

## Comportement de radionucléides (Cs, I, Sr, Se, Tc) dans le sol : proposition de valeurs de Kd par défaut

S. ROUSSEL-DEBET<sup>1</sup>, C. COLLE<sup>1</sup>

(Manuscrit reçu le 18 octobre 2004, accepté le 5 février 2005)

**RÉSUMÉ** Le paramètre le plus simple et le plus commun pour modéliser la mobilité d'un radionucléide dans un sol est le coefficient de distribution, Kd. Réciproquement, la valeur empirique de Kd est supposée représenter différents mécanismes biochimiques et physiques eux-mêmes influencés par de nombreuses variables. Les valeurs de Kd varient avec les sols et les radionucléides. En conséquence, l'utilisation de valeurs de Kd « par défaut » dans un modèle d'évaluation du comportement d'un radionucléide dans des sols peut aboutir à une incertitude non négligeable. L'étude systématique de cinq radionucléides (Cs, I, Sr, Se, Tc) est faite en termes de comportement dans les sols, mécanismes principaux, cinétiques, réversibilité/irréversibilité de la sorption... Pour chaque radionucléide, une base de données de Kd est constituée, comprenant les données primaires utilisées pour établir les valeurs par défaut les plus communes et de nouvelles données issues des publications récentes. Une fiche synthétique récapitule les paramètres les plus importants influençant significativement leur mobilité, propose une valeur par défaut pour le Kd et suggère les expériences minimales qui pourraient être utiles pour acquérir des valeurs de Kd plus appropriées au comportement du radionucléide.

**ABSTRACT** Behaviour of some radionuclides (Cs, I, Sr, Se, Tc) in the soil: proposal for default Kd values.

The simplest and most common parameter for modelling radionuclide mobility in soils is the distribution coefficient, Kd. In reverse, the empirical Kd value accounts for several bio-chemical and physical mechanisms, influenced by numerous correlated variables. Moreover, Kd values vary with radionuclide and soil types. Consequently, the use of default Kd values in assessment models to predict the behaviour of radionuclide in soils can result in significant uncertainties. Five radionuclides (Cs, I, Sr, Se, Tc) were systematically assessed regarding their behaviour in the soil, e.g., main processes, kinetics, sorption reversibility/irreversibility... A data base of Kd values was completed for each radionuclide, including the data used for establishing the most common default values and new data from recent publications. A summary form summarizes the most important parameters, proposes a default Kd value for and suggests pertinent experiments that could be carried out in order to acquire more relevant Kd values.

**Key words:** Kd / soil / radionuclides / review

<sup>1</sup> Laboratoire de radioécologie et d'écotoxicologie, IRSN, DEI/SECRE/LRE, Bâtiment 186, Cadarache, B.P. 3, 13115 St-Paul-lez-Durance Cedex, France.

## 1. Introduction

Le coefficient de distribution  $K_d$  d'un radionucléide dans un sol est défini par le rapport des concentrations du radionucléide dans les phases solide et liquide, le système sol – solution – soluté étant supposé se trouver à l'équilibre, au sens qu'il n'évolue pas à l'échelle de temps prise en compte. Le  $K_d$  est un paramètre empirique censé intégrer divers mécanismes biogéochimiques, eux-mêmes influencés par une multitude de variables qui dépendent de la réactivité propre du radionucléide, entre autres de sa spéciation en fonction des conditions d'oxydo-réduction et de pH, et des caractéristiques intrinsèques du sol. Le  $K_d$  est exprimé en moles d'élément par unité de masse de sol sec par moles d'élément par unité de volume de solution ; pour les radionucléides, son unité usuelle est le  $Bq\ kg^{-1}$  de sol sec par  $Bq\ L^{-1}$  de solution ( $L\ kg^{-1}$ ), ainsi, l'intensité de la rétention dans le sol est d'autant plus forte que la valeur de  $K_d$  est élevée. Le  $K_d$  est utilisé directement ou implicitement dans divers modèles radioécologiques *e.g.* RABES, (Toso et Velasco, 2001), ECOSYS-87 (Müller et Pröhl, 1993) ainsi que les modèles présentés par l'AIEA, Agence internationale à l'énergie atomique (IAEA, 1994, 2001) ou développés aux USA par le *Department of Energy*, DOE (Yu *et al.*, 2001). Les équations utilisées dans ces modèles reposent sur l'utilisation d'une constante de « lessivage »  $\lambda_s$  ( $an^{-1}$ ) :

$$\lambda_s = \frac{Fe}{h \times (\theta + \rho \times K_d)} \quad (1)$$

$Fe$  ( $m\ an^{-1}$ ) : densité de flux volumique de l'eau pure (en pratique, assimilée à la hauteur d'eau infiltrée dans la couche de sol en fonction du temps) ;

$\theta$  ( $m^3\ m^{-3}$ ) : humidité volumique du sol ;

$\rho$  ( $kg\ L^{-1}$ ) : densité apparente du sol sec en place ;

$K_d$  ( $L\ kg^{-1}$ ) : coefficient de distribution ;

$h$  (m) : épaisseur de sol considérée.

$\lambda_s$  représente l'inverse du temps moyen de résidence du radionucléide dans la couche de sol, pour ce qui a trait aux seuls phénomènes de rétention ; pour les radionucléides, on ajoute à  $\lambda_s$  la constante radioactive  $\lambda_r$  (égale à  $\ln 2/T$ ,  $T$  étant la période physique du radionucléide), afin de modéliser de façon globale la diminution de l'activité de la couche de sol considérée, sous l'effet combiné de l'infiltration verticale du radionucléide et de sa décroissance radioactive. Ceci permet de calculer une période de décroissance dite « effective »,  $T_{eff}$  (an) égale à  $\ln 2/(\lambda_s + \lambda_r)$ . De ce fait, l'impact du  $K_d$  sur la période effective est important lorsque le  $K_d$  est faible, *i.e.*, moins de quelques centaines de  $L\ kg^{-1}$  et que la constante de décroissance dans le sol est très supérieure à la constante radioactive. Dans ce cas, la décroissance effective dans une couche de sol est essentiellement imputable à la

migration vers les horizons sous-jacents. En revanche, pour un Kd fort, *i.e.*, plusieurs milliers de L kg<sup>-1</sup>, une variation importante du Kd modifie peu la période effective dans le sol qui, dans ce cas, dépend surtout de la période radioactive.

L'expression de  $\lambda_s$  (Baes et Sharp, 1983) dérive de l'utilisation d'un facteur retard R (sans dimension), égal au rapport des vitesses du radionucléide et d'un soluté non réactif, ce qui sous-entend l'hypothèse d'un *équilibre de sorption-désorption linéaire, instantané et réversible* :

$$R = 1 + \frac{\rho \times Kd}{\theta} \quad (2)$$

$\rho$  (kg m<sup>-3</sup>) : densité apparente du sol sec en place ;

Kd (m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>) : coefficient de distribution ;

$\theta$  (m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup>) : humidité volumique du sol.

Cette modélisation usuelle et admise — le plus souvent *a priori* — se heurte à un domaine de validité généralement étroit, d'autant que la valeur affectée à un Kd pour un radionucléide donné et pour un « type de sol » résulte de choix basés essentiellement sur des compilations de données expérimentales plus ou moins adaptées.

## 2. Analyse des valeurs de Kd

Par « valeurs génériques » de Kd, nous entendons les valeurs proposées par défaut par l'AIEA (IAEA, 1994), actuellement en cours de révision (projet EMRAS, qui s'achèvera en 2007) et par le *Department of Energy* (Yu *et al.*, 2001), qui sont classiquement utilisées dans les évaluations d'impact radioécologique (Tab. I).

Dans la base de données de l'AIEA, le Kd est classé selon des caractères de texture et de teneur en matière organique du sol. Les valeurs sont issues des travaux publiés par Sheppard et Thibault (1990) qui ont classé les Kd de la littérature selon 4 catégories de sol : « *sand* » (> 70 % de sables) ; « *clay* » (> 35 % d'argiles) ; « *loam* » (> 80 % de limons, ou pourcentages équivalents de sables, argiles et limons) ; « *organic* » (> 30 % de matière organique). Ces catégories sont peu représentatives des sols « moyens », notamment des sols agricoles français dans lesquels les textures médianes comportent 29 % de sables, 19 % d'argiles et 47 % de limons avec 2,6 % de matière organique (Schwartz *et al.*, 1995). En l'absence de valeurs de Kd, ceux-ci ont été déterminés selon la méthode de Baes (1982) : pour les radionucléides pour lesquels sont connus des jeux de valeurs de Kd et de facteurs de transfert racinaire, pas nécessairement déterminés sur les mêmes sols, une corrélation entre ces deux paramètres est calculée afin de l'utiliser pour estimer les valeurs de Kd manquantes. Les données

**TABLEAU I**  
**Valeurs par défaut de Kd (L kg<sup>-1</sup>).**  
**Default Kd values (L kg<sup>-1</sup>).**

Type de sol	« Sand »	« Loam »	« Clay »	« Organic »	
Cs	Valeur attendue <sup>a</sup>	270	4 400	1 800	270
	Variation <sup>b</sup>	18–40 000	330–60 000	74–20 000	0,2–360 000
I	Valeur attendue <sup>a</sup>	1	4,5	180 <sup>d</sup>	27
	Variation <sup>b</sup>	0,013–85	0,082–240	0,082–33	0,5–1 500
	Valeur DOE <sup>c</sup>	1	5	1	25
Sr	Valeur attendue <sup>a</sup>	13	20	110	150
	Variation <sup>b</sup>	55–330	0,67–600	2–6 000	4,1–5 400
	Valeur DOE <sup>c</sup>	15	800 <sup>e</sup>	110	150
Se	Valeur attendue <sup>a, f</sup>	150	490	740	1 800
	Valeur DOE <sup>c</sup>	55	150	115	170
Tc	Valeur attendue <sup>a</sup>	0,14	0,1	1,2	1,5
	Variation <sup>b</sup>	0,0037–5	0,011–90	1,1–1,4	0,041–55
	Valeur DOE <sup>c</sup>	0,1	0,1	1	1

<sup>a</sup> IAEA, 1994 : valeur la plus probable ; <sup>b</sup> IAEA 1994 : intervalle observé ; <sup>c</sup> Yu *et al.*, 2001 ; <sup>d</sup> Valeur fautive, la valeur de la publication qui fait référence (Sheppard et Thibault, 1990) est Kd = 1 L kg<sup>-1</sup>. <sup>e</sup> on notera une importante différence (inexpliquée) entre la valeur préconisée par le DOE et celle avancée par l'AIEA. <sup>f</sup> Valeurs déduites de la relation empirique observée entre les valeurs de Kd et celles des facteurs de transfert racinaire : pas d'intervalle observé.

initiales prises en compte dans la compilation de Thibault *et al.* (1990) incluent des Kd déterminés sur des substrats particuliers (minéraux purs, tourbes, sédiments marins...), et/ou avec des conditions expérimentales irréalistes par rapport à celles des sols, par exemple, des pH de 1 à 3. Les valeurs utilisées par le DOE (Yu *et al.*, 2001) proviennent pour l'essentiel directement de la publication de Sheppard et Thibault (1990), avec quelques substitutions de valeurs par celles de Baes *et al.* (1984).

Nous étudions plus spécifiquement cinq éléments (césium, iode, strontium, sélénium et technétium) qui possèdent des radio-isotopes à vie longue, importants dans le domaine des études sur les stockages. Le travail présenté ci-après repose sur l'établissement d'une base de données de Kd ; celle-ci comporte l'ensemble des valeurs « sources » qui ont servi à définir les valeurs génériques de l'AIEA en 1994 et du DOE auxquelles ont été adjoints les résultats de publications récentes, en général postérieures à 1994. Chaque enregistrement comporte une valeur de Kd, assortie d'un certain nombre de *descripteurs* : *élément* ; *isotope* ; valeur moyenne de Kd ; *incertitude* (écart-type ou intervalle mesuré) ; nombre de *répétitions* ; description du *solide* ; *pH* du solide ; teneurs (%) en *sables*, *argiles*, *carbone*

organique ; *capacité d'échange cationique* (CEC) ; *protocole* utilisé ; *durée* de l'expérimentation ; *commentaires* ; *citation* bibliographique. Cette base de données est intégralement décrite dans un rapport IRSN (Roussel-Debet, 2004). L'examen des conditions des essais, notamment en termes de solide étudié (*e.g.* sol « vrai » ou minéraux) et de protocole utilisé (mesure à l'équilibre ou non, molarité et pH du mélange solide-soluté... nous a conduit à éliminer certaines valeurs. Les moyennes géométriques et l'intervalle observé des valeurs retenues sont ensuite déterminés. Nous résumons ci-après les grandes lignes de cette étude, qui comporte également un volet descriptif du comportement de chaque radionucléide, une appréciation sur les  $K_d$  disponibles dans la littérature, leur distribution (Figs. 1 à 5) et une fiche récapitulative (Tab. II).

### 2.1. Césium

L'isotope stable,  $^{133}\text{Cs}$ , existe naturellement, avec des concentrations allant de 0,3 à 25  $\mu\text{g g}^{-1}$  dans les sols, soit de l'ordre de  $10^{-7}$  mol  $\text{g}^{-1}$  de sol sec. En France, le bruit de fond du  $^{137}\text{Cs}$  dans les couches supérieures des sols varie de quelques Bq  $\text{kg}^{-1}$  à plus de 100 Bq  $\text{kg}^{-1}$ , pour une valeur moyenne de 10 Bq  $\text{kg}^{-1}$  (Robeau *et al.*, 2000) soit environ  $2 \times 10^{-18}$  mol  $\text{g}^{-1}$ . Le césium a une forte similarité chimique avec le potassium et il présente un seul degré d'oxydation correspondant au cation  $\text{Cs}^+$ . Les ions  $\text{Cs}^+$  présents dans la solution du sol vont principalement s'échanger avec des cations adsorbés, en particulier sur les minéraux argileux, à différents niveaux de spécificité et de réversibilité. Dans les sols présentant une teneur en matière organique de l'ordre de quelques pour cent, la partition sol-solution de l'ion  $\text{Cs}^+$  est majoritairement contrôlée par un mécanisme d'échange ionique avec les argiles (*e.g.* Liu *et al.*, 1995 ; Poinssot *et al.*, 1999). Ce mécanisme concerne surtout les montmorillonites (illite ou vermiculite) dans lesquelles les charges négatives sont compensées par les cations majeurs du sol (en particulier  $\text{K}^+$ ). Les sites de bordure des feuillettes d'argile (FES, Frayed Edge Sites) jouent un rôle déterminant dans la fixation sélective des cations (Cremers *et al.*, 1988 ; Cornell, 1993). D'autres sites interfoliaires spécifiques plus internes peuvent piéger le césium de manière « irréversible » (Givarch *et al.*, 1999). La capacité d'échange cationique (CEC) de ces sites ne représente qu'une faible fraction (quelques %) de la CEC totale, mais est amplement suffisante pour fixer la quasi totalité du césium (Rigol *et al.*, 2002). Enfin, le césium peut également s'échanger de façon non spécifique sur les sites plans des argiles (RES, regular/planar exchange sites) avec notamment les cations divalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), ainsi qu'avec les sites d'échange de la matière organique. Le césium est réputé plus mobile dans les sols organiques — au sens d'une teneur en matière organique de l'ordre de plusieurs dizaines de pour cent, typiquement 30 % — (Bunzl et Schimmack, 1991 ; Valcke et Cremers, 1994 ; Rigol *et al.*, 2002). Cependant, des expérimentations montrent que si l'on élimine

TABLEAU II

Synthèse sur les cinq radionucléides et valeurs par défaut proposées.  
 Synthesis concerning the five radionuclides and proposed default values.

	Césium	Iode	Strontium	Sélénium	Technétium
Formes dans les sols	Cs <sup>+</sup>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> et I <sup>-</sup>	Str <sup>2+</sup>	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> et SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Se <sup>2-</sup> ; Se; Se-organique	TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> Tc(IV)O <sub>2</sub> ; Tc(IV)S <sub>2</sub>
Analogues / compétiteurs dans le sol	K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	Ca <sup>2+</sup>	S <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	S <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Phases porteuses	Argiles, MO <sup>a</sup> , oxyhydroxydes	MO, oxyhydroxydes	Argiles, oxyhydroxydes	Oxyhydroxydes, argiles, MO	MO, oxyhydroxydes
Mobilité	faible	forte	forte	forte	forte
Sensibilité du Kd au rédox	faible	forte	faible	forte	forte
Sensibilité du Kd au pH	faible	moyenne	faible	moyenne	moyenne
Sensibilité du Kd à la texture	forte	moyenne	moyenne	faible	faible
Sensibilité du Kd à la M.O.	forte	forte	faible	faible	forte
Cinétique d'échange	rapide	lente	rapide	rapide	inconnue
Réversibilité	faible	moyenne	moyenne	moyenne	moyenne
Influence des micro-organismes	faible	faible	faible	forte	moyenne
Kd par défaut (L.kg <sup>-1</sup> ) moyenne géométrique et intervalle observé	900 (7-61 200)	3 (0,01-100) 500 en sols humifères	17 (0,03-1 150)	33 (1-250)	0,04 (0-21); 148 (44-535) en sol réducteur

<sup>a</sup> : MO : matière organique

COMPORTEMENT DE RADIONUCLÉIDES (CS, I, SR, SE, TC) DANS LE SOL

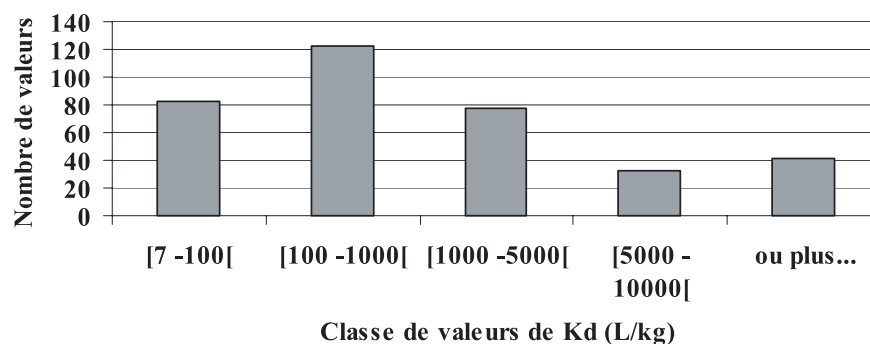


Figure 1 – Distribution des valeurs de Kd du césium.  
Cesium Kd values distribution.

sélectivement la matière organique d'un sol (Hird *et al.*, 1995 ; Staunton *et al.*, 2002) ou la matière organique et les oxydes de fer (Dumat *et al.*, 1997; Wang *et al.*, 2000), le Kd du césium décroît ; Rigol *et al.* (2002) ont montré que la présence, dans un sol ayant jusqu'à 95 % de matière organique, d'une faible quantité d'argiles suffit pour que la sorption soit gouvernée par les sites spécifiques de l'argile. Les relations entre la sorption du césium et la matière organique sont donc complexes. La cinétique de sorption du césium sur le sol est réputée rapide, ce que confirment, dans l'ensemble, les études expérimentales : l'atteinte de l'équilibre se ferait en quelques dizaines de minutes (Szenknect, 2003), quelques heures (Gutierrez et Fuentes, 1991 ; Campbell et Davies, 1995 ; Wang *et al.*, 2000) ou quelques jours (Hsu et Chang, 1994), alors que Poinssot *et al.* (1999) mettent en évidence sur de l'illite une double cinétique. Les résultats obtenus par Elejalde *et al.* (2000) montrent, par ailleurs, une diminution de la sorption entre 3 et 64 h de contact sol – solution. La plupart des auteurs qui ont réalisé le tracé des isothermes d'adsorption du césium ajustent leurs données au modèle de Freundlich et/ou de Langmuir (Gutierrez et Fuentes, 1991 ; Hsu et Chang, 1994 ; Staunton, 1994 ; Campbell et Davies, 1995 ; Hakem *et al.*, 2000). La concentration maximale de césium pour laquelle la linéarité est une hypothèse « acceptable » est très variable selon les substrats testés : moins de  $1 \times 10^{-12}$  M selon Page (1999),  $1 \times 10^{-9}$  M selon Szenknect (2003) sur un sable et jusqu'à  $1 \times 10^{-5}$  M selon Wang *et al.* (2000) sur des sols ferrallitiques. Les résultats relatifs à la désorption du césium montrent un effet d'hystérésis marqué (*i.e.*, la sorption n'est pas réversible) : ce phénomène est observé, entre autre, par Hsu et Chang (1994) sur des mélanges de sable, bentonite et acides humiques et par Szenknect (2003) sur du sable. Le coefficient d'hystérésis,

défini par le rapport  $Kd_{\text{sorption}} / Kd_{\text{désorption}}$  peut atteindre 45 % sur des sols fersiallitiques (Wang *et al.*, 2000).

Les expérimentateurs se sont attachés à définir une relation entre le Kd du césium et les paramètres du sol qui influent sur les sites de sorption, en particulier : argiles, potassium et ammonium échangeables et CEC (Yasuda *et al.*, 1995 ; Elejalde *et al.*, 2000 ; Rigol *et al.*, 2002 ; Sanchez *et al.*, 2002 ; Camps *et al.*, 2003, 2004). Différents modèles ont été décrits, basés sur le paramètre RIP (Radiocesium Interception Potential) qui prend en compte les sites spécifiques et non spécifiques du césium. Ce paramètre est défini comme le produit du Kd par la concentration des cations compétiteurs  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{K}^+$ . Ainsi a été proposé un modèle qui estime  $Kd_L$  *i.e.* coefficient de distribution du césium labile, à partir du RIP et rend compte de l'évolution au cours du temps de la biodisponibilité du césium (van der Perk *et al.*, 2000 ; Absalom *et al.*, 2001). Sous sa forme la plus simple, il permet une évaluation de  $Kd_L$  en connaissant les teneurs en potassium et en argiles et la capacité d'échange cationique du sol. En outre l'étude de Sanchez *et al.* (2002) effectuée sur une trentaine de sols différents dont une vingtaine de sols organiques modélise l'influence de l'état de végétalisation du sol sur le Kd. Ces modèles semi-empiriques permettent une évaluation du Kd du césium « labile » à partir de paramètres ordinairement mesurés dans les sols agricoles.

Le césium est considéré comme très peu mobile dans la majorité des sols comme en témoignent les profils réalisés plusieurs années après un apport, avec une rétention majoritaire dans la couche superficielle (Robeau *et al.*, 2000). Les valeurs de Kd par défaut (Tab. I) se situent dans une gamme de 0,2 à 360 000 L kg<sup>-1</sup>, avec un certain recouvrement des intervalles observés pour chaque catégorie, montrant d'ailleurs que la classification par « types de sol » est inadaptée. Nous avons adjoint aux 230 données initiales 125 nouvelles valeurs de Kd. La base de données contient ainsi 355 valeurs qui sont distribuées (Fig. 1) avec près de 60 % des Kd inférieurs à 1 000 L kg<sup>-1</sup>. Parmi ces données, 162 ne sont pas relatives à des sols au sens strict (minéraux simples, oxydes...), 55 sont déterminées indirectement selon la méthode RIP (moyenne géométrique  $\overline{Kd} = 165 \text{ L kg}^{-1}$ ) et 14 sont établies en désorption ( $\overline{Kd} = 966 \text{ L kg}^{-1}$ ). Les *données retenues* sont constituées de 124 valeurs, dont la moyenne géométrique est  $\overline{Kd} = 914 \text{ L kg}^{-1}$  avec un intervalle observé allant de 7 à 6 187. L'examen (lorsque les valeurs étaient disponibles) des éventuelles relations entre le Kd et les différents paramètres du sol : pH, sables, argiles, carbone organique et CEC, ne fait apparaître aucune corrélation significative (coefficients de corrélation toujours inférieurs à ± 0,3).

Le césium est généralement considéré comme un élément auquel s'applique une approche de type Kd. Cependant, celle-ci n'est pas totalement adaptée, en particulier en raison de la non réversibilité de la sorption. L'usage de deux Kd



(sorption et désorption) semblerait donc plus approprié. La gamme des valeurs de  $K_d$  que nous avons rassemblées est très dispersée et les méthodes de détermination sont hétérogènes en ce qui concerne les substrats et les protocoles utilisés. L'absence de corrélation nette du  $K_d$  avec les paramètres tels que la texture ou le pH des sols fait qu'il n'est pas pertinent de classer ceux-ci dans des catégories différenciées. Une valeur par défaut de  $\overline{K_d} = 900 \text{ L kg}^{-1}$  peut être proposée, sachant toutefois que l'incertitude sur cette valeur est de deux ordres de grandeur. Il serait utile de disposer d'un ensemble de valeurs de  $K_d$  en sorption et en désorption, déterminées selon un protocole standard sur une large gamme de sols, pour lesquels il conviendrait de tester en particulier l'influence des teneurs en potassium et ammonium du sol, en distinguant les horizons humifères de ceux sous-jacents. Au final, malgré une littérature abondante, il reste que le  $K_d$  du césium dans les sols est loin d'être connu de façon adéquate, notamment pour une étude générique.

## 2.2. Iode

Dans les conditions de potentiel d'oxydo-réduction et de pH qui prévalent dans les sols, l'iode minéral se trouve essentiellement sous forme anionique, iodure  $\text{I}^-$  et iodate  $\text{IO}_3^-$  (Sheppard *et al.*, 1995) : en milieu aérobie  $\text{IO}_3^-$  est majoritairement présent alors que dans les sols anoxiques tels ceux des rizières une grande partie de l'iode serait à l'état d'ion iodure (Berhens, 1986). Parmi les principales formes organiques, on peut citer les formes méthylées  $\text{CH}_3\text{I}$  et  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  (Fuge et Johnson, 1986).

Toutes les études sur les processus de rétention de l'iode à l'état anionique (iodure ou iodate) par les sols et par leurs constituants élémentaires montrent que

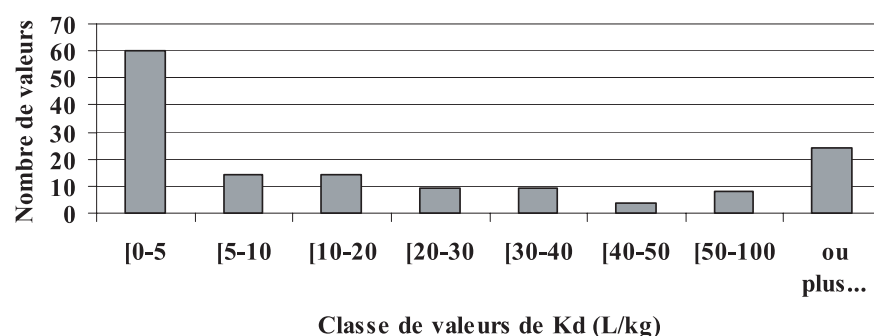


Figure 2 – Distribution des valeurs de  $K_d$  de l'iode.  
Iodine  $K_d$  values distribution.

cet élément s'associe avec la matière organique, les oxy-hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse et, dans une moindre mesure, les argiles (Muramatsu *et al.*, 1990 ; Gu et Schulz, 1991 ; Sheppard *et al.*, 1995 ; Muramatsu et Yoshida, 1996). L'importance relative du rôle joué par ces différents composants dans les mécanismes de sorption-désorption est déterminée par le pH et par les conditions d'oxydo-réduction du milieu (Ashworth *et al.*, 2003). La capacité de rétention du sol pour l'iode dépend dans une faible mesure de la quantité d'argiles et ce, d'autant plus que le pH est élevé, du fait de la diminution de leur capacité d'échange anionique en milieu alcalin (Raja et Babcock, 1961). Les illites adsorbent plus d'iode que la kaolinite, la montmorillonite ou la bentonite (Fuge et Johnson, 1986 ; Muramatsu *et al.*, 1990). Plusieurs auteurs ont montré que, pour une teneur en matière organique constante, la teneur en iode croît avec la teneur en argiles. D'autres mettent en évidence une corrélation positive de la sorption avec la teneur en oxydes de fer et d'aluminium, notamment dans les sols acides (Sheppard *et al.*, 1996 ; Dai *et al.*, 2004).

La fixation de l'iode par la fraction minérale du sol est toutefois mineure par rapport aux interactions entre l'iode et la matière organique. Les observations montrent en effet que les sols riches en matière organique sont également riches en iode (Fuge et Johnson, 1986 ; Evans et Hammad, 1995 ; Muramatsu et Yoshida, 1996). Sheppard *et al.* (1996) montrent que la sorption de l'iode (iodure) est très bien corrélée positivement avec le carbone organique dissous de la solution du sol alors que Dai *et al.* (2004) établissent une corrélation négative entre la quantité d'iode (iodate) sorbée et la matière organique (la corrélation faisant également intervenir le fer libre). Il existerait des processus d'iodination des acides humiques sous l'influence d'enzymes extracellulaires de type peroxydases (Christiansen, 1990). Cette iodination serait une réaction d'équilibre globale et réversible dont les mécanismes fins n'ont pas encore été élucidés et qui mettrait en jeu une réaction de l'iode moléculaire avec les acides aminés et les composés phénoliques de la matière organique (Sheppard *et al.*, 1997 ; Mercier *et al.*, 2000). La capacité de la matière organique à fixer l'iode sous forme d'iodure augmente avec son degré d'humification (Whitehead, 1973). Ainsi, la matière organique apparaît comme le constituant qui joue le rôle majeur, en particulier dans les sols calcaires. Cependant, à notre connaissance, aucune étude ne permet de quantifier le  $K_d$  de l'iode en fonction des caractéristiques de la matière organique des sols.

La volatilisation de l'iode a été mise en évidence dans le milieu naturel par Brauer et Strebin (1982), par Bostock *et al.* (2003) qui observent que 0,01 à 0,04 % de l'iode stable — qui provient essentiellement de dépôts atmosphériques — se volatilise en quelques jours sur des sols forestiers ou de prairie, ainsi que par l'ensemble des travaux de Muramatsu *et al.* (2004). Des investigations expérimentales (Saas et Grauby, 1976 ; Whitehead, 1979 ; Wildung *et al.*, 1985 ;

Muramatsu et Yoshida, 1995) ont permis de différencier le rôle joué par le sol lui-même de celui de la végétation. L'iode dégazé de l'ensemble sol – plante proviendrait pour 80 % des plantes alors que l'iode émis par un sol nu serait en presque totalité sous forme organique. Le rôle des micro-organismes du sol a été mis en évidence (Bunzl et Schimmack, 1988 ; Sheppard et Hawkins, 1995). Muramatsu *et al.* (2004) montrent que cette volatilisation est imputable à la biométhylation — par l'action d'enzymes produits par des micro-organismes et par des exsudats racinaires — sous forme d'iodure de méthyle ( $\text{ICH}_3$ ), notamment dans les conditions anaérobies de sols de rizières. Par ailleurs, Keppler *et al.* (2003) mettent en évidence une formation abiotique d'alkyles iodés provenant de la réduction de la matière organique par le fer (III) permettant le dégagement de l'iodure  $\text{I}^-$ , et ce d'autant plus que le sol est acide. La volatilisation de l'iode ferait donc intervenir des mécanismes biotiques et abiotiques.

L'iode obéit à la règle générale selon laquelle la sorption des formes anioniques décroît avec l'augmentation du pH (Yoshida *et al.*, 1992 ; Kaplan *et al.*, 2000). Toutefois, le pH ne serait qu'un facteur indirect influant sur la forme de l'iode, sur la capacité d'échange anionique ou sur la capacité de complexation par les oxydes métalliques (Fuge et Johnson, 1986). Quant à d'éventuels effets de compétition entre l'iode et différents anions présents dans les sols, les résultats obtenus sont contradictoires. D'après Sheppard et Hawkins (1995), la présence d'ions  $\text{Cl}^-$  est susceptible d'affecter la capacité de sorption de l'iode par les sols ; à l'inverse pour Muramatsu et Yoshida (1996) l'effet de compétition des ions chlorure et bromure est insignifiant, par contre la présence d'ions  $\text{SO}_3^-$  réduit fortement la sorption des iodures et iodates. La fixation de l'iode par les sols serait le résultat de mécanismes de l'ordre de quelques jours (Yoshida *et al.*, 1992 ; Sheppard et Hawkins, 1995). Cependant, Sheppard (2003) observe une augmentation significative du Kd de sorption de l'iode entre deux mesures faites à 24 h et 14 jours et Bostock *et al.* (2003) mettent en évidence l'existence de deux processus d'association avec la matière organique, l'un rapide et l'autre lent. La sorption de l'iode est bien représentée par des isothermes de Freundlich et/ou de Langmuir (Sheppard *et al.*, 1996 ; Dai *et al.*, 2004). La désorption (après 153 jours de sorption) n'est que de 0 à 24 % de l'iode sorbée selon Sheppard *et al.* (1996) et de 12 à 18 % selon Dai *et al.* (2004), témoin d'une irréversibilité partielle de la sorption.

De façon générale, l'iode fait partie des éléments faiblement retenus dans les sols (Robens *et al.*, 1989 ; Kato *et al.*, 1999 ; Sheppard, 2003). Les valeurs par défaut de Kd (Tab. I) se situent dans une gamme de valeurs de l'ordre de 1 à quelques dizaines de  $\text{L kg}^{-1}$ . Sur 142 valeurs rassemblées dans la base de données, 80 % sont inférieures à  $100 \text{ L kg}^{-1}$  et 50 % sont inférieures à  $5 \text{ L kg}^{-1}$  (Fig. 2). Cet ensemble de valeurs provient de 6 publications (1998–2004) auxquelles s'ajoute la dizaine de publications citées par Sheppard et Thibault (1990). Une partie de ces

dernières valeurs, sources des données par défaut, doit être négligée, en raison de conditions de détermination trop particulières. Par exemple, certains Kd ont été acquis sur du charbon de bois, considéré ensuite comme sol de catégorie « *organic* » ou bien sur des substrats du sous-sol ; de même, les valeurs très élevées obtenues par Yoshida *et al.* (1998) sur des andosols sont écartées en raison du caractère spécifique de ces sols que l'on n'observe que rarement (Puy de Dôme) en France. Si l'on excepte ces valeurs très élevées, le pool de données de l'intervalle 0–100 L kg<sup>-1</sup> présente une moyenne géométrique de 3 pour un intervalle de valeurs variant de 0,04 à 120. Aucune corrélation avec les paramètres du sol (lorsqu'ils sont disponibles) pH, carbone organique et texture n'est significative (coefficients de corrélation inférieurs à 0,3). Cette valeur  $\overline{Kd} = 3 \text{ L kg}^{-1}$  peut être considérée comme une estimation par défaut, pour des conditions moyennes. Pour des sols très organiques (tourbe), le Kd peut augmenter jusqu'à une valeur moyenne de 500 L kg<sup>-1</sup>.

De ce qui précède, il apparaît que le comportement de l'iode dans le sol n'est pas strictement modélisable par une approche de type Kd, notamment en raison des phénomènes de volatilisation, mais aussi parce que sa sorption n'est ni immédiate, ni réversible. Néanmoins il existe une gamme de valeurs de Kd relativement cohérentes, et que l'on peut considérer comme suffisantes pour une estimation de type générique. L'absence de corrélation nette du Kd avec les paramètres majeurs du sol fait qu'il n'est pas possible de classer ceux-ci dans des catégories différenciées, sauf pour ce qui concerne la teneur en matière organique, lorsque celle-ci est réellement très abondante (*i.e.*, > 30 %). Selon le scénario étudié il pourrait être nécessaire de déterminer des valeurs spécifiques au site étudié. Dans ce cas, compte-tenu de la complexité du comportement de l'iode, il serait nécessaire de procéder à des essais de type réacteurs à flux (colonnes instrumentées par exemple), avec un contrôle particulier du fonctionnement microbien du sol. Le choix des sols à tester n'est vraiment crucial que s'il existe des différences connues et importantes en ce qui concerne les teneurs en oxydes métalliques et en fer libre et/ou des types et concentrations de matière organique très différenciées.

### 2.3. Strontium

Le strontium est un alcalino-terreux dont les propriétés physico-chimiques sont intermédiaires entre celles du baryum et celles du calcium ; il peut se substituer au calcium dans les minéraux et les carbonates, mais aussi au potassium dans les argiles lorsque la silice est substituée par l'aluminium. Dans la solution du sol, le strontium se trouve sous forme de cation divalent Sr<sup>2+</sup> (Cole *et al.*, 2000). Le strontium géochimique est assez fortement retenu sur les argiles et la matière

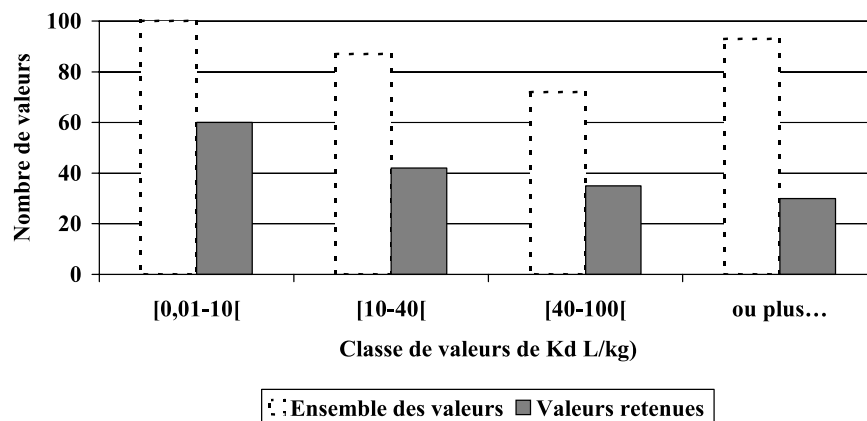


Figure 3 – Distribution des valeurs de Kd du strontium.  
Strontium Kd values distribution.

organique, avec une fraction labile allant de 0,1 à 1 % (Capo *et al.*, 1998). En revanche, la fraction échangeable du radio-strontium — exogène — déterminée par extractions séquentielles atteint plusieurs dizaines de pour cent, voire davantage dans les sols organiques soumis à quelques mois de vieillissement (Forsberg *et al.*, 2001). Le strontium s'adsorbe fortement par échange cationique réversible et/ou adsorption sur les hydroxydes d'aluminium (Liu *et al.*, 1995 ; Khan *et al.*, 1995). Il se fixe relativement bien sur les oxydes de manganèse (Kd variant de 2 à 100 L kg<sup>-1</sup>) entre 4 et 25 °C ; sa sorption sur les oxydes de fer est faible (Kd < 1 L kg<sup>-1</sup> ; Trivedi et Axe, 1999). En milieu alcalin, il est susceptible de co-précipiter par voie abiotique mais surtout biotique par réduction dissimilative du fer et précipitation de carbonate de fer (Roden *et al.*, 2002). La cinétique de sorption est rapide : l'équilibre de sorption est atteint en 4 à 48 heures et est modélisable par une équation de Freundlich (Hakem *et al.*, 2000 ; Gutierrez et Fuentes, 1991). Sur des phases particulières, des équilibres plus compliqués peuvent se manifester : la sorption du strontium sur les oxydes de fer, aluminium et manganèse serait un phénomène à 2 vitesses et la sorption sur des colloïdes naturels et artificiels (bentonite) pourrait durer de 1 à 37 jours (Trivedi et Axe, 1999 ; Vilks et Baik, 2001). En revanche, la sorption sur des colloïdes de montmorillonite et de silice est rapide (de l'ordre de 1 heure) ; la désorption (incomplète) est beaucoup plus lente, jusqu'à 90 jours (Lu et Mason, 2001). Les facteurs qui influencent la partition du strontium entre phase solide et phase liquide du sol sont essentiellement la capacité d'échange cationique et le pH ainsi que la

présence de compétiteur ( $\text{Ca}^{2+}$ ) dans la solution du sol qui se traduit par une diminution des sites de fixation disponibles (Lu et Mason, 2001 ; Szenknect, 2003). Les facteurs de variation du  $K_d$  du strontium dans les sols ont été analysés par Page (1999), sur un ensemble de valeurs bibliographiques, en considérant les résultats obtenus dans des conditions où une hypothèse d'adsorption linéaire réversible est théoriquement applicable (faible force ionique  $< 0,1 \text{ M}$  ; pH compris entre 4 et 10 ; concentrations en strontium inférieures à  $10^{-4} \text{ M}$ ). Sur 63 observations analysées, le  $K_d$  moyen est de  $355 \pm 183 \text{ L kg}^{-1}$ . Des corrélations positives significatives ont été observées avec la CEC et le pH (et secondairement la teneur en argiles) du sol. Pour des valeurs moyennes de ces paramètres (CEC : 3–10 meq/100 g ; pH 5–8 ; teneur pondérale en argile : 4–20 %) le  $K_d$  varierait de 15 à  $200 \text{ L kg}^{-1}$ . Une autre étude (Yasuda *et al.*, 1995) sur 36 sols montre que le  $K_d$  du strontium est étroitement corrélé avec la CEC du sol avec une moyenne (géométrique) de  $500 \text{ L kg}^{-1}$ . Sur une vingtaine de sédiments du sous-sol, Rosentreter *et al.* (1999) déduisent une corrélation entre le  $K_d$  du strontium et certains paramètres du solide et de la solution : surface spécifique du solide, teneur en oxyde de manganèse, conductivité et pH de la solution à l'équilibre. Dans cette étude, la texture n'est quasiment pas significative sur la variation du  $K_d$ . Enfin, une modélisation opérationnelle est proposée dans Camps *et al.* (2004), selon laquelle le  $K_d$  du strontium pourrait être estimé à partir du rapport des concentrations en calcium et magnésium échangeables à la concentration totale respective de ces cations dans la solution du sol.

Le strontium fait partie des radionucléides moyennement mobiles dans les sols : sur 350 valeurs rassemblées dans la base de données, 70 % sont inférieures à  $100 \text{ L kg}^{-1}$ . Cet ensemble de valeurs provient d'une dizaine de publications (1995–2004) auxquelles s'ajoute la trentaine de publications reprises de Sheppard et Thibault (1990). La moitié environ des  $K_d$  initiaux des données par défaut est négligée en raison de conditions de détermination trop particulières : mesures sur des colloïdes ou sur des phases pures (oxy-hydroxydes métalliques, argiles...). Les *valeurs retenues* ont une distribution sensiblement décalée vers les  $K_d$  faibles (Fig. 3), avec environ 2/3 des données inférieures à  $40 \text{ L kg}^{-1}$  et présentent une moyenne géométrique de  $17 \text{ L kg}^{-1}$  pour un intervalle de valeurs variant de 0,03 à  $1\,150 \text{ L kg}^{-1}$ . Aucune corrélation avec les paramètres du sol (lorsqu'ils sont disponibles), pH, CEC et texture, n'est significative. Cette valeur  $\overline{K_d} = 17 \text{ L kg}^{-1}$  peut être considérée comme une estimation par défaut, pour des conditions moyennes de sol.

Malgré la mise en évidence de phénomènes de sorption non totalement réversibles, la partition sol-solution du strontium peut raisonnablement être modélisée par une approche de type  $K_d$ . Si la gamme de valeurs de  $K_d$  observées reste très large (4 ordres de grandeur), une valeur moyenne suffisante pour une

estimation de type générique peut néanmoins être avancée. Les corrélations observées par différents auteurs entre le  $K_d$  et divers paramètres sont assez difficiles à généraliser (à un ensemble de données expérimentales correspond une corrélation) et parfois à mettre en oeuvre concrètement (*e.g.*, la surface spécifique de la phase solide n'est habituellement pas mesurée). Les paramètres majeurs et qui sont relativement accessibles sont toutefois ceux relatifs à la compétition entre le strontium et le calcium (teneur en  $Ca^{2+}$  ; CEC ; force ionique). Ce sont donc ces paramètres qu'il conviendrait de tester en priorité lors d'essais systématiques.

#### 2.4. Sélénium

Le sélénium est un métalloïde, analogue chimique du soufre. Il existe sous quatre états d'oxydation dans les milieux naturels : le séléniure  $Se^{-2}$  (II), le sélénium élémentaire  $Se$  (0), le sélénite  $SeO_3^{2-}$  (IV) et le séléniat  $SeO_4^{2-}$  (VI) (Seby *et al.*, 1998). Dans la plupart des sols les formes sélénite  $SeO_3^{2-}$  et séléniat  $SeO_4^{2-}$ , sont les plus fréquentes. Ces formes anioniques sont très solubles, mobiles, biodisponibles et potentiellement toxiques (Martens et Suarez, 1997). Des extractions ont été utilisées pour estimer la disponibilité du sélénium (Mao et Xing, 1999 ; Sharmasarkar et Vance, 2002). Les méthodes d'identification des degrés d'oxydation du sélénium restent cependant encore limitées (Casiot *et al.*, 1998 ; Heninger *et al.*, 1998 ; Yamada *et al.*, 1999) et actuellement, il n'y a pas de méthode directe de spéciation du sélénium dans le sol. La forme sélénite semble dominer dans la plupart des sols « moyens » *i.e.*, en environnement aérobie légèrement oxydant ou modérément réducteur (Frankenberger et Karlson, 1994). Pour des valeurs de potentiel rédox élevées, par exemple dans les sols alcalins

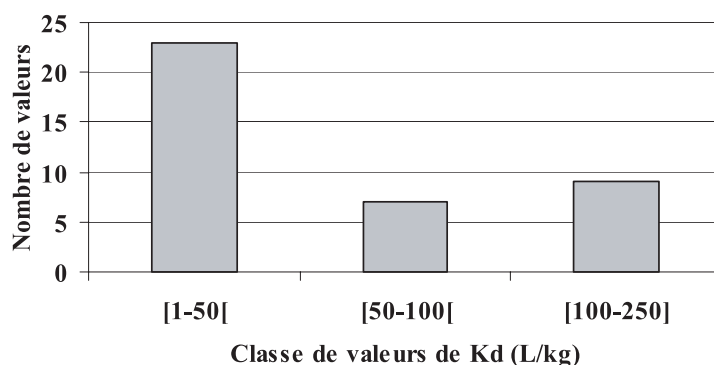


Figure 4 – Distribution des valeurs de  $K_d$  du sélénium.  
Selenium  $K_d$  values distribution.

aérés et secs des zones arides, le séléniate, stable dans les environnements oxydants, est l'espèce majoritaire, généralement considérée comme la forme la plus toxique (Jayaweera et Biggar, 1996). Le séléniate étant soluble, sa présence peut induire la formation de composés organiques comme la sélénométhionéine et la sélélocystéine, qui peuvent s'accumuler dans le sol et les sédiments ou être minéralisés pour redonner du sélénium sous forme inorganique (Zhang et Frankenberger, 1999). En conditions anaérobies, en milieu réducteur, et/ou dans les sols hydromorphes très acides et riches en matière organique, le sélénium élémentaire — en général associé à des composés contenant du soufre, tels que les sulfures de sélénium — et le séléniure prédominent (Frankenberger et Karlson, 1994). Le sélénium élémentaire reste relativement insoluble, alors que le séléniure précipite avec des éléments métalliques pour donner des composés de faible solubilité. En conditions fortement réductrices, le séléniure est l'espèce majoritaire et peut exister sous forme de précipités insolubles ou de très faible solubilité, en présence de cations métalliques (Seby *et al.*, 1998). À ces formes peuvent s'ajouter, en proportions variables, des composés organiques : substitués d'acides aminés, *e.g.*, sélénométhionéine, sélélocystéine et des composés volatils tels que le diméthylséléniure, noté DMSe,  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$  et le diméthyldiséléniure, noté DMDSé,  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$  (Frankenberger et Karlson, 1994 ; Jayaweera et Biggar, 1996 ; Seby *et al.*, 1998).

Les oxy-hydroxydes métalliques et, dans une moindre mesure, les minéraux argileux sont considérés comme les composantes clés du processus d'adsorption (Balistrieri et Chao, 1987 ; Zhang et Sparks, 1990 ; Dynes et Huang, 1997 ; Forsberg *et al.*, 2001 ; Jacquier *et al.*, 2001). Les cinétiques d'adsorption sur les phases pures sont rapides : quelques heures à quelques jours (Su et Suarez, 2000 ; Duc *et al.*, 2003). Le sélénium est également susceptible de réagir avec les matières organiques, acides humiques et fulviques, composés aminés... (Pezzarossa *et al.*, 1999 ; Yamada *et al.*, 1999). Le séléniate serait adsorbé, avec le fer et l'aluminium, puis chélaté par les molécules humiques. L'adsorption du sélénium sur la phase solide augmenterait avec la concentration du sélénium ; les expériences de désorption ont montré qu'une part du sélénium est déplacée (désorption) par le phosphore, une certaine quantité reste quand même présente et difficilement extractible, donc résistante aux processus de lixiviation (Wu *et al.*, 1996).

Le sélénium fait partie des éléments susceptibles d'être méthylés par un processus microbien (Fatoki, 1997 ; Guo *et al.*, 1999 ; Zhang *et al.*, 1999). La biométhylation des espèces de sélénium toxiques, incluant  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{Se}^0$  et des composés variés d'organo-sélénium, donne des formes volatiles, moins toxiques (Hansen *et al.*, 1998) et le métabolite majeur issu de cette transformation



est le DMSe. Azaizeh *et al.* (1997) ont identifié des micro-organismes plus ou moins spécifiques à ces processus.

Selon le caractère oxydant ou réducteur du milieu, la distribution du sélénium entre les phases solides et liquides dépend des processus d'adsorption et de désorption, eux-même gouvernés par l'état d'oxydation du sélénium et donc des espèces présentes (Dowdle et Oremland, 1998 ; Losi et Frankenberger, 1998). L'adsorption du sélénite est supérieure à celle du séléniate et elle augmente en milieu acide (Seby *et al.*, 1998).

Peu de valeurs de  $K_d$  ont été déterminées pour le sélénium (généralement apporté au sol sous forme  $\text{Se(IV)}$ ), cependant les résultats sont faiblement dispersés (Fig. 4), avec un  $K_d$  compris entre 5 et  $50 \text{ L kg}^{-1}$ , témoin d'une sorption faible (Neal *et al.*, 1987 ; del Debbio, 1991 ; Dhillon et Dhillon, 2000). Les valeurs génériques semblent être sur-estimées (Tab. I). Si on excepte 4 valeurs établies sur de la tourbe pure, donc très spécifiques, l'ensemble des *données retenues* (39 valeurs) se distribue avec près de 60 % des  $K_d$  dans la fourchette  $1\text{--}50 \text{ L kg}^{-1}$ . La moyenne géométrique de ces données est de  $\overline{K_d} = 33 \text{ L kg}^{-1}$ . Une faible corrélation du  $K_d$  avec le pH du sol (coefficient de corrélation :  $-0,53$ ) est observée.

De nombreuses études existent sur la sorption-désorption du sélénium sur des phases pures, argiles, oxy-hydroxydes métalliques et peu sur les sols. Le comportement du sélénium est complexe de par ses divers états d'oxydation, la diversité des espèces chimiques qu'il est susceptible de former dans des conditions moyennes de sols et les multiples réactions chimiques et microbiologiques qui sont susceptibles de modifier sa spéciation. Aussi est-ce typiquement un élément justifiable d'études plus fines, spécifiques à un scénario et à des conditions particuliers (oxydes, matière organique, état rédox, conditions microbiennes, etc.). L'utilisation d'un  $K_d$  pour décrire sa partition à l'état de traces reste une approximation acceptable, bien que sa sorption ne soit pas réversible et que son comportement à long terme soit mal connu. Les valeurs de  $K_d$  par défaut sont relativement peu dispersées (par rapport à d'autres éléments) et une estimation acceptable du  $K_d$  peut être proposée en première approche.

## 2.5. Technétium

Dans l'environnement, en conditions oxydantes et à pH supérieur à 4, la forme Tc(VII) est la plus stable, sous la forme de l'anion pertechnétate  $\text{TcO}_4^-$ . En conditions réductrices (anoxiques), ce sont les formes Tc(IV) qui dominent. Le technétium est aussi présent sous forme de divers oxydes, hydroxydes et carbonates (Jensen, 1980 ; Fattahi *et al.*, 1997). La forme pertechnétate est la plus

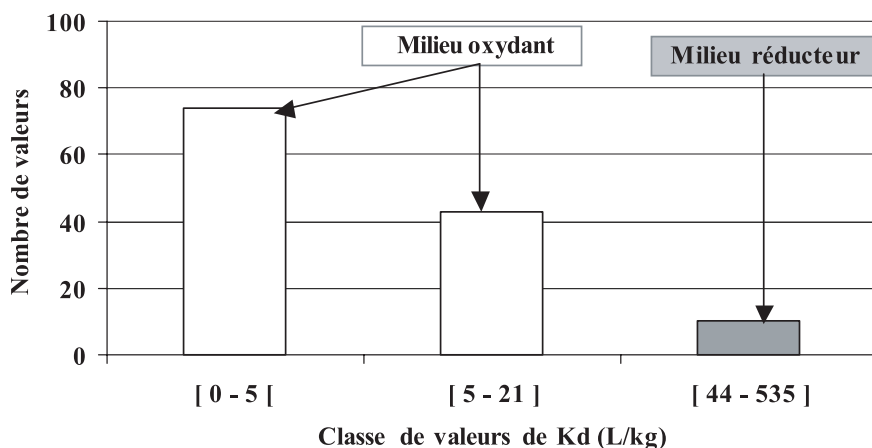


Figure 5 – Distribution des valeurs de Kd du technétium.  
Technetium Kd values distribution.

mobile, car sa sorption sur la phase solide du sol est à la fois faible et réversible (Echevarria *et al.*, 1997). De ce fait, pour des conditions normales de sol (aéré et neutre à basique), le Kd du technétium est proche de  $0 \text{ L kg}^{-1}$  (Sheppard *et al.*, 1990 ; Krupka et Serne, 2002). Quand les conditions deviennent réductrices, le technétium est susceptible d'être réduit en des formes insolubles et/ou précipitées sous forme de sulfures ou d'oxydes ( $\text{TcS}_2$ ,  $\text{Tc}_2\text{S}_7$ ,  $\text{TcO}_2$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$ ...). Ainsi, dans les sols de rizière, le technétium s'accumule en surface sous une forme extrêmement peu remobilisable (Tagami et Uchida, 1999). Ishii *et al.* (2004) ont clairement mis en évidence l'effet des bactéries sur l'insolubilisation du technétium dans un sol réducteur. Dans certains cas, il peut y avoir fixation totale — irréversible ou très lentement réversible — de ces formes réduites aux sites de liaison des acides humiques (Landa *et al.*, 1977). Dans le cas des sols très acides, la part de technétium fixée par les argiles ou complexée avec la matière organique peut atteindre 60 % contre moins de 10 % habituellement (Yoshihara, 1996).

La sorption du technétium est corrélée principalement aux teneurs en carbone organique, en oxydes de fer et d'aluminium et en argile des sols (Gu et Schulz, 1991). Les formes réduites du technétium forment des complexes très stables avec la matière organique, en particulier avec les acides humiques (Sekine *et al.*, 1997 ; Henrot, 1989 ; Stalmans *et al.*, 1996). Le technétium est ainsi majoritairement présent dans les horizons organiques du sol. En revanche, la présence de complexants solubles tels que les acides organiques favorise sa mobilité (Yoshihara, 1996). D'autre part, les micro-organismes anaérobies, en particulier

les bactéries ferri-réductrices et sulfato-réductrices, réduisent le technétium et contribuent à diminuer sa mobilité (Abdelouas *et al.*, 2005 ; Llyod *et al.*, 2000 ; Deneux-Mustin *et al.*, 2003). La sorption du technétium sur les oxydes de fer et d'aluminium peut être forte ; en revanche, les minéraux argileux ne fixent pas directement le technétium du fait d'un phénomène d'exclusion anionique (Kaplan *et al.*, 2000).

Le technétium fait partie des radionucléides généralement très mobiles dans les sols mais, selon l'environnement rédox, il va présenter un comportement différent : les  $K_d$  obtenus en conditions spécifiquement réductrices (10 valeurs) sont en moyenne géométrique de  $148 \text{ L kg}^{-1}$ , avec une gamme observée de 44 à  $535 \text{ L kg}^{-1}$ , très nettement supérieurs aux  $K_d$  obtenus en conditions non réductrices (Fig. 5). Ces derniers (117 valeurs) sont en moyenne géométrique de  $0,04 \text{ L kg}^{-1}$ , l'intervalle observé allant de valeurs négatives proches de zéro à  $21 \text{ L kg}^{-1}$ .

Le comportement du technétium dépend essentiellement de son état d'oxydation et, dans des sols moyens, modérément oxydants, il peut être, en première approche, décrit par un  $K_d$  voisin de zéro, alors qu'en milieu réducteur le  $K_d$  moyen est de l'ordre de  $\overline{K_d} = 150 \text{ L kg}^{-1}$ . Si le scénario étudié met en évidence des perturbations de l'état rédox du sol (sols inondés, ré-aération de couches enfouies, etc.) il conviendrait de réaliser des investigations spécifiques sur les modifications de sa spéciation au cours du temps.

### 3. Conclusion générale

Pour modéliser le comportement des radionucléides dans les sols, la plupart des modèles opérationnels utilisent implicitement un facteur retard  $R$  qui dépend du coefficient de partage  $K_d$ . Le domaine de validité de ce modèle est strictement limité aux cas où la partition du radionucléide entre le sol et la solution du sol peut être représentée par une réaction instantanée, linéaire et réversible. L'évaluation de la partition du radionucléide par l'utilisation du  $K_d$ , bien que très simplifiée, reste largement employée et il est probable que cette modélisation perdurera, d'une part, en raison de l'absence de codes mécanistes et de la connaissance des paramètres associés pour tous les radionucléides étudiés et pour tous les types de sols et, d'autre part, parce que le  $K_d$  est un paramètre simple à utiliser. Néanmoins, le choix des valeurs du  $K_d$  à partir de la bibliographie est loin d'être simple. En effet, lors de la sélection d'une donnée, il est absolument nécessaire de se remémorer l'ensemble des limites et artefacts sous-jacents aux essais qui ont permis d'acquérir cette donnée. Si ces limitations sont (parfois) clairement exprimées dans les publications scientifiques d'origine, elles ne sont que très rarement répercutées dans les compilations de valeurs par défaut. En conséquence,

les moyennes qui sont présentées comme génériques peuvent être largement corrompues, du fait que sont rassemblées des données acquises dans des conditions trop différentes pour être ainsi agrégées. Par ailleurs, l'association, dans une même base de données, de ces valeurs d'origines multiples, explique peut-être partiellement l'étendue notoire des gammes de variation des  $K_d$  génériques, en s'ajoutant à la variabilité inhérente au type de sol.

Pour ce qui concerne la détermination expérimentale de valeurs de  $K_d$ , des méthodes variées sont utilisables, allant des simples méthodes batch aux systèmes dynamiques sophistiqués. Selon le scénario — recherche d'une valeur de  $K_d$  pour un site et un radionucléide ou acquisition de données plus génériques — l'utilisation d'une ou plusieurs de ces méthodes sera nécessaire/suffisante. Idéalement chaque combinaison sol – radionucléide – conditions biogéochimiques devrait pouvoir être étudiée *in extenso*, c'est-à-dire avec un ensemble d'essais : (i) en batch (isothermes d'adsorption, détermination des paramètres influents), (ii) en dispositifs de type colonnes ou réacteurs à flux, (iii) *in situ*, au moins pour l'aspect transport hydrodynamique, et comporter un assortiment de mesures ou d'évaluations (spéciation solide et liquide, modélisation des mécanismes...). Dans la réalité, il est inévitable de chercher à minimiser les expérimentations pour des raisons évidentes de coût, et de durée, ce qui incitera l'expérimentateur à restreindre les essais « lourds » (colonnes instrumentées, éventuellement vérifications *in situ*) aux seuls cas indispensables par rapport au scénario étudié : recherche de mécanisme ou validation d'un modèle et d'appuyer avant tout ses résultats sur des essais batch.

L'étude de cinq radionucléides dont le comportement dans les sols obéit à des mécanismes très divers appelle plusieurs commentaires.

En ce qui concerne la validité de l'approche  $K_d$ , il apparaît que parmi les hypothèses de base qui devraient être respectées, celle d'une réaction linéaire est à peu près correctement suivie (pour des concentrations traces) ; l'instantanéité de la réaction est déjà plus problématique, d'autant que de nombreux essais cinétiques considèrent uniquement des temps courts ; le problème majeur est celui de la réversibilité qui n'est quasiment jamais respectée : la plupart des essais qui étudient successivement sorption puis désorption mettent en évidence une non réversibilité partielle de la sorption. Ceci nécessiterait *a minima* de distinguer dans les modèles un  $K_d$  sorption et un  $K_d$  désorption. Des valeurs par défaut qui intègrent au mieux les données récentes sont néanmoins proposées, en réduisant si possible l'intervalle de variation observé pour ces données. L'étendue des valeurs observées reste cependant large, en particulier pour le césium.

L'actuelle « classification » des sols utilisée dans les évaluations de type générique est inadaptée à rendre compte des paramètres clefs (dits « cofacteurs ») qui vont gouverner le Kd de chaque élément : par exemple, il est nécessaire de considérer les conditions rédox pour le technétium, alors que la teneur en argiles et cations compétiteurs (potassium, ammonium) ou le pH et la teneur en calcium doivent être considérés respectivement pour le césium et le strontium. Dans une approche simplifiée, il est souhaitable d'associer un minimum de paramètres/conditions par type de radionucléide plutôt que de répartir artificiellement les Kd dans des « types de sols » identiques pour tous les comportements et qui n'expliquent pas toujours la réactivité du solide vis à vis de l'élément étudié. Ceci conduit à proposer une approche de classement du Kd adaptée à chaque élément ou à des classes d'éléments, en fonction des mécanismes dominants impliqués dans la partition sol-solution.

La très grande variabilité des sols substrats et des conditions bio-géochimiques susceptibles d'être rencontrés sur les sites étudiés (ou modélisés lorsqu'il s'agit d'études prévisionnelles) et leur évolution dans le temps à des échelles pouvant aller jusqu'à des milliers d'années (stockages), rend néanmoins indispensable une démarche qui permette de diminuer les incertitudes sur la valeur du Kd qui sera utilisée dans l'évaluation d'impact. Un compromis devra donc être mis en œuvre afin de combiner les différents types d'expérimentations de la façon la plus pertinente possible. Selon la simplicité ou la complexité de comportement du radionucléide étudié, il est envisageable ou non de limiter les essais en colonnes ou réacteurs à flux afin d'atteindre un niveau de connaissance du Kd qui soit assez homogène ou, si nécessaire, de remplacer le Kd par une approche plus mécaniste.

## RÉFÉRENCES

- Abdelouas A., Grambow B., Fattahi M., Andrès Y., Leclerc-Cessac E. (2005) Microbial reduction of <sup>99</sup>Tc in organic matter-rich soils, *Sci. Tot. Environ.* **336**, 255-268
- Absalom J.P., Young S.D., Crout N.M.J., Sanchez A., Wright S.M., Smolders E., Nisbet A.F., Gillett A.G. (2001) Predicting the transfer of radiocaesium from organic soils to plants using soil characteristics, *J. Environ. Radioactiv.* **52**, 31-43.
- Ashworth D.J., Shaw G., Butler A.P., Ciciani L. (2003) Soil transport and plant uptake of radio-iodine from near-surface groundwater, *J. Environ. Radioactiv.* **70**, 99-114.
- Azaizeh H.A., Gowthaman S., Terry N., Zayed A.M., de Souza M.P., Tarun A.S. (1997) Microbial selenium volatilization in rhizosphere and bulk soils from a constructed wetland, *J. Environ. Qual.* **26**, 666-672.
- Baes C.F. (1982) Prediction of radionuclides Kd values from soil-to-plants concentrations ratios, *Trans. Am. Nucl. Soc.* **41**, 53-54.
- Baes C.F., Sharp R.D. (1983) A proposal for estimation of soil leaching and leaching constants for use in assessment models, *J. Environ. Qual.* **12**, 17-27.

- Baes C.F., Sharp R.D., Sjoreen A.L., Shor R.W. (1984) *A Review and analysis of parameters for assessing transport of environmentally released radionuclides through agriculture*. Rapport ORNL-5786, Oak Ridge National Lab., Tenn. (USA).
- Balistreri L.S., Chao T.T. (1987) Selenium adsorption by goethite, *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **51**, 1145-1151.
- Berhens H. (1986) Speciation of radioiodine in aquatic and terrestrial systems under the influence of biogeochemical processes. In: *Speciation of fission and activation products in the environment* (Bulman R. A., Cooper J. R., Eds.) pp. 223-230. Elsevier Applied Science, London.
- Bostock A.C., Shaw G., Bell J.N.B. (2003) The volatilisation and sorption of  $^{129}\text{I}$  in coniferous forest, grassland and frozen soils, *J. Environ. Radioactiv.* **70**, 29-42.
- Brauer F.R., Strebien R.S. (1982) Environmental concentration and migration of  $^{129}\text{I}$ . In: *Environmental Migration of Radionuclides*. IAEA-SM-257, pp. 465-480. International Atomic Energy Agency, Vienne.
- Bunzl K., Schimmack W. (1988) Effect of microbial biomass reduction by gamma-irradiation on the sorption of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{139}\text{Ce}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{95\text{m}}\text{Tc}$  and  $^{131}\text{I}$  by soils, *Radiat. Environ. Bioph.* **27**, 165-176.
- Bunzl K., Schimmack W. (1991) Kinetics of the sorption of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$  and  $^{109}\text{Cd}$  by the organic horizons of a forest soil, *Radiochim. Acta* **54**, 97-102.
- Campbell L.S., Davies B.E. (1995) Soil sorption of caesium modelled by the Langmuir and Freundlich isotherm equations, *Appl. Geochem.* **10**, 715-723.
- Camps M., Rigol A., Vidal M., Rauret G. (2003) Assessment of the suitability of soil amendments to reduce  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  root uptake in meadows, *Environ. Sci. Technol.* **37**, 2820-2828.
- Camps M., Rigol A., Hillier S., Vidal M., Rauret G. (2004) Quantitative assessment of the effects of agricultural practices designed to reduce  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  soil-plant transfer in meadows, *Sci. Tot. Environ.* **332**, 23-38.
- Capo R.C., Stewart B.W., Chadwick O.A. (1998) Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods, *Geoderma* **82**, 197-225.
- Casiot C., Barciela Alonso M.C., Boisson J., Donard O.F.X., Potin-Gautier M. (1998) Simultaneous speciation of arsenic, selenium, antimony and tellurium species in waters and soil extracts by capillary electrophoresis and UV detection, *Analyst* **123**, 2887-2894.
- Christiansen J. (1990) *The behaviour of iodine in the terrestrial environment*. Rapport RISØE M-2851, Fev 1990, 156 p. Risø National Laboratory, Denmark.
- Cole T., Bidoglio G., Soupioni M., O'Gorman M., Gibson N. (2000) Diffusion mechanisms of multiple strontium species in clay, *Geochim. Cosmochim. Ac.* **64**, 385-396.
- Cornell R.N. (1993) Adsorption of cesium on minerals: a review, *J. Radioanal. Nuc. Chem.* **171**, 483-500.
- Cremers A., Elsen A., Preter P.D., Maes A. (1988) Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils, *Nature* **335**, 247-249.
- Dai J.L., Zhang M., Zhu Y.G. (2004) Adsorption and desorption of iodine by various Chinese soils: I. Iodate, *Environ. Int.* **30**, 525-530.
- del Debbio J.A. (1991) Sorption of strontium, selenium, cadmium and mercury in soil, *Radiochim. Acta* **52/53**, 181-186.
- Deneux-Mustin S., Roussel-Debet S., Mustin C., Henner P., Munier-Lamy C., Colle C., Berthelin J., Garnier-Laplace J., Leyval C. (2003) *Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces : influence des micro-organismes du sol*. Tec & Doc, Lavoisier, Paris.
- Dhillon S., Dhillon K. (2000) Selenium adsorption in soil as influenced by different anions, *J. Plant Nutr. Soil Sc.* **163**, 577-582.

COMPORTEMENT DE RADIONUCLÉIDES (CS, I, SR, SE, TC) DANS LE SOL

- Dowdle P.R., Oremland R.S. (1998) Microbial Oxidation of Elemental Selenium in Soil Slurries and Bacterial Cultures, *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3749-3755.
- Duc M., Lefevre G., Fedoroff M., Jeanjean J., Rouchaud J.C., Monteil-Rivera F., Dumonceau J., Milonjic S. (2003) Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions, *J. Environ. Radioactiv.* **70**, 61-72.
- Dumat C., Cheshire M.V., Fraser A.R., Shand C.A., Staunton S. (1997) The effect of removal of soil organic matter and iron on the adsorption of radiocaesium, *E. J. Soil Sci.* **48**, 675-684.
- Dynes J.J., Huang P.M. (1997) Influence of organic acids on selenite sorption by poorly ordered aluminium hydroxides, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **61**, 772-783.
- Echevarria G., Vong P.C., Leclerc-Cessac E., Morel J.L. (1997) Bioavailability of technetium-99 as affected by plant species and growth, application form, and soil incubation, *J. Environ. Qual.* **26**, 947-956.
- Elejalde C., Herranz M., Legarda F., Romero F. (2000) Determination and analysis of distribution coefficients of  $^{137}\text{Cs}$  in soils from Biscay (Spain), *Environ. Pollut.* **110**, 157-164.
- Evans G.J., Hammad K.A. (1995) Radioanalytical studies of iodine behaviour in the environment, *J. Radioanal. Nuc. Chem.* **192**, 239-247.
- Fatoki O.S. (1997) Biomethylation in the natural environment: A review, *S. Afr. J. Sci.* **93**, 366-370.
- Fattahi M., Musikas C., Abbe J.C., Ben Said K., Delorme A. (1997) Chimie du Technetium. In: *SUBATECH, Rapport d'activité 1994-1996*, pp. 152-155. Laboratoire de Physique Subatomique et des Technologies Associées, Centre National de la Recherche Scientifique, Nantes.
- Forsberg S., Rosen K., Brechignac F. (2001) Chemical availability of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  in undisturbed lysimeter soils maintained under controlled and close-to-real conditions, *J. Environ. Radioactiv.* **54**, 253-265.
- Frankenberger W.T., Karlson U. (1994) Microbial Volatilization of Selenium from Soils and Sediments. In: *Selenium in the Environment* (W.T. Frankenberger, S. Benson, Eds.) pp. 369-387. M. Dekker, New York.
- Fuge R., Johnson C.C. (1986) The geochemistry of iodine, a review, *Environ. Geochem. Health.* **8**, 31-54.
- Gu B., Schulz R. (1991) *Anion retention in soil: application to reduce migration of buried technetium and iodine, A review*. Rapport NUREG-CR-5464, U.S. Nuclear Regulatory Commission.
- Guo L., Frankenberger W.T., Jury W.A. (1999) Adsorption and degradation of dimethyl selenide in soil, *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2934-2938.
- Guivarch A., Hinsinger P., Staunton S. (1999) Root uptake and distribution of radiocaesium from contaminated soils and the enhancement of Cs adsorption in the rhizosphere, *Plant and Soil* **211**, 131-138.
- Gutierrez M., Fuentes H.R. (1991) Competitive adsorption of cesium, cobalt and strontium in conditioned clayey soil suspensions, *J. Environ. Radioactiv.* **13**, 271-282.
- Hakem N.L., Mhamid I., Apps J.A., Moridis G.J. (2000) Sorption of Cesium and Strontium on Hanford Soil, *J. Radioanal. Nuc. Chem.* **246**, 275-278.
- Hansen D., Duda P.J., Zayed A., Terry N. (1998) Selenium removal by constructed wetland: role of biological volatilization, *Environ. Sci. Technol.* **32**, 591-597.
- Heninger I., Potin-Gautier M., Astruc M., Galvez L., Vignier V. (1998) Speciation of selenium and organotin compounds in sewage sludge applied to land, *Chem. Spec. Bioavailab.* **10**, 1-10.
- Henrot J. (1989) Bioaccumulation and chemical modification of Tc by soil bacteria, *Health Phys.* **57**, 239-245.
- Hird A.B., Rimmer D.L., Livens F.R. (1995) Total caesium fixing potential of acid organic soils, *J. Environ. Radioactiv.* **26**, 103-118.

- Hsu C.N., Chang K.P. (1994) Sorption and desorption behavior of cesium on soil components, *Appl. Radiat. Isotopes* **45**, 433-437.
- IAEA (1994) *Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in the Terrestrial and Freshwater Environment*. Technical Report series N° 364. International Atomic Energy Agency, Vienne.
- IAEA (2001) *Generic Models for Use in Assessing the Impact of Discharges of Radioactive Substances to the Environment*. IAEA Safety Reports Series N° 19. International Atomic Energy Agency, Vienne.
- Ishii N., Tagami K., Enomoto S., Uchida S. (2004) Influence of microorganisms on the behavior of technetium and other elements in paddy soil surface water, *J. Environ. Radioactiv.* **77**, 369-380.
- Jacquier P., Meier P., Ly J. (2001) Adsorption of radioelements on mixtures of minerals. Experimental study, *Appl. Geochem.* **16**, 85-93.
- Jayaweera G.R., Biggar J.W. (1996) Role of redox potential in chemical transformations of selenium in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **60**, 1056-1063.
- Jensen B. (1980) *The geochemistry of radionuclides with long half-lives. Their expected migration behavior*. Rapport RISØE R-430, Risø National Laboratory, Denmark.
- Kaplan D.I., Iverson G., Mattigod S., Parker K. (2000) *<sup>129</sup>I - Test and Research to Support Disposal Decisions*. Rapport WSRC-TR-2000-00283, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, US.
- Kato H., Nakazawa T., Ueta S., Muroi M., Yasutomi I., Fujihara H. (1999) Effective Diffusivities of Iodine, Chlorine, and Carbon in Bentonite Buffer Material, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **556**, 687-694.
- Keppler F., Borchers R., Elsner P., Fahimi I., Pracht J., Scholer H.F. (2003) Formation of volatile iodinated alkanes in soil: results from laboratory studies, *Chemosphere* **52**, 477-483.
- Khan S.A., Reman R.U., Khan M.A. (1995) Adsorption of Cs(I), Sr(II) and Co(II) on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Radioanal. Nuc. Chem.* **190**, 81-96.
- Krupka K.M., Serne R.J. (2002) *Geochemical Factors Affecting the Behavior of Antimony, Cobalt, Europium, Technetium, and Uranium in Vadose Sediments*, Rapport PNNL-14126, Pacific Northwest Laboratory, US. DOE.
- Landa E.R., Thorvig L.H., Gast R.G. (1977) Effect of selective dissolution, electrolytes, aeration, and sterilization on technetium-99 sorption by soils, *J. Environ. Qual.* **6**, 181-187.
- Liu D.C., Hsu C.N., Chuang C. (1995) Ion-exchange and sorption kinetics of cesium and strontium in soils, *Appl. Radiat. Isotopes* **46**, 839-846.
- Llyod J.R., Sole V.A., Van Praagh V.G., Lovley D.R. (2000) Direct and Fe(II)-Mediated Reduction of Technetium by Fe(III)-Reducing Bacteria, *Appl. Environ. Microbiol.* **66**, 3743-3749.
- Losi M.E., Frankenberger W.T. (1998) Microbial oxidation and solubilization of precipitated elemental selenium in soil, *J. Environ. Qual.* **27**, 836-843.
- Lu N., Mason C.F.V. (2001) Sorption-desorption behavior of strontium-85 onto montmorillonite and silica colloids, *Appl. Geochem.* **16**, 1653-1662.
- Mao J., Xing B. (1999) Fractionation and Distribution of Selenium in Soils, *Com. Soil Sci. Plant Anal.* **30**, 2437-2448.
- Martens D.A., Suarez D.L. (1997) Selenium speciation of soil/sediment determined with sequential extractions and hydride generation atomic absorption spectrophotometry, *Environ. Sci. Technol.* **31**, 133-139.
- Mercier F., Moulin V., Guittet M.J., Barré N., Toulhoat N., Gautier-Soyer M., Toulhoat P. (2000) Applications of NAA, PIXE and XPS for the quantification and characterization of the humic substances/iodine association, *Radiochim. Acta* **88**, 779-785.



COMPORTEMENT DE RADIONUCLÉIDES (CS, I, SR, SE, TC) DANS LE SOL

- Müller H., Pröhl G. (1993) ECOSYS-87: A dynamic model for assessing radiological consequences of nuclear accident, *Health Phys.* **64**, 232-250.
- Muramatsu Y., Yoshida S. (1995) Volatilization of methyl iodide from the soil-plant system, *Atmos. Environ.* **29**, 21-25.
- Muramatsu Y., Yoshida S. (1996) Behaviour of iodine-129 in the soil-plant system. In: Proceedings of the International Symposium on Radioecology, 22nd-24th April 1996, Vienna. *Ten Years Terrestrial Radioecological Research Following the Chernobyl Accident*, pp. 207-214. Austrian Soil Science Society, Vienne.
- Muramatsu Y., Uchida S., Sriyotha P., Sriyotha K. (1990) Some considerations on the sorption and desorption phenomena of iodide and iodate on soil, *Water Air Soil Pollut.* **49**, 125-138.
- Muramatsu Y., Yoshida S., Fehn U., Amachi S., Ohmomo Y. (2004) Studies with natural and anthropogenic iodine isotopes: iodine distribution and cycling in the global environment, *J. Environ. Radioactiv.* **74**, 221-232
- Neal R.H., Sposito G., Holtzclaw K.M., Traina S.J. (1987) Selenite adsorption on alluvial soils: I. Soil composition and pH effects, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **51**, 1161-1165.
- Page S.D. (1999) *Understanding variation in partition coefficient, K<sub>d</sub>, values*. United States Office of Air and Radiation EPA 402-R-99-004A, Environmental Protection Agency, US.
- Pezzarossa B., Piccotino D., Petruzzelli G. (1999) Sorption and desorption of selenium in different soils of the Mediterranean area, *Com. Soil Sci. Plant Anal.* **30**, 2669-2680.
- Poinssot C., Baeyens B., Bradbury M.H. (1999) Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite, *Geochim. Cosmochim. Ac.* **63**, 3217-3227.
- Raja M.E., Babcock K.L. (1961) On the soil chemistry of iodine, *Soil Sci.* **91**, 1-5.
- Rigol A., Vidal M., Rauret G. (2002) An overview of the effect of organic matter on soil-radiocaesium interaction: implications in root uptake, *J. Environ. Radioactiv.* **58**, 191-216.
- Robeau D., Daburon F., Métivier H. (Eds.) (2000) *Le césium de l'environnement à l'Homme*, EDP Sciences, Les Ulis.
- Robens E., Hauschild J., Aumann D.C. (1989) Iodine 129 in the environment of a nuclear fuel reprocessing plant: part 4. <sup>129</sup>I and <sup>127</sup>I in undisturbed surface soils, *J. Environ. Radioactiv.* **9**, 17-29.
- Roden E.E., Leonardo M.R., Ferris F.G. (2002) Immobilization of strontium during iron biomineralization coupled to dissimilatory hydrous ferric oxide reduction, *Geochim. Cosmochim. Ac.* **66**, 2823-2839.
- Rosentreter J.J., Nieves R., Kalivas J., Rousseau J.P., Bartholomay R.C. (1999) *The Use of Chemical and Physical Properties for Characterization of Strontium Distribution Coefficients at the Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, Idaho*. Rapport DOE/ID-22157. U.S. Geological Survey, Idaho Falls, ID (US).
- Roussel-Debet S. (2004) *Caractérisation opérationnelle du comportement des radionucléides dans les sols*. Rapport IRSN/DEI/SECRE n° 04-32 (Octobre 2004), Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire, France.
- Saas A., Grauby A. (1976) An approach to investigations on the behaviour of iodine 129 in the atmosphere-soil-plant system, *Health Phys.* **31**, 21-26.
- Sanchez A.L., Smolders E., Van den Brande K., Merckx R., Wright S.M., Naylor C. (2002) Predictions of in situ solid/liquid distribution of radiocaesium in soils, *J. Environ. Radioactiv.* **63**, 35-47.
- Schwartz C., Walter C., Claudot B., Arousseau P., Bouedo T. (1995) *Synthèse nationale des analyses de terre*. Rapport de fin de contrat. AFES - DERF, Association Française pour l'Étude des sols, Orléans, France.
- Seby F., Potin-Gautier M., Giffaut E., Donard O.F.X. (1998) Assessing the speciation and the biogeochemical processes affecting the mobility of selenium from a geological repository of radioactive wastes to the biosphere, *Analyses* **26**, 193-198.

- Sekine T., Asai N., Mine T., Yoshihara K. (1997) Complexation of technetium traces with humic acid, *Radiochem.* **39**, 309-311.
- Sharmasarkar S., Vance G. (2002) Selenite–selenate sorption in surface coal mine environment, *Adv. Environ. Res.* **7**, 87-95.
- Sheppard S.C. (2003) Interpolation of solid/liquid partition coefficients,  $K_d$ , for iodine in soils, *J. Environ. Radioactiv.* **70**, 21-27.
- Sheppard M.I., Hawkins J.L. (1995) Iodine and microbial interactions in an organic soil, *J. Environ. Radioactiv.* **29**, 91-109.
- Sheppard M.I., Thibault D.H. (1990) Default soil/liquid partition coefficients,  $K_d$ s, for four major soil types: a compendium, *Health Phys.* **59**, 471-482.
- Sheppard S.C., Sheppard M.I., Evenden W.G. (1990) A novel method used to examine variation in Tc sorption among 34 soils, aerated and anoxic, *J. Environ. Radioactiv.* **11**, 215-233.
- Sheppard M.I., Thibault D.H., McMurry J., Smith P.A. (1995) Factors affecting the soil sorption of iodine, *Water Air Soil Pollut.* **83**, 51-67.
- Sheppard M.I., Hawkins J., Smith P.A. (1996) Linearity of Iodine sorption and sorption capacities for seven soils, *J. Environ. Qual.* **25**, 1261-1267.
- Sheppard M.I., Motycka M., Smith P.A. (1997) *Soil sorption of Iodine: effects of pH and enzymes*. AECL Technical report 777, Atomic Energy of Canada Limited, Canada.
- Stalmans M., Maes A., Cremers A. (1996) Role of organic matter as a geochemical sink for technetium in soils and sediments. In: *Technetium in the environment* (G. Desmet, C. Myttenaere, Eds.) pp. 91-114. Elsevier Applied Science Publishers, London.
- Staunton S. (1994) Adsorption of radiocaesium on various soils: interprétation and consequences of the effect of soil – solution ratio and solution composition on the distribution coefficient, *Eur. J. Soil Sci.* **45**, 409-418.
- Staunton S., Dumat C., Zsolnay A. (2002) Possible role of organic matter in radiocaesium adsorption in soils, *J. Environ. Radioactiv.* **58**, 163-173.
- Su C., Suarez D.L. (2000) Selenate and selenite sorption on iron oxides: an infrared and electrophoretic study, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **64**, 101-111.
- Szenknect S. (2003) *Transfert de radioéléments en zone non saturée. Étude expérimentale et modélisation appliquées au Site Pilote de Tchernobyl*. Thèse Université Joseph Fourier – Grenoble I – Spécialité Sciences de la Terre et de l'Univers - 7 octobre 2003.
- Tagami K., Uchida S. (1999) Chemical transformation of technetium in soil during the change of soil water conditions, *Chemosphere* **38**, 963-972.
- Thibault D.H., Sheppard M.I., Smith P.A. (1990) *A critical compilation and review of default soil solid/liquid partition coefficients  $K_d$ , for use in environmental assessments*. Rapport AECL - 10125 ROE1L0. Atomic Energy of Canada Limited, Canada.
- Toso J.P., Velasco R.H. (2001) Describing the observed vertical transport of radiocaesium in specific soils with three time-dependent models, *J. Environ. Radioactiv.* **53**, 133-144.
- Trivedi P., Axe L. (1999) A comparison of strontium sorption to hydrous aluminum, iron, and manganese oxides, *J. Colloid. Interf. Sci.* **218**, 554-563.
- Valcke E., Cremers A. (1994) Sorption-desorption dynamics of radiocaesium in organic matter soils, *Sci. Tot. Environ.* **157**, 275-283.
- van der Perk M., Lev T., Gillett A.G., Absalom J.P., Burrough P.A., Crout N.M.J., Garger E.K., Semiochkina N., Stephanishin Y.V., Voigt G. (2000) Spatial modelling of transfer of long-lived radionuclides from soil to agricultural products in the Chernigov region, Ukraine, *Ecol. Model.* **128**, 35-50.
- Vilks P., Baik M.H. (2001) Laboratory migration experiments with radionuclides and natural colloids in a granite fracture, *J. Cont. Hydrol.* **47**, 197-210.

COMPORTEMENT DE RADIONUCLÉIDES (CS, I, SR, SE, TC) DANS LE SOL

- Wang X., Dong W., Li Z., Du J., Tao Z. (2000) Sorption and desorption of radiocesium on red earth and its solid components: relative contribution and hysteresis, *Appl. Radiat. Isotopes* **52**, 813-819.
- Whitehead D.C. (1973) Studies on iodine in British soils, *J. Soil Sci.* **24**, 260-270.
- Whitehead D.C. (1979) Iodine in the UK environment with particular reference to agriculture, *J. Appl. Ecol.* **16**, 269-279.
- Wildung R.E., Cataldo D.A., Garland T.R. (1985) Volatilization of iodine from soils and plants. In: *Speciation of fission and activation products in the environment* (R.A. Bulman, J.R. Cooper, Eds.) pp. 244-249. Elsevier Applied Science Publishers, London.
- Wu L., Van Mantgem P.J., Guo X. (1996) Effects of Forage Plant and Field Legume Species on Soil Selenium Redistribution, Leaching, and Bioextraction in Soils Contaminated by Agricultural Drain Water Sediment, *Arch. Environ. Con. Tox.* **31**, 329-338.
- Yamada H., Kase Y., Usuki M., Kajiyama S., Yonebayashi K. (1999) Selective Determination and Formation of Elemental Selenium in Soils, *Soil Sci. Plant Nut.* **45**, 403-408.
- Yasuda H., Uchida S., Muramatsu Y., Yoshida S. (1995) Sorption of manganese, cobalt, zinc, strontium and cesium onto agricultural soils: statistical analysis on effect on soil properties, *Water Air Soil Pollut.* **83**, 85-96.
- Yoshida S., Muramatsu Y., Uchida S. (1992) Studies on the sorption of  $I^-$  (iodide) and  $IO_3^-$  (iodate) onto andosols, *Water Air Soil Pollut.* **63**, 321-329.
- Yoshida S., Muramatsu Y., Uchida S. (1998) Soil-solution distribution coefficients,  $K_d$ 's, of  $I^-$  and  $IO_3^-$  for 68 Japanese soils, *Radiochim. Acta* **82**, 293-297.
- Yoshihara K. (1996) Technetium in the Environment, *Top. Curr. Chem.* **176**, 17-36.
- Yu C., Orlandini K.A., Cheng J.J., Biwer B.M. (2001) *Assessing the Impact of Hazardous constituents on the Mobilization, Transport, and Fate of Radionuclides in RCRA Waste Disposal Units*. Rapport ANL/EAD/TM-93, Environmental Assessment Division, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois.
- Zhang P., Sparks D.L. (1990) Kinetics of selenate and selenite adsorption/desorption at the goethite/water interface, *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1848-1856.
- Zhang Y.Q., Frankenberger W.T. (1999) Effects of Soil Moisture, Depth, and Organic Amendments on Selenium Volatilization, *J. Environ. Qual.* **28**, 1321-1326.
- Zhang Y.Q., Frankenberger W.T., Moore J.N. (1999) Effect of Soil Moisture on Dimethylselenide Transport and Transformation to Nonvolatile Selenium, *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3415-3420.