Influence du mode de contamination sur l'incorporation de l'iode dans un sol

A. SAAS (*)

(Manuscrit reçu le 24 février 1976)

RÉSUMÉ

L'incorporation de diverses formes d'iode dans un sol et l'estimation par des tests chimiques de la disponibilité pour les végétaux montrent que l'iode radioactif (^{125}I) est en équilibre avec l'iode stable après 120 à 140 jours d'incubation. Durant cette période, il existe une grande quantité d'iode échangeable contre une solution de $\text{KI } \text{N}/10$. L'équilibre est atteint progressivement par transfert de l'iode sur les molécules organiques du sol. Selon l'origine de la contamination, ce transfert est plus ou moins accéléré et l'on constate notamment des différences sur le dégagement d'iode gazeux et sa mobilité chimique. Au cours de cette période d'incorporation, on observe un risque plus important de contamination du sol, de la nappe, du végétal et de l'atmosphère.

SUMMARY

The intake of various forms of iodine in a soil and the evaluation of availability to plants by chemical tests showed that radioactive iodine (^{125}I) reached equilibrium with stable iodine after 120-140 days of incubation. During this time, there was a large amount of iodine exchangeable against a KI solution $\text{N}/10$. Equilibrium was reached progressively by iodine transfer on soil organic molecules. According to the origin of contamination, the transfer was more or less fast and differences were especially noticed in volatile iodine release and on chemical mobility. During intake, potential hazard of soil, groundwater, plant and atmospheric contaminations was greater.

(*) Commissariat à l'Énergie atomique, Département de Protection, Service d'Études et de Recherches sur l'Environnement, Section de Radioécologie, CEN Cadarache, B.P. n° 1, 13115 Saint-Paul-lez-Durance.

Au cours du déroulement du transfert des isotopes de l'iode à vie longue dans l'environnement, le sol occupe une place importante. Non seulement il reçoit les dépôts directs et les apports par les résidus végétaux ou par lessivage par la pluie, mais il redistribue cet iode dans plusieurs directions, notamment

FIG. 1. — Fiche descriptive du sol n° LH 8 — Type de sol : cryptopodzolique (Ranker à humus brut évolué) — Localisation : Cotentin (Manche) (3/6/1973) — Roche-mère : Quartzite + Grès Armoricaïn — Végétation : Pelouse et lande atlantique *Nardus stricta* — *Festuca ovina-rubra*.

vers la nappe phréatique, les végétaux et l'atmosphère. Étant donné les transformations physicochimiques et les possibilités de transfert de l'iode dans le sol, il nous a paru utile de vérifier si le mode de contamination (apport chronique ou apport accidentel) pouvait influencer la disponibilité de l'iode pour le végétal et par ailleurs modifier, soit quantitativement, soit qualitativement la migration vers la nappe phréatique. Le problème posé est donc de savoir, d'une part, au bout de combien de temps cet iode radioactif déposé sur le

sol se trouve à l'équilibre avec l'iode stable, d'estimer d'autre part, le comportement durant la phase intermédiaire. Il s'agit également de savoir si, dans l'eau qui percole à travers le sol, la répartition physicochimique de l'iode est fonction du mode de contamination et comment cet iode présent dans un percolat est incorporé dans l'horizon du sol intéressé par les racines, puis diffuse à l'intérieur du profil.

Nous savons que l'iode déposé au sol peut épouser plusieurs formes chimiques [1]; d'autre part, nous savons que, dans un sol donné, l'iode est lié à des composants multiples : matière organique, argiles, sesquioxides de fer et d'aluminium, etc. [3, 9]. Par ailleurs, on admet généralement que l'absorption de l'iode par les végétaux est fonction de sa forme chimique et de la quantité disponible dans le sol; cette absorption peut aussi varier en fonction des ions minéraux présents (K, NH_4 , C) [2, 6, 7].

Après une description rapide du sol utilisé et des méthodes de travail, nous examinerons les possibilités d'incorporation de l'iode par le sol à partir de différents percolats.

1. MATÉRIEL ET MÉTHODES

Le sol cryptopodzolique, largement répandu dans la région du Cotentin (Manche, France) dérive d'un ranker atlantique. Le lessivage et l'acidification progressives ont donné lieu à la formation d'un humus brut (ranker à humus brut évolué); parallèlement, un horizon d'accumulation (horizon B) est apparu ainsi que des taches rouilles annonçant l'entraînement du fer. La fiche descriptive de la figure 1 montre le profil obtenu sur un mélange de quartzite et de grès armoricain. La granulométrie permet de constater un lessivage des argiles, des limons et une infiltration importante de la matière organique. Sur le tableau I, qui résume les principales caractéristiques analytiques, on peut observer une évolution progressive de la matière organique (C/N). L'indice d'entraînement ⁽¹⁾ du fer est voisin de 5, celui de l'aluminium voisin de 3. Le complexe absorbant est fort en surface en raison de la teneur en matière organique, mais le taux de saturation est faible et diminue fortement en profondeur. Quant à l'iodure échangeable à pH 7 ⁽²⁾, il présente un maximum en surface et un autre dans l'horizon B. L'incubation des percolats est effectuée à l'aide de l'horizon B puisque ceux-ci sont récoltés au bas d'un monolithe de 30 cm.

Les percolats utilisés sont recueillis sous un « cube Vergière » ⁽³⁾ prélevé *in situ*. Le premier percolat (A — apport unique) est récolté sous le sol contaminé en une seule fois en iode 125. Ce percolat est recueilli 80 jours après

⁽¹⁾ L'indice d'entraînement représente les proportions de l'élément mobile dans l'horizon d'accueil A et l'horizon d'accumulation B.

⁽²⁾ Iodure extractible par une solution normale d'acétate d'ammonium à pH 7.

⁽³⁾ Un prélèvement « Vergière » consiste en un monolithe de sol de 30 cm de haut et de 20×20 cm de largeur et de longueur.

l'apport d'iode contenu dans une eau de pluie reconstituée. Le second percolat (B — apport chronique) est récolté sous le sol qui reçoit à chaque pluie une certaine quantité d'iode 125. Le premier apport d'iode est également effectué 80 jours avant le prélèvement du percolat.

TABLEAU I
CARACTÉRISTIQUES DU SOL

Horizon	Carbone p. cent	Azote p. cent	C/N	SiO ₂ libre p. mille	Al ₂ O ₃ libre p. mille	Fe ₂ O ₃ libre p. mille	pH Eau	pH KCl
A ₀	23,5	0,778	30,2	2,2	10,5	3,1	3,6	3,1
A ₁	7,1	0,311	22,8	0,9	11,8	3,3	3,7	3,0
A ₁ B ₁	4,2	0,191	22,0	0,2	34,4	1,6	3,6	3,0
B ₁	3,9	0,188	20,8	5,4	34,4	15,6	4,1	3,6
B(C)	2,3	0,124	18,5	10,1	41,9	21,2	4,2	3,8

ÉLÉMENTS ÉCHANGEABLES à pH 7 méq/100 g								
Horizon	Na	K	Ca	Mg	S	T	S/T p. cent	µg
A ₀	0,22	1,36	3,06	3,44	8,08	44,1	18,3	25,0
A ₁	0,12	0,65	0,81	0,97	2,55	21,1	12,1	17,5
A ₁ B ₁	0,13	0,27	0,53	0,40	1,33	15,5	8,6	17,5
B ₁	0,08	0,09	0,51	0,15	0,83	15,3	5,4	20,0
B(C)	0,08	0,09	0,25	0,09	0,51	11,4	4,5	25,0

La composition chimique de ces percolats est résumée dans le tableau II. Il faut noter que ces deux solutions diffèrent par la forme chimique de l'iode 125 présent. Dans le cas de l'apport unique, l'iode minéral (iodure essentiellement) représente environ 60 p. cent, tandis que dans le second prélèvement l'iode minéral atteint 75 p. cent de l'iode total. La composition minérale en élément stable (iodure, chlorure, sodium, potassium, calcium) est identique dans chaque prélèvement.

L'incorporation de l'iode dans le sol a été effectuée selon le protocole suivant. Trois fractions de 200 g de sol homogénéisé et tamisé à 2 mm sont amenés à une humidité voisine de la capacité au champ (27,0 p. cent).

La première fraction a été humidifiée à l'aide d'une solution d'iode 125 dans l'eau de pluie; la solution renferme 85 p. cent d'iodure, 3,2 p. cent d'iodate 1,4 p. cent de périodate et 10,4 p. cent d'iode organique et d'iode élémentaire. La seconde fraction de sol est amenée à la capacité au champ à l'aide d'une solution de percolat A; la troisième fraction subit le même traitement avec une solution de percolat B. Les trois fractions sont disposées dans des bocaux hermétiques; ceux-ci sont placés dans une pièce dont la température est maintenue à 28°C. Dans chaque bocal, on dispose un bécher de 25 ml renfermant 20 ml de soude alcoolique N/20 capable de capter le gaz carbonique produit ainsi que l'iode volatilisé au cours de l'incubation selon les réactions suivantes :

Les prélèvements sont effectués à intervalle régulier pour déterminer la quantité de CO_2 et d'iode volatilisé et évaluer dans le sol l'incorporation de l'iode 125 du percolat. A cet effet on prélève, pour chaque essai, 15 à 20 g de sol. Une fraction est séchée à l'air pour calculer le taux d'humidité; une seconde fraction est utilisée pour faire des extractions successives afin de déterminer l'iode dans les diverses fractions.

Le mode opératoire de ces extractions se déroule comme suit :

- macération dans 50 ml d'eau bidistillée pendant 2 h, puis centrifugation. Dans le surnageant, on recueille l'iode dit « hydrosoluble »; cette aliquot renferme les sels solubles (iodures) et l'iode fixé sur les composés organiques solubilisés.

- le culot est remis en suspension et l'on agite une nuit en présence de 80 ml d'acétate d'ammonium N. Après centrifugation, le surnageant contient l'iode dit « échangeable »; cet aliquot renferme l'iode du complexe absorbant et une fraction de l'iode fixé sur les molécules organiques solubles dans le réactif.

- le culot est remis en suspension dans 80 ml d'une solution de KI N/10; l'agitation dure 2 h. Après centrifugation, on recueille le surnageant qui contient l'iode dit « isotopiquement échangeable » (iodure + iode organique).

- le culot est remis en suspension dans 80 ml de soude N/10; la macération dure une nuit; on agite ensuite 2 h et l'on centrifuge. Le surnageant contient l'iode lié aux composés organiques solubles. Une séparation des molécules organiques en acides humiques et fulviques peut être opérée à l'aide de l'hydroxyde de calcium.

- le culot est remis en suspension dans 80 ml de pyrophosphate de NaM/10; après une agitation de 3 h, on centrifuge; dans le surnageant, on

FIG. 2. — Dégagement d'iode gazeux à partir des végétaux en fonction du mode d'apport (A — apport unique (80 jours). B — apport chronique (80 jours). C — apport unique (1 jour)).

recueille l'iode lié aux composés organiques les plus polymérisés. Un fractionnement supplémentaire peut être effectué à l'aide de l'hydroxyde de calcium. Après ces quatre opérations successives, le culot renferme l'iode dit « non extractible ». L'ensemble de l'iode des quatre surnageants constitue l'iode « extractible ».

La répétition de ces opérations permet de suivre l'évolution des formes physicochimiques de l'iode dans le sol en fonction du temps d'incubation et de l'origine de l'iode.

2. RÉSULTATS ET COMMENTAIRES

L'incubation du sol qui a reçu de l'iode d'origine diverse a pour but d'une part d'étudier si le dégagement d'iode volatil est différent, d'autre part d'estimer la période nécessaire pour que l'iode apporté se trouve en équilibre avec le sol.

TABLEAU II

COMPOSITION CHIMIQUE DES PERCOLATS ET DÉGAGEMENTS GAZEUX DURANT L'INCUBATION

teneur percolat	Iodure μg/l	¹²⁵ I % minéral	¹²⁵ I % organique	Chlorure mg/l	Sodium mg/l	Potassium mg/l	Calcium mg/l
Apport unique (A)	7,0	61,3	38,7	29,0	8,8	3,15	1,40
Apport chronique (B)	5,8	74,1	25,9	31,0	9,5	3,40	1,70

Gaz	Jours	1	3	7	13	Total
¹²⁵ I gazeux p. mille	A	0,23	2,06	0,12	2,59	5,00
	B	0,10	1,19	0,05	0,89	2,23
¹²⁷ I gazeux μg/kg	A	3,8	1,7	1,2	1,5	8,2
	B	3,8	2,1	1,0	1,2	8,1
CO ₂ g/kg	A	2,40	1,12	0,95	0,70	5,17
	B	2,38	1,25	0,99	0,68	5,30

2.1. DÉGAGEMENT D'IODE VOLATIL

L'iode gazeux recueilli au cours de l'incubation a une double origine : d'une part, l'iode produit par voie chimique (oxydoréduction), d'autre part, l'iode gazeux dû à l'activité biologique du sol (dégradation microbienne de molécules organiques). Afin de vérifier que les conditions d'incubation étaient

identiques dans les différents essais, nous avons dosé outre le CO_2 dégagé (activité respiratoire du sol) la quantité d'iode stable produit [5]. Dans le tableau II, on peut observer que le dégagement de CO_2 et d'iode 127 stable sont identiques dans les deux essais; la différence de dégazage de l'iode 125 constatée est donc liée à l'origine du percolat. La figure 2 illustre, d'une manière

FIG. 3. — Extractibilité de l'iode pendant l'incubation du sol (sol cryptopodzolique).

plus claire encore, l'influence de cette origine. En effet, l'iode apporté en même temps que l'eau de pluie est peu volatilisé dans l'atmosphère. Dans le cas de l'iode provenant d'un apport chronique au sol, on remarque que la volatilisation de l'iode est cinq fois plus importante pour une même période. Pour l'iode qui a séjourné pendant 80 jours dans le sol, après un apport unique, le dégazage est multiplié par deux par rapport à l'apport chronique. Au regard de ces résultats, il apparaît que l'évolution biochimique de l'iode dans le sol favorise le dégazage. Devant cet état de chose, il nous a paru essentiel de déterminer, pour ce sol donné, le laps de temps nécessaire pour que cet iode soit en équilibre avec le sol en vue d'obtenir des indications sur sa disponibilité pour les plantes en fonction du mode de contamination.

2.2. ÉVOLUTION DE L'IODE DURANT L'INCUBATION DU SOL

Il s'agit d'évaluer en premier lieu le degré de solubilité de l'iode apporté au sol. En effet, quelle que soit l'origine de la solution, l'iode se trouve à l'état soluble au départ et peut être incorporé progressivement au sol. L'origine et donc la décomposition physicochimique peuvent influencer, soit le taux de disponibilité, soit la cinétique de l'évolution.

2.2.1. Évolution de l'iode apporté par l'eau de pluie (apport unique, fig. 3)

L'incubation d'une solution d'iode dans l'horizon B du sol durant 85 jours (12 semaines) permet de saisir un certain nombre de mécanismes. En ce qui concerne le taux d'extractibilité par divers réactifs chimiques, on constate qu'il passe par un maximum après 4 semaines. Le taux d'extracti-

FIG. 4. — Extractibilité de l'iode durant l'incubation du sol en fonction du mode d'apport.

bilité moyen de l'iode stable étant de 25 p. cent environ, on peut estimer que cette valeur sera obtenue au bout de 140 jours. La répartition montre par ailleurs que le maximum de disponibilité potentiel pour les végétaux se situe à la cinquième semaine. L'incorporation de l'iode au niveau des molécules organiques solubles dans les réactifs alcalins est très importante dès le départ; on assiste, ensuite, à un transfert de l'iode sur des composés peu solubles et sur l'humine. On peut, toutefois, noter que l'apport d'une grande quantité d'iode fait que le taux d'extractibilité reste élevé durant une période assez longue.

2.2.2. Évolution de l'iode provenant d'un apport unique (fig. 4)

L'incubation du sol après addition d'une solution qui a séjourné 80 jours dans le sol (percolat A) montre que le taux d'extractibilité est moindre dès le départ et qu'assez rapidement il diminue jusqu'à 25 p. cent. On peut estimer que cette valeur sera atteinte après 20 à 25 jours d'incubation. Quant à la mobilité chimique de l'iode, fournissant un indice de sa disponibilité pour les végétaux, on s'aperçoit qu'elle s'élève à 18 p. cent au premier jour, pour atteindre progressivement un seuil voisin de 10 p. cent.

La diminution rapide de l'iode hydrosoluble pourrait s'expliquer par une insolubilisation de certains composés organiques chargés en iode au contact de l'horizon B. Il faut noter également que l'iode organique est assez abondant même dans les fractions dites hydrosolubles et échangeables.

2.2.3. *Évolution de l'iode provenant d'un apport chronique (fig. 4)*

L'incubation d'un percolat provenant d'un apport chronique d'iode 125, mais dont le premier apport a été effectué 80 jours avant le prélèvement, se distingue par un faible taux d'extractibilité. Une première explication à ce phénomène pourrait résulter du fait de la forte teneur en iode minéral radio-actif de ce percolat (75 p. cent); cet iode minéral se fixerait rapidement sur le complexe absorbant et sur les composés organiques insolubles dans les réactifs alcalins. L'évolution de l'extractibilité dans le temps confirme qu'il se produit ultérieurement une légère résolubilisation. Un taux d'extractibilité voisin de 25 p. cent pourrait être obtenu après 30 à 40 jours d'incubation. La disponibilité de l'iode pour les végétaux, estimée d'après sa mobilité chimique, ne dépasse guère 10 p. cent et se stabilise rapidement.

2.2.4. *Évolution de l'équilibre iode minéral-iode organique (fig. 5)*

Connaissant au départ les proportions respectives d'iode organique et minéral, il était intéressant de suivre l'évolution de cet équilibre dans les différentes fractions au cours du temps.

— Dans la fraction hydrosoluble qui représente une fraction voisine de celle du percolat proprement dit, la teneur en iode organique tend vers un pourcentage compris entre 35 et 40 p. cent. Le tracé du diagramme 5 A s'explique par un double phénomène : d'une part, précipitation en présence d'aluminium et de fer d'une fraction des composés organiques du percolat, d'autre part, fixation d'iode sur les composés organiques hydrosolubles de l'horizon d'accumulation. En ce qui concerne le diagramme 5 B, la précipitation est encore plus importante dès le départ, car la fraction d'iode liée aux composés organiques est plus abondante; de ce fait, on assiste à une augmentation progressive de l'iode organique par incorporation de l'iode aux molécules organiques hydrosolubles présents dans cet horizon.

— L'évolution de la fraction dite échangeable suit à peu près le même processus que dans la fraction précédente. La valeur de 70 p. cent obtenue le premier jour dans le diagramme A traduit simplement une solubilisation partielle des composés organiques présents initialement dans le percolat; cette solubilisation se produit par l'apport d'ions alcalins (NH_4) de la solution d'extraction.

— En ce qui concerne l'iode organique de la fraction dite isotopiquement échangeable, la teneur est toujours faible et il ne semble pas qu'on assiste à une évolution significative.

— En totalisant l'iode organique des trois fractions précédentes, on constate que ce sont les deux premiers extraits qui guident l'allure du phénomène.

— Dans les fractions alcalino-solubles, c'est-à-dire celles extraites par la soude N/10 et le pyrophosphate 0,1 M, l'évolution est assez particulière. Dans les diagrammes de la figure 5, l'équilibre dans l'extraction de la fraction sodique est très rapide; le passage en solution est plus lent dans la fraction

FIG. 5. — Pourcentage d'iode organique dans les diverses fractions.

extraite au pyrophosphate; par contre, en tenant compte de l'ensemble des fractions, on remarque un équilibre rapide autour d'une valeur de 20 p. cent. Dans le diagramme B, on assiste à un transfert de l'iode entre la fraction sodique et la fraction extraite au pyrophosphate; l'équilibre est atteint beaucoup plus progressivement.

— Si l'on considère la fraction organique totale extraite, on s'aperçoit que l'on tend, pour chaque percolat, vers un équilibre nouveau voisin de 65 p. cent. La fraction A a atteint 64 p. cent après 14 jours; la fraction B reste encore voisine de 70 p. cent. Cet ensemble d'observations confirme que l'équilibre de l'iode dans le sol est atteint avec des vitesses différentes qui sont fonction de la nature de l'apport de l'iode radioactif.

CONCLUSION

De cette étude, il ressort les faits suivants utilisables en radioprotection :

— L'équilibre, avec l'iode stable, de l'iode radioactif apporté à un sol cryptopodzolique est obtenu après une période comprise entre 120 et 140 jours, du moins dans une première phase des phénomènes.

— Durant la période précédant l'équilibre, la mobilité chimique, appréciée par des tests physicochimiques, est généralement plus importante du fait de la présence dans le sol d'une importante fraction d'iode isotopiquement échangeable.

— L'équilibre entre l'iode organique et l'iode minéral s'effectue par des transferts de l'iode sur les molécules organiques, en particulier celles qui sont solubles dans l'eau ou en présence d'ions alcalins (NH_4).

— Ces différentes cinétiques d'incorporation observées mettent en évidence que la mobilité de l'iode est importante durant la période comprise entre le dépôt et l'équilibre avec le sol; cette période est donc favorable pour la migration de l'iode dans le profil et une éventuelle contamination de la nappe phréatique. Cette mobilité est favorisée par deux paramètres : la présence de molécules organiques hydrosolubles pouvant fixer de l'iode et la présence dans la solution du sol d'une quantité importante d'iodure.

— Passée cette période de mise en équilibre, la solubilisation et la migration de l'iode s'effectuent uniquement par dégradation microbienne ou libération sous l'effet du potentiel d'oxydoréduction, ce qui corrobore les conclusions des travaux de TENSIO et YEH [8].

Sur le plan plus général de la connaissance du cycle de l'iode-129 dans l'environnement, il est nécessaire d'évaluer la durée de mise en équilibre dans différents types de sol et d'estimer pour chacun d'eux les possibilités de transfert dans l'atmosphère et les végétaux [5]. Cette étude montre néanmoins que durant le laps de temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dans un sol soumis à des conditions pédoclimatiques variables, il y a un risque potentiel de contamination particulièrement important du sol, de la nappe, du végétal et de l'atmosphère.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ANGELETTI L. La contamination des pâturages par l'iode-131. 1^{re} partie : vitesse de dépôt de l'iode-131. Rapport Euratom, EUR-4872 f., 1972.
- [2] KATALYMOV M. V., CHURBANOVA W. M. The effect of liming soil and of chlorine containing fertilizers on iodine uptake by plants. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 1960, **131**, 1191-1193.
- [3] MANZOOR E., RAJA-BABCOCK K. L. On the soil chemistry of radioiodine, *Soil Sci.*, 1961, **91**, 1-5.
- [4] SAAS A. Dosage automatisé de l'iode au niveau du microgramme par litre dans les milieux biologiques (eaux, sols, sédiments, végétaux, animaux), *Bulletin CETAMA*, 1975, 7-13.

- [5] SAAS A. Influence du type de sol et du mode de contamination sur la mobilité de l'iode dans les sols (à paraître).
- [6] SELDERS A. A., REDISKE J. H. The uptake of iodine by higher plants, USAEC report HW-33681, 1954.
- [7] SELDERS A. A., HUNGATE R. P. The foliar sorption of iodine by plants, USAEC report HW-44890, 1956.
- [8] TENSIO K., YEH K. L. Radioiodine uptake by plant from soil with special reference to lowland rice, *Soil Sci. Plt. Nutrit.*, 1970, **16**, 30-37.
- [9] WILDUNG R. E., ROUTSON R. C., SERNE R. J., GARLAND T. R. Iodide and methyl iodide sorption by surface soils, US report BNWL-1850, PT 2, 1974, 30-32.