colonne d'eau et dans trois couches sédimentaires (interface, active et passive). A chaque pas de temps, ce fractionnement est intégré à la chaine de calcul du code CASTEAURx à la suite de la résolution des transferts sédimentaires et des processus de dispersion des radionucléides, et il précède le module de résolution des décroissances et filiations radioactives. Le code s'appuie sur l'hypothèse que les classes granulométriques conditionnent le fractionnement en fonction de

leurs surfaces spécifiques et les transferts entre la colonne d'eau et les sédiments de fond en fonction de leurs dynamiques sédimentaires. Le modèle prend donc en compte la taille et la concentration des particules dans la colonne d'eau.

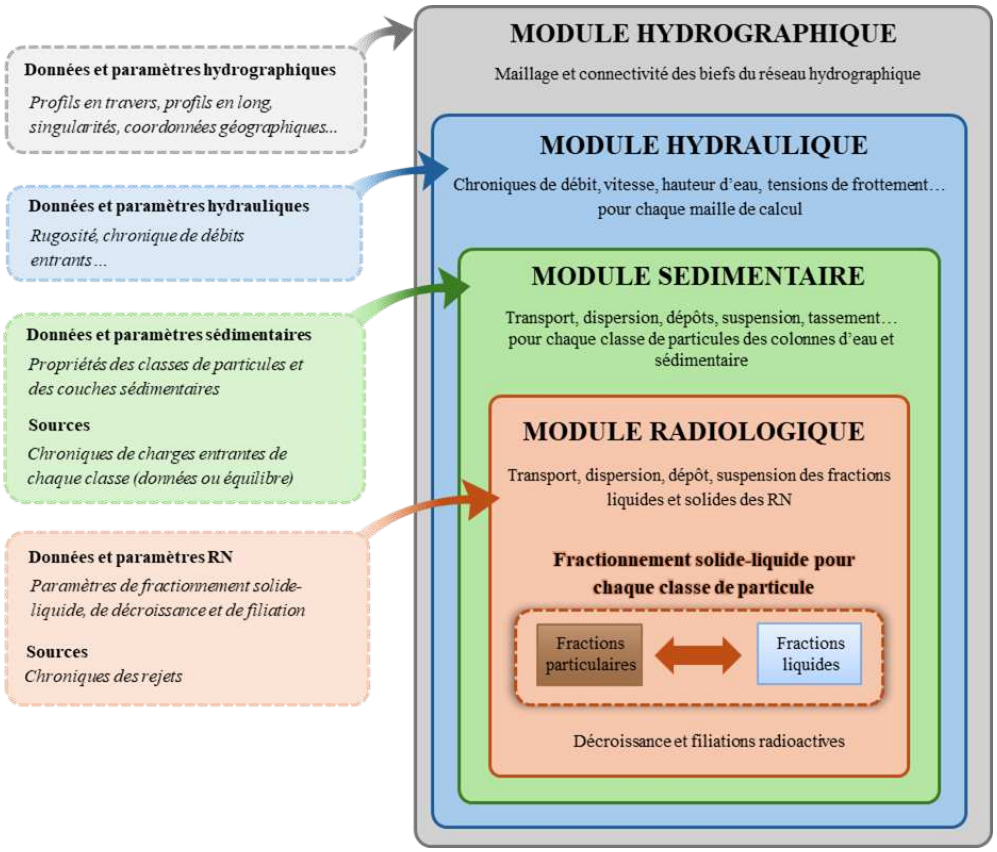


Figure 50 : Positionnement du module de fractionnement dans la structure générale du code CASTEAURx. Schéma repris d'un rapport d'étude de P. Boyer (février 2025).

Le modèle de fractionnement est une adaptation de l'approche EK présentée dans ce manuscrit, et il prend en compte plusieurs classes granulométriques de particules. Pour chacune d'elles sont considérées : une activité particulaire à l'équilibre E, une activité particulaire en échange dynamique K et potentiellement une troisième activité particulaire passive non-échangeable notée P qui permet de tenir compte du bruit de fond géochimique. Le modèle est donc noté EKP, mais P est considéré nul dans ce contexte.

La colonne d'eau est conceptualisée comme une série de 4 compartiments : eau (libre), et 3 couches sédimentaires : interface (la seule en contact avec l'eau), active et passive. Dans chaque compartiment, il y a la composante eau, colloïdes, et des classes de particules solides caractérisées par un rayon et une masse volumique. Ensuite, les concentrations volumiques des composantes sont modélisées par analogie à des particules sphériques avec un rayon propre et deux épaisseurs d'échanges à l'équilibre et dynamique, spécifiques à chaque RN.

5.1.1.2. Merlin EXPO

MERLIN (***M**odelling **E**xposure to chemicals for **R**isk assessment: a comprehensive **L**ibrary of multimedia and PBPK models for **I**ntegration, Prediction, u**N**certainty and Sensitivity analysis)* est un outil conçu pour évaluer le devenir des substances chimiques dans l'environnement et leur exposition potentielle pour l'humain. Grâce à sa structure modulaire, il permet de créer des scénarios personnalisés pour simuler la distribution des contaminants dans divers milieux environnementaux et biologiques. Il combine des modèles multimédias environnementaux avec des modèles pharmacocinétiques à base physiologique (PBPK) pour une évaluation complète de l'exposition. Le logiciel couvre l'ensemble du processus d'évaluation de l'exposition, depuis la présence de substances chimiques dans l'environnement jusqu'à leur absorption et distribution dans le corps humain.

MERLIN-Expo possède aussi des fonctionnalités pour réaliser des analyses d'incertitude et de sensibilité, essentielles pour identifier les principaux facteurs influençant l'exposition. Il permet d'effectuer des simulations à la fois déterministes et probabilistes, en mode stationnaire ou dynamique, adaptées à différents scénarios d'évaluation des risques. L'outil est en licence libre et téléchargeable à l'adresse https://merlin-expo.eu/download-merlin-expo/

Le modèle utilisé est le modèle Rivière qui peut simuler la distribution de radionucléides entre l'eau, les MES et les sédiments. Le système fluvial est défini comme une boîte tridimensionnelle, définie par sa longueur, sa largeur et sa profondeur. L'échelle spatiale et la résolution sont alors régies par l'homogénéité de la masse d'eau étudiée. Pour les masses d'eau présentant des variations relatives importantes dans leurs dimensions (en particulier la profondeur qui influence le dépôt de particules), il est possible de subdiviser la zone en plusieurs zones homogènes successives et de les coupler. Le modèle Rivière suppose que les contaminants sont distribués de manière homogène le long du transect de la rivière. La résolution temporelle peut se faire à l'échelle de la journée ou de l'heure.

Les compartiments du module (*figure 51)* sont l'eau (fraction dissoute de la colonne d'eau, avec seuil de coupure à 0,2 ou 0,45 µm), les MES de la colonne d'eau, l'eau brute de la colonne d'eau (la somme de l'eau et des MES), le sédiment (particules et eau porale au fond de la masse d'eau), l'eau porale du sédiment (eau dissoute dans les sédiments avec seuil de coupure à 0,2 ou 0,45 µm).

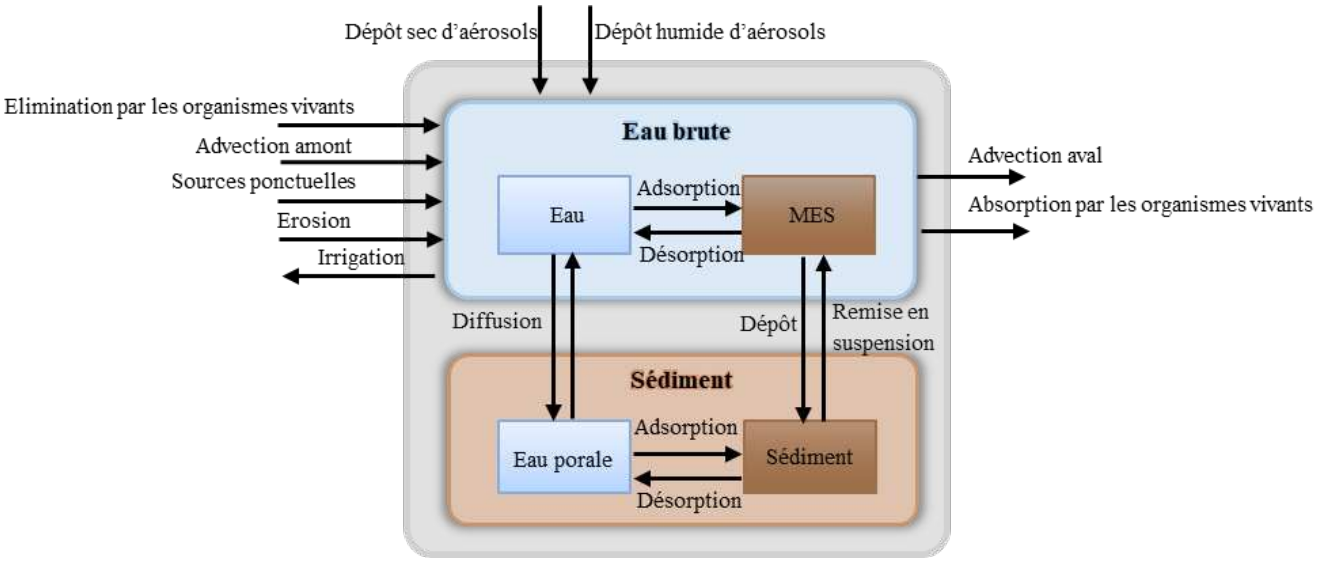


Figure 51 : Schéma des compartiments (milieux) du module rivière avec les apports de charge, les pertes et les échanges (pour les métaux). Issu et repris de la documentation du module (P. Ciffroy).

Les échanges entre eau et particules sont codés de manière empirique et analytique (vs mécanistique et numérique) et deux options sont disponibles : à l'équilibre avec un K_d ou dynamique avec un KK à réactions en série (quatre paramètres cinétiques). A la différence de CASTEAUR qui base le fractionnement sur les tailles granulométriques, l'approche est ici géochimique : les compartiments solides sont dissociés entre quatre principaux types de phase solide : organiques, carbonates, oxydes et argiles. Les K_d peuvent être issus du modèle de spéciation géochimique MINTEQA2, ou estimés à partir de la littérature (*e.g.* Allison & Allison, 2005 ; Tomczak *et al.*, 2019). Ils sont liés à la chimie du milieu qui est donc prise en compte : pH, chimie de l'eau, activité biologique si connue, etc.

5.1.2. Présentation des scénarios discutés

Le paramétrage du code implique de connaître les données hydrographiques du linéaire du fleuve, les termes sources en débit correspondants aux débits entrants des affluents, les rejets et les paramètres de calcul tels que la durée des calculs et les pas d'espace et de temps. Les paramètres de fractionnement solide-liquide initiaux seront d'abord issus de la publication Flipo *et al*., 2025 et adaptés pour MERLIN ou CASTEAURx.

Pour les deux modèles en rivière, les réactions sont en série, ainsi les constantes sont toutes exprimées en s^{-1}. Pour ceci, les constantes de désorption exprimées en $L.kg^{-1}.s^{-1}$ sont converties en tenant compte de la charge des matières en suspension.

Pour CASTEAURx, le premier scénario envisagé se rattachera à une étude faite sur le suivi d'un rejet du site de Saint-Alban en 2021. Le domaine d'étude s'étendra sur un linéaire du

Rhône de plus de 600 km depuis le CNPE du Bugey en amont de Lyon jusqu'aux embouchures du grand Rhône et du petit Rhône. Les données utilisées pour représenter ce linéaire sont organisées en 162 biefs décrits par des sections réparties au pas de 4m et associées à des coordonnées géographiques (latitude, longitude), une côte, une largeur au plafond, un angle de berge et un coefficient de rugosité de Strickler. Ces données sont construites de façon semi-automatique à partir d'un système d'information géographique. Le paramétrage des débits entrants dans le Rhône par ces confluences sera réalisé à partir des stations de l'OSR.

Pour Merlin, les discussions ont tourné autour de la réalisation de scénarios qui pourraient être pensés comme des exercices théoriques fictifs (*figure 52*). Les données d'entrée seraient inspirées du Rhône de l'exercice de Saint Alban. Les affluents et barrages de ces scénarios ne seraient donc pas réels mais implémentés selon le scénario dans la grille de MERLIN.

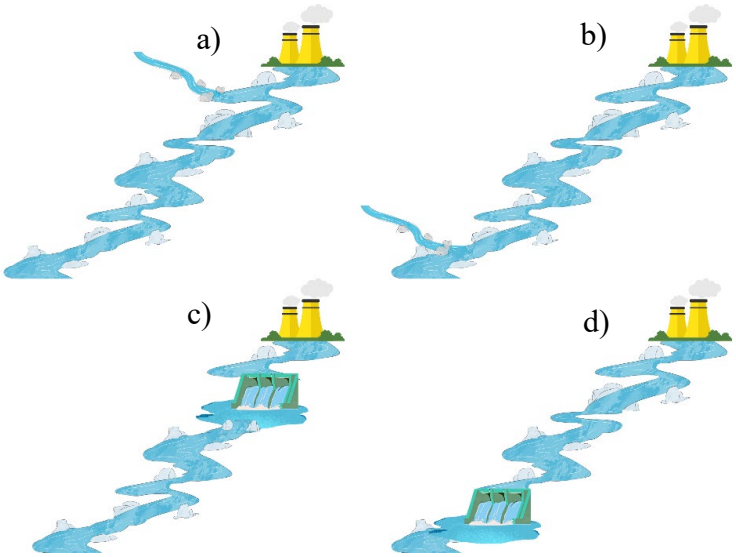


Figure 52 : Schéma conceptuel des scénarios fictifs utilisés dans merlin a) Affluent proche du rejet, b) Affluent aval, c) barrage proche, d) barrage aval

Les principales modifications entre les différents scénarios *(tableau 8*), outre la considération des paramètres cinétiques, résident dans la localisation des ouvrages, des affluents et du débit considéré.

EXERCICE ST ALBAN CASTEAURx	**Niveau 1**	**Niveau 2**	**Niveau 3**	**Optionnel**
SCENARIO A Exercice St alban	**Kd littérature** Equilibre instantané réversible	**Kd ajusté** Equilibre instantané réversible	**E-K** Equilibre et cinétique Granulométrie fixe	**E-K** Equilibre et cinétique Granulométrie distribuée
SCENARIO X Changement climatique Etiage + rejets	**Kd littérature** Equilibre instantané réversible	**Kd ajusté** Equilibre instantané réversible	**E-K** Equilibre et cinétique Granulométrie fixe	
RHONE FICTIF MERLIN EXPO	**Niveau 1**	**Niveau 2**	**Niveau 3**	**Optionnel**
SCENARIO A type Rejet HAUT RHONE Apports et dilutions par affluent proche	**Kd littérature** Equilibre instantané réversible	**Kd ajusté** Equilibre instantané réversible	**K-K** Double cinétique	**K-K** moins de paramètres (par exemple irreversibilité, *i.e.* $k_2^- = 0$)
SCENARIO B type Rejet HAUT RHONE Apports et dilutions par affluent lointain	**Kd littérature** Equilibre instantané réversible	**Kd ajusté** Equilibre instantané réversible	**K-K** Double cinétique	
SCENARIO C type Rejet HAUT RHONE Apports et dilutions par barrage proche	**Kd littérature** Equilibre instantané réversible	**Kd ajusté** Equilibre instantané réversible	**K-K** Double cinétique	
SCENARIO D type Rejet HAUT RHONE Apports et dilutions par barrage lointain	**Kd littérature** Equilibre instantané réversible	**Kd ajusté** Equilibre instantané réversible	**K-K** Double cinétique	

Tableau 8 : Scénarios envisagés à niveaux de complexités croissants afin de comparer les prédictions de MERLIN-Expo et CASTEAURx selon un fractionnement solide-liquide à l'équilibre ou dynamique

Ces scénarios ont donc été envisagés dans le but de comparer les prédictions selon des niveaux de complexité croissants (*e.g.* Ciffroy *et al*. 2007) du module de fractionnement solide/liquide. Leur réalisation avec CASTEAURx et MERLIN-Expo permettra d'évaluer la sensibilité d'une approche dynamique selon les spécificités des codes des deux modèles. A chaque fois, le premier niveau de complexité est le Kd avec un paramètre de la littérature, comme le font déjà les modélisateurs. Ensuite, il sera possible d'introduire les Kd ou les paramètres cinétiques obtenus avec les ajustements, sachant que des intervalles de confiance des paramètres peuvent être intégrées dans MERLIN-Expo. Ceci permettra de comparer les approches à partir d'ajustements effectués sur le même système. Pour CASTEAURx, des premiers tests du module sur les données expérimentales de la thèse ont permis d'appréhender l'importance de la granulométrie avant et après dilution. Ainsi, les scénarios pourraient intégrer une granulométrie fixe (obtenue expérimentalement sur les MES de départ) ou une granulométrie distribuée selon le débit et donc la charge en suspension.

5.2. Perspectives expérimentales

Comme il a été dit en début de chapitre, un travail d'investigation a commencé durant la fin de thèse pour mieux comprendre si des modifications structurelles ont été pu être induites par les dilutions et causer les phénomènes de resorption. Des phénomènes de désagrégation ou de défloculation pourraient par exemple être potentiellement responsables d'un changement de l'accessibilité des sites de sorption. Cette partie propose donc des expérimentations qui pourraient apporter de plus amples informations sur cette question.

La première proposition concerne un suivi fin de l'évolution de la granulométrie des suspensions, ce qui n'a pas pu être fait ici (suspensions radioactives et trop peu concentrées en MES après dilution). Ainsi, une création des suspensions mère et des batchs pourraient être effectuées à l'identique mais sans contamination des batchs parents. Des étapes de dilution pourraient être enclenchées de la même manière, en prélevant la suspension du batch parent pour créer des batchs dilués (*figure 53*).

Les premières analyses devraient être effectuées par granulométrie, en veillant à une maitrise complète de la charge en suspension.

Cette analyse n'est pas simple à mettre en place car le granulomètre à utiliser doit pouvoir mesurer la distribution granulométrique du batch parent et du batch dilué avec précision, sans déstructurer les MES. En effet, les mesures au granulomètre par diffraction laser nécessitent une circulation de la suspension et la charge doit être confortable afin que l'obscuration de la lumière ne soit ni trop basse ni trop élevée. Avec nos rapports de dilution par exemple les suspensions dans les batchs dilués ne peuvent pas être mesurées au granulomètre laser. Dans ce cas, pour évaluer s'il existe une modification de l'agrégation avec la charge en suspension, des expériences réalisées à différentes charges en suspension (selon les valeurs hautes et basses de la fenêtre de mesure) permettraient de déterminer si une désagrégation est observée lors d'une dilution.

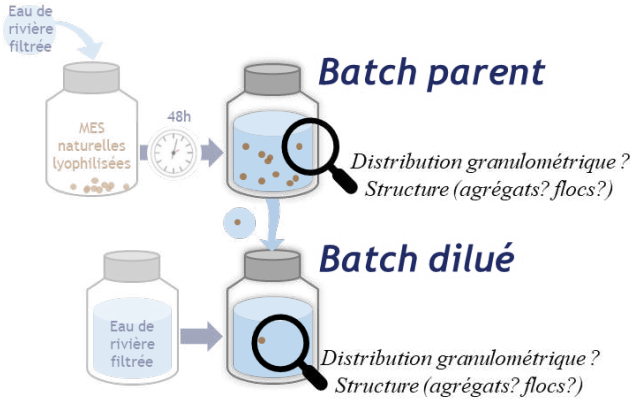


Figure 53 : Schéma synthétique des perspectives expérimentales de la thèse

À une échelle plus globale, l'influence des flocs et agrégats sur la sorption pourrait être étudiée par d'autres approches moins fines, telles que la microscopie électronique pour visualiser leur structure ou encore des techniques de diffusion dynamique de la lumière (DLS) pour analyser leur évolution en suspension. Il reste que travailler sur un floc est particulièrement délicat puisqu'il est difficile de le conserver dans son état naturel et de le considérer comme entité cohérente pour des analyses fines.

D'autres techniques pourraient être utilisés pour l'étude des phénomènes micro/nanoscopiques, ce qui est plus complexe que la granulométrie et demande des outils très précis. Dans ce contexte, l'utilisation de synchrotrons, via des mesures SAXS et WAXS (diffraction des rayons X à petits et grands angles, *e.g.* Gilbert *et al.*, 2009), pourrait être pertinente pour caractériser l'organisation interne des micro/nano agrégats à l'échelle nanométrique et sub-micrométrique.

Ce type de mesures a été réalisé en 2024 dans le cadre du programme AGREDYN (Financement Fédération de Recherche Eccorev). Ce projet piloté par Jérôme Labille au CEREGE avait pour but d'évaluer le rôle de la porosité d'agrégats sur l'adsorption. Ces

mesures, en lien avec la thèse mais dont les résultats sont encore en cours de traitement, permettront potentiellement d'en savoir plus sur les microstructures et les micro-agrégats dans l'objectif aussi d'avoir une meilleure connaissance du caractère fractal des micro-agrégats. Les cinq échantillons de MES de la thèse ont été analysés pour des premiers essais sur la ligne SWING du Synchrotron SOLEIL. Les échantillons habituels de la ligne SWING sont à priori des phases pures, des gels et des suspensions ou solides très homogènes, et les conditions de mesures de nos suspensions ne nous ont pas permis de maintenir en agitation les échantillons pendant la mesure. Ainsi, la sédimentation, même lente, influait fortement sur les résultats et des mesures de haut en bas et avec le temps ont été effectuées pour évaluer cet effet et pour suivre la dynamique de la suspension. Par ailleurs, des échantillons solides de MES issus de l'échantillothèque de l'OSR ont été analysés, en comparant aussi le moyen de prélèvement (PAP, laisse de crue, centrifugation) et les traitements subis (tamisé, broyé, séché, lyophilisé, etc.).

Enfin, la spectroscopie X (XAS) serait très intéressante pour caractériser la répartition des éléments associés aux phases particulaires, et évaluer leur spéciation. L'idéal serait de réaliser des analyses après contamination, mais aussi après une dilution pour observer s'il y a des changements dans les phases porteuses. Ceci n'a pas été fait à cause des fortes contraintes liées à nos expérimentations : la difficulté de récupérer la très faible quantité de MES et le type de contamination radioactive. Une telle analyse demande donc une anticipation particulière en vue d'optimiser la récupération et le conditionnement des particules contaminées.

Conclusion générale

Les questions et les hypothèses de recherche du projet exposées au début de ce mémoire peuvent être synthétisées ainsi :

QUESTIONS DE RECHERCHE	HYPOTHESES	METHODOLOGIE	REFERENCE MANUSCRIT
Q1. Le protocole développé nous permet-il d'en apprendre plus sur la dynamique de fractionnement solide/liquide de ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn et ^{110m}Ag?	**H1.** Le protocole permet d'observer des cinétiques d'adsorption et de désorption **H2.** Les quatre RN et cinq échantillons permettent d'observer des comportements différents	Développement d'un protocole et réalisation	CHAPITRE 2, 3, 4
Q2. Que se passe-t-il après une dilution de la contamination ? **Q3.** Est-ce que l'âge de la contamination influe sur les cinétiques après une dilution ?	**H3.** Un état stationnaire est atteint **H4.** Une dilution de la contamination induit une désorption **H5.** L'état stationnaire est retrouvé après dilution **H6.** Une dilution de la contamination met en évidence la réversibilité et/ou l'irréversibilité des sites de sorption **H7.** Le temps de contact avant dilution influe sur les cinétiques en réduisant la réversibilité : il y a effet de vieillissement	Analyse des résultats expérimentaux	CHAPITRE 3, 4
Q4. Le protocole développé nous permet-il d'ajuster et comparer des modèles cinétiques?	**H8.** Le protocole développé permet d'obtenir un jeu de données satisfaisant pour ajuster des paramètres **H9.** Les modèles EK et KK fournissent des paramètres cinétiques à partir des données expérimentales obtenues	Adaptation des modèles et analyse des réponses	CHAPITRE 3, 4
Q5. Les modèles cinétiques peuvent-il mieux reproduire les observations que le Kd?	**H10.** Les modèles type EK et KK sont capable de mieux reproduire les cinétiques d'adsorption et de désorption observées que le Kd **H11.** Les modèles sont capables de prédire toutes les phases de l'expérimentation avant et après dilution	Ajustements des paramètres et analyse des réponses	CHAPITRE 3
Q6. *Peut-on améliorer les prédictions en préférant une approche cinétique à une approche équilibre?* ***Q7.*** *Est-ce qu'il y a des cas particuliers dans lesquels il faudrait préférer une démarche à une autre ?*	***H12.*** *Un modèle cinétique dérivé du Kd peut prédire plus précisément le transfert d'une contamination en rivière* ***H13.*** *Un modèle cinétique dérivé du Kd est plus efficace juste après un rejet, après une retenue d'eau ou l'arrivée d'un affluent*	*Scénarios tests en rivière*	*CHAPITRE 5*

Légende :
Hypothèse validée
Hypothèse partiellement validée
Hypothèse réfutée
A suivre

Ce travail de thèse, dans la multitude des recherches sur les dynamiques de distribution solide-liquide des contaminants, a eu pour fondation le développement d'un protocole expansif et pluriétapes adapté des classiques cinétiques de sorption et de désorption. Ce protocole, à la différence des expérimentations plus habituelles, fait intervenir des dilutions d'une masse d'eau contaminée (contenant des particules de rivière naturelles). L'étude d'une suspension à faible charge en MES induit des difficultés pratiques qui ont été explorées et évaluées par plusieurs moyens afin d'assurer une expérimentation la plus transparente et reproductible possible.

Une particularité de ce travail est le suivi de quatre radionucléides qui présentent des affinités et des comportements différents, offrant un cadre d'analyse plus complet.

Finalement, cette expérimentation, reproduite pour cinq échantillons différents, a permis de rassembler près de 3000 valeurs de ratios solide/liquide, associées à des variables temporelles et de charges en suspension. Une telle expérimentation permet d'acquérir des données très variées qu'il est possible d'analyser sous différents angles pour répondre à divers objectifs. Beaucoup de mesures, calculs, estimations peuvent découler de ces données et former des résultats complets pour observer le fractionnement solide-liquide de manière précise pour différentes situations représentatives des évènements qui peuvent se produire dans un fleuve : crue, apport d'affluent, modification charge et nature MES, etc.

Ces expérimentations ont permis d'observer des dynamiques qui n'étaient pas attendues après dilution, et ce pour l'ensemble des MES testées. Ces nouvelles données semblent ouvrir la porte d'un phénomène encore peu décrit dans la littérature.

L'approche empirique et de type « boîte noire » permet surtout d'avoir une vision globale des dynamiques mises en jeu sur un système complexe mais défini, et le plus réaliste possible, en vue d'affiner le pouvoir prédictif des modèles d'études d'impact qui décrivent le fractionnement solide/liquide de manière simpliste aujourd'hui. Les jeux de données obtenus, associés à des caractérisations effectuées sur tous les échantillons, ont pour vocation d'être utilisés pour tester et comparer de nombreux modèles, mais aussi dans le but de fournir des paramètres cinétiques, encore rares dans ces conditions d'étude et de modélisation en rivière. Les premiers essais ont permis d'obtenir des jeux de paramètres avec et sans saturation des sites et qui peuvent être facilement convertis pour rester le plus adaptable possible aux modèles de transfert en rivière. Par ailleurs, ils ont aussi confirmé le caractère novateur du protocole, en mettant en difficulté des modèles qui fonctionnent très bien sur les cinétiques de sorption à une étape.

Ces résultats peuvent alors servir de marche-pied à des recherches futures déjà entamées, et les données obtenues n'ont pas fini, je l'espère, d'être exploitées.

Bibliographie

Abril, J.M. (1998). Basic Microscopic Theory of the Distribution, Transfer and Uptake Kinetics of Dissolved Radionuclides by Suspended Particulate Matter — Part I: Theory Development. *Journal of Environmentat Radioactivity* 41(3), 307-324. https://doi.org/10.1016/S0265-931X(98)00013-7

Abril, J.M. & Fraga, E. (1996). Some physical and chemical features of the variability of kd distribution coefficients for radionuclides. *Journal of Environmental Radioactivity*, 30(3), 253–270. https://doi.org/10.1016/0265-931X(95)00010-8

Abril, J.M. & García León, M. (1993a). A 2D 4-phases marine dispersion model for non-conservative radionuclides. Part 1: Conceptual and computational model. *Journal of Environmental Radioactivity* 20(2), 71–88. https://doi.org/10.1016/0265-931X(93)90035-6

Abril, J.M. & García León, M. (1993b). A 2D 4-phases marine dispersion model for non-conservative radionuclides. Part 2: Two applications. *Journal of Environmental Radioactivity*, 20(2), 89–115. https://doi.org/10.1016/0265-931X(93)90036-7

Adam, C., Beaugelin-Seiller, K., Henner P. & Colle, C. (2005). Manganese 54 et Environnement. IRSN. https://www.irsn.fr/sites/default/files/documents/larecherche/publications-documentation/fiches-radionucleides/Manganese_Mn54-v2.pdf

Adam, C., Garnier-Laplace, J., Roussel-Debet, S., Germain, P., Connan, O., Boust, D., Fiévet, B., Colle, C., Coppin, F., Gagnaire, B., Laguionie, P., Cagnat, X., Vidal, R., Picolo, J.L., Renaud, P., Stefano, L. & Beaugelin-Seiller, K. (2010). Cobalt 60 et Environnement. IRSN. https://www.irsn.fr/sites/default/files/2023-07/Cobalt60_ENV.pdf

AFNOR (2009). NF T90-210 : Qualité de l'eau – Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire. Association Française de Normalisation.

Albrecht, A. (2003). Validating riverine transport and speciation models using nuclear reactor-derived radiocobalt. *Journal of Environmental Radioactivity,* 66(3), 295–307. https://doi.org/10.1016/S0265-931X(02)00133-9

Alkhatib, E.A. & Chabot, T. (2016). Prediction of Metal Remobilization from Sediments under Various Physical/Chemical Conditions “Design of Experiments Cd, Co and Pb. *Journal of Hydrogeology & Hydrologic Engineering*, 5(2). https://doi.org/10.4172/2325-9647.1000135

Allison, J.D. & Allison, T.L. (2005). Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste. *Report* EPA/600/R-05/074. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development. Accessible à l’adresse : https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NERL&dirEntryId=135783

Ardois, C. & Szenknect, S. (2005). Capability of the Kd model to predict radionuclides behaviour and transport in unsaturated columns under steady flow conditions. *Radioprotection*, 40, S53–S59. https://doi.org/10.1051/radiopro:2005s1-009

ASN (2014). Décision n°2014-DC-0470 fixant les limites de rejet dans l'environnement des effluents liquides et gazeux des installations nucléaires de base n°119 et n°120 exploitées par Électricité de France – Société Anonyme (EDF-SA) dans la commune de Saint-Alban-Saint-Maurice (département de l’Isère). *Journal Officiel de la République Française*. Autorité de Sûreté Nucléaire.

ASN (2021). Rapport de l’ASN sur l’état de la sûreté nucléaire et de la radioprotection en France en 2021, Chapitre 03 - Le contrôle des activités nucléaires et des expositions aux rayonnements ionisants’. Autorité de Sûreté Nucléaire.

ASN (2022). Décision n° 2022-DC-0727 du 28 juin 2022 modifiant la décision n° 2014-DC-0443 de l’Autorité de sûreté nucléaire du 15 juillet 2014 fixant les limites de rejets dans l’environnement des effluents liquides et gazeux des installations nucléaires de base n° 45, n° 78, n° 89 et n° 173 exploitées par Électricité de France (EDF-SA) dans la commune de Saint-Vulbas (département de l’Ain). *Journal Officiel de la République Française*. Autorité de Sûreté Nucléaire.

Baalousha, M., Stoll, S., Motelica-Heino, M., Guigues, N., Braibant, G., Huneau, F. & Le Coustumer, P. (2019). Suspended particulate matter determines physical speciation of Fe,

Mn, and trace metals in surface waters of Loire watershed. *Environmental Science and Pollution Research,* 26(6), 5251–5266. https://doi.org/10.1007/s11356-018-1416-5

Bao, C., Li, L., Shi, Y. & Duffy, C. (2017). Understanding watershed hydrogeochemistry: 1. Development of RT-Flux-PIHM. *Water Resources Research*, 53(3), 2328–2345. https://doi.org/10.1002/2016WR018934

Barros, H. & Abril, J.M. (2008). Kinetic box models for the uptake of radionuclides and heavy metals by suspended particulate matter: equivalence between models and its implications. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99(1), 146–158. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2007.07.007

Beale, E. M. L. (1960). Confidence Regions in Non-Linear Estimation. *Journal of the Royal Statistical Society Series B: Statistical Methodology* 22 (1), 41–76. https://doi.org/10.1111/j.2517-6161.1960.tb00353.x

Bellenger, J.-P. & Staunton, S. (2008). Adsorption and desorption of 85Sr and 137Cs on reference minerals, with and without inorganic and organic surface coatings. *Journal of Environmental Radioactivity,* 99(5), 831–840. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2007.10.010

Benedicto, A., Missana, T. & Fernández, A.M. (2014). Interlayer Collapse Affects on Cesium Adsorption Onto Illite. *Environmental Science & Technology,* 48(9), 4909–4915. https://doi.org/10.1021/es5003346

Beneš, P., M. Kuncová, J. Slovák & P. Lam Ramos. (1988). Analysis of the Interaction of Radionuclides with Solid Phase in Surface Waters Using Laboratory Model Experiments: Methodical Problems. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 125(2), 295–315. https://doi.org/10.1007/BF02041689

Beneš, P., M. Jurák & M. Kuncová. (1989a). Factors affecting interaction of Radiocobalt with river sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 132 (2), 209-239. https://doi.org/10.1007/bf02136081

Beneš, P., M. Jurák & M. Kuncová. (1989b). Factors affecting interaction of Radiocesium with freshwater solids. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 132 (2), 359-376. https://doi.org/10.1007/BF02060509

Beneš, P., Picat, P., Černík, M., & Quinault, J. M. (1992). Kinetics of radionuclide interaction with suspended solids in modeling the migration of radionuclides in rivers: I. Parameters for two-step kinetics. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *159*(2), 175–186. https://doi.org/10.1007/bf02040712

Bennett, N. D., Croke, B. F. W., Guariso, G., Guillaume, J. H. A., Hamilton, S. H., Jakeman, A. J., Marsili-Libelli, S., Newham, L. T. H., Norton, J. P., Perrin, C., Pierce, S. A., Robson, B., Seppelt, R., Voinov, A. A., Fath, B. D. & Andreassian, V. (2013). Characterising performance of environmental models. *Environmental Modelling & Software* 40, 1–20. https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2012.09.011

Benoit, G., Oktay-Marshall, S.D., Cantu, A., Hood, E.M., Coleman, C.H., Corapcioglu, M.O. & Santschi, P.H. (1994). Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries. *Marine Chemistry* 45(4) 307-336. ISSN 0304-4203. https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)90076-0

Benoit, G. (1995). Evidence of the particle concentration effect for lead and other metals in fresh waters based on ultraclean technique analyses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(13), 2677–2687. https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00164-U

Benoit, G. & Rozan, T.F. (1999). The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(1), 113–127. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00276-2

Borch, T., Kretzschmar, R., Kappler, A., Van Cappellen, P., Ginder-Vogel, M., Voegelin, A. & Campbell, K. (2010). Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics. *Environmental Science & Technology*, 44(1), 15–23. https://doi.org/10.1021/es9026248

Borisover, M. (2023). Time-Independent Desorption Hysteresis in Liquid Phase Sorption Experiments: The Concept and the Models Based on Gate-Sorption Site Coupling. *Adsorption* 29 (2), 87–102. https://doi.org/10.1007/s10450-023-00380-4

Børretzen, P. & Salbu, B. (2000). Estimation of apparent rate coefficients for radionuclides interacting with marine sediments from Novaya Zemlya. *Science of The Total Environment*, 262(1–2), 91–102. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00575-1

Børretzen, P. & Salbu, B. (2002). Fixation of Cs to marine sediments estimated by a stochastic modelling approach. *Journal of Environmental Radioactivity*, 61(1), 1–20. https://doi.org/10.1016/S0265-931X(01)00107-2

Boyer, P. & Beaugelin-Seiller, K. (2002). CASTEAUR: A tool for operational assessments of radioactive nuclides transfers in river ecosystems. *Radioprotection*, 37, 1127-1131. https://doi.org/10.1051/radiopro/2002136

Boyer, P., Beaugelin-Seiller, K., Ternat, F., Anselmet, F. & Amielh, M. (2005). A dynamic box model to predict the radionuclide behaviour in rivers for medium and long-term periods. *Radioprotection*, 40, S307–S313. https://doi.org/10.1051/radiopro:2005s1-046.

Boyer, P., Wells, C. & Howard, B. (2018). Extended K distributions for freshwater environment. *Journal of Environmental Radioactivity*, 192, 128–142. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.06.006

Brent, R.P. (1971). An algorithm with guaranteed convergence for finding a zero of a function. *The Computer Journal*. 14, 422–425. https://doi.org/10.1093/comjnl/14.4.422

Brighenti, T. M., Bonumá, N. B., Srinivasan, R. & Chaffe, P. L. B. (2019). Simulating sub-daily hydrological process with SWAT: a review. *Hydrological Sciences Journal*, 64(12), 1415–1423. https://doi.org/10.1080/02626667.2019.1642477

Brown, J.E., Alfonso, B., Avila, R., Beresford, N. A., Copplestone, D., Pröhl, G. & Ulanovsky, A. (2008). The ERICA Tool. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99(9), 1371–1383. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2008.01.008

Buekers, J., Degryse, F., Maes, A. & Smolders, E. (2008). Modelling the effects of ageing on Cd, Zn, Ni and Cu solubility in soils using an assemblage model. *European Journal of Soil Science*, 59(6), 1160–1170. https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2008.01053.x

Bulgakov, A. A., Konoplev, A. V., Kanivets, V. V. & Voitsekhovich, O. V. (2002). Modelling the long-term dynamics of radionuclides in rivers. *Radioprotection*, 37(C1), C1-649-C1-654. https://doi.org/10.1051/radiopro/2002182

Bunker, D. J., Smith, J. T., Livens, F. R. & Hilton, J. (2000). Determination of radionuclide exchangeability in freshwater systems. *Science of The Total Environment*, 263(1–3), 171–183. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00701-4

Calmon, P., Garnier-Laplace, J. & C. Fortin. (2002). Argent 110m et environnement. Service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes, IRSN. Accessible à l'adresse : https://www.irsn.fr/sites/default/files/documents/larecherche/publications-documentation/fiches-radionucleides/Argent_Ag110m_v1.pdf

Caruso, B. S., Cox, T. J., Runkel, R. L., Velleux, M. L., Bencala, K. E., Nordstrom, D. K., Julien, P. Y., Butler, B. A., Alpers, C. N., Marion, A. & Smith, K. S. (2008). Metals fate and transport modelling in streams and watersheds: state of the science and USEPA workshop review. *Hydrological Processes,* 22(19), 4011–4021. https://doi.org/10.1002/hyp.7114

CEA (2023). Rapport de transparence et sécurité nucléaire. INB exploitées par le CEA Marcoule. Accessible à l'adresse : https://www.cea.fr/multimedia/Documents/publications/rapports/transparence-securite-nucleaire/rapport-tsn-marcoule-2023.pdf

CEA (2013). Rapport de transparence et sécurité nucléaire. INB exploitées par le CEA Marcoule. Accessible à l'adresse : https://www.cea.fr/Documents/Rapport-TSN-Marcoule-2013.pdf

Chaif, H., Coppin, F., Bahi, A. & Garcia-Sanchez, L. (2021). Influence of non-equilibrium sorption on the vertical migration of 137Cs in forest mineral soils of Fukushima Prefecture. *Journal of Environmental Radioactivity,* 232, 106567. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2021.106567

Chaif, H., Martin-Garin, A., Pierrisnard, S., Orjollet, D., Tormos, V. & Garcia-Sanchez, L. (2023). Influence of non-equilibrium and nonlinear sorption of 137Cs in soils. Study with stirred flow-through reactor experiments and quantification with a nonlinear equilibrium-kinetic model. *Journal of Environmental Radioactivity* 257:107067. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.107067

Chang, T.W. & Wang, M.K. (2002). Assessment of sorbent/water ratio effect on adsorption using dimensional analysis and batch experiments. *Chemosphere,* 48(4), 419–426. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00053-X

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. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.10.017

Chi, T. (2019). Introduction to Adsorption. Basics, Analysis, and Applications. Elsevier, ISBN: 978-0-12-816446-4

Choi, J.-W., Choi, N.-C., Lee, S.-J. & Kim, D.-J (2007). Novel three-stage kinetic model for aqueous benzene adsorption on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(2), 367–372. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.070

Ciceri, G., Traversi, A. L., Martinotti, W. & Queirazza, G. (1988). Radionuclide Partitioning between Water and Suspended Matter: Comparison of Different Methodologies. *Studies in Environmental Science.* Elsevier, 353–375. https://doi.org/10.1016/S0166-1116(08)71303-7

Ciffroy, P., Alfonso, B., Altenpohl, A., Banjac, Z., Bierkens, J., Brochot, C., Critto, A., De Wilde, T., Fait, G., Fierens, T., Garratt, J., Giubilato, E., Grange, E., Johansson, E., Radomyski, A., Reschwann, K., Suciu, N., Tanaka, T., Tediosi, A., Van Holderbeke, M. & Verdonck, F. (2016). Modelling the exposure to chemicals for risk assessment: a comprehensive library of multimedia and PBPK models for integration, prediction, uncertainty and sensitivity analysis – the MERLIN-Expo tool. *Science of The Total Environment,* 568, 770–784. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.191

Ciffroy, P. & Benedetti, M. (2018). A comprehensive probabilistic approach for integrating natural variability and parametric uncertainty in the prediction of trace metals speciation in surface waters. *Environmental Pollution*, 242, 1087–1097. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.064

Ciffroy, P., Durrieu, G. & Garnier, J.-M. (2009). Probabilistic distribution coefficients (Kds) in freshwater for radioisotopes of Ag, Am, Ba, Be, Ce, Co, Cs, I, Mn, Pu, Ra, Ru, Sb, Sr and Th – implications for uncertainty analysis of models simulating the transport of radionuclides in rivers. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100(9), 785–794. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2008.10.019

Ciffroy, P., Garnier, J.-M. & Benyahya, L. (2003). Kinetic partitioning of Co, Mn, Cs, Fe, Ag, Zn and Cd in fresh waters (Loire) mixed with brackish waters (Loire estuary): experimental and modelling approaches. *Marine Pollution Bulletin*, 46(5), 626–641. https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00517-9

Ciffroy, P., Garnier, J.-M. & Khanh Pham, M. (2001). Kinetics of the adsorption and desorption of radionuclides of Co, Mn, Cs, Fe, Ag and Cd in freshwater systems: experimental and

modelling approaches. *Journal of Environmental Radioactivity,* 55(1), 71–91. https://doi.org/10.1016/S0265-931X(01)00026-1

Ciffroy, P., Beaugelin-Seiller, K., Luck, M., & Siclet, F. (2007). Protection of non-human biota against radiation in freshwater—Effect of time dependence in tiered exposure assessment. *Ecological Modelling,* 206(3–4), 360–368. https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2007.04.004

Ciszewski, D. & Grygar, T.M. (2016). A Review of Flood-Related Storage and Remobilization of Heavy Metal Pollutants in River Systems. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(7), 239. https://doi.org/10.1007/s11270-016-2934-8

Cochran, J. K., Moran, S. B., Fisher, N. S., Beasley, T. M. & Kelley, J. M. (2000). Sources and transport of anthropogenic radionuclides in the Ob River system, Siberia. *Earth and Planetary Science Letters,* 179(1), 125–137. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00110-2

Colle, C., Adam, C., Garnier-Laplace, J., Roussel-Debet, S., Germain, P. & Beaugelin-Seiller, K. (2005). Césium 137 et Environnement. IRSN. Accessible à l'adresse : https://www.irsn.fr/sites/default/files/documents/larecherche/publications-documentation/fiches-radionucleides/Cesium_Cs137_V4.pdf

Coppin, F., Février, L. & Martin-Garin, A. (2023). Operational Method to Easily Determine the Available Fraction of a Contaminant in Soil and the Associated Soil-Solution Distribution Coefficient. ACS *Earth and Space Chemistry*, 7(3), 559–570. https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.2c00324

Coynel, A., Schäfer, J., Dabrin, A., Girardot, N. & Blanc, G. (2007). Groundwater contributions to metal transport in a small river affected by mining and smelting waste. *Water Research*, 41(15), 3420–3428. https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.04.019

Dai, M., Martin, J.-M. & Cauwet, G. (1995). The significant role of colloids in the transport and transformation of organic carbon and associated trace metals (Cd, Cu and Ni) in the Rhône delta (France). *Marine Chemistry* 51, 159-175

De Groot, A.C., Peijnenburg, W.J.G.M., van den Hoop, M.A.G.T., Ritsema, R. & van Veen, R.P.M. (1998). Heavy metals in Dutch field soils: an experimental and theorical study on equilibrium partitioning. *Report* no. 607220 001. National Institute of public health and the environment.

Degryse, F. & Smolders, E. (2006). Mobility of Cd and Zn in polluted and unpolluted Spodosols', *European Journal of Soil Science*, 57(2), 122–133. https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2005.00721.x

Degryse, F., Smolders, E. & Parker, D.R. (2009). Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications – a review. *European Journal of Soil Science,* 60(4), 590–612. https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2009.01142.x

Delaval, A. (2021). Modélisation du transfert de 137Cs dans le continuum fleuve-mer Rhône-Méditerranée. Thèse de doctorat en sciences de l'environnement, Aix Marseille Université.

Delaval, A., Duffa, C. & Radakovitch, O. (2020). A review on cesium desorption at the freshwater-seawater interface. *Journal of Environmental Radioactivity*, 218, 106255. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106255

Di Toro, D. M., Mahony, J. D., Klirchgraber, P. R., O'Byrne, A. L., Pasquale, L. R. & Piccirilli, D. C. (1986). Effects of nonreversibility, particle concentration, and ionic strength on heavy-metal sorption. *Environmental Science & Technology*, 20(1), 55–61. https://doi.org/10.1021/es00143a006

Doucet, F.J., Lead, J.R. & Santschi, P.H. (2006). Colloid–Trace Element Interactions in Aquatic Systems. K.J. Wilkinson and J.R. Lead (eds) *Environmental Colloids and Particles*. 1st edn. Wiley, 95–157. https://doi.org/10.1002/9780470024539.ch3

Duester, L., Livrozet, N., Poturalski, S., Stoetter, T., Gerloff, A.-L. & Heintz, M. D. (2024). The ICPR measuring programme chemistry and its monitoring approach – a look back and a glimpse of the future. *Water International,* 49(3–4), 446–454. https://doi.org/10.1080/02508060.2024.2321691

Durrieu, G., Ciffroy, P. & Garnier, J.-M. (2006). A weighted bootstrap method for the determination of probability density functions of freshwater distribution coefficients (Kds) of Co, Cs, Sr and I radioisotopes. *Chemosphere,* 65(8), 1308–1320. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.028

Dzene, L., Tertre, E., Hubert, F. & Ferrage, E. (2015). Nature of the sites involved in the process of cesium desorption from vermiculite. *Journal of Colloid and Interface Science* 455, 254-260. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.053

EDF (2020). Centrales nucléaires et environnement : prélèvements d'eau et rejets. Editions EDP Sciences. Accessible à l'adresse : https://www.edf.fr/sites/default/files/contrib/groupe-edf/producteur-industriel/nucleaire/ENVIRONNEMENT/guide_2020_-_centrales_nucleaires_et_environnement.pdf

EDF (2024). Document d'enregistrement universel 2024. Accessible à l'adresse : https://www.edf.fr/sites/groupe/files/2025-03/2025-03-27-edf-urd-2024.pdf

EDF (2023a). Rapport annuel d'information du public relatif aux installations nucléaires du site du Bugey. Accessible à l'adresse : https://www.edf.fr/la-centrale-nucleaire-du-bugey/l-exploitation-de-la-centrale-nucleaire-du-bugey

EDF (2023b). Rapport annuel d'information du public relatif à l'installation nucléaire CENTRACTO. Cyclife groupe EDF. Accessible à l'adresse : https://www.cyclife-edf.com/nos-actualites/rapport-annuel-2023-dinformation-du-public-relatif-a-linstallation-nucleaire-de-centraco

EDF (2023c). Rapport annuel d'information du public relatif aux installations nucléaires de base de Creys-Malville. Accessible à l'adresse : https://www.edf.fr/la-centrale-nucleaire-de-creys-malville/le-demantelement-de-la-centrale-nucleaire-de-creys-malville

EDF (2023d). Rapport environnemental annuel relatif aux installations nucléaires du centre Nucléaire de Production d'Electricité de Saint-Alban. Accessible à l'adresse : https://www.edf.fr/la-centrale-nucleaire-de-saint-laurent/l-exploitation-de-la-centrale-nucleaire-de-saint-laurent

EDF (2023e). Rapport environnemental annuel relatif aux installations nucléaires du centre Nucléaire de Production d'Electricité du Bugey. Accessible à l'adresse : https://www.edf.fr/la-centrale-nucleaire-du-bugey/l-exploitation-de-la-centrale-nucleaire-du-bugey

Eggleton, J. & Thomas, K.V. (2004). A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, 30(7), 973–980. https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.03.001

Elprince, A.M. (1978). Effect of pH on the adsorption of trace radioactive cesium by sediments. *Water Resources Research,* 14(4), 696–698. https://doi.org/10.1029/WR014i004p00696

ERICA Tool (2025). ERICA Tool for Environmental Risk Assessment. [en ligne] Consulté le 8 avril 2025. Disponible à l'adresse : https://erica-tool.com/

Ernstberger, H., Davison, W., Zhang, H., Tye, A. & Young, S. (2002). Measurement and Dynamic Modeling of Trace Metal Mobilization in Soils Using DGT and DIFS. *Environmental Science & Technology*, 36(3), 349–354. https://doi.org/10.1021/es010917d

Euratom (2025). NUCLEONICA [en ligne] https://nucleonica.com/# [consulté en 2024]

Eyrolle-Boyer, F., Antonelli, C., Renaud, Ph., Tournieux, D. (2015). Origins and trend of radionuclides within the Rhône River over the last decades. *Radioprotection* 50 (1), 27–34. https://doi.org/10.1051/radiopro/2014022

Eyrolle, F. & Charmasson, S. (2004). Importance of colloids in the transport within the dissolved phase (<450 nm) of artificial radionuclides from the Rhône river towards the Gulf of Lions (Mediterranean Sea). *Journal of Environmental Radioactivity*, 72(3), 273–286. https://doi.org/10.1016/S0265-931X(03)00178-4

Eyrolle, F., Claval, D., Gontier, G. & Antonelli, C. (2008). Radioactivity levels in major French rivers: summary of monitoring chronicles acquired over the past thirty years and current status. *Journal of Environmental Monitoring*, 10, 800-811. http://dx.doi.org/10.1039/b805752b

Eyrolle, F., Lepage, H., Antonelli, C., Morereau, A., Cossonnet, C., Boyer, P. & Gurriaran, R. (2020). Radionuclides in waters and suspended sediments in the Rhone River (France) - Current contents, anthropic pressures and trajectories. *Science of The Total Environment*, 723, 137873. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137873

Fiengo Pérez, F., Sweeck, L., Bauwens, W., Van Hees, M. & Elskens, M. (2015). Adsorption and desorption kinetics of 60 Co and 137 Cs in freshwater rivers. *Journal of Environmental Radioactivity*, 149, 81–89. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.07.010

Flipo, L., Coppin, F., Garcia-Sanchez, L., Ciffroy, P. & Radakovitch, O. (2025). Radionuclide sorption dynamics in the Rhone River: Experimental and modelling approach. *Journal of Environmental Radioactivity*, 282, 107609. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2024.107609

Fontaine, G. (2022). Ces objets qui ne tombent pas en désuétude. Le cas des modèles de transfert de la radioactivité dans l'environnement. *Philosophia Scientae,* (26–1), 93–110. https://doi.org/10.4000/philosophiascientiae.3380

Foo, K.Y. & Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal,* 156(1), 2–10. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013

Frachini, E., Reis Ferreira, C. S., Lunardelli Kroetz, B., Urbano, A., Abrão, T. & Santos, M. J. (2021). Modeling the kinetics of potentially toxic elements desorption in sediment affected by a dam breakdown disaster in Doce River – Brazil. *Chemosphere*, 283, 131157. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131157

Freundlich, H. (1907). Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie,* 57U(1), 385–470. https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723

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. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.10.017

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. https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.008

Garcia-Sanchez, L., Loffredo, N., Mounier, S., Martin-Garin, A. & Coppin, F. (2014). Kinetics of selenate sorption in soil as influenced by biotic and abiotic conditions: a stirred flow-through reactor study. *Journal of Environmental Radioactivity*, 138, 38–49. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.07.009

Garneau, C., Sauvage, S., Probst, A. & Sanchez-Perez, J.-M. (2017). Modelling trace metal transfer in large rivers under dynamic hydrology: A coupled hydrodynamic and chemical equilibrium model. *Environmental Modelling & Software*, 89, 77–96. https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2016.11.018

Garnier, J.-M., Pham, M. K., Ciffroy, P. & Martin, J.-M. (1997). Kinetics of Trace Element Complexation with Suspended Matter and with Filterable Ligands in Freshwater. *Environmental Science & Technology*, 31(6), 1597–1606. https://doi.org/10.1021/es9602096

Garnier, J.-M., Ciffroy, P. & Benyahya, L. (2006). Implications of short and long term (30 days) sorption on the desorption kinetic of trace metals (Cd, Zn, Co, Mn, Fe, Ag, Cs) associated with river suspended matter. *Science of The Total Environment*, 366(1), 350–360. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.07.015

Garnier-Laplace, J., Fournier-Bidoz, V. & Baudin, J.P. (1997). Etat des connaissances sur les échanges entre l'eau, les matières en suspension et les sédiments des principaux radionucléides rejetés en eau douce par les centrales nucléaires. *Radioprotection,* 32(1), 49–71. https://doi.org/10.1051/radiopro:1997103

Gilbert, B., Ono, R. K., Ching, K. A. & Kim, C. S. (2009). The effects of nanoparticle aggregation processes on aggregate structure and metal uptake. *Journal of Colloid and Interface Science*, 339(2), 285–295. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.07.058

Glaus, M.A., Hummel, W. & Van Loon, L.R. (2000). Trace metal–humate interactions. I. Experimental determination of conditional stability constants. Applied Geochemistry, 15(7), pp. 953–973. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00099-2

Håkanson, L., Mikrenska, M., Petrov, K. & Foster, I. (2005). Suspended particulate matter (SPM) in rivers: empirical data and models. *Ecological Modelling*, 183(2–3), 251–267. https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2004.07.030

Hatje, V., Payne, T. E., Hill, D. M., McOrist, G., Birch, G. F. & Szymczak, R. (2003). Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading. *Environment International*, 29(5), 619–629. https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00049-7

He, Q. & Walling, D.E. (1996). Interpreting particle size effects in the adsorption of 137Cs and unsupported 210Pb by mineral soils and sediments. *Journal of Environmental Radioactivity,* 30(2), 117–137. https://doi.org/10.1016/0265-931X(96)89275-7

Huet, S., Bouvier, A., Poursat, M.-A. & Jolivet, E. (2004). Statistical Tools for Nonlinear Regression: A Practical Guide With S-PLUS and R Examples. *Second Edition. New York, NY: Springer-Verlag New York, Inc* (Springer Series in Statistics). https://doi.org/10.1007/b97288

IAEA (2010). Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments. *Technical reports series*, ISSN 0074–1914; no. 472. Accessible à l'adresse : https://www.iaea.org/publications/8201/handbook-of-

parameter-values-for-the-prediction-of-radionuclide-transfer-in-terrestrial-and-freshwater-environments

IAEA (2024a). IAEA Database on Discharges of Radionuclides to the Atmosphere and the Aquatic Environment. [en ligne] Consulté le 13 octobre 2024. https://dirata.iaea.org/

IAEA (2024b). Power Reactor Information System (PRIS). [en ligne] Consulté le 13 octobre 2024. https://pris.iaea.org/pris/

IAEA (2010). Enhancement of Modelling Approaches for the Assessment of Radionuclide Transfer in the Marine Environment. Report of Working Group 7: Modelling and Data for Radiological Impact Assessments (MODARIA II) Programme. IAEA Tec Doc Series No. 2060

IRSN (2018). Bilan de l'état radiologique de l'environnement français de 2018 à 2020. IRSN. Accessible à l'adresse : https://www.irsn.fr/sites/default/files/documents/expertise/rapports_expertise/IRSN-ENV_Bilan-Radiologique-France-2018-2020.pdf

IRSN (2013). Description du plan de surveillance renforcée. [en ligne] Consulté le 9 avril 2025. https://www.irsn.fr/savoir-comprendre/environnement/description-plan-surveillance-renforcee

IRSN (2024). Réseau National de Mesures de la Radioactivité de l'Environnment. Institute for Radiation Protection and Nuclear Safety (IRSN), Nuclear Safety Authority (ASN). [en ligne] Consulté le 14 octobre 2024. https://www.mesure-radioactivite.fr/en#/expert

Ilina, S. M., Marang, L., Lourino-Cabana, B., Eyrolle, F., Boyer, P., Coppin, F., Sivry, Y., Gélabert, A. & Benedetti, M. F. (2020). Solid/liquid ratios of trace elements and radionuclides during a Nuclear Power Plant liquid discharge in the Seine River: Field measurements vs geochemical modeling. *Journal of Environmental Radioactivity*, 220–221, 106317. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106317

Jacobson, A. R., McBride, M. B., Baveye, P. & Steenhuis, T. S. (2005). Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. *Science of The Total Environment*, 345(1–3), 191–205. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.10.027

Janssen, R. P. T., Peijnenburg, W. J. G. M., Posthuma, L. & Van den Hoop, M. A. G. T. (1997). Equilibrium partitioning of heavy metals in dutch field soils. I. Relationship between

metal partition coefficients and soil characteristics. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(12), 2470–2478. https://doi.org/10.1002/etc.5620161206

Juracic, M., Menegazzo Vitturi, L., Rabitti, S. & Rampazzo, G. (1986). Suspended matter properties and its role in pollutant transfer from the river to the sea. Case study: Adige river-adriatic sea. *Science of The Total Environment*, 55, 243–249. https://doi.org/10.1016/0048-9697(86)90183-X

Juranová, E., Hanslík, E., Dulanská, S., Grísa, T., Sedlářová, B. & Marešová, D. (2020). Sorption of anthropogenic radionuclides onto river sediments and suspended solids: dependence on sediment composition. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 324(3), 983–991. https://doi.org/10.1007/s10967-020-07174-w

Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. (2001). Trace elements in soils and plants. 3. ed. Boca Raton, Fla.: CRC Press.

Koarashi, J., Atarashi-Andoh, M., Matsunaga, T., Sato, T., Nagao, S. & Nagai, H. (2012). Factors affecting vertical distribution of Fukushima accident-derived radiocesium in soil under different land-use conditions. *Science of The Total Environment*, 431, 392–401. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.041

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. https://doi.org/10.1246/cl.2012.380

Korobova, E.M., Linnik, V.G. & Brown, J. (2016). Distribution of artificial radioisotopes in granulometric and organic fractions of alluvial soils downstream from the Krasnoyarsk Mining and Chemical Combine (KMCC), Russia. *Journal of Soils and Sediments*, 16(4), 1279–1287. https://doi.org/10.1007/s11368-015-1268-2

Krickov, I. V., Pokrovsky, O. S., Manasypov, R. M., Lim, A. G., Shirokova, L. S., & Viers, J. (2019). Colloidal transport of carbon and metals by western Siberian rivers during different seasons across a permafrost gradient. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 265, 221–241. https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.08.041

Kurikami, H., Malins, A., Takeishi, M., Saito, K., & Iijima, K. (2017). Coupling the advection-dispersion equation with fully kinetic reversible/irreversible sorption terms to model radiocesium soil profiles in Fukushima Prefecture. *Journal of Environmental Radioactivity*, 171, 99–109. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.01.026

Labille, J., Martelet, A., Dur, G., Angeletti, B., Borschneck, D. & Vidal, V. (2024). Affinité des contaminants pour les matières en suspension en fonction de la composition organo-minérale. Rapport final. *Observatoire des Sédiments du Rhône – 6ème programme d'action*. Action B4.1. 27p.

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403. https://doi.org/10.1021/ja02242a004

Lardy-Fontan, S., Guigues, N., Dabrin, A., & Masson, M. (2017). Les pièges à particules : principes, état de l'art et perspectives pour la surveillance des milieux aquatiques focus sur les cours d'eaux. Rapport AQUAREF 2016 – 35p

Latifi, Z. & Jalali, M. (2020). Measuring and Simulating Co(II) Sorption on Waste Calcite, Zeolite and Kaolinite. *Natural Resources Research*, 29(2), 967–981. https://doi.org/10.1007/s11053-019-09475-8

Loebenstein, W. V. (1963). Adsorption, Desorption, Resorption. *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry*, 67A(6), 615–624. https://doi.org/10.6028/jres.067A.061

Lee, C.-P., Liu, C.-Y., Wu, M.-C., Pan, C.-H., Tsai, T.-L., Wei, H.-J., & Men, L.-C. (2013). Simulation of a 2-site Langmuir model for characterizing the sorption capacity of Cs and Se in crushed mudrock under various ionic strength effects. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 296(2), 1119–1125. https://doi.org/10.1007/s10967-012-2184-1

Lepage, H., Evrard, O., Onda, Y., Patin, J., Chartin, C., Lefèvre, I., Bonté, P., & Ayrault, S. (2014). Environmental mobility of 110mAg: lessons learnt from Fukushima accident (Japan) and potential use for tracking the dispersion of contamination within coastal catchments. *Journal of Environmental Radioactivity*, 130, 44–55. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.12.011

Lepage, H., Gruat, A., Thollet, F., Le Coz, J., Coquery, M., Masson, M., Dabrin, A., Radakovitch, O., Eyrolle, F., Labille, J., Ambrosi J-P., Delanghe, D. & Raimbault, P., (2021). Concentrations and fluxes of suspended particulate matters and associated contaminants in the Rhône River from Lake Geneva to the Mediterranean Sea. https://doi.org/10.15454/RJCQZ7

Li, L., Bao, C., Sullivan, P. L., Brantley, S., Shi, Y., & Duffy, C. (2017). Understanding watershed hydrogeochemistry: 2. Synchronized hydrological and geochemical processes drive stream chemostatic behavior. *Water Resources Research*, 53(3), 2346–2367. https://doi.org/10.1002/2016WR018935

Li, L. (2019). Watershed Reactive Transport. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 85(1), 381–418. https://doi.org/10.2138/rmg.2018.85.13

Liu, D., Hsu, C., Chuang, C., 1995. Ion-exchange and sorption kinetics of cesium and strontium in soils. *Applied Radiation and Isotopes*, 46, 839-846. https://doi.org/10.1016/0969-8043(95)00175-D

Lu, Y. & Allen, H.E. (2006). A predictive model for copper partitioning to suspended particulate matter in river waters. *Environmental Pollution*, 143(1), 60–72. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.11.016

Lucey, J.A., Vintró, L.L., Boust, D., Mitchell, P. I., Gouzy, A. & Bowden, L. (2007). A Novel Approach to the Sequential Extraction of Plutonium from Oxic and Anoxic Sediment Using Sodium Citrate to Inhibit Post-Extraction Resorption. *Journal of Environmental Radioactivity* 93 (2), 63–73. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2006.11.004

Magill, J., Galy, J., Dreher, R., Hamilton, D., Tufan, M., Normand, C., Schwenk-Ferrero, A., & Wiese, H. W. (2009). NUCLEONICA: a nuclear science portal. *International Conference on Nuclear Data for Science and Technology.* http://dx.doi.org/10.1051/ndata:07150

Manaka, T., Ohashi, S., Ogo, S., Otsuka, Y., & Furusawa, H. (2021). Sorption and desorption experiments using stable cesium: considerations for radiocesium retention by fresh plant residues in Fukushima Forest soils. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 329(1), 213–224. https://doi.org/10.1007/s10967-021-07749-1

Mathieu, A., Kajino, M., Korsakissok, I., Périllat, R., Quélo, D., Quérel, A., Saunier, O., Sekiyama, T.T., Igarashi, Y., & Didier, D. (2018). Fukushima Daiichi–derived radionuclides in the atmosphere, transport and deposition in Japan: A review. *Applied Geochemistry*, 91, 122-139. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.01.002

Masson, M., Angot, H., Le Bescond, C., Launay, M., Dabrin, A., Miège, C., Le Coz, J., & Coquery, M. (2018). Sampling of suspended particulate matter using particle traps in the Rhône River: Relevance and representativeness for the monitoring of contaminants.

Science of the Total Environment, 637–638, 538–549. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.343

McCubbin, D. & Leonard, K.S. (1995). Use of radiotracers for studies of metal sorption behaviour. *Science of The Total Environment*, 173–174, 259–266. https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04750-6

McKinley, J.P. & Jenne, E.A. (1991). Experimental investigation and review of the "solids concentration" effect in adsorption studies. *Environmental Science & Technology*, 25(12), 2082–2087. https://doi.org/10.1021/es00024a015

Meier, H., Simmerhackl, E., Zeintler, G., Menge, P. & Hecker, W. (1987). Infuence of liquid/solid ratios in radionuclide migration studies. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,* 109(1), 139-151

Meng, Y., Zhou, L., He, S., Lu, C., Wu, G., Ye, W., & Ji, P. (2018). A heavy metal module coupled with the SWAT model and its preliminary application in a mine-impacted watershed in China. *Science of The Total Environment*, 613–614, 1207–1219. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.179

Miecznik, M., Mietelski, J. W., Łokas, E., & Budziak, A. (2018). Study on the sorption process on geological materials of long-lived radioactive isotopes 90Sr and 137Cs in model systems with the use of short-lived isotopes of 85Sr, 134Cs. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 316(1), 81–93. https://doi.org/10.1007/s10967-018-5742-3

Mishra, S., Sahoo, S. K., Bossew, P., Sorimachi, A., & Tokonami, S. (2018). Reprint of "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*, 184, 271–295. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.07.027

Monte, L., Boyer, P., Brittain, J. E., Håkanson, L., Lepicard, S., & Smith, J. T. (2005). Review and assessment of models for predicting the migration of radionuclides through rivers. *Journal of Environmental Radioactivity*, 79(3), 273–296. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.08.002

Montes, M. L., Silva, L. M. S., Sá, C. S. A., Runco, J., Taylor, M. A., & Desimoni, J. (2013). Inventories and concentration profiles of 137Cs in undisturbed soils in the northeast of Buenos Aires Province, Argentina. *Journal of Environmental Radioactivity*, 116, 133–140. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.10.003

Moran, S. B., Yeats, P. A., & Balls, P. W. (1996). On the role of colloids in trace metal solid-solution partitioning in continental shelf waters: A comparison of model results and field data. *Continental Shelf Research*, 16(3), 397–408. https://doi.org/10.1016/0278-4343(95)98840-7

Murota, K., Saito, T., & Tanaka, S. (2016). Desorption kinetics of cesium from Fukushima soils. *Journal of Environmental Radioactivity*, 153, 134–140. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.12.013

Murray, C. N., & Murray, L. (1973). Adsorption-desorption equilibria of some radionuclides in sediment-fresh water and sediment-seawater systems. *Radioactive Contamination of the Marine Environment Symposium*. International Laboratory of Marine Radioactivity, IAEA-SM-158/7

Naïades (2025). Données sur la qualité des cours d'eau'. Eau France [en ligne] Consulté le 9 avril 2025. Disponible à l'adresse : https://naiades.eaufrance.fr/

Nakao, A., Ogasawara, S., Sano, O., Ito, T., & Yanai, J. (2014). Radiocesium sorption in relation to clay mineralogy of paddy soils in Fukushima, Japan. *Science of The Total Environment*, 468–469, 523–529. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.062

Nelder, J. A., & Mead, R. (1965). A Simplex Method for Function Minimization. *The Computer Journal*, 7(4), 308–313. https://doi.org/10.1093/comjnl/7.4.308

Nicoulaud-Gouin, V., Garcia-Sanchez, L., Giacalone, M., Attard, J. C., Martin-Garin, A., & Bois, F. Y. (2016). Identifiability of sorption parameters in stirred flow-through reactor experiments and their identification with a Bayesian approach. *Journal of Environmental Radioactivity*, 162–163, 328–339. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.06.008

Nyffeler, U. P., Li, Y.-H., & Santschi, P. H. (1984). A kinetic approach to describe trace-element distribution between particles and solution in natural aquatic systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(7), 1513–1522. https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90407-1

O'connor, D., & Connolly, J. (1980). The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient. *Water Research*, 14(10), 1517–1523. https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90018-4

Olivier, J.-M., Carrel, G., Lamouroux, N., Marie-José Dole-Olivier, Malard, F., Bravard, J.-P., Piégay, H., Castella, E., & Barthélemy, C. (2022). The Rhone River basin. *Rivers of Europe* (245–271). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102612-0.00007-9

Pan, G., He, G., & Zhang, M. (2011). Advances in Interfacial Adsorption Thermodynamics: Metastable-Equilibrium Adsorption (MEA) Theory. In J. C. Moreno Pirajn (Ed.), *Thermodynamics—Interaction Studies—Solids, Liquids and Gases*. InTech. https://doi.org/10.5772/20997

Pan, X.-H., Petrović, J., Zu, J.-H., & Cvjetinović, Đ. (2024). Removal of ionic and colloidal 110 mAg from radioactive wastewater using radiografted chelating adsorbents. Journal of Environmental *Chemical Engineering,* 12(5), 113395. https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113395

Peng, J., Song, Y., Yuan, P., Cui, X., & Qiu, G. (2009). The remediation of heavy metals contaminated sediment. Journal of Hazardous Materials, 161(2–3), 633–640. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.061

Peraza-Castro, M., Sauvage, S., Sánchez-Pérez, J. M., & Ruiz-Romera, E. (2016). Effect of flood events on transport of suspended sediments, organic matter and particulate metals in a forest watershed in the Basque Country (Northern Spain). *Science of The Total Environment,* 569–570, 784–797. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.203

Periáñez, R. (2004). On the sensitivity of a marine dispersion model to parameters describing the transfers of radionuclides between the liquid and solid phases. *Journal of Environmental Radioactivity*, 73(1), 101–115. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2003.07.003

Periáñez, R., Brovchenko, I., Jung, K. T., Kim, K. O., & Maderich, V. (2018). The marine kd and water/sediment interaction problem. *Journal of Environmental Radioactivity*, 192, 635–647. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.02.014

Pham, M. K., & Garnier, J.-M. (1998). Distribution of Trace Elements Associated with Dissolved Compounds (<0.45 μm−1 nm) in Freshwater Using Coupled (Frontal Cascade) Ultrafiltration and Chromatographic Separations. *Environmental Science & Technology*, 32(4), 440–449. https://doi.org/10.1021/es970183y

Pokrovsky, O. S., & Schott, J. (2002). Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia). *Chemical Geology*, 190(1–4), 141–179. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00115-8

Polzer, W. L., & Fuentes, H. R. (1991). Fitting a Modified Langmuir Isotherm to Data from Batch Sorption Experiments for Radionuclides on Tuffs. *Radiochimica Acta*, 52–53(1), 177–180. https://doi.org/10.1524/ract.1991.5253.1.177

Pourret, O., Bollinger, J.-C., Hursthouse, A., & van Hullebusch, E. D. (2022). Sorption vs adsorption: The words they are a-changin', not the phenomena. Science of The Total Environment, 838(Part 3), 156545. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156545

Poulier, G., Launay, M., Le Bescond, C., Thollet, F., Coquery, M. & Le Coz, J. (2019) 'Combining Flux Monitoring and Data Reconstruction to Establish Annual Budgets of Suspended Particulate Matter, Mercury and PCB in the Rhône River from Lake Geneva to the Mediterranean Sea. *Science of The Total Environment* 658 (March):457–73. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.075

R Core Team. (2021). R: A language and environment for statistical computing.' R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. https://www.R-project.org/

Ren, H., Liu, H., Qu, J., Berg, M., Qi, W., & Xu, W. (2010). The influence of colloids on the geochemical behavior of metals in polluted water using as an example Yongdingxin River, Tianjin, China. *Chemosphere,* 78(4), 360–367. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.11.018

Richter, C. (2015). Sorption of environmentally relevant radionuclides (U(VI), Np(V)) and lanthanides (Nd(III)) on feldspar and mica. Thèse de Doctorat, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden.

Ross, J.M. & Sherrell, R.M. (1999). The role of colloids in trace metal transport and adsorption behavior in New Jersey Pinelands streams. Limnology and Oceanography, 44(4), 1019–1034. https://doi.org/10.4319/lo.1999.44.4.1019

RTE (2025). Bilan électrique 2024, rapport complet. Réseau de Transport d'électricité. Disponible à l'adresse : https://analysesetdonnees.rte-france.com/bilan-electrique-2024/production#Nucleaire

Seber, G.A.F. & Wild, C.J. (1989). Nonlinear Regression. John Wiley, New York. http://dx.doi.org/10.1002/0471725315

Shang, Z., & Leung, J. K. C. (2003). A study of 110mAg in aquatic and terrestrial ecosystems. *Radiation and Environmental Biophysics,* 42(1), 33–40. https://doi.org/10.1007/s00411-003-0178-7

Sheindorf, C., Rebhun, M., & Sheintuch, M. (1981). A Freundlich-type multicomponent isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, 79(1), 136–142. https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90056-4

Singh, J. K., & Verma, N. (Eds.) (2018). Aqueous Phase Adsorption: Theory, Simulations and Experiments (1st ed.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781351272520

Singleton, A. A., Schmidt, A. H., Bierman, P. R., Rood, D. H., Neilson, T. B., Greene, E. S., Bower, J. A., & Perdrial, N. (2017). Effects of grain size, mineralogy, and acid-extractable grain coatings on the distribution of the fallout radionuclides 7Be, 10Be, 137Cs, and 210Pb in river sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 197, 71–86. https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.10.007

Skoog, D. A., West, D.M., Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2014). Fundamentals of Analytical Chemistry, Ninth Edition. ISBN-13: 978-0-495-55828-6. ISBN-10: 0-495-55828-1

Smith, J. T., & Comans, R. N. J. (1996). Modelling the diffusive transport and remobilisation of 137Cs in sediments: The effects of sorption kinetics and reversibility. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(6), 995–1004. https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00030-0

Smith, J. T., Fesenko, S. V., Howard, B. J., Horrill, A. D., Sanzharova, N. I., Alexakhin, R. M., Elder, D. G., & Naylor, C. (1999). Temporal Change in Fallout137 Cs in Terrestrial and Aquatic Systems: A Whole Ecosystem Approach. *Environmental Science & Technology,* 33(1), 49–54. https://doi.org/10.1021/es980670t

Smith, J. T., Wright, S. M., Cross, M. A., Monte, L., Kudelsky, A. V., Saxén, R., Vakulovsky, S. M., & Timms, D. N. (2004). Global Analysis of the Riverine Transport of90 Sr and137 Cs. *Environmental Science & Technology*, 38(3), 850–857. https://doi.org/10.1021/es0300463

Söderlund, M., Virtanen, S., Välimaa, I., Lempinen, J., Hakanen, M., & Lehto, J. (2016). Sorption of cesium on boreal forest soil II. The effect of time, incubation conditions, pH

and competing cations. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 309(2), 647–657. https://doi.org/10.1007/s10967-015-4628-x

Soetaert, K., Petzoldt, T., & Setzer, R. W. (2010). Solving Differential Equations in R: Package deSolve. *Journal of Statistical Software*, 33(9). https://doi.org/10.18637/jss.v033.i09

Spiess, A.-N., & Neumeyer, N. (2010). An evaluation of R2 as an inadequate measure for nonlinear models in pharmacological and biochemical research: A Monte Carlo approach. *BMC Pharmacology*, 10(1), 6. https://doi.org/10.1186/1471-2210-10-6

Sprocati, R., Masi, M., Muniruzzaman, M., & Rolle, M. (2019). Modeling electrokinetic transport and biogeochemical reactions in porous media: A multidimensional Nernst–Planck–Poisson approach with PHREEQC coupling. *Advances in Water Resources*, 127, 134–147. https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2019.03.011

Steefel, C. I., Appelo, C. A. J., Arora, B., Jacques, D., Kalbacher, T., Kolditz, O., Lagneau, V., Lichtner, P. C., Mayer, K. U., Meeussen, J. C. L., Molins, S., Moulton, D., Shao, H., Šimůnek, J., Spycher, N., Yabusaki, S. B., & Yeh, G. T. (2015). Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Computational Geosciences,* 19(3), 445–478. https://doi.org/10.1007/s10596-014-9443-x

Stoops, G., Marcelino, V., & Mees, F. (2010). Micromorphological Features and Their Relation to Processes and Classification. In Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths (pp. 15–35). *Elsevier*. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53156-8.00002-7

Sui, C., Fatichi, S., Burlando, P., Weber, E., & Battista, G. (2022). Modeling distributed metal pollution transport in a mine impacted catchment: Short and long-term effects. *Science of The Total Environment*, 812, 151473. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151473

Tachi, Y., Sato, T., Akagi, Y., Kawamura, M., Nakane, H., Terashima, M., Fujiwara, K., & Iijima, K. (2020a). Key factors controlling radiocesium sorption and fixation in river sediments around the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. Part 1: Insights from sediment properties and radiocesium distributions. *Science of The Total Environment*, 724, 138098. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138098

Tachi, Y., Sato, T., Takeda, C., Ishidera, T., Fujiwara, K., & Iijima, K. (2020b). Key factors controlling radiocesium sorption and fixation in river sediments around the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. Part 2: Sorption and fixation behaviors and their

relationship to sediment properties. *Science of The Total Environment*, 724, 138097. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138097

Takata, H., Wakiyama, Y. & Wada, T. (2025). Kinetic evaluation for 137Cs desorption from riverine particles in seawater, and exploration of sorbent agents for fixation of the desorbed fraction. *Journal of Environmental Radioactivity*, 282:107620. ISSN 0265-931X. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2025.107620

Takata, H., Aono, T., Tagami, K., & Uchida, S. (2012). Influence of dissolved organic matter on particle-water interactions of Co, Cu and Cd under estuarine conditions. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 111, 75–83. https://doi.org/10.1016/j.ecss.2012.06.014

Telfeyan, K., Reimus, P. W., Boukhalfa, H., & Ware, S. D. (2020). Aging effects on Cesium-137 (137Cs) sorption and transport in association with clay colloids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 566, 316–326. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.033

Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851. https://doi.org/10.1021/ac50043a017

Thiessen, K. M., Thorne, M. C., Maul, P. R., Pröhl, G., & Wheater, H. S. (1999). Modelling radionuclide distribution and transport in the environment. *Environmental Pollution*, 100(1–3), 151–177. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00090-1

Thollet, F., Le Bescond, C., Lagouy, M., Gruat, A., Grisot, G., Le Coz, J., Coquery, M., Lepage, H., Gairoard, S., Gattacceca, J.C., Ambrosi, J-P., Radakovitch, O., Dur, G., Richard, L., Giner, F. Eyrolle, F., Angot, H., Mourier, D. Bonnefoy, A., Dugué, V., Launay, M., Troudet, L., Labille J. & Kieffer, L. (2024). Observatoire des Sédiments du Rhône. https://doi.org/10.17180/obs.osr. Données accessibles à l'adresse : https://bdoh.inrae.fr/OBSERVATOIRE-DES-SEDIMENTS-DU-RHONE

Tomczak, W., Boyer, P., Krimissa, M., & Radakovitch, O. (2019). Kd distributions in freshwater systems as a function of material type, mass-volume ratio, dissolved organic carbon and pH. *Applied Geochemistry*, 105, 68–77. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.04.003

Toso, J.P. & Velasco, R.H. (2001). Describing the observed vertical transport of radiocesium in specific soils with three time-dependent models. *Journal of Environmental Radioactivity*, 53(2), 133–144. https://doi.org/10.1016/S0265-931X(00)00105-3

Town, R.M. & Filella, M. (2002). Size fractionation of trace metal species in freshwaters: implications for understanding their behaviour and fate. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology,* 1(4), 277–297. https://doi.org/10.1023/A:1023229825984

Utomo, D.H. & Hunter, K.A. (2010). Particle Concentration Effect: Adsorption of Divalent Metal Ions on Coffee Grounds. *Bioresource Technology* 101 (5): 1482–86. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.094

Valcke, E. & Cremers, A. (1994). Sorption-desorption dynamics of radiocaesium in organic matter soils. *The Science of the Total Environment* 157 275-283

Van Genuchten, M.Th .& Wagenet, R.J. (1989). Two-Site/Two-Region Models for Pesticide Transport and Degradation: Theoretical Development and Analytical Solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 53(5), 1303–1310. https://doi.org/10.2136/sssaj1989.03615995005300050001x

Van Genuchten, M. Th., Šimunek, J., Leij, F. J., Toride, N. & Šejna, M. (2012). STANMOD: Model Use, Calibration, and Validation. *Transactions of the ASABE*, 55(4), 1355–1368. https://doi.org/10.13031/2013.42247

Van Leeuwen, H. P., Town, R. M., Buffle, J., Cleven, R. F. M. J., Davison, W., Puy, J., Van Riemsdijk, W. H., & Sigg, L. (2005). Dynamic Speciation Analysis and Bioavailability of Metals in Aquatic Systems. *Environmental Science & Technology,* 39(22), 8545–8556. https://doi.org/10.1021/es050404x

Veselý, J., Majer, V., Kučera, J., & Havránek, V. (2001). Solid–water partitioning of elements in Czech freshwaters. *Applied Geochemistry*, 16(4), 437–450. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00041-X

Vignati, D., & Dominik, J. (2003). The role of coarse colloids as a carrier phase for trace metals in riverine systems. *Aquatic Sciences*, 65(2), 129–142. https://doi.org/10.1007/s00027-003-0640-2

Walch, H., Praetorius, A., Von Der Kammer, F., & Hofmann, T. (2023). Generation of reproducible model freshwater particulate matter analogues to study the interaction with particulate contaminants. *Water Research*, 229, 119385. https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119385

Walch, H., Von Der Kammer, F., & Hofmann, T. (2022). Freshwater suspended particulate matter—Key components and processes in floc formation and dynamics. *Water Research,* 220, 118655. https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118655

Wang, J. & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods', *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156

Webster-Brown, J.G. & Webster, K.S. (2007). Trace metals in cyanobacterial mats, phytoplankton and sediments of the Lake Vanda region, Antarctica. *Antarctic Science*, 19(3), 311–319. https://doi.org/10.1017/S0954102007000417

Wen, L.-S., Santschi, P.H. & Tang, D. (1997). Interactions between radioactively labeled colloids and natural particles: Evidence for colloidal pumping. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 61(14), 2867–2878. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00139-7.

Yang, W.-Y., Li, D., Sun, T., & Ni, G.-H. (2015). Saturation-excess and infiltration-excess runoff on green roofs. *Ecological Engineering,* 74, 327–336. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.10.023

Young, S. D., Tye, A., Carstensen, A., Resende, L., & Crout, N. (2000). Methods for determining labile cadmium and zinc in soil. *European Journal of Soil Science,* 51(1), 129–136. https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2000.00286.x

Zhang, Y. Y., Zhang, E. R., & Zhang, J. (2008). Modeling on adsorption–desorption of trace metals to suspended particle matter in the Changjiang Estuary. *Environmental Geology,* 53(8), 1751–1766. https://doi.org/10.1007/s00254-007-0781-z

Zhao, L.-X., & Hou, W.-G. (2012). The effect of sorbent concentration on the partition coefficient of pollutants between aqueous and particulate phases. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* 396, 29–34. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.026

Zhao, L.-X., Song, S.-E., Du, N., & Hou, W.-G. (2013). A sorbent concentration-dependent Freundlich isotherm. *Colloid and Polymer Science*, 291(3), 541–550. https://doi.org/10.1007/s00396-012-2742-7

Zhou, L., Wu, F., Meng, Y., Byrne, P., Ghomshei, M., & Abbaspour, K. C. (2023). Modeling transport and fate of heavy metals at the watershed scale: State-of-the-art and future directions. *Science of The Total Environment*, 878, 163087. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163087

Zhu, J., Xu, C., Chen, C., Zhang, A., Shao, J., & Zhang, Q. (2022). Solution to the particle concentration effect on determining K value of radionuclides. *Journal of Environmental Radioactivity*, 255, 107028. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.107028

Table des figures

Figure 1 : Parc nucléaire français (adapté de EDF, 2024)..... 21
Figure 2 : Schéma simplifié des substances radioactives formées par fission nucléaire au sein du réacteur. (repris et adapté de EDF, 2020)..... 22
Figure 3 : Localisation des sites nucléaires en France, en 2013 (IRSN, 2013)..... 23
Figure 4 : Situation géographique et nucléaire des sites nucléaires du Bassin versant du Rhône (sources : Data.gouv, BRGM, IRSN)..... 25
Figure 5 : Evolution des rejets annuels des principaux sites (hors Marcoule) du BV du Rhône entre 2005 et 2022. Source : surveillance IRSN (interne), rapports mensuels publics par site EDF, IAEA DIRATA (2024a) 26
Figure 6 : Schéma conceptuel simplifié d'un bassin versant recevant des rejets dissous de radionucléides d'un site nucléaire à circuit fermé (avec une cheminée de circuit de refroidissement), illustrant les processus régissant leur propagation..... 28
Figure 7 : Schéma de la dynamique des MES par Walch *et al.* 2022 (EPS : extracellular polymeric substances, HS : humic substances, FeOx : iron oxides/(oxy)hydroxides) 34
Figure 8 : Schéma des principaux niveaux de complexité des modèles à boites (adapté de Zhou et al., 2023) 49
Figure 9 : Photo du piège à particules de la station OSR de Jons (69) sur le Rhône. 57
Figure 10 : Situation géographique et nucléaire des lieux de prélèvement des échantillons utilisés pour la thèse (source : Data.gouv, BRGM, IRSN) 59
Figure 11: Représentativité des échantillons de la thèse par rapport aux chroniques de métaux BDOH (2017-2022), Thollet *et al*., 2024 61
Figure 12 : Distributions granulométrique des cinq échantillons de MES sélectionnés pour la thèse..... 63
Figure 13: Diagramme de Piper des prélèvements d'eaux aux stations sélectionnées pour la thèse, sur l'année 2021 64
Figure 14: Représentativité des échantillons de la thèse par rapport aux chroniques Naïades (éléments majeurs) 65
Figure 15 : Exemple de l'étalonnage de l'activité gamma pour la mesure du ^{137}Cs en géométrie 10 mL. Le ratio théorique/mesuré est égal à 1 pour un volume de 10 mL. La relation obtenue

par régression polynomiale de degré 2 permet ainsi d'estimer l'activité volumique précisément, même si le volume n'est pas exactement 10 mL 69
Figure 16 : Schéma de synthèse des expérimentation isothermes 74
Figure 17 : Concentrations théoriques des solutions mères pour construire les isothermes en fonction des concentrations réelles calculées à partir des mesures et des pesées 75
Figure 18 : Schéma expérimental des étapes successives de sorption des cinq radionucléides sur des particules naturelles en suspension, impliquant cinq dilutions 77
Figure 19 : Agitateur rotatif pour les batchs 77
Figure 20 : Photo de la paillasse sous sorbonne avec filtres 0,02 et 0,45 µm, seringue, canule, et batch 77
Figure 21 : Représentation compartimentale des modèles Kd, EK et KK, appliqués dans cette étude à la sorption des radionucléides sur la matière en suspension (MES). Les modèles EK et KK considèrent que les concentrations adsorbées sont réparties entre des sites « rapides » (type-1), avec une concentration en radionucléides $C1$, et des sites « lents » (type-2), avec une concentration en radionucléides $C2$. Les deux modèles prennent en compte que les sites de type-2 sont régis par des cinétiques de premier ordre ($k2+$, $k2-$). Ils diffèrent dans la formulation de la sorption de type-1, qui est régie soit par un paramètre d'équilibre K_{d1} (pour le modèle EK), soit par des cinétiques de premier ordre $k1+$, $k1-$ (pour le modèle KK). Le modèle classique Kd correspond au modèle EK avec uniquement des sites d'équilibre de type-1. 81
Figure 22 : Rapports solides/liquides Rd en L.kg^{-1} (deux réplicats, les points pleins sont observés dans le batch parent, les point vides sont observés dans les batchs dilués) et prédictions des modèles Kd, EK et KK (lignes) en fonction du temps total de l'expérience ; exemple pour Cs sur les MES de Arles. Le moment de la dilution est marqué par la ligne verticale pointillée. L'ajustement est effectué sur la totalité des données (N=128). 104
Figure 23 : Rapports solides/liquides Rd en L.kg^{-1} (deux réplicats, les points pleins sont observés dans le batch parent, les point vides sont observés dans les batchs dilués) et prédictions des modèles Kd, EK et KK (lignes) en fonction du temps total de l'expérience ; exemple pour Cs sur les MES de Arles. Le moment de la dilution est marqué par la ligne verticale pointillée. L'ajustement est effectué sur les données du batch parent (N=28)..... 104
Figure 24 : Rapports solides/liquides Rd en L.kg^{-1} (deux réplicats, les points pleins sont observés dans le batch parent, les point vides sont observés dans les batchs dilués) et prédictions des modèles Kd, EK et KK (lignes) en fonction du temps total de l'expérience ; exemple pour Cs sur les MES de Arles. Le moment de la dilution est marqué par la ligne verticale pointillée. L'ajustement est effectué sur les données des batchs dilués (N=100). 105

Figure 25 : Rapports solide/liquide Rd (L.kg^{-1}) en fonction des concentrations dissoutes (mol.L^{-1}) après 32 jours de contact pour Cs, Arles et Jons. Les lignes correspondent à l'ajustement du modèle avec une approche de Langmuir à deux sites. 107

Figure 26 : Rapports solide/liquide Rd (L.kg^{-1}) en fonction des concentrations dissoutes (mol.L^{-1}) après 32 jours de contact pour Ag, Arles et Jons. Les lignes correspondent à l'ajustement du modèle avec une approche de Langmuir à deux sites. 107

Figure 27 : Rapports solide/liquide Rd (L.kg^{-1}) en fonction des concentrations dissoutes (mol.L^{-1}) après 32 jours de contact pour Co, Arles et Jons. Les lignes correspondent à l'ajustement du modèle avec une approche de Langmuir à deux sites avec pour Arles $C2max$ fixé grâce aux cinétiques (à gauche) ou isothermes seulement (milieu). 108

Figure 28 : Rapports solide/liquide Rd (L.kg^{-1}) en fonction des concentrations dissoutes (mol.L^{-1}) après 32 jours de contact pour Mn, Arles et Jons. Les lignes correspondent à l'ajustement du modèle avec une approche de Langmuir à deux sites avec pour Arles $C2max$ fixé grâce aux cinétiques (à gauche) ou isothermes seulement (milieu). 108

Figure 29 : Rapports solides/liquides Rd en L.kg^{-1} (deux réplicats, les points pleins sont observés dans le batch parent, les point vides sont observés dans les batchs dilués) et prédictions des modèles Kd, EK et KK (lignes) en fonction du temps total de l'expérience ; pour Co sur les MES de Arles, sans saturation (en haut) et avec saturation (en bas). Le moment de la dilution est marqué par la ligne verticale pointillée. L'ajustement est effectué sur toutes les données (N=128). 110

Figure 30 : Rapports solides/liquides Rd en L.kg^{-1} (deux réplicats, les points pleins sont observés dans le batch parent, les point vides sont observés dans les batchs dilués) et prédictions des modèles Kd, EK et KK (lignes) en fonction du temps total de l'expérience ; pour Co sur les MES de Arles, sans saturation (en haut) et avec saturation (en bas). Le moment de la dilution est marqué par la ligne verticale pointillée. L'ajustement est effectué sur le batch parent (N=28). 111

Figure 31 : Somme des erreurs $S\theta$ des ajustements effectués, avec et sans saturation, selon les données d'ajustements (batchs parents, batchs dilués ou tout), pour les 4 RN, Arles et Jons. 113

Figure 32 : Fractions dissoutes $Fw,\ P$ (exprimées en %) en fonction du temps de contact dans les batchs parents pour ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn, ^{110m}Ag. Les points sont reliés par des pointillés pour plus de visibilité. Les réplicats ont été moyennés et les erreurs ont été estimées en tenant compte à la fois de l'écart-type entre les réplicats et de la propagation analytique des incertitudes. . 116

Figure 33 : Fraction sorbée (%) et ratios d'activités Rd (L.kg^{-1}) 63 jours après la contamination des batchs parents, pour les cinq échantillons et les quatre RNs 117

Figure 34 : Evolution des Rd (en L.kg^{-1}) de ^{60}Co en fonction du temps dans les batchs parents (ligne continue) et dans les batchs dilués après 1h, ou 3, 10, 21, 31 jours de sorption préalable (lignes pointillées), pour deux échantillons : Arles et Isère. Pour une meilleure visibilité, des lignes ont été tracées entre les points expérimentaux et la moyenne des deux réplicats a été calculée. Les erreurs ont été estimées en tenant compte à la fois de l'écart-type entre les réplicats et de la propagation analytique des incertitudes..... 118

Figure 35 : Rd (L.kg^{-1}) en fonction du temps de contact dans les batchs (parents et dilués après 1h, 3j, 10j, 21j ou 31j de sorption préalable). Exemple de cinétiques différentes, où un état stationnaire est atteint (en haut), où la resorption est lente (Cs Arles et Ag Gier) et où la resorption est tardive (Mn Isère Co). Pour une meilleure visibilité, des lignes ont été tracées entre les points expérimentaux et la moyenne des deux réplicats a été calculée. Les erreurs ont été estimées en tenant compte à la fois de l'écart-type entre les réplicats et de la propagation analytique des incertitudes. 119

Figure 36 : Evolution des fractions dissoutes $Fw,\ PB$ et $Fw,\ DB$ (exprimée en %) de ^{137}Cs en fonction du temps dans les batchs parents ($Fw,\ P$, ligne pleine) et dans les batchs dilués après 1h, ou 3, 10, 21, 31 jours de sorption préalable ($Fw,\ DB$, lignes pointillées), pour les cinq échantillons : Saône, Isère, Gier et Rhône (Arles et Jons). Pour une meilleure visibilité, des lignes ont été tracées entre les points expérimentaux et la moyenne des deux réplicats a été calculée. Les erreurs ont été estimées en tenant compte à la fois de l'écart-type entre les réplicats et de la propagation analytique des incertitudes..... 120

Figure 37 : Evolution des fractions dissoutes $Fw,\ PB$ et $Fw,\ DB$ (exprimée en %) de ^{60}Co en fonction du temps dans les batchs parents ($Fw,\ P$, ligne pleine) et dans les batchs dilués après 1h, ou 3, 10, 21, 31 jours de sorption préalable ($Fw,\ DB$, lignes pointillées), pour les cinq échantillons : Saône, Isère, Gier et Rhône (Arles et Jons). Pour une meilleure visibilité, des lignes ont été tracées entre les points expérimentaux et la moyenne des deux réplicats a été calculée. Les erreurs ont été estimées en tenant compte à la fois de l'écart-type entre les réplicats et de la propagation analytique des incertitudes..... 121

Figure 38 : Evolution des fractions dissoutes $Fw,\ PB$ et $Fw,\ DB$ (exprimée en %) de 54Mn en fonction du temps dans les batchs parents (F_(w,P), ligne pleine) et dans les batchs dilués après 1h, ou 3, 10, 21, 31 jours de sorption préalable $Fw,\ DB$, lignes pointillées), pour les cinq échantillons : Saône, Isère, Gier et Rhône (Arles et Jons). Pour une meilleure visibilité, des

lignes ont été tracées entre les points expérimentaux et la moyenne des deux réplicats a été calculée. Les erreurs ont été estimées en tenant compte à la fois de l'écart-type entre les réplicats et de la propagation analytique des incertitudes. 122

Figure 39 : Evolution des fractions dissoutes $Fw,\ PB$ et $Fw,\ DB$ (exprimée en %) de ^{110m}Ag en fonction du temps dans les batchs parents ($Fw,\ P$, ligne pleine) et dans les batchs dilués après 1h, ou 3, 10, 21, 31 jours de sorption préalable ($Fw,\ DB$, lignes pointillées), pour les cinq échantillons : Saône, Isère, Gier et Rhône (Arles et Jons). Pour une meilleure visibilité, des lignes ont été tracées entre les points expérimentaux et la moyenne des deux réplicats a été calculée. Les erreurs ont été estimées en tenant compte à la fois de l'écart-type entre les réplicats et de la propagation analytique des incertitudes. 123

Figure 40 : Pourcentage maximal désorbé en moyenne dans les batchs dilués $Fdes$ (%) (moyenne sur les cinq batchs ± écart-type) 124

Figure 41 : Fraction désorbée $Fdes$ pour chaque batch dilué (DB) après 1h, 3j, 10j, 21j et 31j de temps de contact dans le batch parent, en %. Pour les quatre RN et les cinq échantillons. Les résultats ont été moyennés sur les deux réplicats et l'incertitude a été calculée par propagation quadratique. 125

Figure 42 : Effet du Filtre 0,02 sur un échantillon dissous contenant ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{10m}Ag et ^{54}Mn 130

Figure 43 : Activités mesurées dans les filtrats selon le seuil de coupure ($A0.45\mu m$ et $A0.02\mu m$) dans les batchs parents et batchs dilués pour Co et Cs, et les cinq échantillons, et deux réplicats. Il y a quatre mesures pour les batchs parents (après 7, 21 et 31 et 63 jours) et trois mesures par batch dilué (7, 14 et 32 jours). Ici, l'activité du filtrat est donc inverse par rapport au temps de contact (adsorption). Les erreurs sont inférieures à 8 %. 131

Figure 44 : Fc en pourcentage entre les activités des filtrats à 0,02 µm ou 0,45 µm dans les Batchs Parents après 7, 21, 31 et 63 jours de contact et après 7j, 14j et 32 jours de contact dans les Batchs Dilués (DB+moment de la dilution), pour Co et les cinq échantillons. 132

Figure 45 : Rd dans les batchs parents (PB) et dilués (DB) selon une quantification du dissous par filtration à 0,45 µm (lignes) ou 0,02 µm (points) 133

Figure 46 : Distribution des coefficients de distribution (Rd) de cette étude et des coefficients de distribution Kd de la littérature (Tomczak *et al.* 2019), et moyennes fournies par ERICA. 135

Figure 47 : CDF de toutes les données obtenues lors de la thèse. Les points colorés sont les distributions empiriques construites à partir des données de cette étude, et les lignes noires sont

les fonctions de distribution théoriques. Les points foncés ont été obtenus avant dilution (n=30), les points clairs après dilution (n=110). 137

Figure 48 : Distribution des données de Rd de cette étude avant et après dilution et des coefficients de distribution de la littérature (min, max, Q1 = premier quartile, Q2 = deuxième quartile, Q3= troisième quartile), max). 138

Figure 49 : Distribution des coefficients de distribution (Rd) de cette étude avant et après dilution et des coefficients de distribution Kd de la littérature (Tomczack *et al.,* 2019) obtenus en adsorption ou désorption (laboratoire), et moyennes fournies par ERICA. 139

Figure 50 : Positionnement du module de fractionnement dans la structure générale du code CASTEAURx. Schéma repris d'un rapport d'étude de P. Boyer (février 2025). 146

Figure 51 : Schéma des compartiments (milieux) du module rivière avec les apports de charge, les pertes et les échanges (pour les métaux). Issu et repris de la documentation du module (P. Ciffroy). 148

Figure 52 : Schéma conceptuel des scénarios fictifs utilisés dans merlin a) Affluent proche du rejet, b) Affluent aval, c) barrage proche, d) barrage aval 149

Figure 53 : Schéma synthétique des perspectives expérimentales de la thèse 152

Figure 54 : Comparaison des distributions de tailles des particules dans l'eau de rivière (Arles) comme témoin utilisée pour créer les suspensions (filtrées par cartouche 0.45µm) et dans les suspensions filtrées à 0,45 µm ou 0,02 µm. Obtenue par diffusion dynamique de la lumière au CEREGE (Zetasizer nanoZS, Malvern Inc., U.K.) 213

Figure 55 : Schéma synthèse de l'expérimentation test. 213

Figure 56 : Comparaison des ratios d'activités durant les expérimentations test de 14 jours, selon si la contamination était faite en mélange des 4 RN, ou avec le RN seul (mono-élément). 215

Figure 57 : Rapports entre activité solide ($Bq.kg^{-1}$) et dissoute ($Bq.L^{-1}$) Rd, en $L.kg^{-1}$, en fonction du temps de contact et d'une charge en suspension de 500 $mg.L^{-1}$ ou 10 $mg.L^{-1}$ de MES pour ^{137}Cs et ^{60}Co. Les erreurs sont représentées ici sous forme d'intervalle pour plus de visibilité. Les lignes pointillées correspondent au batch à 10 $mg.L^{-1}$, les lignes pleines sont pour 500 $mg.L^{-1}$ (l'intervalle n'est donc pas visible à cette échelle). 216

Figure 58 : Rapport entre l'activité dissoute mesurée au cours du temps ($Bq.L^{-1}$) et l'activité dissoute initiale ajoutée dans les batchs ($Bq.L^{-1}$), en fonction d'une charge en suspension de 500 $mg.L^{-1}$ ou 10 $mg.L^{-1}$ de MES pour ^{137}Cs et ^{60}Co. 216

Figure 59 : Suspension mère créée à partir de l'échantillon Arles, agitée au barreau pendant 48h. a) vue de côté et b) vue de dessus. 217

Figure 60 : Moyenne des m/V dans les batchs, en $mg.L^{-1}$, selon les cinq échantillons ou les cinq dilutions. 218
Figure 61 : Evolution de l'activité en fonction du temps de contact dans les batchs blancs sans MES pour les deux séries expérimentales manip 1 (2 réplicats avec eau de Arles) et manip 2 (3 réplicats avec eau de Saône, Isère et Gier). 220
Figure 62 : Estimation de l'activité dans les MES à partir de l'activité dans le dissous ou sur les filtres. Les erreurs sont propagées et pour les abscisses, l'incertitude sur la variation du m/V au cours de l'expérience est majorée et conservative. Exemple pour les batchs parents de Arles. 222
Figure 63 : Activités des échantillons non filtrés (suspension) en fonction de l'activité initiale du batch (Parent ou Dilué) en échelle log, pour tous les réplicats et tous les échantillons. Il y a 5 mesures au cours du temps par batch parent, 4 mesures par batch dilué. 222
Figure 64 : Activités en log des échantillons non filtrés (suspension) et activités initiales en log du batch parent (PB) et de chaque batch dilué (DB). Exemple pour l'échantillon du Rhône, Arles (deux réplicats). Pour ne pas encombrer les graphiques, les erreurs ne sont pas affichées. Elles ont ≤ 10 % pour les activités initiales (lignes) et ≤ 6 % pour les activités des suspensions (points). 223

Table des tableaux

Tableau 1 : Influence des paramètres sur le coefficient de distribution de ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn et ^{110m}Ag, tableau à titre indicatif, issu et adapté de Garnier-Laplace *et al.*, 1997 et « actualisé ». Influence observée : + effet positif (augmentation) ; - effet négatif (diminution) ; = pas d'effet ; ( ) parfois observé 43

Tableau 2 : Distribution des Kd (L.kg^{-1}) de Cs, Co, Ag et Mn (labo et *in situ*) entre pH 6-9 et hors environnement extrême, et distributions des Kd mesurés *in situ* sur des MES. Les valeurs reportent les moyennes géométriques et intervalles interquartiles 5%-95%. Dernières colonnes : coefficients de distribution apparents moyen Kd mesurés à l'aval du Rhône (station SORA 2002-2018) pour ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{110m}Ag et ^{54}Mn. N=nombre de valeurs 45

Tableau 3 : Caractéristiques des cinq échantillons de matières en suspension (MES) naturels utilisés dans le cadre de la thèse. Les incertitudes élargies (k=2) varient de 0,5 à 6 % pour les éléments traces et de 0,01 à 2 % pour les éléments majeurs. Elles sont de 20% pour le carbone organique (NF T90-210, AFNOR, 2009). Les analyses ont été effectuées au CEREGE et INRAE. D_{10}, D_{50} et D_{90} correspondent à la proportion (10 %, 50 % ou 90 %) du volume total de particules dont le diamètre est inférieur à la valeur donnée en µm. 62

Tableau 4 : Caractéristiques des quatre échantillons d'eau naturels utilisés dans le cadre de la thèse. Les erreurs (k=2) varient de 4 à 8 % pour les éléments majeurs et de 1 à 4 % pour le carbone organique dissous. Pour les éléments traces, elles sont inscrites dans le tableau car elles sont plus hétérogènes. Les analyses ont été effectuées à la plateforme LUTECE de l'ASNR. 66

Tableau 5 : Concentrations molaires des 10 solutions mères *SM* pour contamination initiale des batchs 75

Tableau 6 : Activités et concentrations molaires totales des batchs parents au début de chaque expérimentation. Valeurs moyennes±écart-types 78

Tableau 7 : Distribution des Rd (L.kg^{-1}) de Cs, Co, Ag et Mn obtenues lors de la thèse et distribution des Kd de la base de données de Tomczack *et al*., 2019 entre pH 6-9. Les quantiles à 5 %, 50 % et 95 % représentent respectivement les valeurs en dessous desquelles se trouvent 5 %, 50 % (médiane) et 95 % des observations de l'échantillon. 136

Tableau 8 : Scénarios envisagés à niveaux de complexités croissants afin de comparer les prédictions de MERLIN-Expo et CASTEAURx selon un fractionnement solide-liquide à l'équilibre ou dynamique 150

Tableau 9 : Pourcentages (%) de la solution de rinçage par rapport au stock initial de contamination (pour les lots parents et les 5 lots dilués en moyenne), avec leurs écarts-types associés. 219

Notes

ANNEXES

A. Réflexions autour du projet de recherche

A propos de neutralité scientifique

Aperçu bibliographique et quelques réflexions autour de mon projet de recherche

Léonore Flipo
Mai 2021

Ethique de la recherche – formation approfondie

Diplôme d'Université : Penser les sciences

SOMMAIRE

1. Introduction
2. Quelques aspects de la neutralité scientifique
3. Réflexions autour de mon projet de recherche
3.1. Neutralité de but
3.2. Neutralité des énoncés et de l'information scientifique
3.3. Neutralité des effets
Conclusion
Bibliographie

1. Introduction

Dans ce petit mémoire, je me suis intéressée à la neutralité scientifique. Parti de réflexions autour de ma formation à la recherche, il s'agira d'un travail bibliographique absolument non-exhaustif, qui a pour objectif de débroussailler un peu un concept que je découvre comme étant beaucoup discuté et qui recoupe différents aspects de l'éthique de la recherche.

J'ai décidé d'étudier les sciences de l'environnement, en particulier la géochimie environnementale pour satisfaire un désir intellectuel et une curiosité scientifique, mais surtout parce que je n'ai jamais su délier ma conscience environnementale de mes objectifs professionnels. Ainsi, je m'intéresse particulièrement à la mobilité et au transport des contaminants dans les milieux continentaux et je souhaite trouver un moyen de pratiquer en étant en phase avec mes convictions éthiques, en comprenant quelle place je veux prendre au sein de la société. Je m'étais fabriquée une certaine idée de la recherche en découvrant les « sciences dures » à la faculté ; à la sortie de mon master, je me suis trouvée face à une déception. Aujourd'hui, je cherche à mieux comprendre pourquoi j'ai été déçue, et je me plonge dans un univers sémantique et philosophique complètement nouveau pour moi.

Ce travail est donc envisagé plutôt comme des pistes de réflexions. Je découvre une littérature abondante et faute de temps, je ne peux pour l'instant qu'en aborder une partie.

Je m'intéresserai à divers aspects de la neutralité et comment elle peut être « amorale ». Ils sont étudiés et décrits dans de nombreux travaux, mais afin de concentrer un peu mon propos, je tenterai de les exposer d'abord avec l'aide du texte de Françoise Piron dans le livre participatif « Et si la recherche scientifique ne pouvait pas être neutre ? » (Piron 2019). Des questions éthiques autour de ce concept pourront ensuite être illustrées par mon projet de recherche dans le cadre d'un doctorat au pôle santé et environnement de l'institut de radioprotection et de sureté nucléaire (IRSN).

2. Quelques aspects de la neutralité scientifique

Pour reprendre la distinction de Bruno Latour sur la science faite et la science en cours (Latour, 2001 ; Klein, 2020), les questions de neutralité de cette partie concerneront la science en cours, en particulier la recherche scientifique moderne occidentale où la neutralité semble largement défendue. Elle est cependant discutée et critiquée, et reliée à de nombreuses questions éthiques, politiques, sociales, évidemment épistémologiques, et même à la notion de violence

(Bergandi, 2019 ; Brière, 2019 ; Daoust, 2018 ; Lévy-Leblond et Jaubert, 1975 ; Pontoizeau, 2019 ; Piron, 2019 ; Shiva, 1987).

Florence Piron constate l'exigence de neutralité au sein du monde contemporain de la recherche scientifique. Elle voit cette exigence très puissante, jusqu'à « hégémonique » pour utiliser ses termes et l'oppose au « caractère intéressé, situé et engagé » de la recherche en sciences sociales, du vivant ou technologiques (sciences appelées « sciences impliquées » par Bergandi (Bergandi, 2019)). Elle évoque un caractère normatif à l'interdiction pour les scientifiques d'ancrer leurs travaux dans une dimension axiologique qui engendrerait alors une subjectivité. Elle pose alors la question des effets - sur la science elle-même et sur la société - d'une telle injonction à n'écouter que rationalité et raison scientifique en se débarrassant ou du moins en n'assumant aucun biais affectif, politique, historique, social.

Afin de situer le contexte actuel dans lequel la recherche évolue, le développement de Piron prend pour point de départ la dévalorisation de la responsabilité pour autrui (Piron, 2000). Elle dépeint une catastrophe éthique moins visible que la catastrophe écologique mais observable dans les symptômes d'une société où « *le souci pour autrui équivaut au risque de perte de liberté de chacun* » (Piron, 2019). Cet individualisme est très largement central dans les critiques du libéralisme politico-économique (ou néo-libéralisme) et inhibe la reconnaissance voire la conscience de notre « interdépendance » avec autrui. La difficulté à valoriser cette interdépendance du collectif est très ancrée dans l'économie capitaliste, comme l'atteste la fameuse « tragédie des communs » de Hardin et sa réception (Hardin, 1968 ; Lochet, 2018).

Par ailleurs, l'idée que les données quantitatives puissent à elles seules faire barrière à la subjectivité est évoquée rapidement dans le texte de Piron. Elle montre une confusion importante entre la reconnaissance des jugements de valeurs et de faits, distinction élaborée par Weber dans *Le savant et le politique* en 1919 (Weber, 2001 [1919]) et leur ignorance délibérée qu'elle considère amorale (Piron, 2019). En effet, le principe de neutralité axiologique défendu par Weber tient à séparer le domaine de la connaissance factuelle et scientifique, du domaine de l'opinion et des valeurs (Bergandi, 2019 ; Couture, 2019 ; Daoust, 2018). La distinction entre la dimension scientifique rationnelle (définie par la méthode scientifique) et la dimension subjective singulière et personnelle (qui doit être contrôlée en tout point) permet de garantir la scientificité. Cette dichotomie étanche positiviste s'oppose à une observation constructiviste où : « *il existe une interconnexion, un enchevêtrement fondamental qui s'accroît de manière exponentielle lorsque les questions scientifiques en jeu se situent à l'interface des domaines scientifique et sociopolitique. Plus la frontière de contact et d'échanges entre ces domaines est*

vaste, plus s'accroît la présence et l'influence des valeurs (éthiques, politiques, économiques) dans la détermination et l'étude de l'objet de recherche. » (Bergandi, 2019).

La force symbolique de cette injonction de neutralité est d'autant plus appréciable que le cadre normatif positiviste institutionnel et académique, séparant de manière fondamentale les sachants et les autres (ou experts/non experts), instaure un rapport de dominance inhérent à cette distinction (Brière, 2019 ; Lapointe et Lieutenant Gosselin, 2019 ; Shiva, 1987). Ce rapport de domination qui ne suit pas une éthique égalitaire et démocratique nourrit de nombreuses critiques de l'expertise (Birgé, 2019).

D'autre part, l'épistémologie positiviste développée par Comte (Bergandi, 2019) se centre sur la méthode scientifique et la description objective et universelle du réel par un langage neutre et impersonnel. Cette position « hors de tout point de vue » qui place le chercheur en dehors (ou au-dessus) de l'objet de son étude est aujourd'hui remise en question par beaucoup d'auteurs, même si toujours largement dominante dans la recherche scientifique moderne. L'épistémologie constructiviste où le contenu scientifique est « marqué » par son contexte social, historique, culturel, politique, s'y oppose (Pontoizeau, 2019 ; Piron, 2019). Les savoirs « construits » et situés rendent explicites les contextes et les points de vue à l'origine de la fabrication d'une connaissance et qui façonnent l'interprétation scientifique du réel (Bergandi, 2019 ; Harding, 1992 ; Harraway, 1988).

L'emploi du « je » peut être évoqué à ce propos (Faury, 2019 ; Piron, 2019) et je l'illustrerai rapidement avec mon expérience personnelle. Ma formation universitaire m'a fait préférer de manière radicale les tournures passives, ce qui me semblait, en toute honnêteté, la manière la plus « modeste » d'exposer le travail et les résultats en particulier dans mes rapports de stages en laboratoire. Pourtant, l'exclusion systématique du « je » pourrait, au contraire, instaurer une prétention omnisciente dans un « *artifice de langage* » (Piron, 2019).

Avec ce même angle de vue, on peut déceler un autre sens des « sciences de l'environnement » où la qualité d'observateur omniscient écarte toute possibilité du chercheur comme faisant partie intégrante de cet environnement (Brière, 2019). Laurence Brière fait notamment remarquer que ces sciences répondent à des « questions environnementales » et non à des « questions socio-écologiques » qui « *sous-entendent les questions culturelles, économiques, politiques et autres au cœur, sinon à la racine des enjeux à l'étude* ». Elle développe ensuite la relation entre la séparation humain/nature des approches positivistes de la connaissance et l'exploitation de l'environnement (Brière, 2019) ; une idée centrale dans le travail de Vandana Shiva, chercheuse engagée et figure majeure de l'écofeminisme (Shiva, 1987)).

Dans ce qu'elle appelle le positivisme institutionnel, Florence Piron reconnait ainsi des pratiques, des traditions et surtout un cadre normatif qui oriente *de facto* les chercheur.ses vers l'épistémologie positiviste (Piron, 2019).

D'autre part, elle atteste de l'étroit lien entre les savoirs scientifiques avec les pouvoirs politiques et industriels :

> *« Je suis toujours étonnée par ce paradoxe : l'injonction normative d'être ou d'avoir l'air neutre ou désintéressé circule à l'intérieur d'institutions qui, elles-mêmes, sont complètement intéressées et non neutres, car situées historiquement et politiquement dans des enjeux bien précis. Cette injonction me semble donc être une dissonance cognitive. Elle l'est dans l'expérience de certains chercheurs et chercheuses, mais elle ne l'est pas dans le cadre normatif institutionnel de la science. Comment est-ce possible ?»*

Vandana Shiva, en 1987 décrit cette difficulté politique (Shiva, 1987). Le statut du scientifique et du savoir est particulier notamment parce que la spécialisation des champs de recherche a accentué vivement la séparation entre les experts et les non-experts. Shiva ne croit pas en une science simplement de découvertes factuelles intouchées par les valeurs. Il ne peut pas exister de faits de « *la réalité telle qu'elle est* » sans une valeur déterminée par la cognition humaine et l'activité économique. En effet, ils dépendent de comment les objets sont envisagés, perçus, observés, ce qui est fonction des intérêts de l'observateur. Le fait qu'il est difficilement niable que la recherche soit financée différemment selon les domaines d'intérêt soutient son argument, et la sociologie des ignorances (Santos, 2016), en « *identifiant ce qui n'est pas étudié* » appuie cette orientation politico-économique de la science (Brière 2019 ; Piron, 2019). Une orientation éthique semble bien plus rare, mais peut être observée dans les « *limitations de la science* », avec, au sein même de domaines de recherche, des différentes « *vitesses des fronts de savoirs* » (Toulouse, 2001). La biologiste Anne Mc Laren, citée par Toulouse évoque notamment des « *no-go areas* » de le recherche fondamentale du fait de considérations éthiques (l'hybridation homme-singe par exemple).

Dans son article intitulé « the violence of reductionnist science », Vandana Shiva cherche finalement à montrer que « *la logique capitaliste est inséparablement et dialectiquement liée au caractère réductionniste de la science contemporaine* » (trad. libre, Shiva, 1987). Ce développement stipule ainsi le caractère influencé (donc non neutre) d'une certaine manière de produire les connaissances. Même s'il possède des nuances dans sa définition (selon une approche épistémologique ou ontologique), le réductionnisme représente l'idée de réduire des objets d'études ou des théories à respectivement d'autres objets ou théories afin de les étudier

de manière plus ciblée (Andersen, 2001 ; Dupré, 2017 ; Mayr et Weinberg, 1988). Les méthodologies réductionnistes ont pu déplacer les curseurs d'observation de certains domaines jusqu'à créer d'autres spécialisations (sciences de l'ingénieur, de l'industrie chimique ou agronomique). D'ailleurs, celles qui en sont nées ne sont pas appelées des sciences fondamentales alors que le réductionnisme lui-même est parti de la volonté d'établir des connaissances les plus fondamentales et universelles (Kauffman, 2009 ; Mayr et Weinberg, 1988 ; Weinberg, 1994). La révolution scientifique de la biologie moléculaire et de la génétique par exemple a fait entrer les approches réductionnistes dans les habitudes de la science moderne alors que la spécialisation des sciences était de plus en plus « à la mode ». Par conséquent, le débat s'est accentué entre les scientifiques de différents domaines spécialisés et influencés différemment dans la manière et dans la magnitude par des types de réductionnisme différents (Andersen, 2001 ; Mayr et Weinberg, 1988).

Le projet très couteux du Superconducting Super Collider pourrait en être un exemple parlant. Les travaux de ce qui devait être le plus grand accélérateur du monde (plus de trois fois le LHC de Genève) ont été entrepris en 1989 aux Etats-Unis. C'est dans ce contexte que le débat entre Mayr et Weinberg (retranscrit dans la revue *Nature (*Mayr et Weinberg, 1988)) sur le réductionnisme s'est tenu, et les deux scientifiques n'ont pas du tout caché leurs positions. D'une part, Weinberg en tant que physicien portait en ce projet monumental beaucoup d'espoir, tandis que Mayr, biologiste, restait très sceptique quant à l'utilité publique des types de recherches à y entreprendre. Si les recherches les plus récompensées demandent des subventions importantes, notamment pour financer des technologies avancées et des équipes expérimentées, ces subventions varient à vue d'œil selon les domaines d'expertise, les collaborations, les applications. En fait le réductionnisme est petit à petit devenu un terme péjoratif, et pas seulement en philosophie, mais dans la culture intellectuelle générale (Andersen, 2001). J'ai pu trouver en ce concept ontologique et épistémologique une implication plutôt assumée de jugements de valeurs personnels de chercheurs quant à la tournure et le but de leurs disciplines scientifiques.

Ce débat me semblait intéressant à évoquer ici, parce que j'y retrouve cette « dispute » entre les experts ou autrement dit les « sachants » à propos de la légitimité de leur recherche, qui est encore très influencée par la hiérarchisation des sciences positives qu'a établi Comte (Anderson, 1972 ; Lévy-Leblond, 1977). Ce qui est confus pour moi c'est le lien entre une méthodologie positiviste et réductionniste - qui repose sur des jugements de faits et des relations empiriques qui ont pour but de construire des théories descriptives et prédictives du réel – et les considérations axiologiques et éthiques, autour des connaissances qui en résultent et du

scientifique tout du long du processus de recherche. De par leur multiplicité et parce qu'ils sont écartés de manière systémique dans la littérature scientifique (par l'injonction de neutralité), les jugements de valeur seraient soit bel et bien absents du travail des chercheurs, soit cachés, soit inconscients. Ces différentes postures vis-à-vis des sciences impliquées sont établies dans le travail de Bergandi : neutralité exclusive, partialité exclusive, impartialité neutre et impartialité engagée (Bergandi, 2019). Je ne développerai pas sur ces dernières ici parce qu'elles relèvent davantage de la déontologie (dans le sens « régulation des comportements » Piron, 2019), mais elles sont pour sûr issues et dérivées de questionnements éthiques.

D'un point de vue strictement éthique, si la neutralité de la recherche scientifique s'apparente à l'exclusion totale de toute considération éthique dans la connaissance scientifique (Bergandi, 2019 ; Toulouse, 2001), les critiques qui lui sont faites reposent ainsi sur l'impossibilité d'une telle entreprise. L'amoralité de l'injonction de neutralité y résiderait alors dans l'hypocrisie et la violence d'une telle mise à distance de toute valeur morale. Ces vives critiques font entrer en jeu la notion de responsabilité. En plus du principe de dévalorisation de la responsabilité pour autrui évoquée au début de cette partie, il existe, selon Piron et Toulouse, une impunité de la responsabilité du chercheur au sein de sa pratique (Piron 2019, Toulouse 2001).

3. Réflexions autour de mon projet de recherche

Malgré la position neutre, essentielle et fondamentale, que revendiquent ses chercheurs, l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire est difficilement dissociable des controverses et des nombreuses opinions publiques à propos du nucléaire. C'est justement à l'issue d'une controverse que l'IRSN est né, par la loi n°2001-398 du 9 mai 2001. Il s'agissait, après la catastrophe de Tchernobyl et des décennies d'industrie nucléaire considérée opaque, de créer un nouvel établissement public de recherche et d'expertise qui soit « indépendant des industriels ». Aujourd'hui l'IRSN est donc un établissement public à caractère industriel et commercial qui se veut expert public en matière de recherche et d'expertise sur les risques nucléaires et radiologiques. Une commission d'éthique et de déontologie est présente au sein de l'IRSN, et une charte d'éthique et de déontologie a été publiée en juin 2013 (IRSN, 2013). Cette charte évoque les différentes situations ambigües, conflictuelles ou contradictoires auxquelles l'IRSN peut être confronté ainsi que les mesures qui s'y rapportent. En premier lieu, il y est stipulé que l'IRSN a pour mission de :

> « *[…] développer la recherche sur les risques nucléaires et radiologiques, de les évaluer de manière indépendante, de fournir un appui scientifique et technique aux*

autorités publiques, d'informer les acteurs du domaine et de facilité la vigilance de la société sur ces risques par la diffusion publique d'informations. »

J'évoquerai ainsi rapidement plusieurs aspects de cette charte qui me semblent intéressants et qui m'aident à esquisser différentes réflexions. Je les organiserai en reprenant les trois moments du processus de recherche scientifique qui invoquent la neutralité (Daoust, 2018).

3.1. Neutralité de but

Les utilisations du nucléaire sont nombreuses et la gestion de la contamination en radionucléides dans l'environnement a été introduite tard dans les exigences industrielles et gouvernementales. De ce fait, elle progresse mais manque encore de données expérimentales et d'études, alors que ces contaminations sont présentes depuis un moment et le seront dans le futur pour bien longtemps, que les utilisations soient actives ou arrêtées. C'est dans cette optique que j'envisage mon projet de recherche. Néanmoins, j'éprouve toujours des difficultés à cerner la place sociale du chercheur vis-à-vis d'un tel domaine d'application commercial et/ou industriel, d'autant plus s'il est controversé.

Un mot qui retient beaucoup mon attention est « indépendance ». Je remarque que lorsqu'il est question du nucléaire dans les médias, l'organisme souvent cité et qui apparaît dans les premières places sur les moteurs de recherche avec les mots « recherche », « nucléaire » et « indépendant », est la CRIIRAD Commission de recherche et d'information indépendantes sur la radioactivité. Il prend alors le rôle de l'organisme de recherche impartial, neutre et objectif. Cependant, il est important de noter que la CRIIRAD est une association qui fait partie du mouvement anti-nucléaire et qui a été fondée par Michèle Ravisi, elle-même personnalité politique et engagée ouvertement contre toute utilisation nucléaire.

De son côté, l'IRSN a une relation particulière avec l'industrie et, en tant qu'EPIC, les échanges avec l'ensemble des parties sont considérés essentiels. Pour mon projet de recherche, je sais qu'il est pour moitié financé par EDF, parce que les données produites ont potentiellement l'ambition de participer à l'amélioration des modèles de propagation et de mobilité des radionucléides dans l'environnement, au-delà de la compréhension « fondamentale » que ces recherches pourraient apporter. A ce propos, la charte d'éthique de l'IRSN assure que ces financements doivent rester limités et instaure des clauses de libre interprétation des résultats dans les contrats d'études ou de recherches (IRSN, 2013). Néanmoins, l'établissement a pu être assujetti à des controverses dans l'espace public, même si elles sont rares. Récemment, le licenciement de la sociologue Christine Fassert a provoqué une réaction forte, avec notamment une tribune publiée dans *Le Monde*, où seize chercheurs et chercheuses accusent

l'IRSN de « *méthodes autoritaires* » et de « *censure* » en déclarant que « *les chercheurs ne sont pas de simples exécutants œuvrant à rendre cette source d'énergie acceptable* » (Augendre et collectif, 2021).

Je constate alors deux moments distincts où un problème moral d'une recherche orientée et influencée par des jugements de valeurs se pose : lorsque des intentions idéologiques ou financières constituent le point de départ de la recherche, et lorsque ces mêmes types d'intentions influent sur le travail de recherche (et sa diffusion).

3.2. Neutralité des énoncés et de l'information scientifique

La diffusion et la transparence semblent être des critères majeurs qui permettent de rassurer l'opinion publique quant aux conflits d'intérêts et à l'orientation des recherches. Il y aurait beaucoup à dire à ce propos, et la littérature est abondante. La mise en domaine public des résultats et des expertises qui répondent à des demandes de l'Autorité de Sureté Nucléaire (ASN) est donc fondamentale pour l'IRSN.

Il semble d'ailleurs que ces notions soient souvent déclencheuses de nombreux scandales relatifs aux sciences. A ce sujet, le documentaire d'Arte « la fabrique de l'ignorance » et l'essai « Les marchands de doute » dépeignent de nombreux cas au sujet de l'importance de l'information scientifique ; et le champ d'étude de l'agnotologie est consacré à l'étude de l'ignorance (Arte, 2020 ; Oreskes et Erik M. Conway, 2010).

Quant aux résultats issus de collaborations et prestations avec des entités commerciales ou industrielles, l'IRSN assure justifier au cas par cas les raisons d'une potentielle confidentialité contractuelle, même si cette confidentialité montre une contradiction avec les exigences et les règles de la chartre de l'environnement et le code de la santé publique auxquelles l'IRSN est soumis (IRSN, 2013).

De nombreuses problématiques pourraient en découler. J'en citerai quelque unes qui m'intéressent particulièrement : les publications scientifiques qui sont difficilement accessibles au grand public par leur langage et leur spécificité, mais surtout par leur prix quand elles sont publiées dans les revues spécialisées privées (problématiques exposées avec les mouvements pour la science ouverte) ; les problèmes déontologiques mais aussi sociétaux relatant de la « course à la publication » (à ce propos une tribune publiée dans *Le Monde* développe comment cette problématique modifie la contribution de la recherche à la société, Marchman et collectif, 2011). Ce devoir absolu de diffusion de la connaissance scientifique a pu être interrogé dans l'œuvre de « Les masques du temps » de Robert Silverberg (Allouche, 2014). En pratique, le ou la scientifique est, de par sa profession soumis.e à différents types de responsabilités :

abstraite et concrète ; interne ou externe et en particulier par rapport à la divulgation des connaissances qu'il ou elle produit (Allouche, 2014).

3.3. Neutralité des effets

L'histoire du nucléaire pose déjà de nombreuses questions en matière d'éthique, la plus évoquée étant celle des applications militaires qui a créé une séparation flagrante encore très présente aujourd'hui entre le nucléaire civil et militaire, même au sein des organismes de recherche. Déjà lors de la création du CEA (commissariat à l'énergie atomique) en 1945, de nombreux chercheurs s'opposaient à cette application, et des brevets ont tout de suite été déposés lors des découvertes des réactions en chaînes entre 1939 et 1965. Cette controverse est l'un des exemples les plus évidents de l'utilisation éthique (ou non-éthique) des connaissances scientifiques produites par la recherche scientifique.

Au sein du nucléaire civil aussi, il y a des controverses très présentes dans l'espace public. Elles sont particulièrement sur le devant de la scène politique ces dernières années avec les questions de transition énergétique et de démantèlement. Elles ont émergé dans les années 70 avec le mouvement antinucléaire, et il est très facile de trouver de nombreux articles, livres, journaux les exposant mais aussi associations et groupes les défendant. C'est d'ailleurs dans ces mêmes périodes (1970-1980) que s'est développé une méfiance pour la science (Debailly, 2013 ; Lévy-Leblond et Jaubert, 1975).

4. Conclusion

La recherche de l'IRSN possède un statut social d'expert et répond de ce fait à des questions socio-écologiques (pour reprendre le terme de Laurence Brière, 2019). Le rapport qu'elle entretient avec les considérations sociales et politiques est spécifique à son statut d'expert et de recherche « finalisée » (IRSN, 2021) :

> *« Elle est qualifiée de "finalisée" et est, par nature, multidisciplinaire. Sa vocation est non seulement - comme toute recherche - d'acquérir de nouvelles connaissances scientifiques, mais aussi de développer les outils techniques nécessaires à la maîtrise des risques et de contribuer au développement de la capacité d'expertise de l'Institut.* »

Ainsi, la notion de neutralité que j'ai voulu explorer dans ce devoir semble donner beaucoup de matière à réfléchir dans toutes les disciplines et domaines de recherche.

Elle fait intervenir des questions spécifiques à chacun d'eux. Les considérations éthiques de la neutralité résident à première vue dans les confusions entre les jugements de valeurs et de faits,

mais on peut observer une multitude de manière de répondre à cette injonction, essentielle à la scientificité. J'ai pu constater surtout que les critiques ne remettent pas en cause la possibilité de l'objectivité en soi, elles démontrent plutôt l'amoralité délibérée ou inconsciente dans les rapports de la science avec les valeurs qui lui sont propres.

Plusieurs travaux suggèrent des attitudes et des positions que peuvent prendre les chercheur.ses, certains appellent à une forme d'« insolence » ou d'engagement (Bergandi, 2019 ; Birgé, 2019 ; Charmillot et Fernandez-Iglesias, 2019 ; Faury, 2019 ; Lévy-Leblond et Jaubert, 1975), d'autres développent sur les rapports entre la recherche et le militantisme (Couture, 2019 ; Lévy-Leblond et Jaubert, 1975). Dans tous les cas, la remise en question d'une pratique « traditionnelle » avec l'aide du concept de neutralité est aussi une manière de mieux comprendre le statut moral, social et politique de la recherche qui est à mon sens parfois bien complexe à définir.

Bibliographie

Allouche, Sylvie. 2014. « La responsabilité du scientifique. Et Les masques du temps de Robert Silverberg », *Alliage*, n°74. mis en ligne le 06 août 2015. URL : http://revel.unice.fr/alliage/index.html?id=4210

Andersen, Hanne. 2001. « The History of Reductionism versus Holistic Approaches to Scientific Research ». *Endeavour* 25 (4): 153-56. https://doi.org/10.1016/S0160-9327(00)01387-9.

Anderson, P. W. 1972. « More Is Different ». *Science*, New Series 177 (4047): 393 96.

Augendre, Marie, Boilley David, Chateauraynaud Francis, Ferrier Michaël, Fourniau Jean-Michel, Gras Alain, Hasegawa Reiko, Hecht Gabrielle, Houdart Sophie,
Jobin Paul, Lemarchand Frédérick, Poirot-Delpech Sophie, Sato Yoshiyuki, Sugita Kurumi, Thébaud-Mony Annie, Topçu Sezin, 2021. « Il faut défendre la liberté de la recherche en sciences humaines et sociales ». *Le Monde*. Mis à jour le 07/01/21. Consulté le 16/05/21. Accessible à l'adresse : https://www.lemonde.fr/idees/article/2021/01/06/il-faut-defendre-la-liberte-dela-recherche-en-sciences-humaines-et-sociales_6065328_3232.html

Bergandi, Donato. 2019. « Les sciences impliquées. Entre objectivité épistémique et impartialité engagée ». In *Et si la recherche scientifique ne pouvait pas être neutre?*

Sous la direction de Laurence Brière, Mélissa Lieutenant-Gosselin et Florence Piron, chapitre 13, pp. 275-294. Québec : Éditions science et bien commun.

Birgé, Robin et Grégoire Molinatti. 2019. « Neutralisation et engagement dans des controverses publiques. Approche comparative d'expertises scientifiques ». In *Et si la recherche scientifique ne pouvait pas être neutre?* Sous la direction de Laurence Brière, Mélissa Lieutenant-Gosselin et Florence Piron, chapitre 14, pp. 295-314. Québec : Éditions science et bien commun.

Brière, Laurence. 2019. « La neutralité en sciences de l'environnement. Réflexions autour de la Marche internationale pour la science ». In *Et si la recherche scientifique ne pouvait pas être neutre?* Sous la direction de Laurence Brière, Mélissa Lieutenant-Gosselin et Florence Piron, chapitre 11, pp. 221-244. Québec : Éditions science et bien commun.

Couture, Stéphane. 2019. « Réguler les rapports entre recherche scientifique et action militante. Retour sur un parcours personnel ». In *Et si la recherche scientifique ne pouvait pas être neutre?* Sous la direction de Laurence Brière, Mélissa Lieutenant-Gosselin et Florence Piron, chapitre 21, pp. 475-498. Québec : Éditions science et bien commun.

Charmillot, Maryvonne et Raquel Fernandez-Iglesias. 2019. « Voyage vers l'insolence. Démasquer la neutralité scientifique dans la formation à la recherche ». In *Et si la recherche scientifique ne pouvait pas être neutre ?* Sous la direction de Laurence Brière, Mélissa Lieutenant-Gosselin et Florence Piron, chapitre 10, pp. 169-220. Québec : Éditions science et bien commun.

Cuveillier Franck, Vasselin Pascal, 2020. «La fabrique de l'ignorance», Documentaire *Arte*. Disponible 16/02/2021 au 22/06/2021 à l'adresse https://www.arte.tv/fr/videos/091148-000-A/la-fabrique-de-l-ignorance/

Daoust, Marc-Kévin, 2018, «Neutralité scientifique (A)», dans Maxime Kristanek (dir.), l'Encyclopédie philosophique, consulté le 16/05/21, https://encyclophilo.fr/neutralite-scientifique-a

Debailly, Renault, 2013 « La politisation de la science. Revues éphémères et mouvements de critique des sciences en France », *L'Année sociologique*, vol. 63, no 2, p. 399-427

Dupré, John. 2017. « Reductionism ». In A Companion to the Philosophy of Science, édité par W. H. Newton-Smith, 402-4. Oxford, UK: Blackwell Publishers Ltd. https://doi.org/10.1002/9781405164481.ch59.

Faury, Mélodie. 2019. « Que signifie être chercheuse? Du désir d'objectivité au désir de réflexivité ». In *Et si la recherche scientifique ne pouvait pas être neutre?* Sous la

direction de Laurence Brière, Mélissa Lieutenant-Gosselin et Florence Piron, chapitre 18, pp.423-440. Québec : Éditions science et bien commun.

Haraway, Donna. 1988. «Situated Knowledge: The Science Question in Feminism as a Site of Discourse on the Privilege of Partial Perspective» in *Feminist Studies*, 14.3, pp. 575-99.

Hardin, Garrett, 1968. « The tragedy of the commons ». *Science*, vol. 162 : 1243-1248.

Harding, Sandra. 1992. « Rethinking standpoint epistemology: what is "strong epistemology?» *The Centennial Review* 36, no. 3: 437-70. Accessed May 16, 2021. http://www.jstor.org/stable/23739232.

IRSN, 2021, «La recherché à l'IRSN». Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire. Consulté le 16/05/21. Accessible à l'adresse : https://www.irsn.fr/FR/Larecherche/Organisation/Presentation/Pages/Larecherche-a-l-IRSN-3462.aspx#.YKGQ6Kgza00

IRSN, 2013, «Charte d'éthique et de déontologie de l'IRSN». Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire. Consulté le 16/05/21. Accessible à l'adresse : https://www.irsn.fr/FR/IRSN/Gouvernance/ethiquedeontologie/Pages/Charte-ethique-deontologie.aspx#.YKGNIagza00

Kauffman, Stuart. 2009. « Towards a Post Reductionist Science: The Open Universe ». ArXiv:0907.2492 [Physics, q-Bio]. http://arxiv.org/abs/0907.2492

Klein, Etienne, 2020. « La mise en scène de la science : de la Covid-19 à la 5G». *AOC media - Analyse Opinion Critique*. Accessible à l'adresse : https://aoc.media/opinion/2020/10/27/la-mise-en-scene-de-la-science-de-lacovid-19-a-la-5g/?loggedin=true

Lapointe, Pascal et Mélissa Lieutenant-Gosselin. 2019. « Les faits, les sciences et leur communication. Dialogue sur la science du climat à l'ère de Trump ». In *Et si la recherche scientifique ne pouvait pas être neutre?* Sous la direction deLaurence Brière, Mélissa Lieutenant-Gosselin et Florence Piron, chapitre 8, pp. 113-133. Québec : Éditions science et bien commun.

Latour Bruno, 2001. «Le métier de chercheur. Regard d'un anthropologue». Éditions Quæ, Sciences en questions, https://doi.org/10.3917/quae.latou.2001.01

Lévy-Leblond Jean-Marc, 1977. «Mais ta physique ?», in *L'idéologie de/dans la science,* Seuil, p. 118-119.

Lévy-Leblond Jean-Marc et Jaubert Alain, 1977. «(Auto)critique de la science», in *L'idéologie de/dans la science*, Seuil, , p. 118-119.

Lochet, Fabien, 2018. «La tragédie des communs était un mythe», in *CNRS Le journal.* Consulté le 16/05/21. Accessible à l'adresse : https://lejournal.cnrs.fr/billets/latragedie-des-communs-etait-un-mythe.

Marchman Andersen, Martin, Landes Xavier, Ebbe Juul Nielsen Morten, 2011. « Les chercheurs sont prisonniers d'une course à la publication». *Le Monde.* Mis à jour le 24/01/11. Consulté le 16/05/21. Accessible à l'adresse : https://www.lemonde.fr/idees/article/2011/01/21/les-chercheurs-sontprisonniers-d-une-course-a-la-publication_1468155_3232.html

Mayr, Ernest et Weinberg, Steven, 1988. «The limits of reductionism». Correspondence in *Nature* Vol. 311: 475-476.

Piron, Florence. 2000. « Responsabilité pour autrui et savoir scientifique ». Éthique publique 2 (2) : 115-156Mayr

Piron, Florence. 2019. « L'amoralité du positivisme institutionnel. L'épistémologie du lien comme résistance ». In Et si la recherche scientifique ne pouvait pas être neutre? Sous la direction de Laurence Brière, Mélissa Lieutenant-Gosselin et Florence Piron, chapitre 9, pp. 135-168. Québec : Éditions science et bien commun.

Pontoizeau, Pierre-Antoine. 2019. « De l'impossible neutralité axiologique à la pluralité des pratiques ». In Et si la recherche scientifique ne pouvait pas être neutre? Sous la direction de Laurence Brière, Mélissa Lieutenant-Gosselin et Florence Piron, chapitre 3, pp. 39-54. Québec : Éditions science et bien commun.

Oreskes Naomi, Erik M. Conway, 2010. «Merchants of Doubt». *Bloomsbury Press*. ISBN 1608193942

Santos, Bonaventura de Sousa. 2016. «Épistémologies du Sud: Mouvements citoyens et polémique sur la science». Paris : Desclée De Brouwer

Shiva, Vandana. 1987. « The Violence of Reductionist Science ». *Alternatives: Global, Local, Political* 12 (2): 243-61. https://doi.org/10.1177/030437548701200205

Toulouse, Gérard. 2001. « Regards sur l'expérience passée: science moderne et responsabilités des savants ». Présenté au Colloque La fabrication de l'humain, Paris. Accessible à l'adresse : http://www.phys.ens.fr/~toulouse/responsabilitessavants.pdf

Weber, Max. 2001[1919]. « Le savant et le politique ». Paris : Éditions Plon. Disponible à l'adresse : http://classiques.uqac.ca/classiques/Weber/savant_politique/Le_savant_et_le_politique.pdf

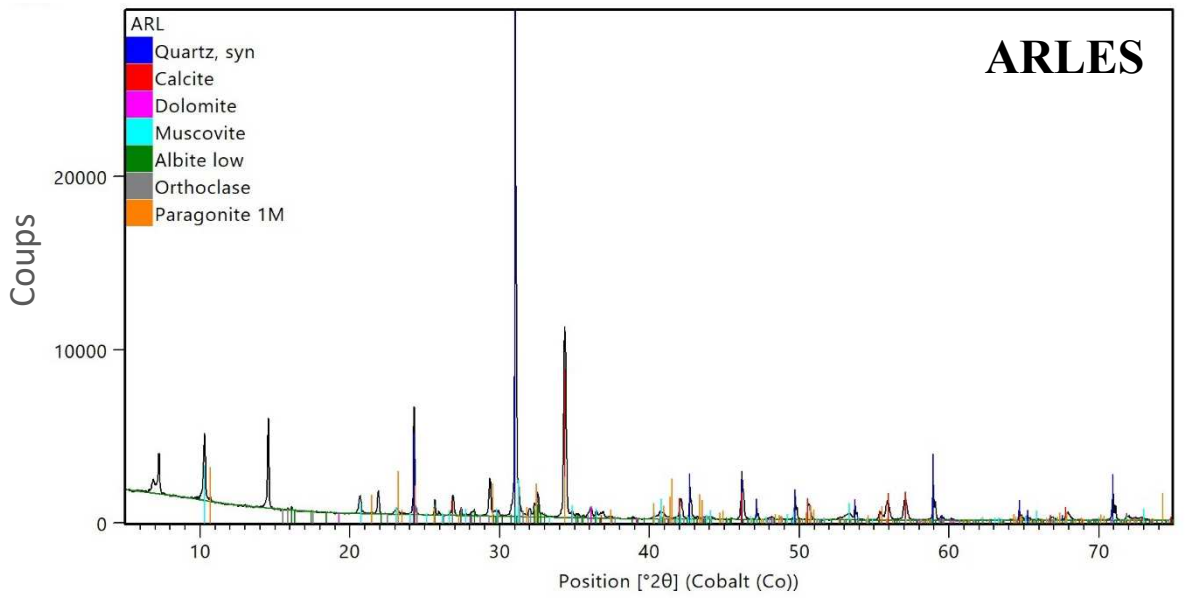
Weinberg, Steven. 1976. « The Forces of Nature ». *Bulletin of the American Academy of Arts and Sciences* 29 (4): 13. https://doi.org

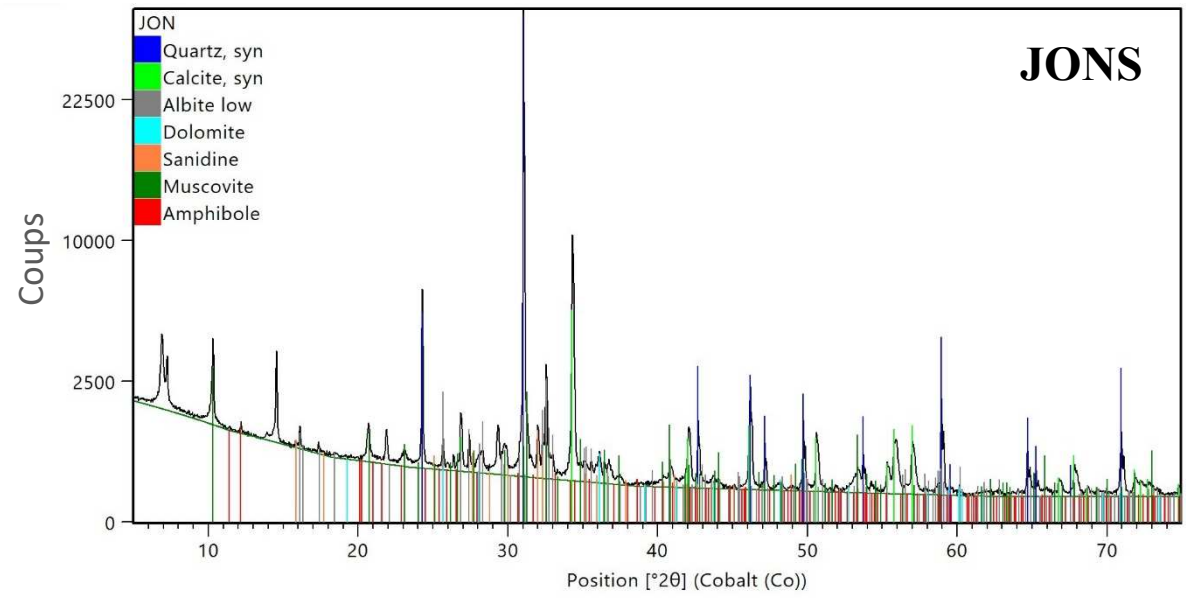
B. Annexes du chapitre 2

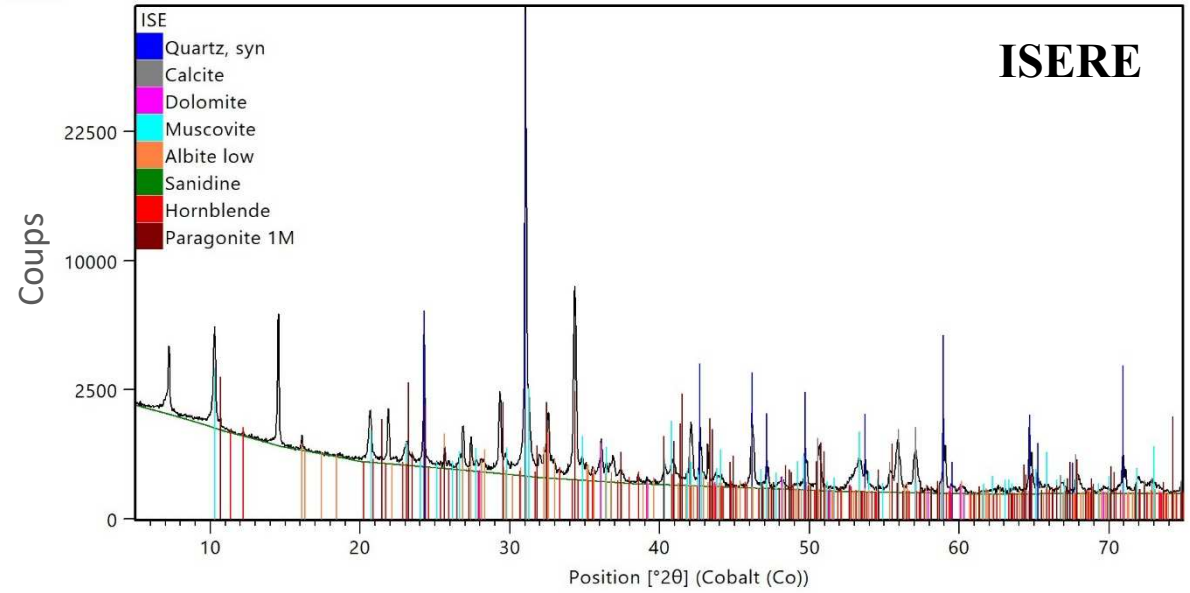
B.1. Minéralogie

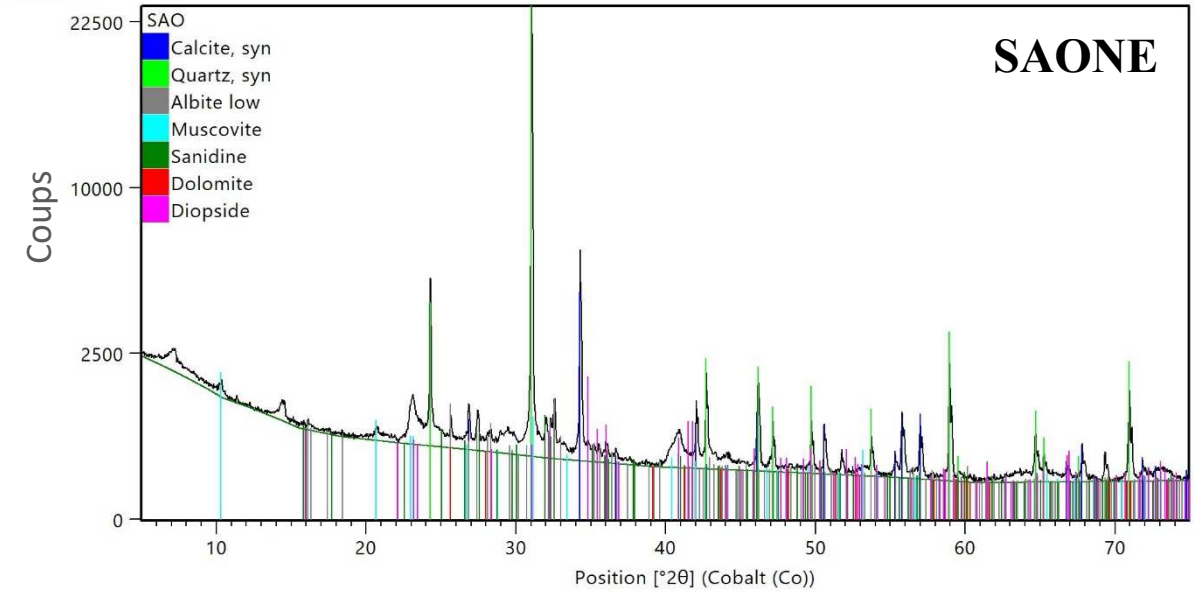
B.1.1. Globale (poudres)

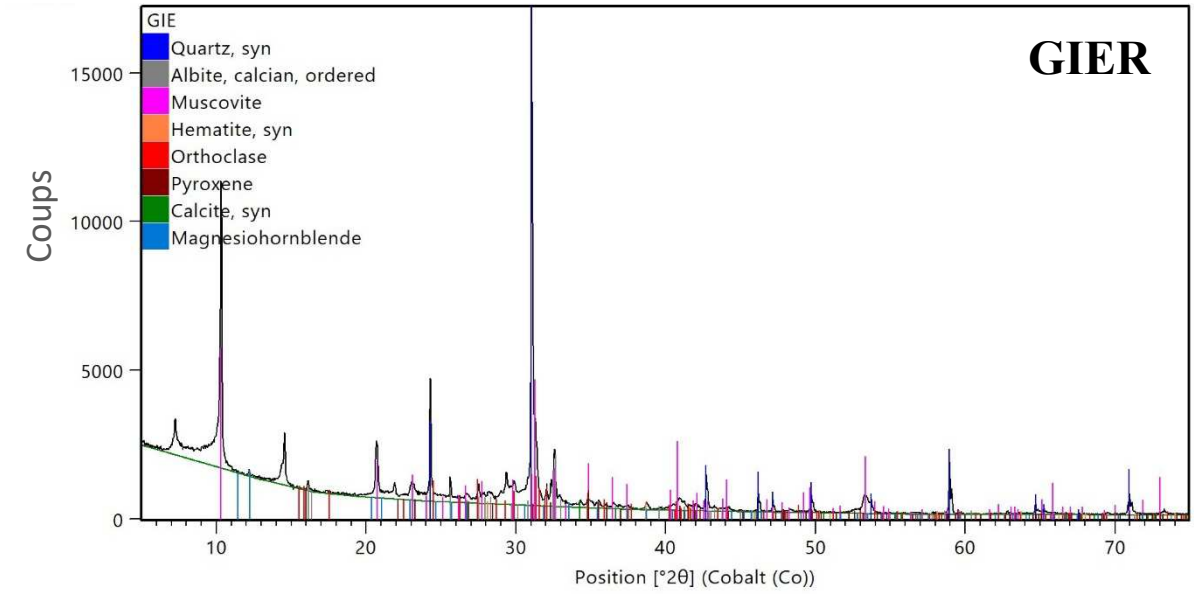
Pour rappel, les analyses DRX ont été réalisées au CEREGE (Panalytical X'Pert Pro) sur les échantillons de MES séléctionnés pour les expérimentations qui ont été préalablement tamisés à 0,2 mm (voir 2.4). Pour l'analyse des poudres, l'échantillon déjà particulièrement fin, est broyé dans un petit mortier en silice.






ISE
Quartz, syn
Calcite
Dolomite
Muscovite
Albite low
Sanidine
Hornblende
Paragonite 1M
ISERE
Coups
22500
10000
2500
0
10
20
30
40
50
60
70
Position [°2θ] (Cobalt (Co))


SAO
Calcite, syn
Quartz, syn
Albite low
Muscovite
Sanidine
Dolomite
Diopside
SAONE
Coups
22500
10000
2500
0
10
20
30
40
50
60
70
Position [°2θ] (Cobalt (Co))


GIE
Quartz, syn
Albite, calcian, ordered
Muscovite
Hematite, syn
Orthoclase
Pyroxene
Calcite, syn
Magnesiohornblende
GIER
Coups
15000
10000
5000
0
10
20
30
40
50
60
70
Position [°2θ] (Cobalt (Co))

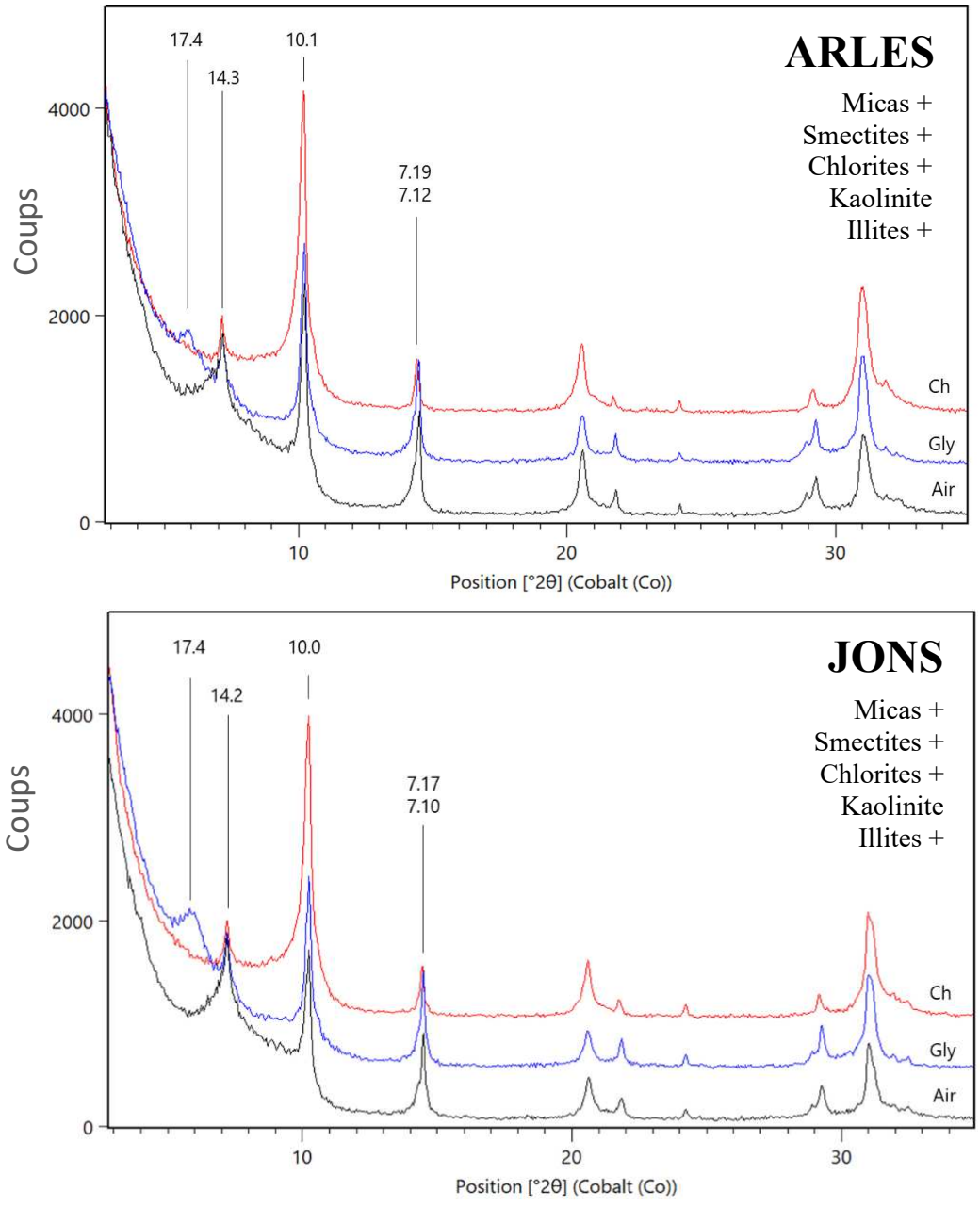
B.1.2. Argiles (lames orientées)

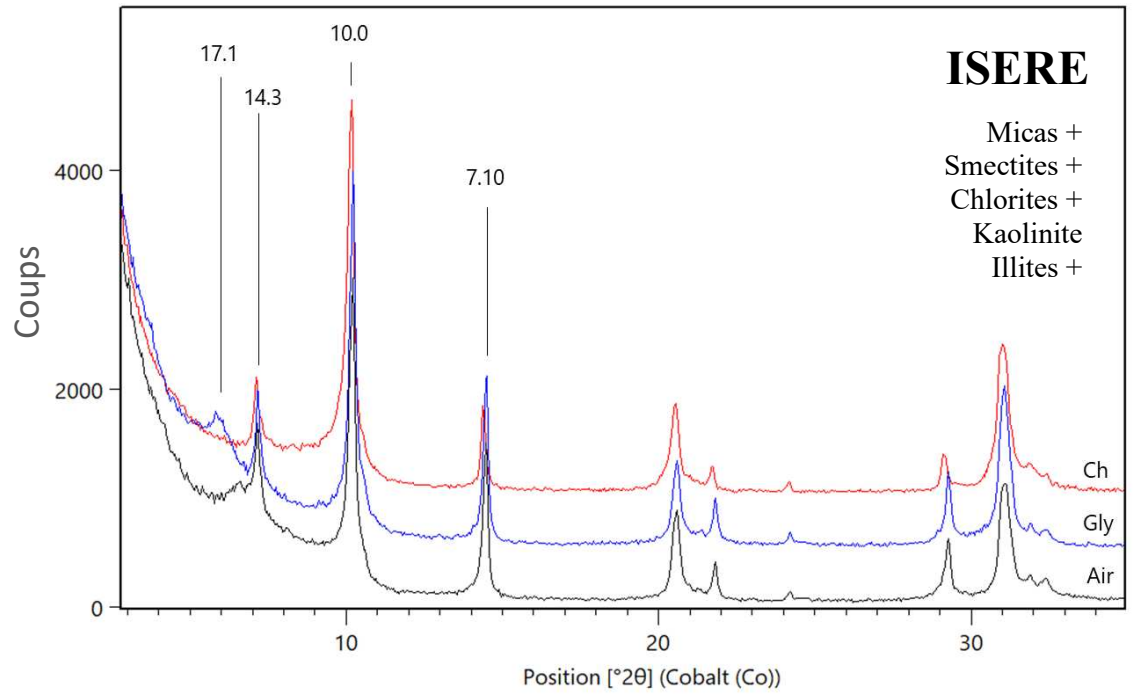
Des lames orientées ont été réalisées afin de caractériser les argiles sur les cinq échantillons. Le protocole est proche de celui détaillé dans (Thiry *et al.*, 2013). L'ensemble de la préparation des lames s'est étalé sur 3 jours au CEREGE.

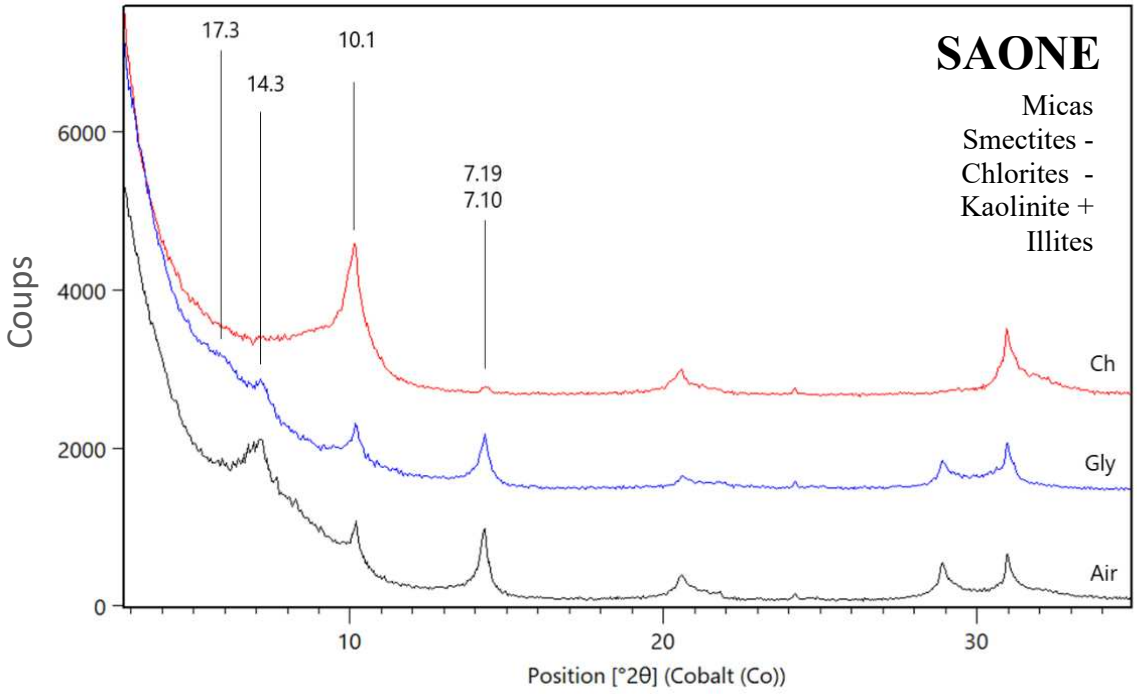
Une décarbonatation a été réalisée sous hotte en ajoutant de l'HCl 5 % à une partie de l'échantillon, avec un léger chauffage puis l'échantillon a été rincé. Cette étape est particulièrement importante si l'échantillon est carbonaté. Pour retirer toute la matière organique, une digestion à l'eau oxygénée est effectuée ensuite, avec un léger chauffage et la réaction est laissée pendant 24 heures minimum. L'échantillon est ensuite rincé, saturé d'eau osmosée et laissé pour décantation 3h30 afin de prélever les premiers centimètres qui contiennent les particules argileuses (< 2 µm, d'après une approximation de la loi de Stokes). Selon la proportion d'argile, la partie en suspension peut être plus ou moins opaque. Ce surnageant est acidifié et centrifugé afin de récupérer le culot qui est étalé sur des lames ensuite séchées à l'air libre. L'étalement de la pâte argileuse est réalisé comme un frottis et dans un seul sens pour orienter les feuillets. S'il n'y a pas suffisamment de matière, un peu de pâte est mélangé à de l'eau osmosée pour déposer deux trois gouttes sur la lame, mais ce n'est pas idéal pour contrôler l'orientation des particules à cause d'une possible sédimentation au sein de la goutte. Par échantillon, deux lames sont préparées, trois si la quantité de matière le permet. Une analyse doit être effectuée sur une lame seulement séchée à l'air qui fait office de témoin. Une autre analyse est effectuée sur une lame qui vient d'être saturée d'Ethylène Glycol grâce à un dessicateur. Ceci permet de faire révéler au DRX les argiles gonflantes en saturant de gaz les espaces interfoliaires (typiquement la smectite). Une autre lame est chauffée pendant 4h à 490 °C afin de détruire la kaolinite (déhydroxylation) et déshydrater de façon irréversible les vermiculites et smectites. Les analyses de lame durent typiquement 33 minutes, mais si les argiles ne sont pas bien formées et que les pics sont larges ou peu intenses, le temps de comptage peut être allongé.

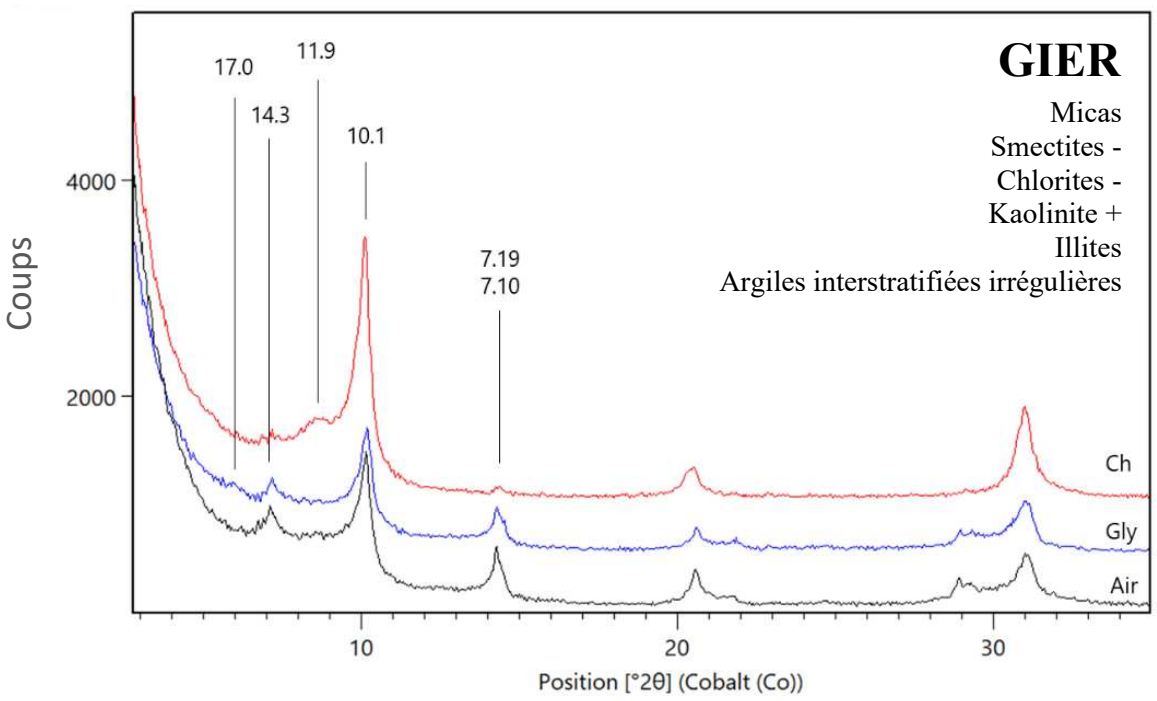
Les cinq échantillons sont un mélange de différentes argiles de différentes familles. Issues d'échantillons naturels mixtes, l'identification précise est complexe. Pour cette étude, seules les familles ont pu être identifiées, et la semi-quantification n'a pas été possible à cause du peu de matière. Il est difficile de dissocier les micas et l'illite qui présentent un pic autour de 10°. Ce pic est particulièrement intense et bien défini pour Arles, Jons et Isère, mais peu marqué pour

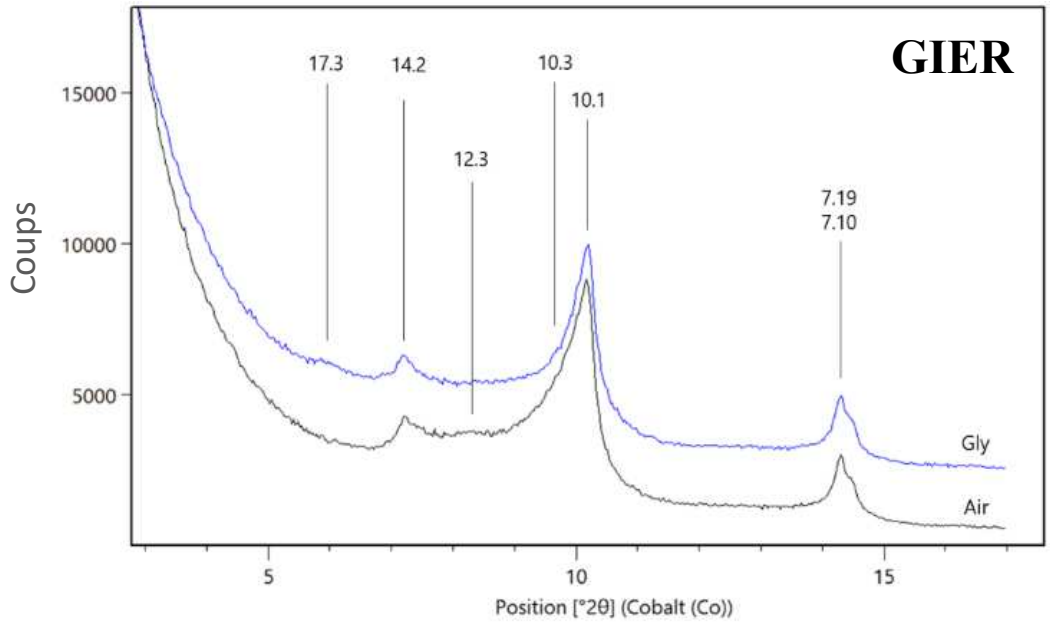
la Saone. La présence de vermiculite pourrait aussi participer à l'intensification du pic après chauffage, mais il est délicat d'établir un lien entre l'intensité et la proportion d'argiles dans ces circonstances. Le pic à 14° de la kaolinite disparait bien pour Gier et Saône. Les chlorites et smectites peuvent néanmoins diffracter après chauffage à ces mêmes angles. La présence des chlorites est confirmée par un pic autour de 7° après Glycol et chauffage, tandis que l'apparition d'un pic autour de 17° pour la lame glycolée est typique des smectites. Ceci est bien visible pour Arles, Jons et Isère. Les pics élargis (particulièrement visibles pour l'échantillon de Gier) sont dus à des argiles interstratifiées. Ces dernières, quand elles sont irrégulières, montrent des décalages ou élargissement de pics dus à des réflexions qui sont différentes et plus complexes à identifier que des harmoniques. Ces argiles peuvent être un mélange d'Illites-Smectites ou Illites-Chlorites.




ISERE
Micas +
Smectites +
Chlorites +
Kaolinite
Illites +
17.1
14.3
10.0
7.10
Coups
4000
2000
0
10
20
30
Position [°2θ] (Cobalt (Co))
Ch
Gly
Air


SAONE
Micas
Smectites -
Chlorites -
Kaolinite +
Illites
17.3
14.3
10.1
7.19
7.10
Coups
6000
4000
2000
0
10
20
30
Position [°2θ] (Cobalt (Co))
Ch
Gly
Air


GIER
Micas
Smectites -
Chlorites -
Kaolinite +
Illites
Argiles interstratifiées irrégulières
17.0
14.3
11.9
10.1
7.19
7.10
Ch
Gly
Air
Coups
4000
2000
10
20
30
Position [°2θ] (Cobalt (Co))


GIER
17.3
14.2
12.3
10.3
10.1
7.19
7.10
Gly
Air
Coups
15000
10000
5000
5
10
15
Position [°2θ] (Cobalt (Co))

B.2. Suspensions filtrées

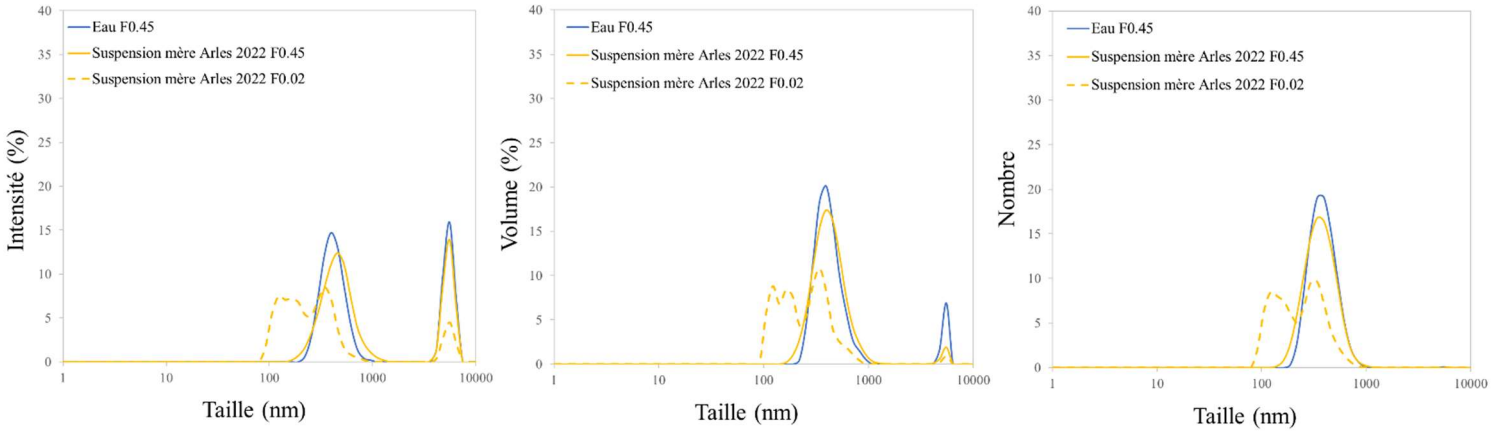


Figure 54 : Comparaison des distributions de tailles des particules dans l'eau de rivière (Arles) comme témoin utilisée pour créer les suspensions (filtrées par cartouche 0.45µm) et dans les suspensions filtrées à 0,45 µm ou 0,02 µm. Obtenue par diffusion dynamique de la lumière au CEREGE (Zetasizer nanoZS, Malvern Inc., U.K.)

B.3. Description de l'expérimentation test

Dans le but de fixer les conditions expérimentales du protocole final, les modalités relatives à la contamination (pouvant être appelée « spike ») et à la suspension ont été étudiées sur une version courte du protocole des expérimentations cinétiques. Des cinétiques ont été suivies sur deux semaines au maximum, avec de plus petits volumes (30 mL) et ne faisant intervenir qu'une dilution après 7 jours (*Figure 55*). La contamination a été effectuée tantôt en mélange ou en mono-élément, et plusieurs charges en suspension ont été testées : 500, 50 mg.L^{-1} et 10 mg.L^{-1}.

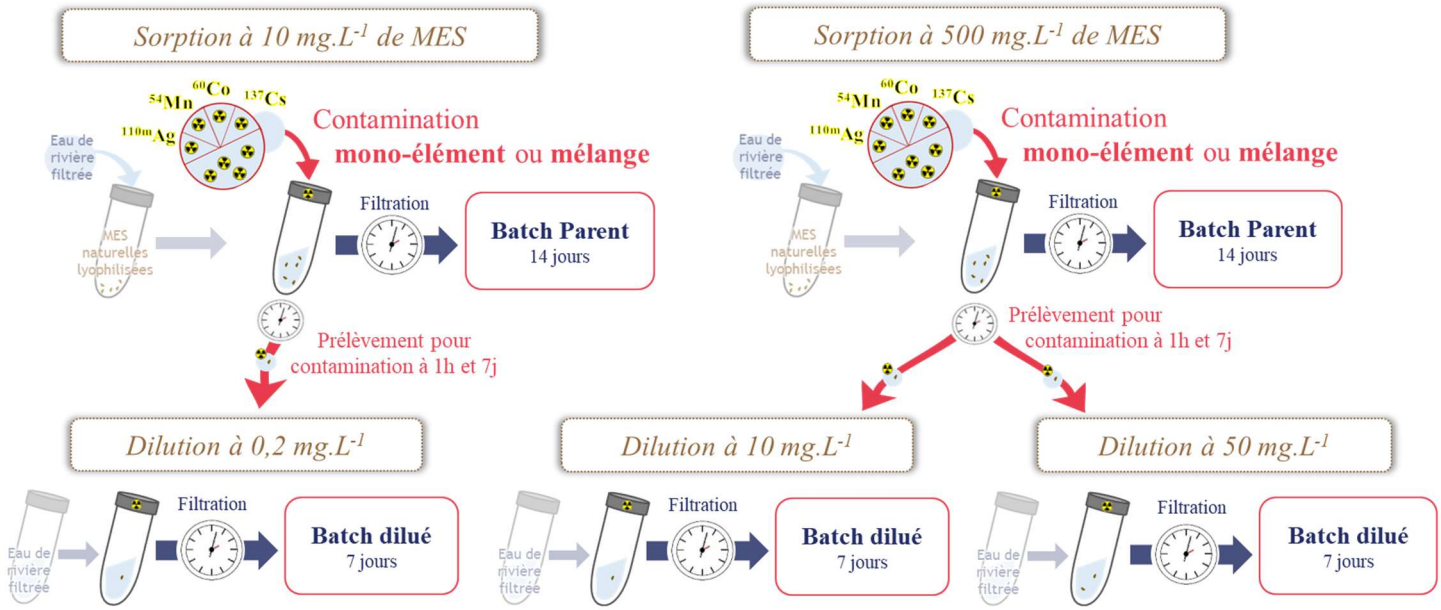


Figure 55 : Schéma synthèse de l'expérimentation test.

B.4. Contamination radioactive

Les activités des RN introduites ont été calculées en utilisant pour point de référence le fait que le stock final dissous dans un flacon de prélèvement après toutes les étapes d'adsorption et de désorption doit être supérieur à 20 Bq au total afin de pouvoir être mesuré confortablement. Pour ce calcul nous avons utilisé comme référence les moyennes géométriques des Kd de la littérature (Tomczak *et al.*, 2019). Ces estimations ont permis de fixer le ratio d'activités des 4 RN en mélange. Nous avons aussi pris en compte les énergies de désintégration propres à chaque RN qui permettent la quantification en spectrométrie gamma, afin de s'assurer qu'ils n'interfèreraient pas entre eux pour la mesure (utilisation du logiciel NUCLEONICA, Euratom, 2025 ; Magill *et al*., 2009). En effet, si des RN émettent à des énergies proches, il peut être difficile de les dissocier lors de la déconvolution des spectres. La question se posait par exemple entre ^{110m}Ag et ^{137}Cs (pics principaux à 658 et 662 keV respectivement). Mais la simulation avec le logiciel a permis de confirmer que le pic d'^{110m}Ag était suffisamment marqué pour pouvoir quantifier distinctement les deux éléments. De plus, d'autres pics à des énergies plus basses permettent de confirmer sa quantification.

Pour tester l'effet d'une contamination en mélange, lors des expérimentations tests, nous avons contaminé des batchs parallèlement, soit avec un mélange des 4 RN au ratio choisi, soit en mono-élément. La présence des autres RN n'a pas eu d'effet sur l'adsorption de ^{60}Co, ^{54}Mn et ^{110m}Ag, en revanche le ^{137}Cs a été moins retenu lorsqu'il était en mélange (*figure 56*). Pour un même temps d'adsorption, le ratio solide/liquide de ^{137}Cs a été en moyenne 3,8±0,4 fois inférieur lorsqu'il était en présence des autres RN par rapport à lorsqu'il était seul. Cette différence s'amenuise cependant avec le temps : le ^{137}Cs a été en moyenne 31±3 % moins adsorbé entre 1h et 7j, mais la sorption est rattrapée avec une différence inférieure à 2 % à 14 jours de contact. La sorption du ^{137}Cs peut donc être inhibée à court terme (dans les premiers jours) par la présence d'autres RN.

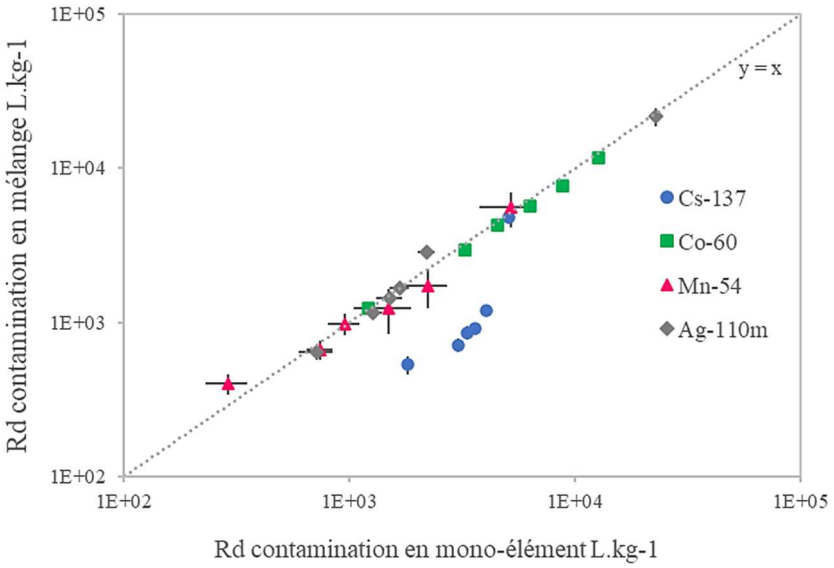


Figure 56 : Comparaison des ratios d'activités durant les expérimentations test de 14 jours, selon si la contamination était faite en mélange des 4 RN, ou avec le RN seul (mono-élément).

B.5. Charge en suspension

Effet de la charge en suspension

Nous avons voulu observer comment la charge en suspension et sa variation entre la phase d'adsorption et la phase de désorption peuvent influencer l'expérience. Nous avons décidé de tester deux concentrations en particules C_{MES} en phase d'adsorption. Une première à 500 mg.L^{-1} pour atteindre une C_{MES} dans les flacons de désorption après dilution de 10 mg.L^{-1} ; et une deuxième débutant à 10 mg.L^{-1}, qui donne, en gardant le même facteur de dilution, 0,2 mg.L^{-1} dans les flacons de désorption. La valeur finale ou initiale à 10 mg.L^{-1} est proche de la médiane à Arles et 500 mg.L^{-1} est une valeur régulièrement observée lors de crues (à un débit d'environ 2000 m^3.s^{-1}).

Par ailleurs, en observant les ratios d'activités solide/liquide R_d après contamination (*figure 57*), nous avons constaté qu'ils ne différaient pas significativement entre une charge à 500 mg.L^{-1} et à 10 mg.L-1, sauf à 14 jours pour ^{60}Co, cette différence allant donc dans le sens d'un ratio plus haut lorsque la charge est plus faible. Ceci nous a incité à fixer une charge de départ réaliste et praticable de 500 mg.L^{-1}, et diluer plutôt par 10 pour être à un minimum de 50 mg.L^{-1} dans les batchs après dilution.

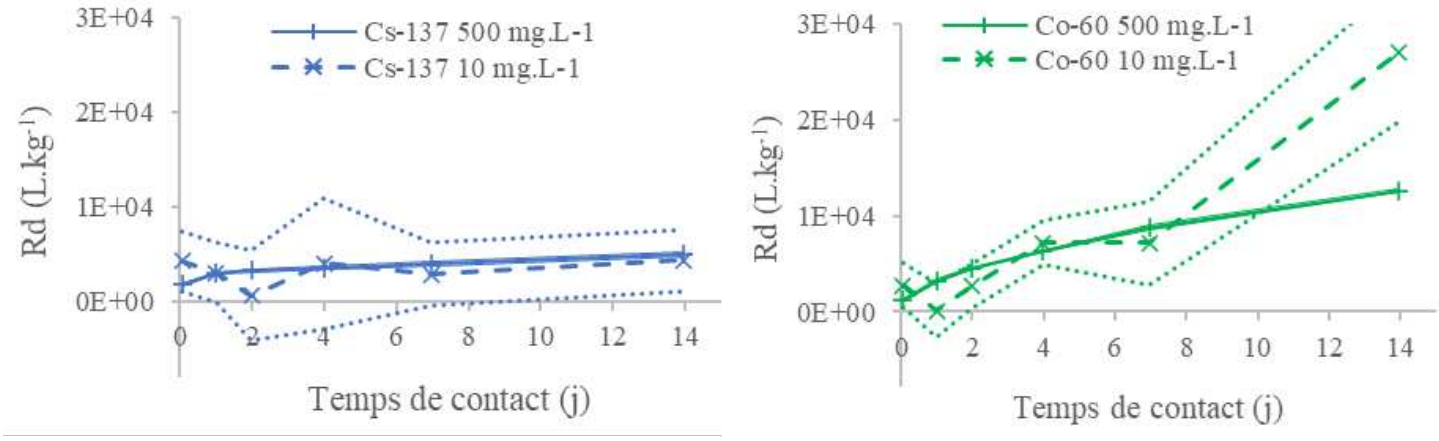


Figure 57 : Rapports entre activité solide (Bq.kg^{-1}) et dissoute (Bq.L^{-1}) R_d, en L.kg^{-1}, en fonction du temps de contact et d'une charge en suspension de 500 mg.L^{-1} ou 10 mg.L^{-1} de MES pour ^{137}Cs et ^{60}Co. Les erreurs sont représentées ici sous forme d'intervalle pour plus de visibilité. Les lignes pointillées correspondent au batch à 10 mg.L^{-1}, les lignes pleines sont pour 500 mg.L^{-1} (l'intervalle n'est donc pas visible à cette échelle).

Les expérimentations tests ont révélé que la mesure à 10 mg.L^{-1} en suspension est très délicate et induit une très forte incertitude par rapport à 500 mg.L^{-1}. L'incertitude analytique n'a pas permis de mettre en valeur la variation de l'activité de ^{137}Cs et ^{60}Co dans le dissous, ce qui a rendu difficile l'observation de cinétiques d'adsorption (ou de désorption), (*figure 58).*

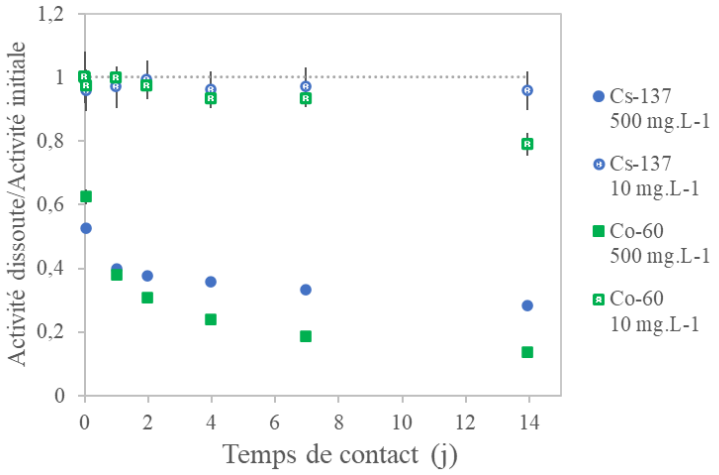


Figure 58 : Rapport entre l'activité dissoute mesurée au cours du temps (Bq.L^{-1}) et l'activité dissoute initiale ajoutée dans les batchs (Bq.L^{-1}), en fonction d'une charge en suspension de 500 mg.L^{-1} ou 10 mg.L^{-1} de MES pour ^{137}Cs et ^{60}Co.

Homogénéité de la suspension

Une fois la charge en suspension choisie, des essais à blanc ont été réalisés pour vérifier si les conditions permettaient une bonne homogénéité et stabilité de la suspension même après plusieurs prélèvements. Pour garantir les mêmes conditions entre réplicats, la suspension a dû être créée en amont pour ensuite être répartie dans les batchs. Ces derniers ont ensuite été maintenus agités au cours de l'expérimentation cinétique grâce à de grands agitateurs rotatifs. Après contamination, les prélèvements des batchs sont réalisés sous sorbonne, et donc hors des agitateurs, et il est donc important que la suspension soit bien homogène au départ (*figure 59*).

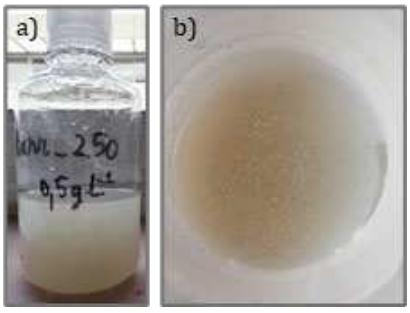


Figure 59 : Suspension mère créée à partir de l'échantillon Arles, agitée au barreau pendant 48h. a) vue de côté et b) vue de dessus.

En gardant à l'esprit d'interférer le moins possible sur la qualité des particules tout en choisissant les meilleures conditions répondant à ces contraintes, nous avons comparé les suspensions lorsque les MES étaient brutes, tamisées ou broyées ainsi que le mode d'agitation permettant la réhydratation des MES lyophilisées et l'homogénéisation de la suspension. Les échantillons bruts possédaient parfois des particules plus grossières telles que des fragments de feuilles ou de bois et ces derniers pouvaient rendre le prélèvement de petits volumes délicats. Un tamisage à 0,2 mm a permis de s'affranchir de cette fraction granulométrique et n'a pas montré d'inconvénient particulier par rapport au broyage qui altère grandement l'échantillon. Nous avons pu constater aussi la nécessité d'une bonne agitation préalable afin que les particules se répartissent et retournent toutes en suspension. L'agitation rotative seule n'a pas suffi pour la création de la suspension mère, elle a donné lieu une suspension peu homogène même après plusieurs jours où une grande partie des particules sédimentent presque instantanément après l'arrêt de l'agitation, plus rapidement qu'après une agitation au barreau. Le temps de sédimentation de la suspension une fois l'agitation arrêtée a aussi été étudié en vue du déroulé de l'expérimentation en batch. Il a été observé qu'il fallait prélever dans la minute qui suit une remise en suspension manuelle (création d'un tourbillon).

B.6. Bilan de masse

La méthode d'échantillonnage des particules a été testée à blanc avant contamination et la charge en suspension mesurée avec spectrophotomètre variait de moins de 10 % lorsque l'échantillonnage a été effectué dans la minute suivant l'agitation manuelle. Ces tests ont été effectués sur des charges en suspension de 500 mg.L^{-1}.

Calcul de la masse

La masse de particules est calculée de proche en proche :

$$m_{MES}(t) = \frac{m_{total}(t)}{m_{total}(t-1)}\ m_{MES}(t-1)$$

Avec $m_{MES}(t)$ la masse de MES en g dans le batch à l'instant t et $m_{total}(t)$ la masse totale de la suspension (MES+eau), pesée à chaque instant t et exprimée en g.

Au moment de la dilution t_0', l'activité dans les MES, A_{MES} (en Bq.g^{-1}), est identique entre le batch parent PB et dilué DB :

$$A_{MES,DB}(t_0') = A_{MES,PB}(\mathrm{t})$$

Le stock prélevé dans le batch parent est équivalent au stock initial du batch dilué :

$$m_{total,DB}(t_0')\, A_{total,DB}(t_0') = V_{w,DB}(t_0')\, A_{w,DB}(t_0') + m_{MES,DB}(t_0')\, A_{MES,PB}(\mathrm{t})$$

Avec $A_{total,DB}(t_0')$ en Bq.g^{-1}, mesurée sur la suspension du batch dilué (prélevé après 1h pour des raisons pratiques), V_w le volume d'eau en mL et A_w l'activité dissoute en Bq.mL^{-1}.

Ainsi, $m_{MES,DB}(t_0') = \frac{m_{total,DB}(t_0')\, A_{total,DB}(t_0') - V_{w,DB}(t_0') A_{w,DB}(t_0')}{A_{MES,PB}(\mathrm{t})}$

Ces valeurs de masse de MES initiales sont donc moyennées en utilisant les calculs effectués pour les quatre RN.

Variabilité du m/V entre les batchs

L'échantillon Isère a des m/V un peu plus bas (42±5 mg.L^{-1}) par rapport aux autres (*figure 60*). Il semble donc que la réplicabilité des m/V était un peu plus délicate au début de l'expérimentation (dilutions après 1h et 3j, probablement dû à un plus grand volume) avec des incertitudes à 17 % et 20 %.

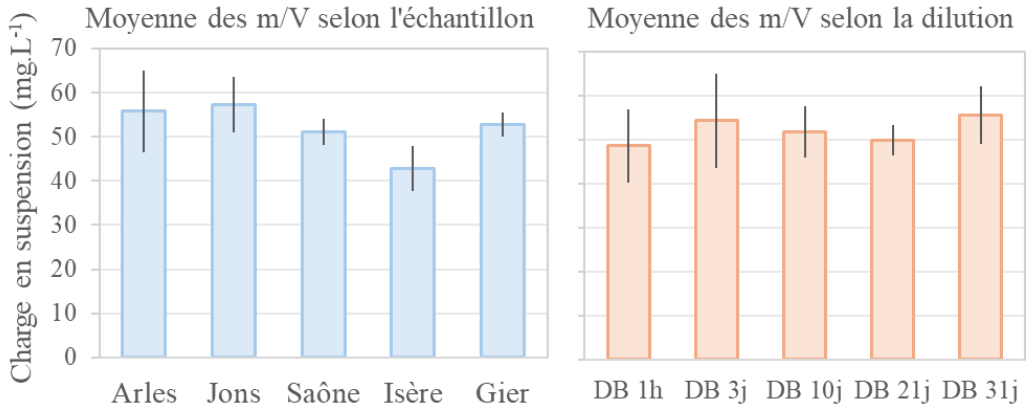


Figure 60 : Moyenne des m/V dans les batchs, en mg.L^{-1}, selon les cinq échantillons ou les cinq dilutions.

Batchs contrôles et rinçages

Pour les batchs expérimentaux avec MES (*i.e.* les batchs dilués et les batchs parents), le pourcentage de la solution de rinçage, au regard de la quantité introduite initialement dans le batch, variait de 0,3±0,1 % (^{137}Cs) à 18±5 % (^{110m}Ag), et pour les batchs de contrôle (sans MES), de 0,7±0,2 % (^{137}Cs) à 42±2 % (^{54}Mn). Pour ^{60}Co, ^{54}Mn et ^{110m}Ag, les pourcentages obtenus dans les batchs de contrôle par rapport aux batchs expérimentaux sont significativement

plus élevés (*tableau 5*). Ceci confirme l'observation de Beneš *et al.* (1988) selon laquelle l'affinité du RN pour les parois des batchs est fortement renforcée lorsqu'il n'y a pas de MES.

Pour le ^{137}Cs, une tendance opposée a été observée entre les batchs dilués et de contrôles, ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle la petite quantité de particules contaminées restante a libéré de l'activité (*tableau 9*). Les pourcentages plus faibles observés pour les batchs parentaux par rapport aux batchs dilués (dans lesquels les particules étaient plus contaminés) soutiennent également cette hypothèse (*tableau 9*).

		^{137}Cs	^{60}Co	^{54}Mn	^{110m}Ag
ARLES	Batchs parents	0,3±0,1	2,3±0,1	2,9±0,1	4,0±2,8
	Batchs dilués	4.1±0,9	13±4	16±6	18±5
JONS	Batchs parents	0,3±0,01	1,3±0,001	1,5±0,01	3,8±2,5
	Batchs dilués	4,3±1,2	9,2±4,6	8,7±4,7	17±4
Blanc (sans MES)		1,9±0,6	38±2,1	42±1,7	38±5,4
SAONE	Batchs parents	0,6±0,01	0,7±0,04	0,6±0,05	1,0±0,04
	Batchs dilués	1,2±0,3	1,7±0,5	2,3±1	4,0±1,1
ISERE	Batchs parents	0,6±0,02	1,4±0,1	0,7±0,1	6,2±6,6
	Batchs dilués	3,1±1,4	7,1±1,6	3,8±1,2	6,7±1,4
GIER	Batchs parents	0,3±0,01	1,2±0,03	0,7±0,03	3,0±3,3
	Batchs dilués	4,2±1,1	0,7±4,2	4,0±2,1	5,9±1,3
Blanc (sans MES)		0,7±0,2	14±3,1	18±12	23±4,6

Tableau 9 : Pourcentages (%) de la solution de rinçage par rapport au stock initial de contamination (pour les lots parents et les 5 lots dilués en moyenne), avec leurs écarts-types associés.

Au cours du temps, la diminution de l'activité dans les batchs contrôles sans MES varie de 1 % pour ^{137}Cs à 95 % au maximum pour ^{110m}Ag après 63 jours de contact (*figure 60*). La diminution de l'activité est moindre pour les batchs blancs de la manip 2 avec un maximum de 43±29 % pour Ag, les autres RN ne montrant pas de diminution (*figure 60*). Ces résultats confirment que : (1) même en absence de MES l'adsorption sur les parois peut être négligeable pour ^{137}Cs, ^{60}Co et ^{54}Mn et (2) l'adsorption sur les parois peut être fortement accrue en l'absence de MES pour ^{110m}Ag.

En effet, Ag n'atteint jamais un tel niveau de sorption en présence de MES. Pour ^{60}Co et ^{54}Mn la diminution de l'activité dans les batchs blancs entre les deux séries expérimentales est fortement variable entre les deux expériences, sans explication réellement apparente. Cette diminution représente donc une perte maximale potentielle par adsorption sur les parois et ne

peut être directement comparée aux batchs contenant des MES, où cette perte n'est pas exactement quantifiable à cause des phénomènes de compétition avec les MES (Beneš *et al.,* 1988). De plus, les pourcentages d'activité récupérés dans les solutions de rinçage des batchs contrôles suggèrent que cette perte est en partie irréversible. La comparaison des cinétiques avec le Cs - qui n'a pas d'affinité pour les parois - permet d'évaluer aussi la perte sur les parois. Finalement, les résultats montrent que l'adsorption de l'Ag progresse continuellement sans atteindre de plateau net, suggérant une fixation progressive sur les parois en plus de son interaction avec les MES. Cependant, cette perte irréversible ne semble pas affecter de manière majeure la dynamique globale, car les cinétiques de l'Ag restent proportionnellement comparables à celles du Cs. Ainsi, bien que la rétention sur les parois contribue à la distribution de l'Ag, elle ne constitue pas le facteur prédominant contrôlant son évolution en solution. Quant à Co et Mn, les cinétiques atteignent des plateaux dans les batchs avec MES, soit des états stationnaires alors qu'on n'observe pas ce phénomène dans les batchs contrôles. Ceci renforce que les échanges avec les MES sont effectivement les plus dominants.

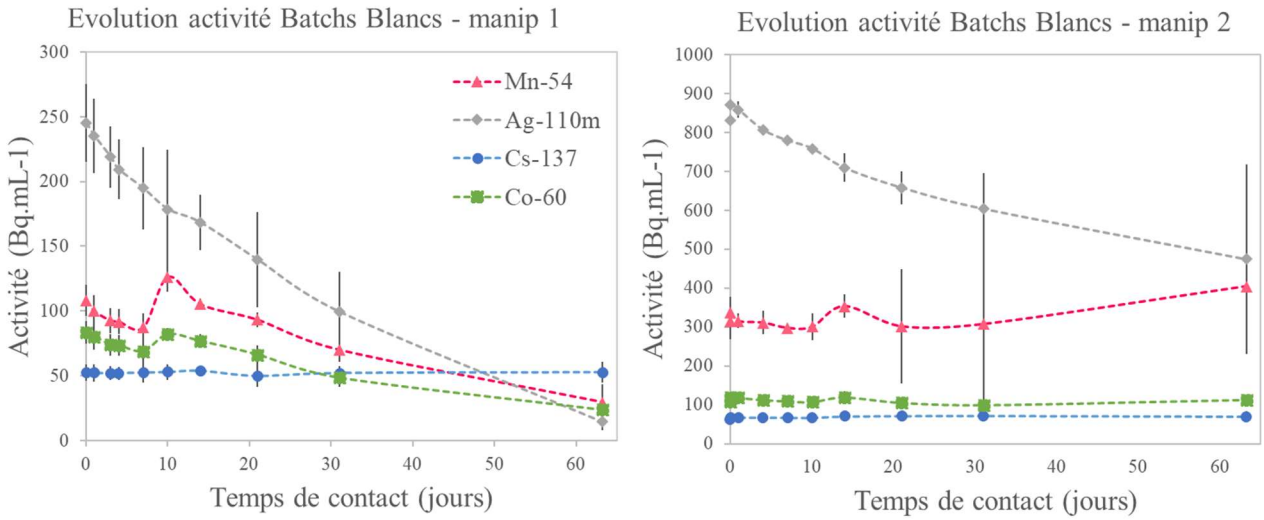


Figure 61 : Evolution de l'activité en fonction du temps de contact dans les batchs blancs sans MES pour les deux séries expérimentales manip 1 (2 réplicats avec eau de Arles) et manip 2 (3 réplicats avec eau de Saône, Isère et Gier).

L'impossibilité de comparer directement la diminution de l'activité dans les batchs blancs et l'activité mesurée dans leur solution de rinçage complique l'interprétation des pertes et empêche le bouclage du bilan de masse. Cette difficulté est particulièrement marquée pour les éléments présentant une affinité pour les parois, d'autant que cette sorption peut ne pas être complètement réversible. De plus, le suivi des batchs blancs semble délicat et moins bien reproductible que les batchs avec MES (*figure 61*). Dans ce contexte, le suivi des quatre radionucléides dans la suspension est essentiel

Essais de mesures pour le bilan de masse

Ce paragraphe décrit deux essais pour trouver un moyen de vérifier le bilan de masse. Le manque de précision et la variabilité observée n'ont pas permis d'exploiter pleinement les résultats obtenus.

La masse de particules étant très faible pour chaque échantillon mesuré, il n'était pas possible de la quantifier avec suffisamment de précision, et donc de rapporter l'activité gamma à une masse de particules mesurée sur les filtres. La précision de la balance disponible ne permettait pas de peser la différence avant et après prélèvement sur les filtres (ceux-ci pesaient environ 2-3 g), Pour arriver à la mesurer il aurait fallu une balance précise au centième de mg pour peser une différence au mg avec précision. De plus, puisqu'ils doivent être séchés après la filtration pour peser seulement la masse de particules et non l'eau résiduelle, il aurait fallu un moyen pour contrôler l'humidité. Seulement ainsi, on aurait pu distinguer les RN apportés par l'eau résiduelle des filtres et les RN provenant des MES.

Afin de participer au développement de ce type d'expérimentation au sein du laboratoire, la thèse a permis de mettre en place un dispositif pour mesurer l'activité sur les filtres (échantillons solides) grâce à l'application de facteurs correctifs précis (R^2 de 0,99) nécessaires du fait de la modification de géométrie. Pour rappel, les géométries permettent de minimiser les pertes dues à l'atténuation, et optimiser l'interaction entre le détecteur et l'échantillon selon le volume et la densité de l'échantillon. Pour chaque géométrie de comptage, une courbe d'efficacité est associée grâce à des échantillons de références (étalons multi-éléments), pour tenir compte de l'efficacité de détection en fonction de l'énergie des photons. Le dispositif de comptage des filtres ne faisant pas partie des géométries standards, de nouvelles courbes d'étalonnages ont été construites.

Dans notre cas, il était seulement possible d'estimer une masse à partir des volumes des filtrats en assumant une charge en suspension constante. Ainsi, une différence très faible de masse créée une importante différence de stock, et donc influe sur l'estimation de l'activité. L'activité

dans les particules augmentant rapidement au début de l'expérimentation, les estimations y sont particulièrement sensibles.

Les activités calculées à partir des mesures de filtres sont parfois plus faibles (*figure 62*), signifiant que la masse de particule peut être surestimée dans le comptage des filtres par rapport à l'activité calculée à partir des mesures dans le dissous, induite par la possibilité d'une modification du m/V lors du prélèvement. Cependant la majorité des résultats montrent une bonne adéquation entre les activités des MES estimées en utilisant le comptage des filtres ou en utilisant la différence de l'activité du dissous à chaque instant avec un ratio des activités de 0,8±0,2 (*figure 62*). L'estimation par la différence de l'activité dissoute de proche en proche est bien plus facile à mettre en œuvre et beaucoup moins sensible à l'estimation de la masse. C'est pourquoi cette approche a été choisie pour le calcul des Rd.

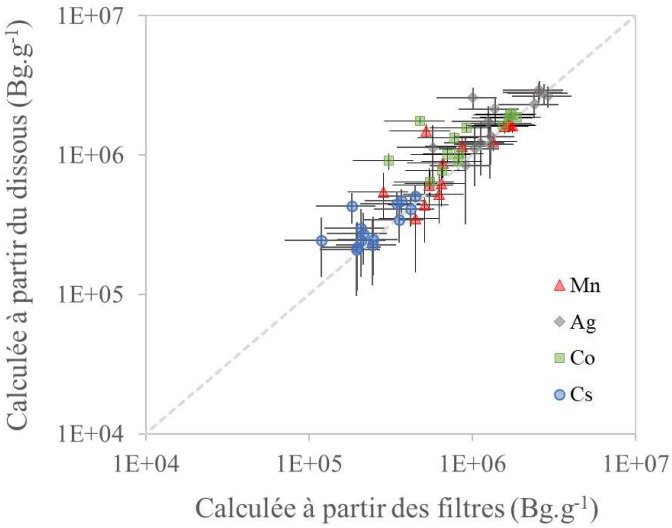


Figure 62 : Estimation de l'activité dans les MES à partir de l'activité dans le dissous ou sur les filtres. Les erreurs sont propagées et pour les abscisses, l'incertitude sur la variation du m/V au cours de l'expérience est majorée et conservative. Exemple pour les batchs parents de Arles.

Par ailleurs, les activités totales de suspension (*i.e.* prélèvements non filtrés) ont été mesurées par spectrométrie gamma après 1h, 10j, 21j, 31j, 63j pour les batchs parents et 1h, 7j, 21j, 32j pour les batchs dilués. De manière générale, les variations par rapport aux activités initiales sont très similaires pour les 4 RN (*figures 63 et 64*), selon l'activité initiale ajoutée. Cette information est importante car elle suggère que les variations sont induites par des facteurs extérieurs au comportement spécifique de l'élément.

Les variations en pourcentage par rapport aux activités initiales sont variables et augmentent avec le temps de contact dans le batch, surtout pour les batchs parents à cause de l'activité très importante dans les particules à la fin de

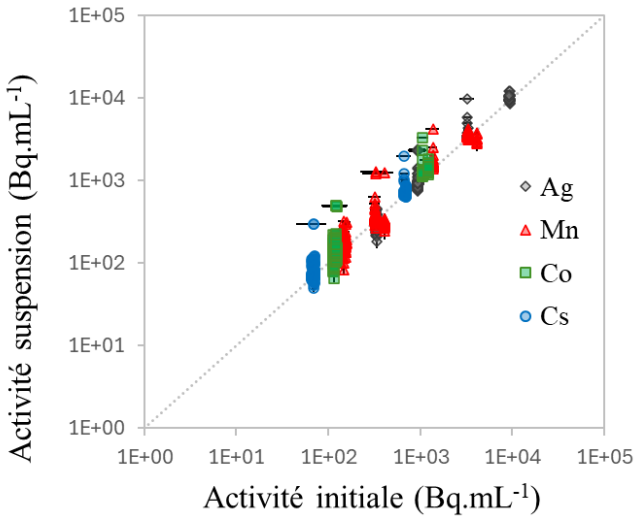


Figure 63 : Activités des échantillons non filtrés (suspension) en fonction de l'activité initiale du batch (Parent ou Dilué) en échelle log, pour tous les réplicats et tous les échantillons. Il y a 5 mesures au cours du temps par batch parent, 4 mesures par batch dilué.

l'expérimentation. On peut noter une légère diminution, qui est observée aussi pour ^{137}Cs, alors que ce RN n'a pas d'affinité avec les parois des batchs (*figure 61*). Cette erreur est donc obligatoirement due à la mesure et le ratio m/V de la suspension mesurée.

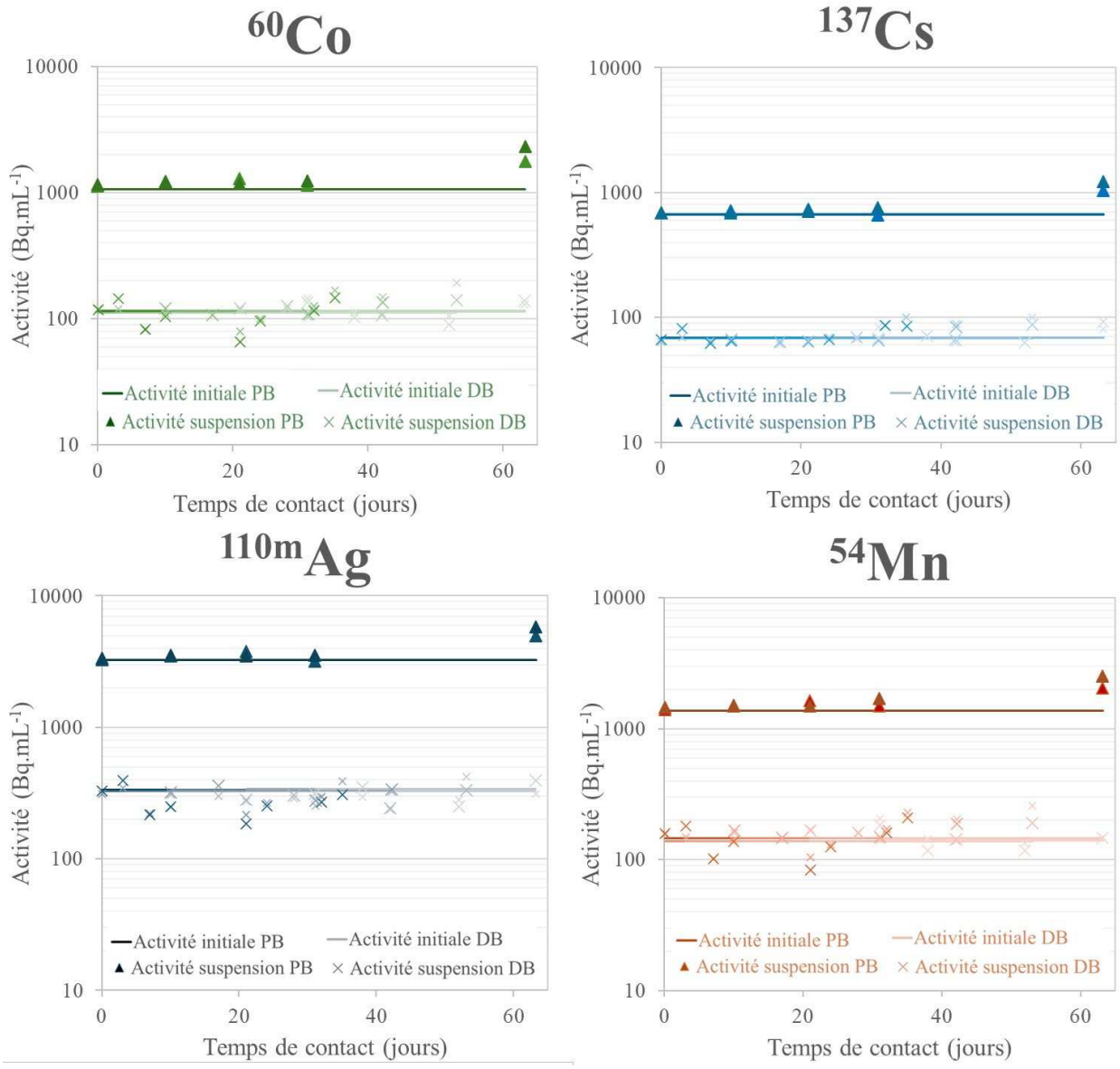


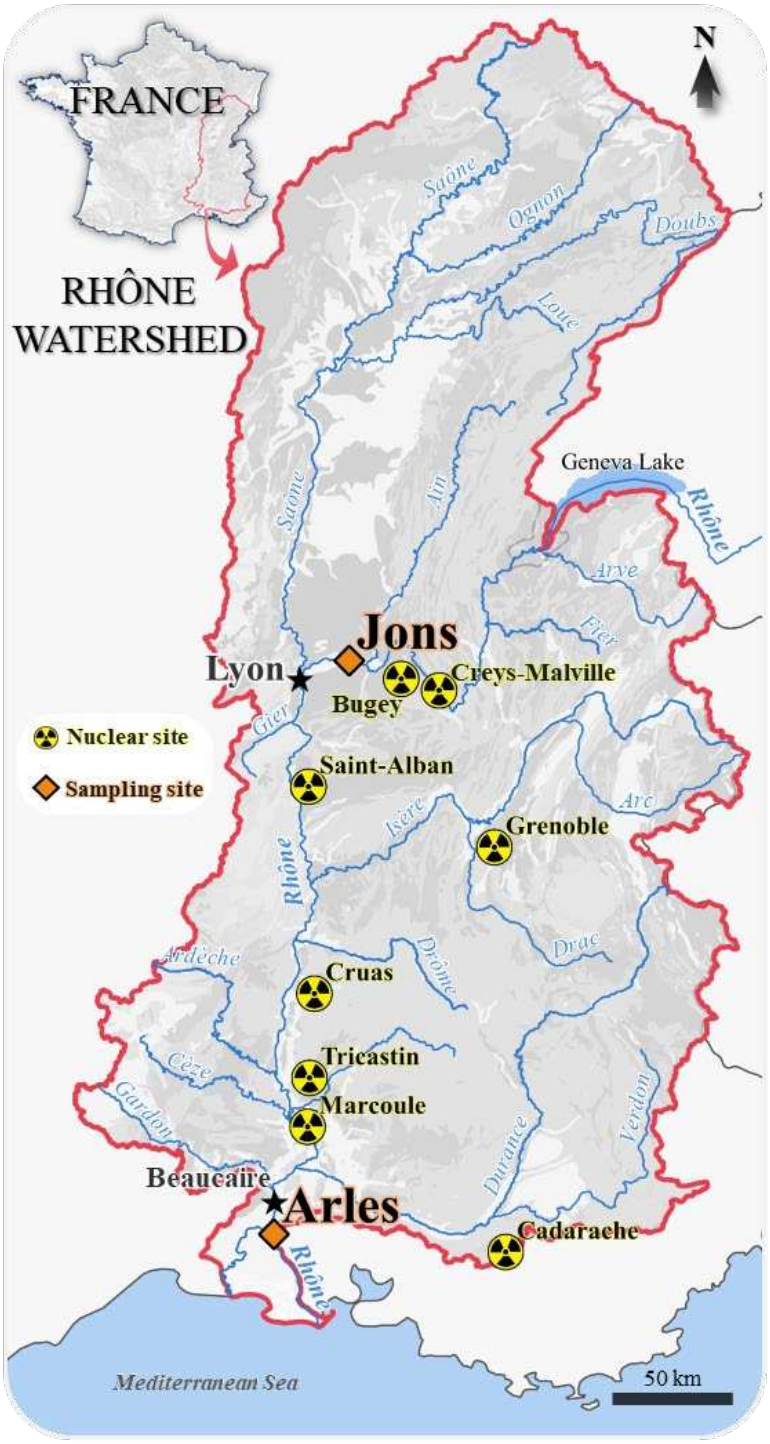
Figure 64 : Activités en log des échantillons non filtrés (suspension) et activités initiales en log du batch parent (PB) et de chaque batch dilué (DB). Exemple pour l'échantillon du Rhône, Arles (deux réplicats). Pour ne pas encombrer les graphiques, les erreurs ne sont pas affichées. Elles ont ≤ 10 % pour les activités initiales (lignes) et ≤ 6 % pour les activités des suspensions (points).

La présence de particules à forte activité qui sédimentent au fond du flacon lors de la mesure en spectrométrie gamma induit une grande incertitude sur l'estimation de l'activité volumique ou massique dans les échantillons non filtrés, même si la mesure des Bq en elle-même est fiable (incertitude analytique faible). Ce résultat est notamment visible pour le dernier point des batchs de sorption (*figure 64*), alors que jusqu'à 31 jours, la variation ne dépasse pas 30 % et est en moyenne de 9±10 %. La variation de l'activité de la suspension pour les batchs dilués ne dépasse que très rarement les 10 % (en moyenne sur toutes les modalités, elle est de 1±4 % et ne dépasse pas 32 %). Cette mesure nous permet donc de confirmer que (1) la sorption sur les parois, notamment pour l'^{110m}Ag en présence MES est très inférieure à celle du batch contrôle et (2) que le m/V de la suspension ne change pas drastiquement avec le temps. Les mesures d'échantillons non filtrés ne permettent cependant pas de vérifier la constante du ratio m/V lors de l'expérimentation avec une très grande précision.

C. Annexes du chapitre 3

SUPPLEMENTARY MATERIAL

APPENDIX A.1 Map of the site study of the Rhone Watershed in France with the two sampling sites in Arles and Jons. Nuclear sites are also reported, including nuclear power plants, waste treatment facilities, and research centers.



APPENDIX A.2 Major and trace elements concentrations of the freshwater sample used for this study, collected in Arles, France. Errors ranged between 4 and 8% for trace elements and 4 to 10% for major elements. Analyses were carried out at LUTECE platform, IRSN.

pH		8.3
Organic Carbon ($mg.L^{-1}$)		< 1.49
Major Elements ($mg.L^{-1}$) ICP-OES	**Ca**	61.5
	Na	11.2
	Mg	7.63
	K	1.88
	Si	1.77
	Ba	< 0.038
	Al	< 0.014
	Fe	< 0.008
	SO_4^{2-}	48.8
	Cl-	21.6
	NO_3^-	3.60
Trace Elements ($\mu g.L^{-1}$) ICP-MS	**Mn**	2.35
	Co	0.11
	Cs	0.09
	Ag	< 0.0004

APPENDIX A.3 Percentages (%) of the rinsing solution compared to the initial stock of the contamination (for parent batches and the 5 diluted batches in average), with their associated standard deviations. The rinsing solution at the end of each experiment contained (1) a small amount of dissolved activity because the batches were not dried before rinsing, (2) potentially desorbed radionuclides from contaminated particles remaining in the batches (that were too light to weigh accurately), and (3) potentially desorbed radionuclides from the walls of the batches.

For the experiment batches with SPM (*i.e.* diluted and parent batches), the percentage of the rinsing solution varied from 0.3±0.1 % (^{137}Cs) to 18±5 % (^{110m}Ag), and for control batches (without SPM), from 1.9±0.6% (^{137}Cs) to 42.4±1.7 % (^{54}Mn). For ^{60}Co, ^{54}Mn and ^{110m}Ag, the percentages obtained in control batches compared to experimental ones were significantly higher. This confirmed the Benes (1988) observation that RN's affinity for batches walls is strongly enhanced when there is no SPM (while the sorption on the control batches walls varied from 1% (^{137}Cs) to 95% (^{110m}Ag) during the experiment). For ^{137}Cs, an opposite trend was observed between diluted and control batches, supporting the assumption that the small amount of remaining contaminated SPM released activity. The lower percentages observed for parent batches compared to diluted batches (in which SPM were more contaminated) also support this hypothesis.

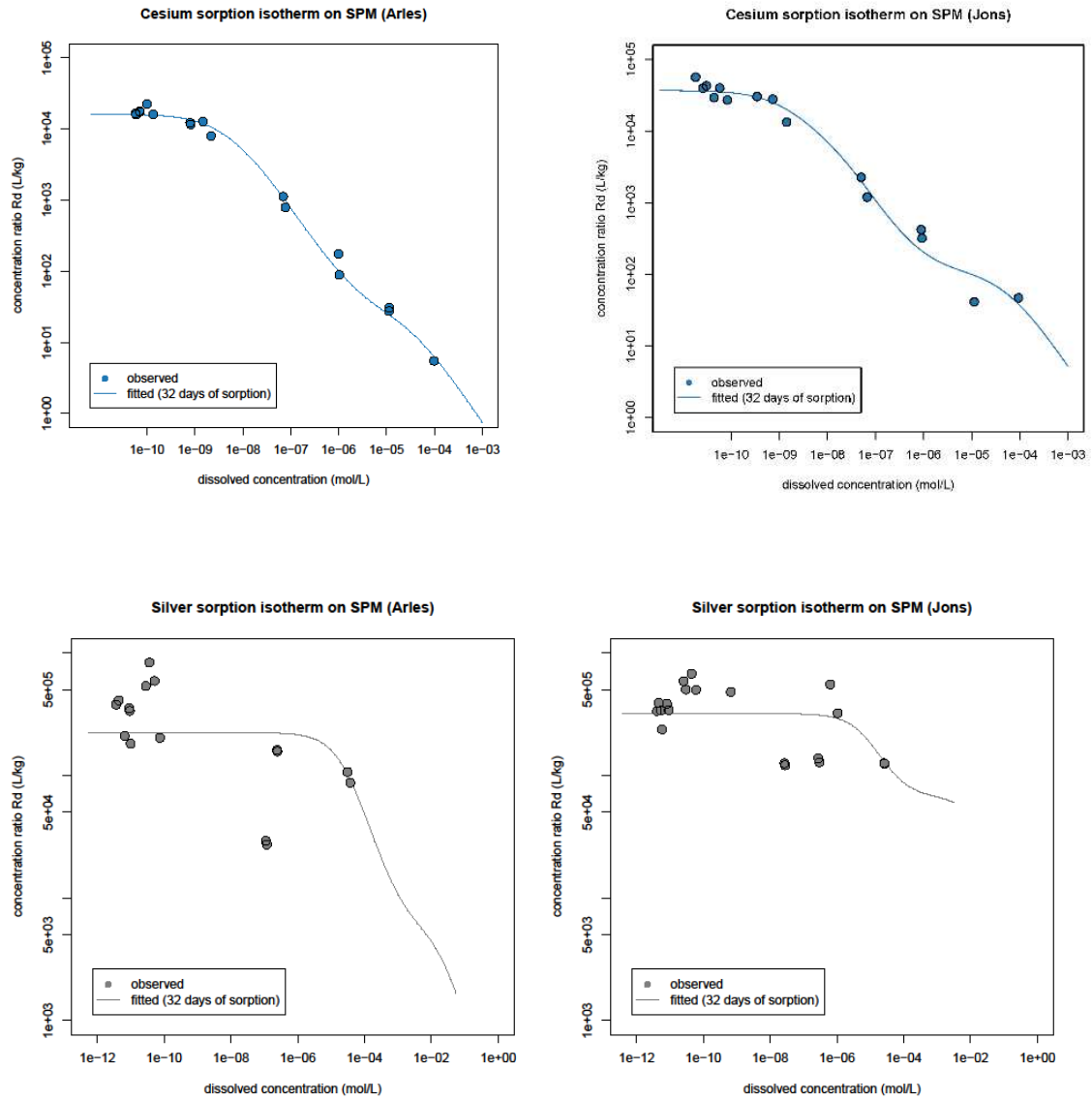
	Name	**^{137}Cs**	**^{60}Co**	**^{54}Mn**	**^{110m}Ag**
ARLES	**Parent batches**	0.3±0.1	2.3±0.1	2.9±0.1	4.0±2.8
	Diluted batches	4.1±0.9	13±4	16±6	18±5
JONS	**Parent batches**	0.3±0.0	1.3±0.0	1.5±0.0	3.8±2.5
	Diluted batches	4.3±1.2	9.2±4.6	8.7±4.7	17±4
Control (without any SPM)		1.9±0.6	38±2	42±2	38±5

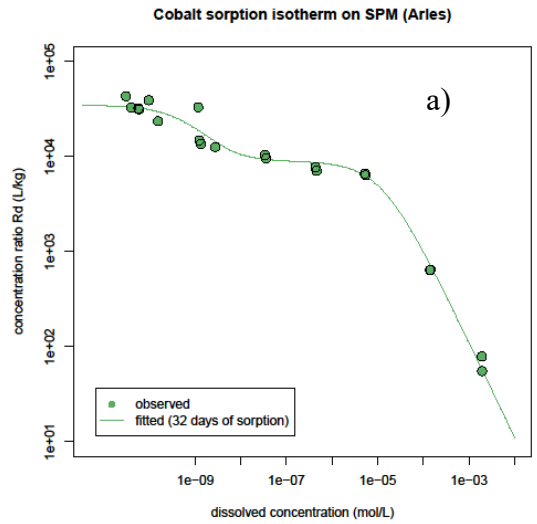
APPENDIX A.4 Fitted and fixed parameters of the models Kd, EK (equilibrium and kinetic), and KK (two kinetic) for the Arles sample. Lower and upper bounds were estimated by the confidence region for Cs, Co, Mn, Ag, as well as the sums of squares S (see §2.2.2). Because isotherm experiment did not show saturation for Ag, kinetic data were not fitted with saturation values for this element. Number of observations n=28 per radionuclide.

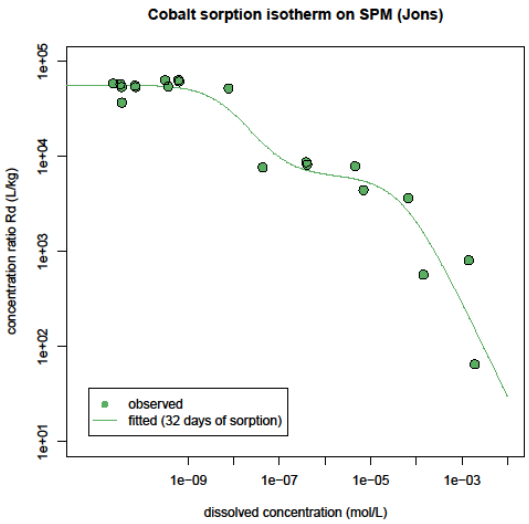
*Parameters fitted thanks to kinetics experiment.

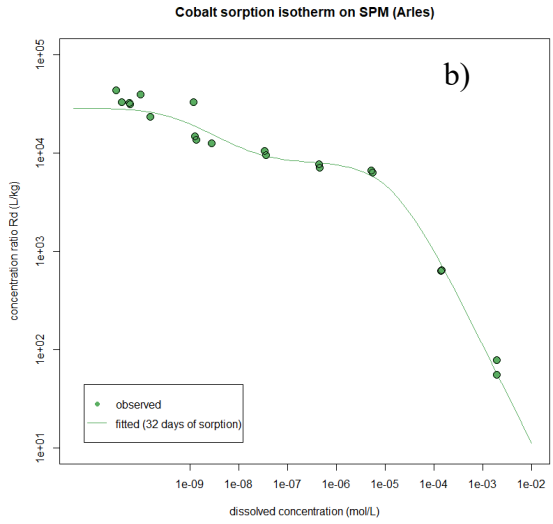
		Cs			**Co**			**Mn**			**Ag**		
		Value	*lower*	*upper*	Value	*lower*	*upper*	Value	*lower*	*upper*	Value	*lower*	*upper*
Kd	K_d (L.kg^{-1})	606	*508*	*724*	3416	*2349*	*4972*	1158	*836*	*1609*	824	*658*	*1033*
	S	***5.7***			***25***			***19***			***9.2***		
EK	K_{d1} (L.kg^{-1})	379	*310*	*449*	1069	*869*	*1287*	404	*303*	*506*	361	244	447
	k_2^+ (L.kg^{-1}.s^{-1})	1.5x10^{-3}	*0.7x10^{-3}*	*7.1x10^{-3}*	1.9x10^{-2}	*1.3x10^{-2}*	*2.8x10^{-2}*	7.6x10^{-2}	*4.6x10^{-3}*	*1.5x10^{-2}*	8.3x10^{-3}	*3.2x10^{-3}*	*2.3x10^{-2}*
	k_2^- (.s^{-1})	2.2x10^{-6}	*6.3x10^{-7}*	*1.2x10^{-5}*	2.7x10^{-15}	*1.0x10^{-19}*	*1.0x10^{-11}*	1.5x10^{-12}	*1.0x10^{-16}*	*1.0x10^{-8}*	8.0x10^{-6}	*2.7x10^{-6}*	*2.2x10^{-5}*
	C_1^{max} (mol.kg^{-1})	6.8x10^{-4}	-	-	1.1x10^{-1}	-	-	3.9	-	-	-	-	-
	C_2^{max} (mol.kg^{-1})	7.6x10^{-5}	-	-	5.7x10^{-5}*	-	-	4.1x10^{-4}*	-	-	-	-	-
	S	***0.8***			***0.6***			***0.9***			***0.5***		
KK	k_1^+ (L.kg^{-1}.s^{-1})	2.2x10^{-1}	*1.3x10^{-1}*	*5.8x10^{-1}*	4.4x10^{-1}	*3.3x10^{-1}*	*6.7x10^{-1}*	1.8x10^{-1}	*1.2x10^{-1}*	*3.4x10^{-1}*	2.0x10^{-1}	*1.5x10^{-1}*	*3.2x10^{-1}*
	k_1^- (.s^{-1})	5.2x10^{-4}	*2.8x10^{-4}*	*1.6x10^{-3}*	3.5x10^{-4}	*2.3x10^{-4}*	*5.8x10^{-4}*	3.6x10^{-4}	*2.0x10^{-4}*	*7.5x10^{-4}*	4.3x10^{-4}	*2.8x10^{-4}*	*7.6x10^{-4}*
	k_2^+ (L.kg^{-1}.s^{-1})	1.2x10^{-3}	*5.7x10^{-4}*	*3.1x10^{-3}*	1.5x10^{-2}	*1.2x10^{-2}*	*2.0x10^{-2}*	5.7x10^{-3}	*3.8x10^{-3}*	*9.1x10^{-3}*	3.6x10^{-3}	*2.1x10^{-3}*	*7.2x10^{-3}*
	k_2^- (.s^{-1})	1.7x10^{-6}	*6.8x10^{-7}*	*5.6x10^{-6}*	8.5x10^{-13}	*8.3x10^{-19}*	*1.2x10^{-11}*	2.9x10^{-8}	*4.1x10^{-11}*	*3.9x10^{-7}*	3.5x10^{-6}	*2.0x10^{-5}*	*7.4x10^{-6}*
	C_1^{max} (mol.kg^{-1})	6.8x10^{-4}	-	-	1.1x10^{-1}	-	-	3.9	-	-	-	-	-
	C_2^{max} (mol.kg^{-1})	7.6x10^{-5}	-	-	5.7x10^{-5}*	-	-	4.1x10^{-4}*	-	-	-	-	-
	S	***0.6***			***0.3***			***0.5***			***0.2***		

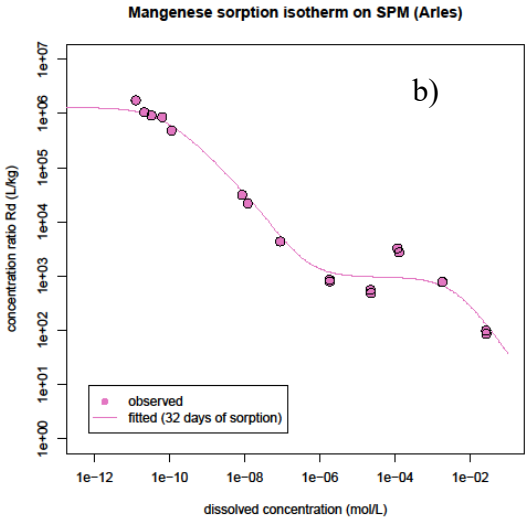
APPENDIX A.5 Results of the isotherm experiments. Solid/liquid ratios R_d (L.kg^{-1}) as a function of the dissolved concentrations (mol.L^{-1}) after 32 days of contact. Lines are the model fitting with a two-sites Langmuir approach (see §2.2.1.). For Mn and Co on Arles sample, type-2 sites were not enough characterized by isotherm observations unlike type-1 sites, leading to high uncertainty of C_2^{max}. In these cases, figure a and b present the predictions when the values of C_2^{max} were fitted by the isotherm experiment (figure a) or thanks to the kinetic experiments (figure b). Isotherms predictions did not change significantly (C_2^{max} from 3.0x10^{-4} to 4.1x10^{-4} mol.kg^{-1} for Mn and from 1.7x10^{-5} to 5.7x10^{-5} mol.kg^{-1} for Co), but the kinetics predictions were significantly improved, with sums of squares $\boldsymbol{S}$ decreasing by factors of 25 and 10 for EK and KK model respectively for Co, and by a factor of 5 for Mn. Therefore, kinetics observations were used to fit C_2^{max} when not characterized enough by isotherm experiments, and they were then reinjected as a fixed initial parameter, as the others.

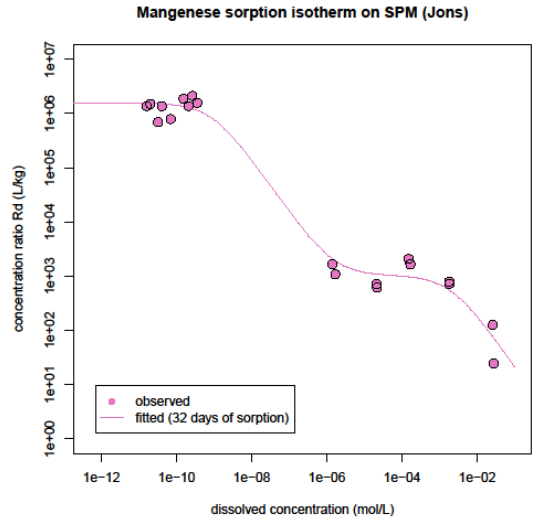


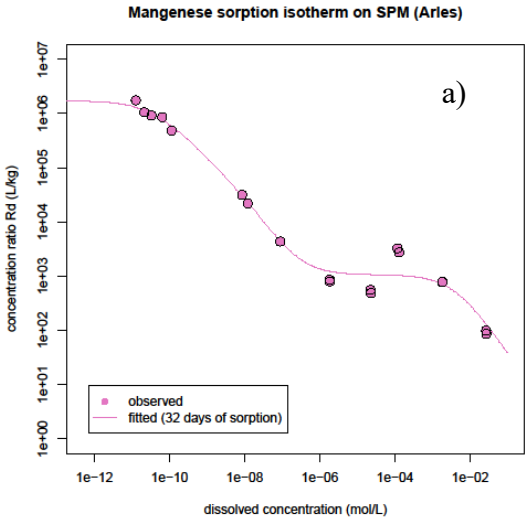

Cobalt sorption isotherm on SPM (Arles)
a)
concentration ratio Rd (L/kg)
1e+01
1e+02
1e+03
1e+04
1e+05
observed
fitted (32 days of sorption)
1e−09
1e−07
1e−05
1e−03
dissolved concentration (mol/L)


Cobalt sorption isotherm on SPM (Jons)
concentration ratio Rd (L/kg)
1e+01
1e+02
1e+03
1e+04
1e+05
observed
fitted (32 days of sorption)
1e−09
1e−07
1e−05
1e−03
dissolved concentration (mol/L)

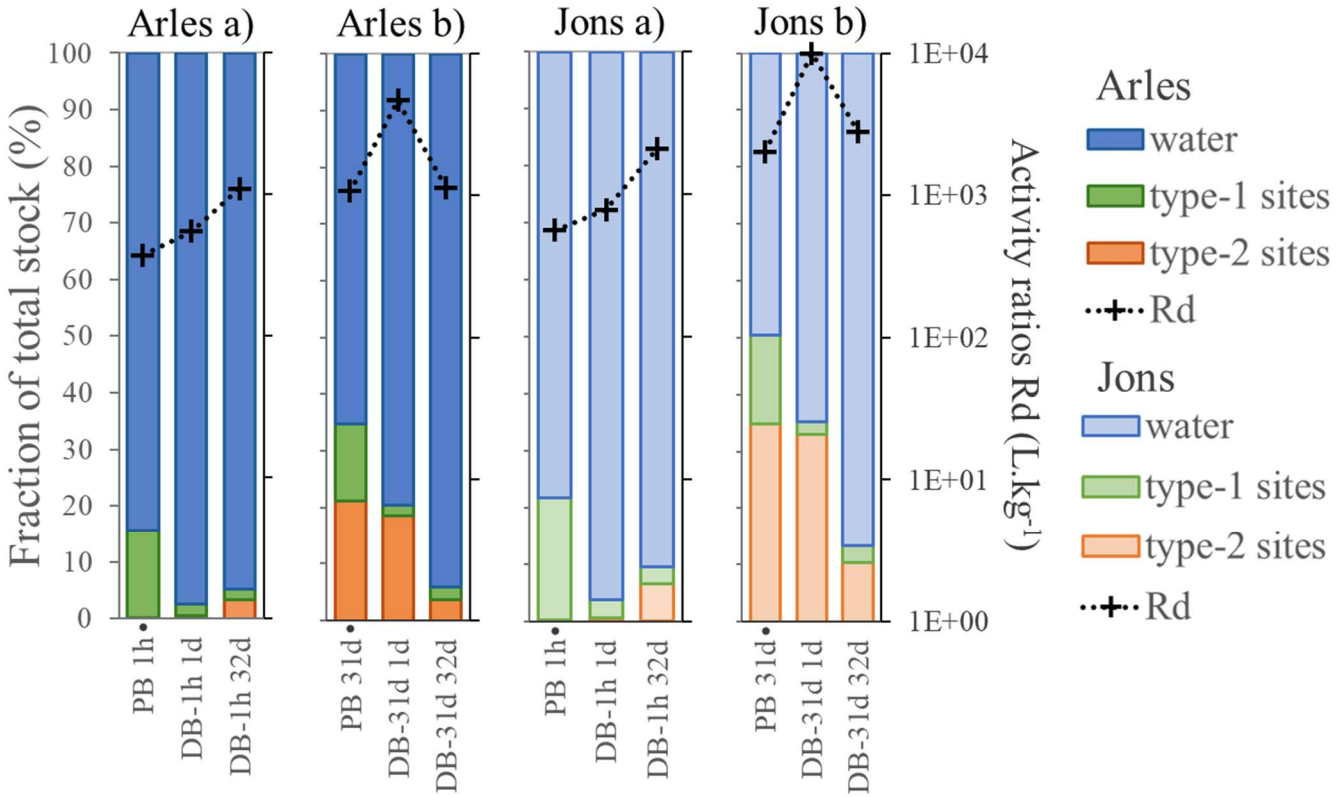

Cobalt sorption isotherm on SPM (Arles)
b)
concentration ratio Rd (L/kg)
1e+01
1e+02
1e+03
1e+04
1e+05
observed
fitted (32 days of sorption)
1e-09
1e-08
1e-07
1e-06
1e-05
1e-04
1e-03
1e-02
dissolved concentration (mol/L)


Mangenese sorption isotherm on SPM (Arles)
b)
concentration ratio Rd (L/kg)
1e+00
1e+01
1e+02
1e+03
1e+04
1e+05
1e+06
1e+07
observed
fitted (32 days of sorption)
1e−12
1e−10
1e−08
1e−06
1e−04
1e−02
dissolved concentration (mol/L)


Mangenese sorption isotherm on SPM (Jons)
concentration ratio Rd (L/kg)
1e+00
1e+01
1e+02
1e+03
1e+04
1e+05
1e+06
1e+07
observed
fitted (32 days of sorption)
1e−12
1e−10
1e−08
1e−06
1e−04
1e−02
dissolved concentration (mol/L)


Mangenese sorption isotherm on SPM (Arles)
a)
concentration ratio Rd (L/kg)
1e+00
1e+01
1e+02
1e+03
1e+04
1e+05
1e+06
1e+07
observed
fitted (32 days of sorption)
1e−12
1e−10
1e−08
1e−06
1e−04
1e−02
dissolved concentration (mol/L)

APPENDIX A.6 Fractions of the total stock (%) and activity ratios Rd ($L.kg^{-1}$) predicted by the KK model for Cs on Arles and Jons samples before and after dilution. Figure shows distribution between water, type-1 and type-2 sites and Rd. a) in parent batches (PB) after 1h of contact time, and in the corresponding diluted batches (DB-1h) after 1 day and 32 days. b) in PB after 31 days of contact time and in the corresponding diluted batch (DB-31d) after 1 day and 32 days.



D. Annexe du chapitre 4

Paramètres des CDF théoriques des R_d pour toutes les modalités (RN+échantillon). Les médianes sont classées de la plus petite à la plus grande. Les trois colonnes de droite reportent les valeurs de K_d de la base de données AIEA.

MES	RN	Dilution	50%	5%	95%	min	max	RMSE	GM AIEA	5%	95%
			L.kg^{-1}	L.kg^{-1}	L.kg^{-1}	L.kg^{-1}	L.kg-1		L.kg^{-1}	L.kg^{-1}	L.kg^{-1}
ISE	Cs	avant	6,28E+02	3,24E+02	8,96E+02	2,72E+02	1,26E+03	0,32			
RA	Cs	avant	6,63E+02	2,94E+02	1,11E+03	2,40E+02	1,18E+03	0,33			
RJ	Cs	avant	9,82E+02	4,49E+02	2,18E+03	3,96E+02	2,42E+03	0,3			
GIE	Cs	avant	1,01E+03	5,65E+02	4,10E+03	5,01E+02	4,17E+03	0,3			
SAO	Cs	avant	2,51E+03	1,43E+03	3,88E+03	1,42E+03	4,05E+03	0,31			
ISE	Cs	après	4,60E+03	1,33E+03	2,53E+04	5,21E+02	3,04E+04	0,31	1,14E+04	1,30E+02	6,98E+04
RA	Cs	après	5,47E+03	9,55E+02	1,36E+04	4,30E+01	1,46E+04	0,29			
RJ	Cs	après	9,29E+03	1,85E+03	2,26E+04	3,91E+02	2,67E+04	0,27			
GIE	Cs	après	1,83E+04	3,53E+03	4,05E+04	2,27E+03	4,19E+04	0,36			
SAO	Cs	après	5,96E+04	1,03E+04	1,02E+05	8,51E+03	1,05E+05	0,24			
ISE	Co	avant	3,97E+03	7,98E+02	8,85E+03	6,68E+02	1,20E+04	0,34			
RA	Co	avant	4,75E+03	8,68E+02	1,44E+04	7,78E+02	1,69E+04	0,33			
RJ	Co	avant	5,43E+03	9,95E+02	2,71E+04	8,78E+02	2,84E+04	0,33			
GIE	Co	avant	5,94E+03	7,23E+02	1,09E+04	5,62E+02	1,53E+04	0,36			
SAO	Co	avant	7,05E+03	1,81E+03	1,23E+04	1,67E+03	1,26E+04	0,34			
ISE	Co	après	3,45E+04	3,70E+03	7,71E+04	1,37E+03	2,56E+05	0,28	4,11E+04	1,03E+03	1,74E+06
SAO	Co	après	4,15E+04	8,15E+03	9,90E+04	5,23E+03	1,35E+05	0,31			
GIE	Co	après	7,14E+04	5,79E+03	1,39E+05	2,99E+03	1,69E+05	0,32			
RA	Co	après	7,98E+04	4,33E+03	6,14E+05	3,01E+03	7,70E+05	0,34			
RJ	Co	après	1,67E+05	5,68E+03	7,97E+05	3,79E+03	9,15E+05	0,34			
RA	Mn	avant	1,50E+03	3,37E+02	3,31E+03	2,85E+02	3,45E+03	0,32			
GIE	Mn	avant	1,58E+03	4,48E+02	6,02E+04	2,47E+02	1,10E+05	0,39			
SAO	Mn	avant	2,36E+03	9,13E+02	3,83E+03	8,58E+02	3,91E+03	0,33			
RJ	Mn	avant	4,46E+03	6,09E+02	8,76E+04	5,04E+02	9,73E+04	0,33			
ISE	Mn	avant	4,54E+03	2,58E+03	5,88E+03	2,46E+03	9,63E+03	0,32			
SAO	Mn	après	1,54E+04	4,19E+03	4,58E+04	3,16E+03	2,81E+06	0,28	1,40E+05	1,95E+03	5,83E+06
RA	Mn	après	2,99E+04	3,60E+03	6,82E+06	1,29E+03	1,15E+07	0,38			
ISE	Mn	après	3,94E+04	2,52E+04	8,83E+04	2,19E+04	1,10E+07	0,26			
GIE	Mn	après	5,69E+04	3,13E+03	1,82E+07	2,87E+02	3,04E+07	0,41			
RJ	Mn	après	4,16E+05	6,68E+03	1,36E+07	3,08E+03	1,99E+07	0,34			
ISE	Ag	avant	7,51E+02	3,97E+02	1,24E+03	2,95E+02	1,68E+03	0,33			
SAO	Ag	avant	9,17E+02	4,95E+02	1,52E+03	4,52E+02	1,60E+03	0,34			
RA	Ag	avant	1,02E+03	3,24E+02	2,82E+03	2,95E+02	4,51E+03	0,3			
RJ	Ag	avant	1,21E+03	3,85E+02	5,94E+03	3,51E+02	1,88E+04	0,28			
GIE	Ag	avant	2,47E+03	1,19E+03	1,52E+04	1,06E+03	1,56E+04	0,33			
ISE	Ag	après	1,04E+04	3,64E+03	1,57E+04	2,24E+03	1,81E+04	0,31	2,58E+05	3,07E+04	6,13E+07
SAO	Ag	après	1,09E+04	4,27E+03	1,78E+04	2,10E+03	2,20E+04	0,36			
RA	Ag	après	1,47E+04	2,46E+03	3,73E+05	9,62E+02	3,64E+06	0,3			
RJ	Ag	après	1,70E+04	3,26E+03	1,18E+06	8,68E+02	3,06E+06	0,3			
GIE	Ag	après	6,53E+04	1,31E+04	9,46E+05	1,02E+04	1,95E+06	0,32			