



Interactions dans un système césium, strontium/matière organique naturelle/argiles des sols. De la décontamination à la remédiation

Brice Siroux

► To cite this version:

Brice Siroux. Interactions dans un système césium, strontium/matière organique naturelle/argiles des sols. De la décontamination à la remédiation. Géochimie. Université Sorbonne Paris Cité - Université Paris Diderot (Paris 7), 2017. Français. NNT : . tel-01813289

HAL Id: tel-01813289

<https://cea.hal.science/tel-01813289>

Submitted on 12 Jun 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de doctorat de l'Université Sorbonne Paris Cité
préparée à l'Université Paris Diderot
École doctorale STEP'UP – ED N°560
CEA – Laboratoire de développement Analytique Nucléaire Isotopique et Élémentaire
IPGP – Équipe de géochimie des eaux

Interactions dans un système césium, strontium/matière organique naturelle/argiles des sols

De la décontamination à la remédiation

par
Brice Siroux

présentée et soutenue publiquement le
07 novembre 2017

Thèse de doctorat de Sciences de la Terre et de l'environnement
dirigée par Marc Benedetti, Catherine Beaucaire & Pascal Reiller

devant un jury composé de :

Gaillardet Jérôme	Président du jury
Professeur (IPGP – Institut Universitaire de France)	
Staunton Siobhan	Rapporteur
Directrice de Recherche (INRA)	
Bruggeman Christophe	Rapporteur
Directeur de recherche (SCK-CEN, Belgique)	
Martin Garin Arnaud	Examineur
Directeur de recherche (IRSN)	
Beaucaire Catherine	Co-directrice de thèse
Directrice de Recherche (CEA)	
Benedetti Marc	Directeur de thèse
Professeur (IPGP - Université Paris-Diderot)	

REMERCIEMENTS

Après trois belles années passées à mener à bien ce projet de thèse, il est temps pour moi de remercier tous ceux qui ont permis de rendre cela possible.

Cette thèse s'est déroulée au Laboratoire de développement Analytique, Nucléaire et Isotopique (LANIE) ainsi qu'au Laboratoire de Mesure et Modélisation de la Migration des Radionucléides (L3MR). A ce titre, je remercie grandement Thomas Vercoouter ainsi que Virginie Blin, chefs de ces laboratoires, de m'avoir accueilli et m'avoir fait confiance pour pouvoir travailler dans leurs laboratoires.

Ensuite, je tiens également à remercier le CEA et plus particulièrement le projet DEMETERRES d'avoir cru en moi pour effectuer ce projet de thèse.

Je souhaite remercier vivement Marc Benedetti, mon directeur de thèse, qui m'a conseillé le stage me menant à ma thèse, alors que je rencontrais quelques problèmes administratifs avec mon école d'ingénieur. Par la suite, Marc m'a soutenu moralement et scientifiquement tout au long du projet en apportant un regard extérieur et critique à ce qui est globalement admis au CEA.

Au même titre, je tiens à remercier Pascal Reiller et Catherine Beaucaire, mes encadrants de thèse, qui ont dû et su s'adapter à ma personnalité ainsi qu'à mes problématiques pour m'aider tout au long de ce projet. Pascal, j'espère, tout particulièrement, que ces 3 années passées dans le même bureau n'ont pas été trop atroce.

Merci à Aubery Wissocq pour le travail effectué en commun (et notamment pour la réalisation de la base de données qui fut loin d'être évidente à mettre en œuvre). Par la même occasion, je remercie Cristina Petcut, ma stagiaire, pour avoir été si consciencieuse et compréhensive alors que mes consignes n'étaient pas forcément toujours très claires.

Un grand merci à Christelle Latrille, Nathalie Coreau, Michel Tabarant, Jacques Pages, Pascal Fichet, Patrick Le Bescop et Hassiba Lazar pour m'avoir permis de réaliser un certain nombre d'analyses physico-chimiques que je n'aurais pu effectuer seul.

Merci aux différents membres de mon comité de thèse Isabelle Lamy, Emmanuel Tertre et Yann Sivry pour leur bienveillance ainsi que leurs conseils avisés afin de remettre en question certaines de mes certitudes, d'améliorer mon travail de thèse et d'ouvrir différentes perspectives.

Par la même occasion, je remercie les membres du jury de thèse Shioban Staunton, Arnaud Martin-Garin, Christophe Bruggeman et Jérôme Gaillardet pour les échanges constructifs ayant suivi ma présentation orale et pour avoir, tout simplement, accepté de juger mon travail.

Ensuite, je voudrais chaleureusement remercier les membres du LANIE et du L3MR pour leur accueil et pour avoir rendu ces 3 années de thèse encore plus appréciables. Tout d'abord, merci aux pigeons (ou assimilés) : Benoit, Mylène, Anaïs, Jean-Philippe, Marion, Élodie, Axel, Chirelle, Evelyne et sans oublier, Yasmine, ma grande sœur de thèse sans qui rien n'aurait été possible (oui rien que ça!). Le partage de ces moments de désespoir/démotivation avec vous vont vraiment me manquer. J'en profite au passage pour remercier plus particulièrement Mylène pour n'avoir jamais rechigné à dessiner des cœurs sur l'ICP-AES afin qu'il daigne bien fonctionner. Merci également aux autres membres du 391 pour les discussions parfois animées en salle café, au restaurant ou en réunion de laboratoire avec une mention plus particulière pour Michel Tabarant et Clarisse Mariet. Je n'oublie pas non plus Martine Rousseau, la secrétaire du LANIE, qui est probablement la deuxième personne sans qui rien n'aurait été possible.

Enfin, mes derniers remerciements vont à mes amis de toujours (Quentin, Yo, Rechain, Farges, Dr. Poncepouce, Axel, Flo et Lolo) ainsi que les plus récents (Futur Dr. McBess, Dr. Le Goff, Dr. Shengoku, future Dr. Jahn et future Dr. Doudou) pour m'avoir permis de pouvoir si facilement faire le on/off après le travail. Je joins à ces remerciements, ma famille qui a eu beaucoup de mal à comprendre ce que je faisais au quotidien mais qui a fini par en comprendre la portée lors de ma soutenance et enfin, merci à mon petit chat, Cléo, qui a dû subir mes humeurs changeantes au quotidien.

TABLE DES MATIERES

Liste des figures.....	6
Liste des tableaux	11
Chapitre I. Introduction	13
1 Avant-propos.....	13
1.1 Généralités.....	13
1.2 Objectifs de projet de thèse	16
1.3 Déroulement du projet de thèse	17
2 Synthèse bibliographique	19
2.1 Définition des systèmes chimiques.....	19
2.1.1 Les sols et ses composantes	19
2.1.1.1 Les minéraux argileux	21
2.1.1.2 La matière organique naturelle	27
2.1.2 Rétention du césium et du strontium dans les sols	30
2.1.2.1 Le césium.....	31
2.1.2.2 Le strontium	34
2.2 Modélisation d'adsorption	36
2.2.1 Modèles empiriques d'adsorption.....	37
2.2.2 Modèles thermodynamiques d'adsorption.....	39
2.2.2.1 Modèles de complexation de surface.....	39
2.2.2.2 Modèles d'échange d'ions.....	42
3 Références	50
Chapitre II. Adsorption of strontium and cesium onto an Na-MX80 bentonite: experiments and building of a coherent thermodynamic modelling	59
1 Résumé en Français.....	60
2 Abstract	61
3 Publication	62
3.1 Introduction	62
3.2 Materials and methods	65
3.2.1 Materials.....	65
3.2.2 Sorption experiments	66
3.2.2.1 Experimental protocols.....	66
3.2.2.2 Analytical methods.....	67
3.2.3 Modelling.....	67
3.3 Results and discussion.....	69
3.3.1 Choice of the adsorption parameters of the exchanger	69
3.3.2 Strontium adsorption.....	72
3.3.2.1 Kinetic experiments.....	72
3.3.2.2 Sorption experiments and modelling.....	73
3.3.3 Cesium adsorption	77
3.4 Conclusions.....	79

3.5	References.....	80
3.6	Appendices	85
3.6.1	XRD diffractogram of Na-MX80	85
3.6.2	Modelling formalism	85
3.6.2.1	Saturation curves.....	85
3.6.2.2	Adsorption isotherms of trace elements.....	86
3.6.2.3	Transformation of selectivity coefficient <i>from</i> MISSANA & GARCÍA-GUTIÉRREZ (2007) in the multi-site ion exchange formalism.....	87
Chapitre III. Retention of Cs and Sr onto an Na-illite: application of the multi-site ion-exchanger model.....		89
1	Résumé en Français.....	90
2	Abstract	92
3	Publication	93
3.1	Introduction	93
3.2	Materials and methods	95
3.2.1	Materials.....	95
3.2.2	Experimental protocol.....	95
3.2.2.1	Analytical methods.....	95
3.2.2.2	Characterization of clay minerals	96
3.2.2.3	Na-saturation curve and adsorption isotherm on pure clay mineral mixtures.....	96
3.2.3	Modelling.....	98
3.3	Results and discussion.....	100
3.3.1	Compilation of the existent data from literature.....	100
3.3.1.1	Saturation of illite with Na ⁺	100
3.3.1.2	Adsorption isotherms of trace elements.....	103
3.3.2	Verification of the additivity approach of the modelling	109
3.3.2.1	Adsorption of Cs onto illite/smectite mixtures.....	110
3.3.2.2	Adsorption of Sr onto illite/smectite mixtures	111
3.3.2.3	Discussion on the additivity results	112
3.4	Conclusion.....	113
3.5	References.....	114
Chapitre IV. On the use the multi-site ion exchange model to predictively simulate the adsorption behaviour of cesium and strontium onto French agricultural soil.....		117
1	Résumé en français.....	118
2	Abstract	121
3	Publication	121
3.1	Introduction	121
3.2	Materials and methods	124
3.2.1	Materials.....	124
3.2.1.1	Soils sample collection and characteristics	124
3.2.1.2	Chemicals reagents	126
3.2.2	Experimental protocols.....	126
3.2.2.1	Sample preparation	126
3.2.2.2	Characterization of samples.....	127
3.2.2.3	Isotherms protocol.....	131

3.2.2.4	Analytical methods.....	132
3.2.3	Modelling.....	132
3.2.3.1	Multi-sites ion-exchanger formalism	132
3.2.3.2	K ⁺ illite-smectite database	134
3.2.3.3	Database used	137
3.3	Results & Discussion.....	139
3.3.1	Adsorption of Cs ⁺ and Sr ²⁺ onto soils, and simulations in the framework of the multi-site ion-exchange model	139
3.3.1.1	Adsorption of Cs ⁺	140
3.3.1.2	Adsorption of Sr ²⁺	142
3.3.1.3	Influence of adding kaolinite properties in the simulations.....	144
3.3.2	Removal of the natural organic matter.....	144
3.3.3	Adsorption onto Herqueville soil after removing the exchangeable aluminium.....	148
3.3.4	Adsorption on Etoile-sur-Rhône with a simplified synthetic pore water	150
3.4	Discussions	151
3.4.1	Simulation of Cs ⁺ adsorption onto soils.....	151
3.4.2	Simulation of Sr ²⁺ adsorption onto soils	152
3.4.3	Removal of natural organic matter	153
3.4.4	Influence of exchangeable aluminium on Herqueville soil.....	154
3.4.5	Case of the synthetic pore water of Etoile-sur-Rhône soil	154
3.4.6	Comments on modelling and simulations accuracy.....	155
3.5	Conclusions.....	156
3.6	References.....	157
3.7	Supplemental informations	162
3.7.1	Soil samples characterization.....	162
3.7.2	Adsorption curves in percentage of adsorption	163
Conclusion générale et perspectives		165
1	Mise en place de la base de données Cs ⁺ , Sr ²⁺ sur smectite et illite	165
2	Application pour la prédiction des comportements d'adsorption sur échantillons réels de sol.....	167
3	Pour aller plus loin.....	169
4	Références	170
Annexes		165
1	Protocole expérimentaux.....	173
1.1	Protocole de purification des minéraux argileux	173
1.2	Analyse CEC et cations échangeables	174
2	Calcul des erreurs expérimentales.....	175
2.1	Théorie de la propagation des erreurs	175
2.2	Calculs de l'erreur associée à la mesure de R _D	176
3	Références.....	178

LISTE DES FIGURES

Chapitre I. Introduction

Figure I. 1 Répartition des coûts suite à un accident nucléaire grave (IRSN, 2013)	13
Figure I. 2 Organisation des systèmes du projet DEMETERRES	15
Figure I. 3 Rendement de fission de ^{235}U d'après ENGLAND & RIDER (1993)	17
Figure I. 4 Structure de la kaolinite (MURRAY, 1999)	23
Figure I. 5 Structure de la montmorillonite (MURRAY, 1999)	24
Figure I. 6 Réaction sur la surface basale d'un minéral argileux (GORGEON, 1994).	25
Figure I. 7 Réaction en bordure de feuillets (GORGEON, 1994)	26
Figure I. 8 Niveaux d'organisation structurale du sol, des macroagrégats aux molécules (GOBAT <i>et al.</i> , 2010).	29
Figure I. 9 Schéma des mécanismes de dispersion des radionucléides dans l'environnement suite à un accident nucléaire. Adapté de MORI <i>et al.</i> (2015)	30
Figure I. 10 Schéma de l'adsorption du césium dans les FES (FULLER <i>et al.</i> , 2015)	32
Figure I. 11 Distributions verticales de la concentration volumique de ^{137}Cs dans différents échantillons de sols aux alentours de la centrale de Fukushima-Daiichi (MISHRA <i>et al.</i> , 2016)	33
Figure I. 12 Distribution verticale de ^{90}Sr dans les sols de l'île de Jeju en Corée du Sud (HAN <i>et al.</i> , 2016)	36
Figure I. 13 Comparaison des différents modèles empiriques d'adsorption vis-à-vis de l'adsorption du Pb (II) par un chitosan (ANITHA <i>et al.</i> , 2015)	37
Figure I. 14 Représentation graphique des trois modèles de complexation de surface (adapté de GOLDBERG <i>et al.</i> , 2007).	41

Figure I. 15 Représentation des différences conceptuelles entre les modèles de complexation de surface et les modèles d'échange d'ions (LU, 2013).	43
Figure I. 16 Courbe de saturation par M^+ d'un échangeur cationique triacide en fonction du pH	47
Figure I. 17 Isotherme d'adsorption du césium en concentration sur une illite du Puy sodique (POINSSOT <i>et al.</i> , 1999)	48
Figure I. 18 Isotherme d'adsorption en pH du manganèse sur une bentonite Na-SWy-1 à $I = 0.5 \text{ M}$ (NaClO_4) (BRADBURY & BAEYENS, 2005)	49
<u>Chapitre II. Adsorption of strontium onto an Na-MX80 bentonite: experiments and building of a coherent thermodynamic database</u>	
Figure II. 1. Saturation of a montmorillonite with Na^+ vs. pH at constant $I = 0.02 \text{ M}$ (NaClO_4) and solid/liquid ratio (S/L) of 8 g.L^{-1} from NOLIN (1997).	71
Figure II. 2. Kinetic study of the adsorption at $[\text{Sr}]_i = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.kg}_w^{-1}$, $\text{pH} = 7$, $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ (NaCl) and $\text{S/L} = 3.8 \text{ g.L}^{-1}$ – time 0 is corresponding to the centrifugation time (30 min) without prior agitation.	73
Figure II. 3. Adsorption isotherms of Sr ($[\text{Sr}]_i = 10^{-6} \text{ mol.kg}_w^{-1}$) as a function of pH and comparison of experimental results with modelling results at (a, b) $I = 0.1$ and (c, d) $I = 0.05 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ (NaCl) and $\text{S/L} = 3.8 \text{ g.L}^{-1}$, and representation of the contribution of the different fixation sites.	74
Figure II. 4. (a) Adsorption isotherm in concentration of Sr on MX80 bentonite at $I = 0.15 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ (NaCl), $\text{pH} = 6.6$ and $\text{S/L} = 3.8 \text{ g.L}^{-1}$, and representation of the influence of the different exchange sites.*The S_3 site does not appear onto the isotherm because of its minor contribution. (b) Comparison of the experimental results with the modelling results.....	75
Figure II. 5. (a) Adsorption isotherms of Cs ($[\text{Cs}]_i = 10^{-7} \text{ mol.kg}_w^{-1}$) as a function of pH at $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ (NaCl) and $\text{S/L} = 3.8 \text{ g.L}^{-1}$ on a Na-MX80 bentonite and representation of the contribution of the different fixation sites and (b) Comparison of the experimental results with the modelling results.	78
Figure II. 6. XRD powder diffractogram of the purified Na-MX80	85

Chapitre III. Retention of Cs and S onto an Na-illite: application of the multi-site ion-exchanger model

Figure III. 1. Saturation curve of Na-illite in function of the pH at $I = 0.02$ (NaCl) and S/L ratio = 25 g.L^{-1} , and representation of the modelling and the influence of the different fixation sites.....101

Figure III. 2. Adsorption isotherm in pH of Cs onto Na-illite at a) $I = 0.1$ and b) 0.01 mol.kg^{-1} (NaClO_4) and $[\text{Cs}]_i < 10^{-8} \text{ mol.kg}_w^{-1}$ and modelling with the multi-site ion-exchanger formalism. Data from POINSSOT *et al.* (1999a, 1999b).....104

Figure III. 3. Adsorption isotherm in concentration of Cs onto Na-illite at $I = 0.1 \text{ mol.kg}^{-1}$ (NaClO_4), pH = 7 and modelling with the multi-site ion-exchanger formalism. Data from POINSSOT *et al.* (1999b).....105

Figure III. 4. Adsorption isotherm in pH of Sr onto a Na-illite at $[\text{Sr}]_i < 10^{-9} \text{ mol.kg}_w^{-1}$, a) $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ and S/L ratio = 1.78 g.L^{-1} , and b) $I = 0.01 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ (NaClO_4), and S/L ratio = 1.53 g.L^{-1} and modelling with the multi-site ion-exchanger formalism. Data digitized from POINSSOT *et al.* (1999a).....108

Figure III. 5. Adsorption isotherm in concentration of Sr onto a Na-illite at $I = 0.1 \text{ mol.kg}^{-1}$ (NaClO_4), pH = 7 and S/L ratio = 1.75 g.L^{-1} and modelling with the multi-site ion-exchanger formalism. Data digitized from POINSSOT *et al.* (1999a)109

Figure III. 6. Adsorption isotherms in equilibrium concentration of Cs at $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ (NaCl), pH = 4 and S/L ratio = 3.8 g.L^{-1} on mixture M1 and M2 (Table III. 3) with the associated simulations.....111

Figure III. 7. Adsorption isotherms in concentration of Sr at $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ (NaCl), pH = 4 and S/L ratio = 3.8 g.L^{-1} on M1 and M2 (Table III. 3) with the associated simulations.112

Chapitre IV. On the use the multi-site ion exchange model to predictively simulate the adsorption behaviour of cesium and strontium onto French agricultural soil

Figure IV. 1. Saturation of a bentonite with K^+ vs. pH at constant $I = 0.02 \text{ M}$ (KCl) and solid/liquid ratio (S/L) of 8 g.L^{-1} from Gaucher (1998).....135

Figure IV. 2. Saturation of an illite with K^+ vs. pH at constant $I = 0.02 \text{ M}$ (KCl) and solid/liquid ratio (S/L) of 20 g.L^{-1} from Gaucher (1998)136

Figure IV. 3. Adsorption isotherm of Cs onto K-illite at $I = 0.1 \text{ M (KCl)}$, $\text{pH} = 7$ and $\text{S/L} = 2 \text{ g.L}^{-1}$ from Missana et al. (2014)	137
Figure IV. 4. Adsorption isotherms of Cs^+ onto soil samples at $\text{pH}_{\text{water}} = 6.4, 6.5$ and 4.6 for Pusignan (a), Etoile-sur-Rhône (b) and Herqueville (c) respectively –, $\text{S/L} = 0.05 \text{ kg.L}^{-1}$ and $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1} (\text{CaCl}_2)$ with the associated simulations (plain lines) and the simulation extrema. Representation in dotted line of obtained simulations if kaolinite is taken into account.	141
Figure IV. 5. Adsorption isotherms of Sr onto soil samples at $\text{pH}_{\text{water}} = 6.8, 7.1$ and 4.8 for Pusignan (a), Etoile-sur-Rhône (b), and Herqueville (c), respectively –, $\text{S/L} = 0.05 \text{ kg.L}^{-1}$ and $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1} (\text{CaCl}_2)$ with the associated simulations (plain lines) and the simulation extrema.	143
Figure IV. 6. Adsorption isotherms of Cs onto raw soil samples (squares) and after the removal of NOM (diamonds) at $\text{pH}_{\text{water}} = 6.5, 6.8$ and 5.2 for Pusignan (a), Etoile-sur-Rhône (b), and Herqueville (c), respectively –, $\text{S/L} = 0.05 \text{ kg.L}^{-1}$ and $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1} (\text{CaCl}_2)$	146
Figure IV. 7. Adsorption isotherms of Sr onto untreated soil samples (squares) and after the removal of NOM (diamonds) at $\text{pH}_{\text{water}} = 6.7, 7.2$, and 5.2 for Pusignan (a), Etoile-sur-Rhône (b), and Herqueville (c), respectively-, $\text{S/L} = 0.05 \text{ kg.L}^{-1}$ and $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1} (\text{CaCl}_2)$ and the associated simulations.....	147
Figure IV. 8. Adsorption isotherms of Sr onto raw Herqueville sample (square, simulation plain line) and after the removal of Al^{3+} (triangles, simulation dashed line) at $\text{pH}_{\text{water}} = 6$, $\text{S/L} = 0.05 \text{ kg.L}^{-1}$ and $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1} (\text{CaCl}_2)$	149
Figure IV. 9. Adsorption isotherms of Cs onto untreated Herqueville sample (square, simulation plain line) and after the removal of Al^{3+} (triangles, simulation dashed line) at $\text{pH}_{\text{water}} = 6.4$, $\text{S/L} = 0.05 \text{ kg.L}^{-1}$ and $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1} (\text{CaCl}_2)$	149
Figure IV. 10. Adsorption isotherm of Sr onto Etoile-sur-Rhône at $\text{pH}_{\text{water}} = 7.2$, $\text{S/L} = 0.25 \text{ kg.L}^{-1}$ and $[\text{CaCl}_2] = 1.5 \text{ mmol.kg}_w^{-1}$ (squares, simulation plain line), addition of $[\text{KNO}_3] = 1 \text{ mmol.kg}_w^{-1}$ (diamonds, simulation dotted line) and addition of $[\text{KNO}_3] = 2 \text{ mmol.kg}_w^{-1}$ (triangles, simulation dashed line).....	150
Figure IV. 11. Adsorption isotherm of Cs onto Etoile-sur-Rhône at $\text{pH}_{\text{water}} = 6.9$, $\text{S/L} = 0.25 \text{ kg.L}^{-1}$ and $[\text{CaCl}_2] = 2.5 \text{ mmol.kg}_w^{-1}$ (square, simulation plain line), addition of $[\text{KNO}_3] = 1$	

mmol.kg_w⁻¹ (diamonds, simulation dotted line), and addition of [KNO₃] = 2 mmol.kg_w⁻¹ (triangles, simulation dashed line).....151

Figure IV. 12. Adsorption curves in percentage of adsorption of Cs⁺ onto soil samples at pH_{water} – 6.4, 6.5 and 4.6 for Pusignan (a), Etoile-sur-Rhône (b) and Herqueville (c) respectively –, S/L = 0.05 kg.L⁻¹ and I = 0.1 mol.kg_w⁻¹ (CaCl₂) with the associated simulations (plain lines) and the clay minerals repartition (illite dash line and smectite dash dot line).163

Figure IV. 13. Adsorption curves in percentage of adsorption of Sr onto soil samples at pH_{water} – 6.8, 7.1 and 4.8 for Pusignan (a), Etoile-sur-Rhône (b), and Herqueville (c), respectively –, S/L = 0.05 kg.L⁻¹ and I = 0.1 mol.kg_w⁻¹ (CaCl₂) with the associated simulations (plain lines) and the clay minerals repartition (illite dash line and smectite dash dot line).164

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I. Introduction

Tableau I. 1 Constituants d'un sol par différenciation granulométrique (d'après MATHIEU & LOZET, 2011).....	20
Tableau I. 2 Les principaux constituants du sol (d'après GOBAT <i>et al.</i> , 2010).....	20
Tableau I. 3 Groupes des minéraux argileux - d'après GUGGENHEIM <i>et al.</i> (2006) et SPOSITO (2008).....	22
Tableau I. 4 Ordre de grandeur de la CEC pour les 4 types d'argiles considérés – d'après CAILLERE <i>et al.</i> (1982) et YONG <i>et al.</i> (2012).....	27

Chapitre II. Adsorption of strontium onto an Na-MX80 bentonite: experiments and building of a coherent thermodynamic database

Table II. 1. Site concentrations and corrected selectivity coefficients for the Na ⁺ /H ⁺ exchange onto a montmorillonite. a site concentrations taken from NOLIN (1997).....	72
Table II. 2. Obtained parameters of the corrected selectivity coefficients for 2Na ⁺ /Sr ²⁺ and Na ⁺ /Cs ⁺ exchange. Values from MISSANA & GARCÍA-GUTIÉRREZ (2007) are recalculated within the framework of the multi-site ion exchange model (see Appendices for details).	76

Chapitre III. Retention of Cs and S onto an Na-illite: application of the multi-site ion-exchanger model

Table III. 1. Exchangeable cations concentrations and CEC measurement of purified Na-clay minerals	96
Table III. 2. Summary of the site concentrations and selectivity coefficients obtained and used in this study	102
Table III. 3. Percentage of illite and smectite in M1 and M2 mixtures	110

Chapitre IV. On the use the multi-site ion exchange model to predictively simulate the adsorption behaviour of cesium and strontium onto French agricultural soil

Table IV. 1. Granulometric repartition of soil samples (< 2 mm).	125
Table IV. 2. Organic matter (OM), organic carbon (C _{org}), nitrogen, pH _{water} , pH _{KCl} and CaCO ₃ composition of soil samples (< 2 mm).	125
Table IV. 3. Average of the mineralogical proportion (in %) of the fraction < 2 µm of Pusignan, Etoile-sur-Rhône and Herqueville.	128
Table IV. 4. Calculated illite, smectite, kaolinite and chlorite proportions for each samples (<2 µm) and their associated calculated CEC.	129
Table IV. 5. Exchangeable cations concentrations and CEC measurement of soil samples (< 150 µm).	130
Table IV. 6. Calculated proportions of illite/smectite proportions for each samples (<150 µm).	131
Table IV. 7. Summary of the site concentrations and selectivity coefficients used in this study.	138
Table IV. 8. Calculated proportions of illite, smectite and kaolinite for soil samples	144
Table IV. 9. Concentration of natural organic matter in untreated soils and after removal of the fraction < 150 µm	144
Table IV. 10. Exchangeable cations concentrations and CEC measurement of < 150 µm soil samples after removal of NOM.	145
Table IV. 11. Exchangeable cations concentrations and CEC measurement of Herqueville soils after removal of Al ³⁺	148
Table IV. 12. Range of the mineralogical proportion (in %) of the fraction < 2 µm of Pusignan, Etoile-sur-Rhône and Herqueville	162

CHAPITRE I. INTRODUCTION

1 Avant-propos

1.1 Généralités

L'accident nucléaire de Fukushima-Daiichi, survenu le 11 mars 2011 au Japon, a engendré nombre de questionnements et de réticences sur les questions liées à la sûreté des installations nucléaires à travers le monde. Bien malgré lui, cet accident a servi d'exemple aux différentes nations exploitant l'énergie nucléaire pour estimer le coût, au sens large, d'un scénario tel qu'une catastrophe et/ou un accident.

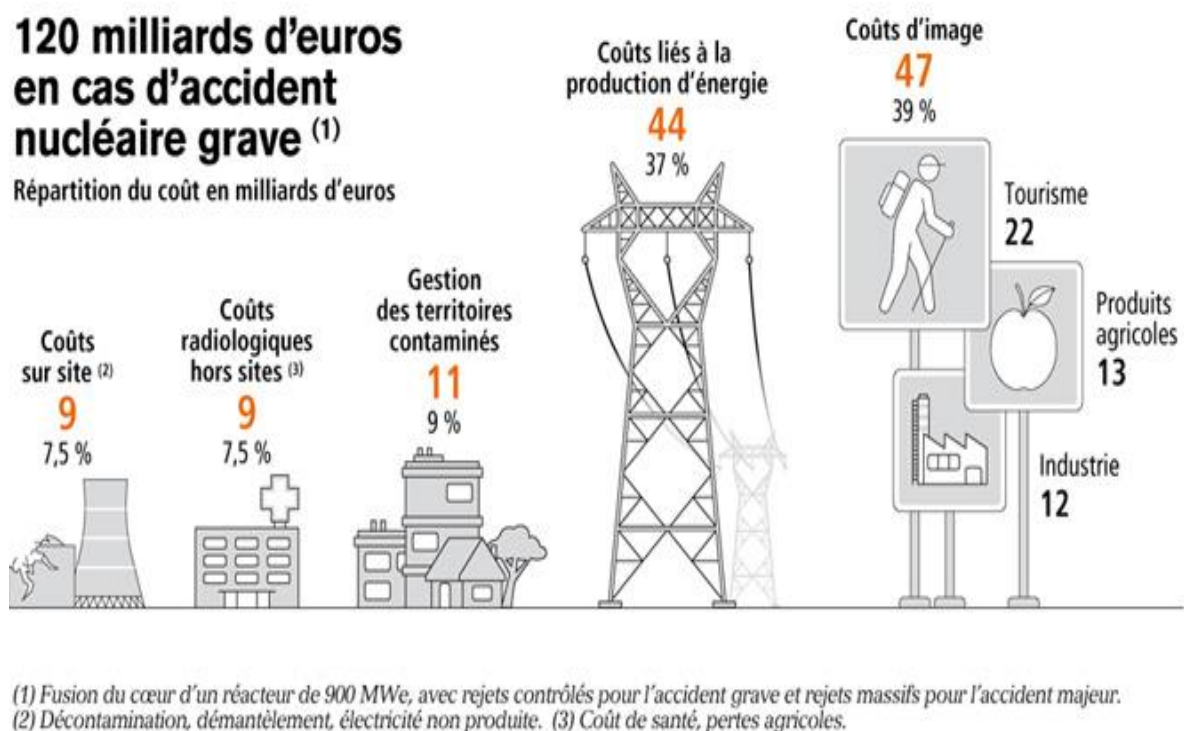


Figure I. 1 Répartition des coûts suite à un accident nucléaire grave (IRSN, 2013)

En dehors du bilan humain directement provoqué par le tsunami qui a engendré l'accident nucléaire, ce sont les différents impacts dus à cet accident qui ont été scrutés à travers le monde. Toujours d'un point de vue humain, ce sont plusieurs milliers de personnes qui ont reçu de fortes doses de radiation (OMS, 2013), mais l'accident a également impacté

l'environnement avoisinant avec le dépôt de radionucléides parfois fortement radioactifs dans les eaux et terres avoisinantes.

Ainsi, l'accident nucléaire représente un véritable coût et donc une perte économique pour le pays. L'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire estime à 120 milliards d'euro le coût global moyen d'un accident nucléaire grave (voir Figure I. 1). Ce coût se répartirait selon différentes problématiques :

- Coût de décontamination/démantèlement de l'installation nucléaire touchée ;
- Pertes dues à l'électricité non produite par l'installation et la compensation par l'achat d'électricité extérieure ;
- Coût en matière de santé publique suite à la contamination des populations ;
- Coût de la décontamination des sols et terres agricoles, pertes agricoles qui entraînent l'augmentation des importations ;
- Pertes en termes d'image du pays, baisse très importante du tourisme et de l'exportation alimentaire.

Si certains pays, comme l'Allemagne, ont choisi d'accélérer leur sortie du nucléaire suite à cet accident, la France, dont la part d'énergie produite par le nucléaire s'élevait à 77% en 2015 (RTE, 2016) – bénéficiant ainsi d'une certaine indépendance énergétique ainsi qu'un certain pouvoir économique exportable –, a choisi d'améliorer son appréhension des risques liés à l'exploitation de l'énergie nucléaire. Pour cela, le gouvernement français a lancé en 2012 un appel à projet portant sur la recherche en matière de sûreté nucléaire et de radioprotection. Cet appel à projet, piloté par l'Agence Nationale de Recherche, visait quatre grands axes (ANR, 2012) :

- Étudier les conditions ayant rendu l'accident du Fukushima-Daiichi possible et en tirer des enseignements ;
- Étudier la gestion, par les exploitants et les autorités publiques, de tous les précédents accidents nucléaires ;
- Étudier les différents impacts des rejets nucléaires sur la santé et l'environnement, et étudier les stratégies de reconquêtes des territoires contaminés ;
- Élaborer une stratégie d'application de ces différentes études aux installations françaises actuelles et futures.

Le Projet Investissement d'Avenir (PIA) DEMETERRES (ANR-11-RSNR-0005 DEMETERRES) a fait partie des 23 projets retenus. Il a pour objectif le Développement de Méthodes et TEchnologies pour la décontamination et la Remédiation Raisonnée des Effluents et Sols contaminés.

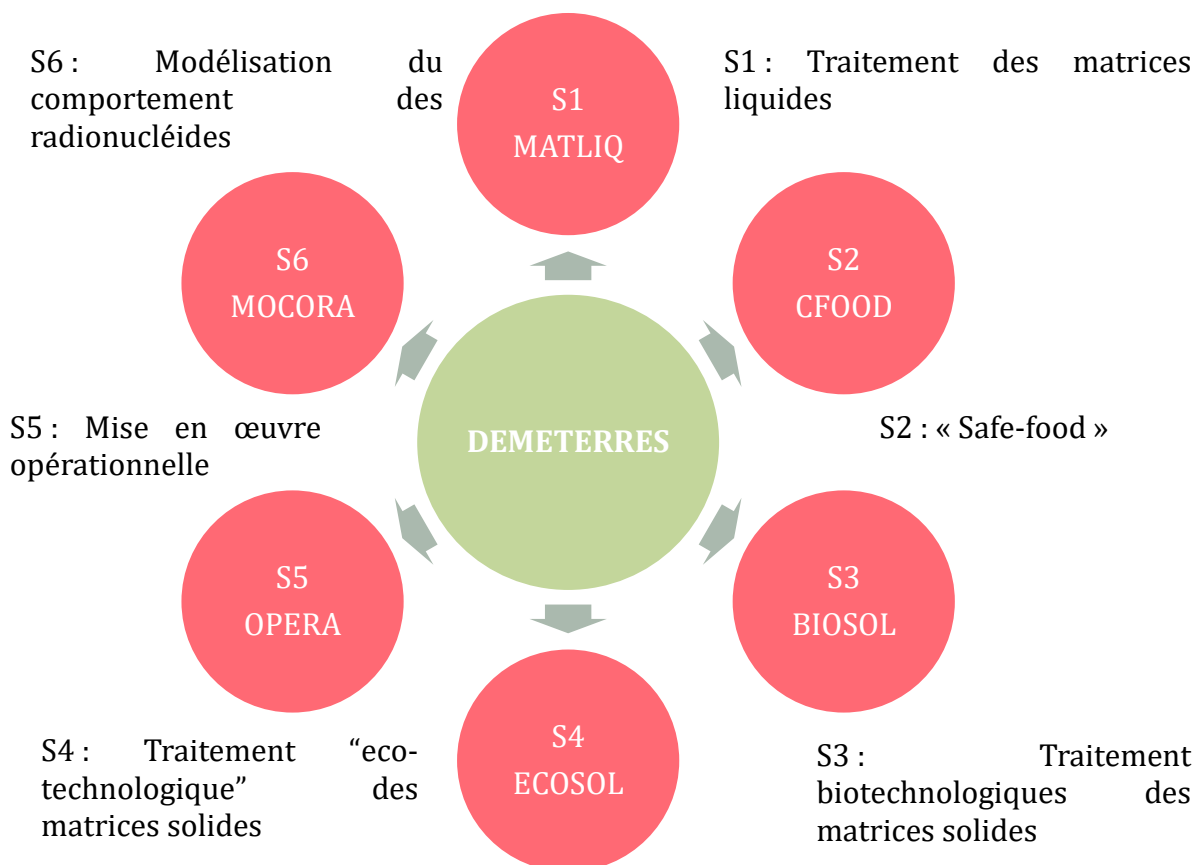


Figure I. 2 Organisation des systèmes du projet DEMETERRES

Concrètement, le projet DEMETERRES cherche à développer des outils innovants et efficaces de décontamination, tels que le lavage des « sols » à l'aide de CO₂ supercritique (LEYBROS *et al.*, 2016) ou le développement d'un matériau pour colonne de décontamination des effluents, le SORBMATECH 202 (MICHEL, 2015), ainsi que des méthodes de remédiation des sols, tel que la phyto-remédiation (CHAGVARDIEFF, 2014). Le projet est coordonné par le CEA et inclut d'autres acteurs comme Areva, Veolia, l'INRA, le CIRAD ou l'IRSN. Il est divisé en 6 systèmes (Figure I. 2).

1.2 Objectifs de projet de thèse

Le projet de thèse présenté ici s'inscrit au sein du système 6 du projet. Ce système a pour objectif l'étude et la modélisation du comportement d'adsorption et de migration des radionucléides relâchés suite à un accident nucléaire dans les différentes matrices de l'environnement et notamment dans les sols agricoles autour des principales installations nucléaires françaises. Il permet donc d'apporter un soutien scientifique aux différents systèmes sur les questions du devenir de ces radionucléides dans l'environnement afin d'ajuster les stratégies de décontamination et de remédiation. Il est piloté par le département de physico-chimie (DPC) de la direction de l'énergie nucléaire (DEN) du CEA Saclay dans le Laboratoire de Mesure et Modélisation de la Migration des Radionucléides (L3MR) et le Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Élémentaires (LANIE).

L'étude menée dans le cadre de cette thèse porte toute particulièrement sur les interactions entre le césium et le strontium avec les argiles des sols et la matière organique naturelle. Elle intègre donc parfaitement les thématiques du système. **Elle a pour objectifs de mieux appréhender le comportement du césium et du strontium dans l'environnement afin d'en définir l'état chimique et de mettre en place un outil capable de prédire l'état d'adsorption de ces deux éléments dans un sol agricole français.** Le manuscrit porte donc principalement sur l'étude du comportement d'adsorption des isotopes 134 , 135 , ^{137}Cs et ^{90}Sr , principaux produits de fission de ^{235}U ayant un temps de demi-vie long (environ 30 ans pour le ^{137}Cs et le ^{90}Sr) dans les sols (voir Figure I. 3).

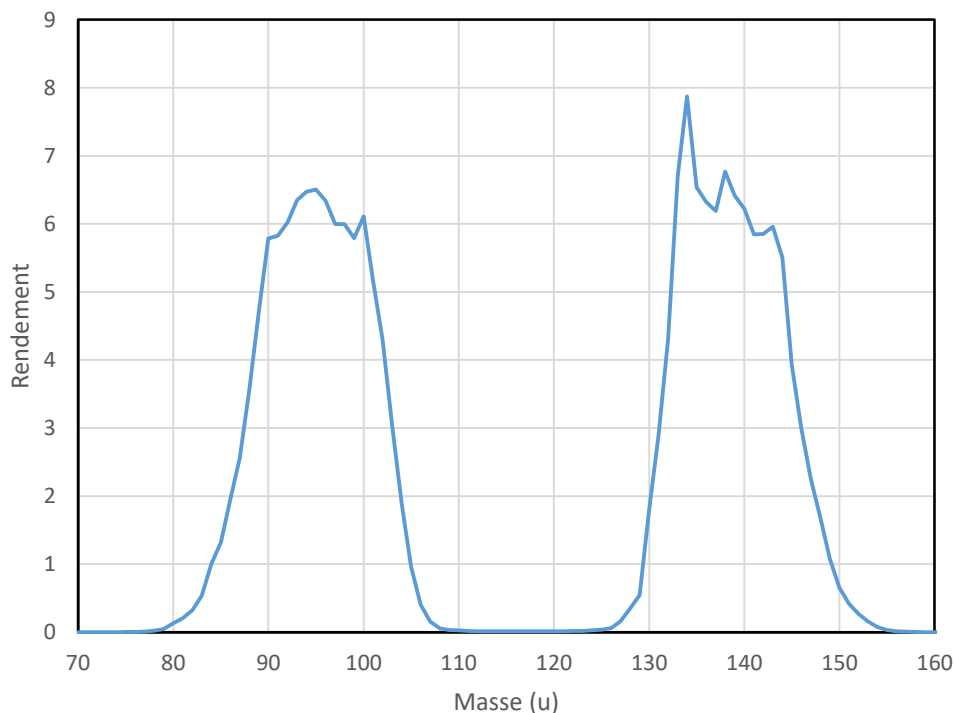


Figure I. 3 Rendement de fission de ^{235}U d'après ENGLAND & RIDER (1993)

Les minéraux argileux des sols étant particulièrement réputés pour grandement adsorber le césium comme le strontium, l'étude s'est principalement portée sur les interactions de ces deux éléments avec les minéraux argileux des sols. Une modélisation ainsi qu'une base de données associée ont ainsi été mises en place afin de pouvoir prédire ces comportements dans les sols. L'influence de différents éléments pouvant limiter la capacité prédictive du modèle dans les sols, tels que la matière organique naturelle, grandement présente dans les sols agricoles, ainsi que les cations échangeables Al^{3+} , présents en forte concentration dans les sols acides (BJERREGAARD & ANDERSEN, 2007), a été étudiée afin d'améliorer les simulations et essayer de pointer et comprendre les éléments pouvant limiter les concordances entre les résultats expérimentaux et leurs simulations. Cette étude s'inscrit donc en amont du projet DEMETERRES et permettrait d'adapter une stratégie plus efficace de décontamination et de remédiation selon le type de sol.

1.3 Déroulement du projet de thèse

Dans le premier chapitre, une revue bibliographique a été menée afin de présenter les différents objets de cette étude : le césium, le strontium, les argiles des sols (et plus

particulièrement les illites et les smectites qui sont deux des principaux minéraux argileux que l'on retrouve dans les sols français) et la matière organique naturelle (issue des produits de dégradation et biodégradation des résidus de matières vivantes végétales ou animales). A cela s'ajoute une revue des études existantes sur les interactions entre le césium et/ou le strontium avec les différents minéraux argileux ainsi que les études portant sur l'influence de la matière organique naturelle dans des processus d'adsorption de ces contaminants dans les sols. Enfin, les différents modèles d'adsorption, permettant de décrire ces interactions, sont définis. L'accent a été plus particulièrement mis sur la théorie des échangeurs d'ions multi-sites qui a été utilisée tout au long du projet de thèse.

Le deuxième chapitre traite de la mise en place d'une base de données thermodynamique selon le formalisme de la théorie des échangeurs d'ions multi-sites. Cette base de données a été réalisée afin de décrire les propriétés d'adsorption des smectites, un minéral argileux fortement présent dans l'environnement et qui présente l'une des plus grandes capacités d'échange cationique, vis-à-vis de l'un des cations majeurs de l'environnement, le sodium, et des deux contaminants d'intérêt (Cs^+ et Sr^{2+}). Ce chapitre est présenté sous forme d'un article en anglais, soumis pour publication dans *Applied Geochemistry*.^{*} Il traite plus particulièrement de la mise en place d'une base de données de Cs et de Sr vis-à-vis d'une smectite sodique.

Le troisième chapitre s'intéresse, cette fois-ci, au comportement des illites sodiques vis-à-vis de Cs^+ et Sr^{2+} . Ce chapitre est également soumis pour publication dans *Applied Geochemistry*. Il porte cette fois-ci sur la construction d'une base de données de Cs et de Sr vis-à-vis d'une illite sodique. Cette construction a été principalement réalisée à l'aide de modélisations, selon le formalisme des échangeurs d'ions multi-sites, d'expériences d'adsorption disponibles dans la littérature. L'utilisation prévue, de ces bases de données et du modèle, pour simuler le comportement d'adsorption du césium et du strontium dans des sols est censée se faire par additivité des différentes phases réactives. L'additivité a donc été également testée dans cette publication sur des mélanges de phases pures illite/smectite.

^{*} APGEO-D-17-00232

Enfin, le quatrième chapitre étudie la capacité prédictive du modèle et des bases de données pour prédire la rétention de Cs^+ et Sr^{2+} sur des échantillons de sols français. Ce chapitre est également présenté sous la forme d'un article soumis pour publication dans *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Après une présentation générale du modèle de rétention appliqué aux sols, la comparaison des résultats expérimentaux obtenus avec les simulations effectuées permet d'illustrer les influences (ou non influences) des différents éléments constitutifs des sols tels que la matière organique naturelle initialement présente ou la présence des cations aluminium en position échangeable.

2 Synthèse bibliographique

2.1 Définition des systèmes chimiques

2.1.1 Les sols et ses composantes

Un sol est une structure complexe et extrêmement variable, composée d'une multitude de composants. Cette grande complexité du sol et des éléments qui le composent rend difficile l'établissement de définition universelle. Chaque corps de métier définira donc le sol selon ses besoins. Dans le cadre de ce manuscrit de thèse, nous décrirons simplement le sol comme une structure composée principalement de 3 phases :

- une phase « solide » (composés minéraux et organiques) ;
- une phase aqueuse (eaux de lixiviation comprenant des espèces solubles) ;
- une phase gazeuse (air, méthane, dioxyde de carbone).

D'un point de vue granulométrique, la phase solide du sol se décompose en différents éléments tels que le limon, les graviers et les argiles (cf. Tableau I. 1).

Tableau I. 1 Constituants d'un sol par différenciation granulométrique (d'après MATHIEU & LOZET, 2011).

Eléments grossiers	Sables grossiers	Sables fins	Limons grossiers	Limons fins	Argile
> 2000 μm	2000-200 μm	200-50 μm	50-20 μm	20-2 μm	< 2 μm

Toujours d'un point de vue granulométrique, les argiles correspondent à la fraction du sol ayant une taille de grain inférieure à 2 μm comprenant la majorité des minéraux argileux. Si les termes argiles et minéraux argileux sont bien souvent confondus, ce manuscrit fera l'effort de distinguer les deux termes afin d'éviter toute confusion, notamment lorsque l'étude portera sur les études d'adsorption dans les sols.

Tableau I. 2 Les principaux constituants du sol (d'après GOBAT *et al.*, 2010)

	Constituants solides		Constituants liquides	Constituants gazeux
	Minéraux	Organiques		
Origine	Désagrégation physique et altération biochimique des roches	Décomposition des êtres vivants	Précipitations, nappes, ruissellement	Air hors sol, matière en décomposition, respiration
Critères de classement	Taille (granulométrie) Qualité (minéralogie)	Etat (vivants, morts) Qualité chimique (originelle, transformée)	Origine (météorique, phréatique) Etat physique (potentiel hydrique) Qualité chimique	Origine (air, organismes) Qualité chimique
Catégories	Selon granulométrie : - squelette (> 2mm) - terre fine (< 2mm) Selon minéralogie : - quartz - minéraux silicatés - minéraux carbonatés	- organismes vivants - organismes morts - matières organiques héritées : cellulose, lignine, résines - matières organiques humifiées : acides fulviques et humiques, humines	- eau - substances dissoutes : glucides, alcools, acides organiques et minéraux, cations et anions	- gaz de l'air : N_2, O_2, CO_2 - gaz issus de la respiration et de la décomposition des organismes

2.1.1.1 Les minéraux argileux

Dans la nature, les minéraux argileux proviennent de l'altération des roches. Ils représentent une famille de minéraux phyllosilicatés, c'est-à-dire qu'ils s'organisent en empilement de silicates SiO_4 formant des feuillets. Généralement, le terme « argile » fait référence aux roches sédimentaires constituées majoritairement de minéraux argileux, différenciables selon plusieurs paramètres structuraux et chimiques. Les avancées technologiques en matière d'analyse de solide ont permis de caractériser et de classer ces minéraux argileux selon 4 grandes familles selon leurs épaisseurs de feuillet (SPOSITO, 2008).

Minéraux de type 1:1. Ils sont appelés également les minéraux à 7 Å du fait de l'épaisseur d'un feuillet et de son espace interfoliaire. Il s'agit de la famille de la kaolinite. Ils possèdent un empilement de feuillets à deux couches – une couche tétraédrique (T) siliceuse liée à une couche octaédrique (O) alumineuse, soit un empilement T.O, autre nom donné à cette famille de minéraux argileux. Dans le cas des halloysites, l'espace interfoliaire peut être occupé par des molécules d'eau (HILLIER & RYAN, 2002).

Minéraux de type 2:1. Cette famille de minéraux présente quant à elle un feuillet à 3 couches de type T.O.T pour une épaisseur de feuillet proche des 10 Å. Il s'agit du type de minéraux le plus présent dans la nature. Cette famille comprend notamment les micas, les illites et les smectites, différenciables par la composition cationique de leurs motifs tétraédriques et octaédriques. Tous les minéraux argileux de cette famille ne présentent pas nécessairement de propriétés de gonflement. Si les smectites et les vermiculites peuvent gonfler par incorporation des molécules d'eau, ou de cations hydratés, dans l'espace interfoliaire – lors de la compensation de charge des déficits produits par des substitutions isomorphiques –, ce n'est pas le cas pour la plupart des micas ou des illites où le potassium interfoliaire relie fortement les feuillets empêchant l'accès aux cations hydratés.

Minéraux de type 2:1:1. Ils présentent une structure de type T.O.T.O pour une épaisseur de feuillet d'environ 14 Å. Pour cette famille de minéraux argileux, l'espace interfoliaire est occupé par une couche octaédrique. Les chlorites font notamment partie de cette famille de minéraux.

Minéraux interstratifiés. Cette dernière famille se distingue par son hétérogénéité. En effet, les minéraux interstratifiés possèdent des feuillets de différentes natures qui peuvent s'empiler de manière régulière ou non. Dans la nature, on retrouve fréquemment des minéraux interstratifiés illite/smectite ou mica/chlorite.

2.1.1.1.1 Structure des argiles d'intérêt dans le cadre du projet DEMETERRES

Dans le cadre du projet DEMETERRES, un inventaire du patrimoine argileux français a été effectué pour déterminer quels sont les principaux minéraux argileux présents dans les terres agricoles françaises aux alentours des installations nucléaires (BARRUEL, 2014). De cette étude, il a été montré que le patrimoine argileux français se compose principalement de 4 types de minéraux argileux : smectite, illite, kaolinite et chlorite.

Tableau I. 3 Groupes des minéraux argileux - d'après GUGGENHEIM *et al.* (2006) et SPOSITO (2008)

Groupe	Type d'empilement	Charge (x)	Typologie chimique
Kaolinite	1 : 1	<0.01	$[\text{Si}_2]\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n=0 ou 4)
Illite	2 : 1	1.2-1.7	$\text{M}_x[\text{Si}_{6.8}\text{Al}_{1.2}]\text{Al}_3\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Smectite	2 : 1	0.4-1.2	$\text{M}_x[\text{Si}_8]\text{Al}_{3.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Chlorite	2 : 1 : 1	variable	$(\text{Al}(\text{OH})_{2.55})_4[\text{Si}_{6.8}\text{Al}_{1.2}]\text{Al}_{3.4}\text{Mg}_{0.6}\text{H}_{20}(\text{OH})_4$

Les kaolinites

Les kaolinites sont une famille de minéraux de type 1:1 dont l'espace interfoliaire est fermé par liaison chimique. Elles présentent une formule chimique plus simple $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ et ne présente pas de substitutions isomorphiques possibles.

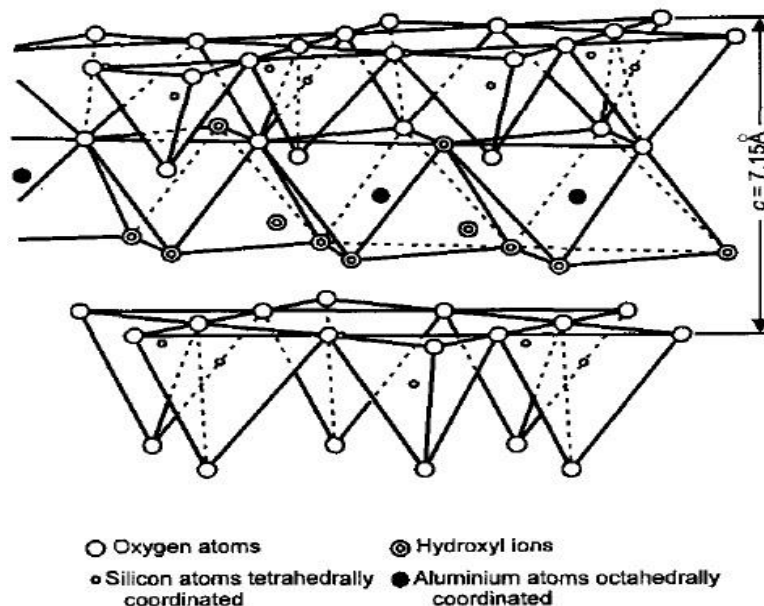


Figure I. 4 Structure de la kaolinite (MURRAY, 1999).

Les illites

Les illites font également partie des minéraux de type 2:1 et se composent des mêmes groupements. La principale différence entre ce type d'argile et les smectites vient du fait que les espaces interfoliaires sont principalement occupés par des ions K^+ en partie non substituables. Cette différence fait de l'illite un matériau ne possédant pas de propriété de gonflement, contrairement à la smectite.

Les smectites

Les smectites sont un groupe de minéraux argileux phyllosilicatés à 3 couches (T.O.T), elles sont composées de 2 couches tétraédriques dont le centre du tétraèdre est occupé par un cation Si^{4+} , entourant une couche en coordination octaédrique dont le centre est occupé par un cation Al^{3+} (cf. Figure I. 5). Les smectites peuvent être concernées par différentes substitutions isomorphiques aussi bien dans leurs couches tétraédriques (substitution de Si^{4+} par Al^{3+}) qu'octaédriques (substitution Al^{3+} par Mg^{2+} ou Fe^{2+}). Ces différentes substitutions entraînent des sous-groupes :

- Les beidellites lorsque les substitutions au niveau des couches tétraédriques sont majoritaires ;

- Les montmorillonites lorsque ce sont les substitutions au niveau des couches octaédriques qui sont majoritaires (SPOSITO, 2008).
- Ces argiles possèdent une capacité de gonflement en milieu aqueux par substitution des cations présents dans l'espace interfoliaire par des cations plus gros. Ainsi, l'épaisseur peut passer des 10 Å initiaux à 18 Å. Cette propriété de ces argiles pose notamment problème pour le secteur du bâtiment et de la construction du fait de l'instabilité du sol en fonction des saisons. (VINCENT *et al.*, 2006).

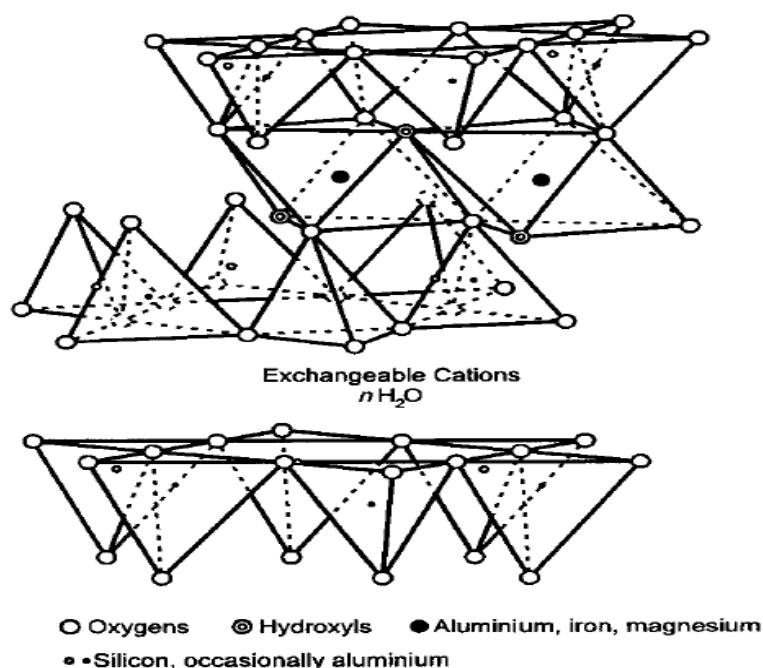


Figure I. 5 Structure de la montmorillonite (MURRAY, 1999)

Les chlorites

Les chlorites sont, quant à elles, une famille de minéraux de type 2:1:1 où l'espace interfoliaire est occupé par une couche octaédrique siliceuse. Les chlorites sont généralement riches en fer ou en magnésium.

2.1.1.1.2 Réactivité

La stabilité thermodynamique des argiles en solution pose débat. Celui-ci est principalement causé par la complexité et l'hétérogénéité des compositions chimiques de ces matériaux. Des données existent – principalement issues de compilation de données

thermodynamiques (GIFFAUT *et al.*, 2014 ; BLANC *et al.*, 2015) – mais sont souvent peu exploitables car non extrapolables entre les différentes argiles.

La cinétique de dissolution des argiles en solution est contrôlée par différents paramètres :

- la température ;
- la taille des particules ;
- la présence d'impuretés ;
- le pH.

Bien que généralement très lente, cette cinétique peut toutefois se voir accélérée par la présence d'ions hydrogène dans l'argile en provoquant l'arrachement de l'aluminium et du silicium vers la solution. Néanmoins, la lenteur de ces phénomènes fait des argiles des matériaux pouvant être considérés comme métastables.

Concernant la réactivité de surface des minéraux argileux, elle met en jeu différents types de rétention (SPOSITO, 2008) :

- les charges négatives délocalisées au niveau des surfaces de feuillets (surfaces basales) font de ces surfaces des bons sites de rétention de cations par compensation de charge ; elles résultent de substitutions isomorphiques qui entraînent alors des déficits de charges positives ;

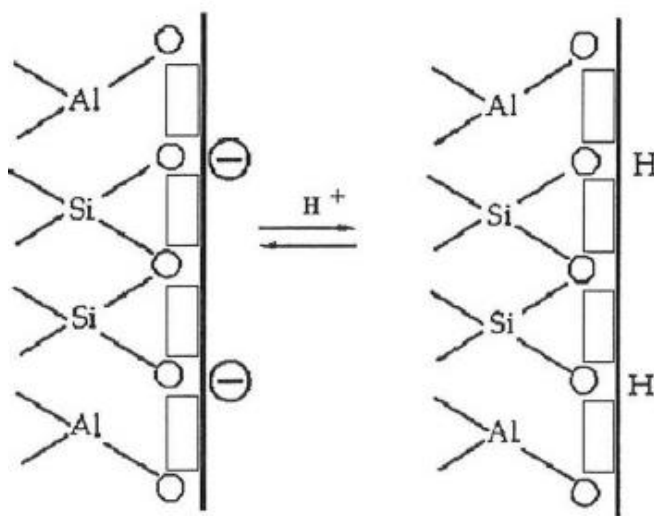


Figure I. 6 Réaction sur la surface basale d'un minéral argileux (GORGEON, 1994).

- les bordures de feuillet sont composées de groupements silanol et aluminol qui, selon le pH, peuvent se déprotoner (voire se protoner) ; ces changements entraînent la présence de charges positives (ou négatives) qui pourront ensuite être neutralisées par complexation ;

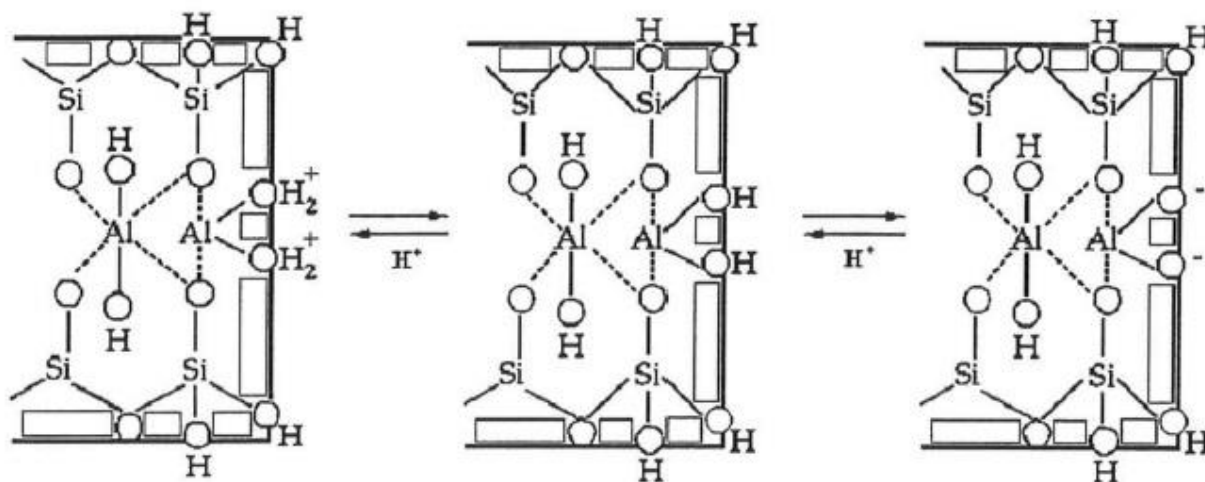


Figure I. 7 Réaction en bordure de feuillets (GORGEON, 1994).

- les espaces interfoliaires sont des surfaces chargées négativement pouvant adsorber différents cations de manière très spécifique.

La capacité d'échange cationique (CEC) est l'un des principaux marqueurs de la réactivité d'un minéral argileux. Elle quantifie la capacité d'adsorption d'un minéral. Déterminée en mesurant l'adsorption de cations de compensation de charge – tels que les ions ammonium NH_4^+ , cobaltihexamine ou encore calcium Ca^{2+} – la CEC est généralement exprimée en quantité de charge ou nombre de moles adsorbées par unité de masse d'adsorbant (meq/g ou mmol/g). Étant donné les types de réactivité cités précédemment, notamment du fait des réactions de protonation/déprotonation des groupements silanols et aluminols, la valeur de la CEC dépend du pH appliqué pour la mesurer. Ainsi, plus le pH est élevé, plus l'adsorption des cations est grande, et plus la valeur de la CEC est importante. La CEC maximale est ainsi obtenue à pH basique. Dès lors, la méthode de détermination utilisée influe sur les résultats de CEC, ce qui permet d'expliquer la variabilité des CEC obtenues dans la littérature pour un même minéral argileux (Tableau I. 4).

La valeur de la CEC peut également varier selon l'origine géologique du minéral argileux étudié, mais également de son niveau de pureté. Le Tableau I. 4 présente les différentes valeurs de CEC et d'aires de surface spécifique des minéraux argileux d'intérêt. Il permet de mettre en évidence que, plus que la charge structurale (Tableau I. 3), c'est l'aire spécifique de surface qui influe la capacité d'échange cationique.

Tableau I. 4 Ordre de grandeur de la CEC pour les 4 types d'argiles considérés – d'après CAILLERE *et al.* (1982) et YONG *et al.* (2012).

Matériaux argileux	CEC (meq/100g)	Aire spécifique de surface (m ² /g)
Kaolinite	3-15	10-15
Illite	10-40	80-120
Chlorite	10-40	80-120
Smectite	80-150	700-800

2.1.1.2 La matière organique naturelle

2.1.1.2.1 Définition

La matière organique naturelle (MON) est un composant majeur des sols, elle résulte de la décomposition des résidus de matières vivantes d'origine végétale ou animale. Elle est également constituée des organismes vivants dans les sols ainsi que les composés qu'ils synthétisent. La partie « non-vivante » de la MON peut être divisée en plusieurs catégories, notamment en substances humiques et substances non humiques.

Les substances non-humiques proviennent des résidus organiques récents, mais également des molécules synthétisées par les organismes vivants des sols. Ces molécules sont peu décomposées et sont donc facilement identifiables chimiquement.

La MON est principalement composée de carbone organique et il est conventionnellement admis que le pourcentage massique en matière organique naturelle est égale à 1.727 fois celui du carbone organique (STEVENSON, 1994).

Les substances humiques représentent une catégorie de molécules mal identifiées du fait de leur grande hétérogénéité. Elle est généralement divisée en trois fractions issues d'un protocole d'extraction (THURMAN *et al.*, 1982 ; AIKEN *et al.*, 1985). Ces trois fractions sont distinguables selon :

- les acides fulviques (AF), qui sont solubles à tout pH ;
- les acides humiques (AH), qui précipitent à pH très acide (<2) ;
- l'humine qui est insoluble à tout pH.

L'extraction des substances humiques a généralement lieu dans les cours d'eau, les sols ou les sédiments par traitement des substrats en solution alcaline. Ne répondant strictement à aucune des définitions de molécules organiques telles que les protéines, les polysaccharides ou les lipides, cette « classe de substances » est définie par défaut.

La structure des fractions humiques de la MON a longtemps été considérée comme formée par des réactions de synthèse secondaire lors de la dégradation de la MON pour aboutir à des structures polymériques. Cette interprétation a été proposée principalement suite à des expériences en chromatographie d'exclusion stérique étalonnées par des protéines qui surévaluent les masses molaires des fractions humiques (CHIN & GSCHWEND 1991). De nombreuses données expérimentales (LEHMANN & KLEBER, 2015 ; REILLER, 2015, et références incluses) permettent aujourd'hui de penser que la MON – au moins les fractions humiques – est composée d'entités de faibles taille- taille nanométrique ou inférieure (AIKEN & MALCOLM, 1987 ; BAALOUSHA & LEAD, 2007 ; D'ORLYÉ & REILLER, 2012)-, formant des agrégats de tailles apparentes supérieures (PINHEIRO *et al.*, 1996 ; D'ORLYÉ & REILLER, 2012) de type supramoléculaires (PICCOLO, 2001).

2.1.1.2.2 Réactivité

La matière organique est constituée de nombreux groupements réactifs oxygénés (-COOH, -phénol, -énol, -C=O) et, dans une moindre mesure, azotés. Elle peut donc agir en tant que complexant important des ions métalliques (MILNE *et al.*, 2001 ; TIPPING, 2002 ; MILNE *et al.*, 2003 ; REILLER, 2005 ; POURRET *et al.*, 2007).

De plus, à l'échelle moléculaire, les molécules humiques tendent à se lier étroitement aux argiles. On parle alors de complexes argilo-humiques.

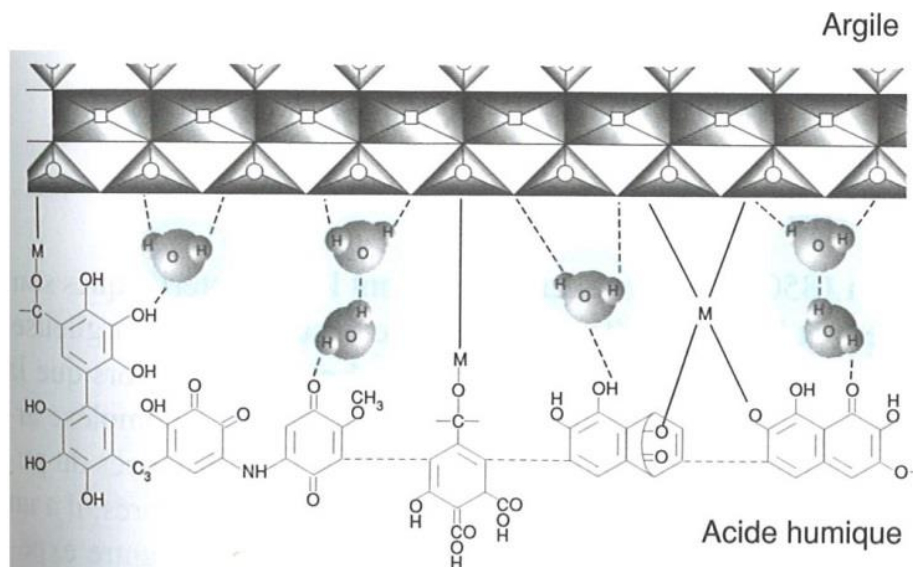


Figure I. 8 Niveaux d'organisation structurale du sol, des macroagrégats aux molécules (GOBAT *et al.*, 2010).

Le calcium et le fer assurent la liaison entre ces deux éléments. Cette liaison confère au sol de nouvelles propriétés (GOBAT *et al.*, 2010) :

- Aération de la structure du sol par floculation des colloïdes argileux et humiques ;
- La liaison entre les molécules humiques et les argiles ralentissent la minéralisation de la matière organique ;
- Elle permet également de limiter la dispersion de l'argile et donc d'éviter le colmatage et la compaction du sol ;
- L'ajout de matière organique au sol augmente sa capacité de rétention des bioéléments.

BELLENGER & STAUNTON (2008) ont montré que la MON semble avoir une affinité plus importante avec les illites qu'avec les montmorillonites ou les kaolinites.

Ainsi, du fait de sa réactivité avec les cations métalliques, elle peut également modifier directement la réactivité de surface des minéraux. Elle a la capacité de favoriser la fixation des ions métalliques sur les surfaces (REILLER & BUCKAU, 2012, et références incluses), mais elle peut également empêcher ces cations, notamment Cs^+ , de se fixer sur les minéraux en

bloquant physiquement l'accès à certains sites spécifiques (DUMAT & STAUNTON, 1999). Les phénomènes de fractionnement des substances humiques suite à l'adsorption sur les surfaces minérales, particulièrement sensibles sur les oxydes (HUR & SCHLAUTMAN, 2004 ; REILLER *et al.*, 2006 ; CLARET *et al.*, 2008 ; GALINDO & DEL NERO, 2014, 2015), semblent moins importants sur les argiles (FLEURY *et al.*, 2017).

2.1.2 Rétention du césium et du strontium dans les sols

Le césium et le strontium existent naturellement sous forme stable. Les radio-isotopes de ces éléments ont, quant à eux, été disséminés suite aux divers essais et accidents nucléaires, contaminant les divers compartiments environnementaux (atmosphère, eaux, sols). Lors de ces événements, des nuages chargés en radionucléides se sont formés. Les épisodes de précipitation ont ensuite engendré la dispersion de ces radionucléides dans l'environnement (cf. Figure I. 9).

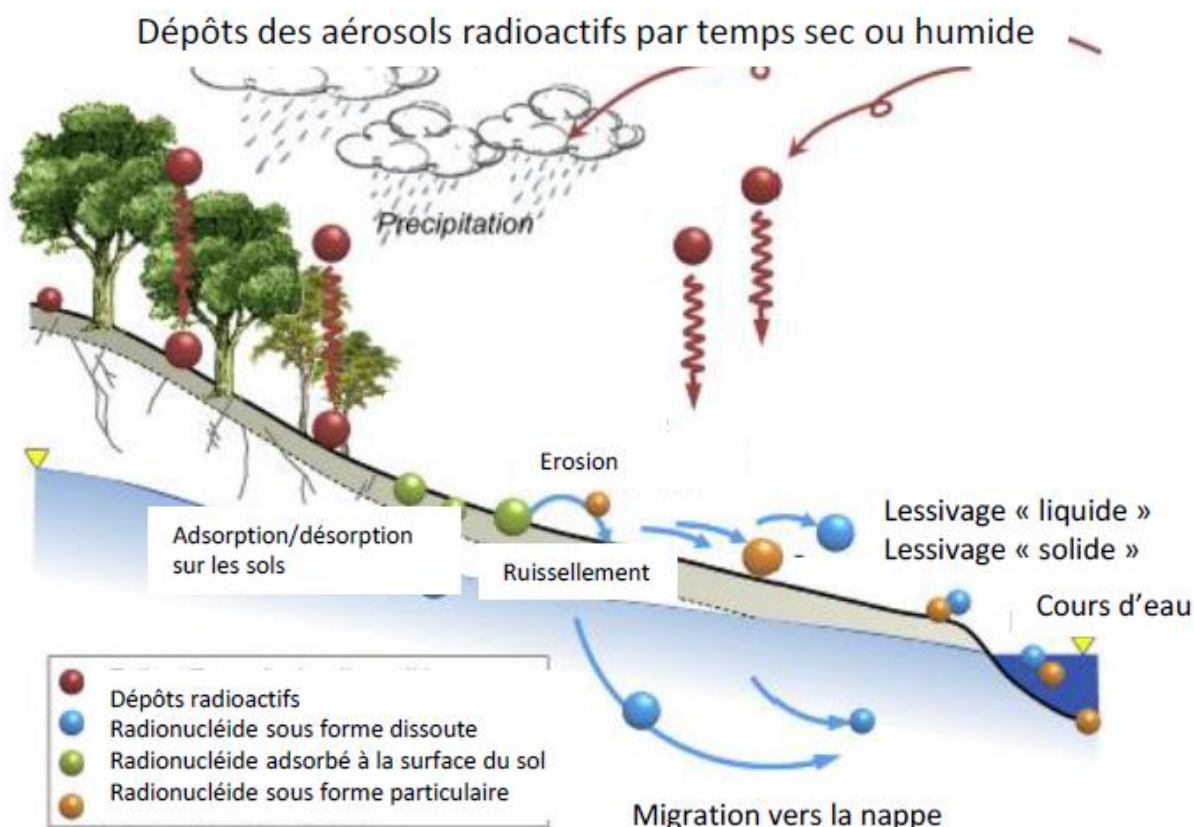


Figure I. 9 Schéma des mécanismes de dispersion des radionucléides dans l'environnement suite à un accident nucléaire. Adapté de MORI *et al.* (2015)

Les isotopes radioactifs du césium et du strontium se sont alors déposés sur toutes les couches environnementales de surface avant de migrer.

2.1.2.1 Le césium

2.1.2.1.1 Généralités

Le césium – 132,9054519 u (WIESER, 2006) – est un métal faisant partie de la famille des alcalins. L'adsorption du césium dans les sols et minéraux argileux est grandement documentée. Il ne possède qu'un isotope stable le ^{133}Cs que l'on retrouve naturellement dans certains minerais. La principale source de césium naturel provient de la pollucite, un minéral possédant entre 32,2 et 36,6% d'oxyde de césium (WANG *et al.*, 2004). Le Cs s'est ensuite propagé dans les différents compartiments environnementaux suite à l'érosion de ces minéraux, ou aux activités minières (ATSDR, 2004).

Dans le cycle du nucléaire, lors de la fission de l' ^{235}U , les isotopes ^{134}Cs , ^{135}Cs et ^{137}Cs sont formés. Le ^{137}Cs est l'un des principaux produits de fission de l' ^{235}U (ENGLAND & RIDER, 1993). Sa longue période radioactive de 30,15 ans couplée à sa forte radiation gamma, font de cet isotope l'un des principaux dangers à surveiller lors des études d'impacts humains et environnementaux liés aux accidents nucléaires et au stockage des déchets radioactifs. De plus, la grande analogie du cation Cs^+ avec le cation K^+ fait de cet élément un compétiteur naturel du potassium et accroît sa dangerosité dans l'environnement.

Aujourd'hui, le césium s'est principalement retrouvé dans l'environnement du fait de différents événements. Il s'est répandu suite aux différents essais nucléaires dans l'atmosphère. Les rejets des installations nucléaires en fonctionnement normal, notamment au début de la mise en fonctionnement de celles-ci, ont entraîné une contamination d'eaux fluviales et atmosphérique en ^{134}Cs et ^{137}Cs dans l'environnement (VAN DER STRICHT & JANSSENS, 2010). Mais c'est principalement dans le cadre des différents accidents nucléaires, et plus particulièrement celui de Fukushima-Daiichi, que se situe ce projet de thèse. Les accidents nucléaires de Kychtym (1957), Windscale (1957), Tchernobyl (1986) et Fukushima-Daiichi (2011) ont entraîné un important dépôt de césium aux alentours des centrales nucléaires et dans l'atmosphère, contaminant ainsi les terres agricoles voisines.

2.1.2.1.2 Rétention du césium dans les sols

Le césium est très peu mobile dans les sols. Ce phénomène est causé par sa forte rétention dans les couches superficielles des sols et notamment par les minéraux argileux. Il se fixe généralement aux minéraux par un mécanisme d'échange ionique. La force de cette fixation réduit la biodisponibilité de ce cation dans l'environnement. Malgré un large rayon ionique-167 pm (SHANNON, 1976)-, le césium présente une faible sphère d'hydratation lui permettant notamment de s'incorporer au niveau des espaces interfoliaires, appelé communément, les sites de forte affinité et de faible concentration FES (Frayed Edge Sites).

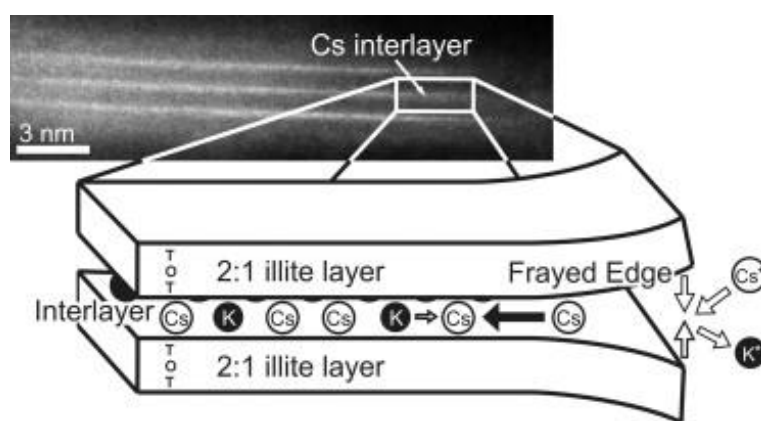


Figure I. 10 Schéma de l'adsorption du césium dans les FES (FULLER *et al.*, 2015).

Ces sites se retrouvent en bordure de feuillet de certains minéraux argileux tels que les illites ou les vermiculites. Une fois piégés dans ces sites, le césium est généralement considéré comme fixé de manière quasi irréversible (RIGOL *et al.*, 2002 ; FULLER *et al.*, 2015 ; LEE *et al.*, 2017).

La forte rétention du Cs par les minéraux argileux freine sa migration dans les sols. En prenant l'exemple récent de Fukushima-Daiichi, MISHRA *et al.* (2016) ont montré que la majeure partie du césium (> 90%) reste bloquée dans les 5 premiers centimètres de sol sur les différents échantillons de sols qu'ils ont étudiés. En explorant plus en profondeur, ils montrent qu'à partir de 20 cm de profondeur, la concentration en ^{137}Cs a diminué d'une puissance de 10. Ces observations rappellent celles faites à Nagasaki, 51 ans après l'explosion nucléaire de la première bombe au plutonium (FUJIKAWA *et al.*, 1999).

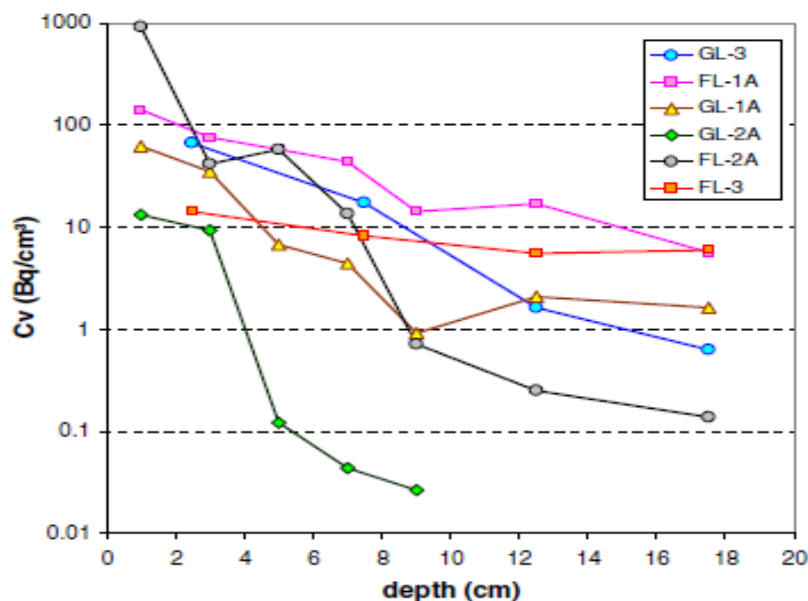


Figure I. 11 Distributions verticales de la concentration volumique de ^{137}Cs dans différents échantillons de sols aux alentours de la centrale de Fukushima-Daiichi (MISHRA *et al.*, 2016)

Globalement, la cinétique d'adsorption est considérée comme rapide dans les sols et plus particulièrement dans les minéraux argileux qui contrôlent l'adsorption –moins de 2 jours (WU *et al.*, 2009)-. La cinétique d'adsorption dans les sols composés d'illite ou de vermiculite est plus lente-supérieur à 7 jours-du fait de la présence de FES dans lesquels l'équilibre d'adsorption est plus long à atteindre (SAWHNEY, 1966 ; COMANS & HOCKLEY, 1992). De plus, l'adsorption est faiblement dépendante du pH – forte augmentation de l'adsorption en fonction du pH aux pH les plus acides puis stabilisation (WU *et al.*, 2009 ; VERMA *et al.*, 2014) – et elle est dépendante de la force ionique du milieu – plus I est élevée et plus l'adsorption du Cs est faible (MISSANA *et al.*, 2014).

Bien que l'interaction du Cs^+ avec la matière organique soit relativement plus faible que celle d'autre cation plus chargé (FUJIKAWA *et al.*, 1999), la présence de matière organique dans les sols semble avoir un effet sur l'adsorption du Cs. Il est montré que la présence de MO dans le système diminue l'adsorption par les argiles (STAUNTON & ROUBAUD, 1997 ; KIM *et al.*, 2006). Puisque l'interaction des alcalins avec la MO est faible relativement à des cations plus chargés (D'ORLYÉ & REILLER, 2012), il est souvent affirmé que la MO, en se fixant sur l'argile, peut bloquer physiquement l'accès à certains sites de fixation (CHANG *et al.*, 1993 ; DUMAT & STAUNTON, 1999 ; KORNILOVICH *et al.*, 2000). Des études de désorption

montrent néanmoins que si la matière organique diminue l'adsorption sur l'argile, elle améliore la désorption globale (MAGUIRE *et al.*, 1992 ; SHABAN & MIKULAJ, 1996). Ceci peut être provoqué par le fait que l'adsorption de Cs^+ sur la MON est réversible, ce qui le rend plus disponible (HSU & CHANG, 1994). Cependant, l'impact de la MON sur l'adsorption du Cs dans les sols reste minime au regard de sa relativement faible concentration naturelle. QIN *et al.* (2012) ont étudié les sols à Fukushima, suite à l'accident nucléaire, pour constater que 94% du césium se trouvait dans la partie argileuse des sols. La complexation du Cs par la MON étant assez faible les déterminations de constantes de complexation de Cs^+ sur la MON sont jusqu'à présent assez rares. On peut citer à titre d'exemple D'ORLYÉ & REILLER (2012) qui montrent une décroissance assez faible des constantes de complexation dans la série des alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+) en accord avec les effets cosmotrope/chaotrope dans la série des alcalins (MARCUS, 1985).

Les comportements proches du césium et du potassium lui permettent, par la suite, de se transférer du sol aux plantes par voie racinaire. La force de ce transfert dépend ensuite des propriétés intrinsèques des sols – FRISSEL *et al.* (2002) ont recensé les différents facteurs de transfert sol/plante en fonction du pH du sol ou de sa concentration en K^+ échangeable–, mais également du type de culture (herbe, céréales, etc.).

2.1.2.2 Le strontium

2.1.2.2.1 Généralités

Le strontium – 87,62 u (WIESER, 2006) – est un métal faisant partie de la famille des alcalino-terreux. Il possède des caractéristiques physico-chimiques proches de celles du calcium et du baryum. De plus, son rayon ionique proche de celui du calcium lui permet de s'y substituer dans l'environnement, mais également dans les organismes vivants, notamment au niveau des os et des dents (COMAR *et al.*, 1957). Le strontium présente 4 isotopes naturels stables : ^{88}Sr (le plus abondant), ^{87}Sr , ^{86}Sr , ^{84}Sr . On les retrouve originellement dans certains minerais tels que la strontianite (SrCO_3) et la célestite (SrSO_4). Par la suite, le Sr est disséminé dans l'environnement selon deux mécanismes : altération des minéraux primaires et dépôt atmosphérique. Le fractionnement isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ permet d'appréhender l'apport de ces deux mécanismes (BEDEL, 2015).

Plusieurs isotopes du Sr résultent de la fission de ^{235}U . Ces principaux isotopes sont ^{85}Sr , ^{89}Sr et surtout le ^{90}Sr . Compte tenu de sa période radioactive de 28,79 années, le ^{90}Sr est un isotope important à prendre en compte dans les calculs d'impact liés aux relâchements accidentels.

Dans l'environnement, la présence de strontium radioactif, et principalement de ^{90}Sr , résulte des mêmes phénomènes que le césium : essais nucléaires, fonctionnement des centrales nucléaires et accidents nucléaires.

2.1.2.2.2 Rétention du strontium dans les sols

Le strontium s'adsorbe majoritairement sous la forme du cation Sr^{2+} dans les sols par échange ionique avec le calcium, mais également avec les autres cations échangeables. Si l'adsorption de Sr dans les sols est rapide, sa désorption est beaucoup plus lente. Cela fait du strontium un cation moyennement mobile dans les sols. Son adsorption augmente légèrement avec le pH et diminue avec l'augmentation de la force ionique.

En prenant une fois encore l'exemple de l'accident de Fukushima-Daiichi, HAN *et al.* (2016) ont étudié la distribution du ^{90}Sr dans les sols de l'île de Jeju en Corée du Sud suite à l'accident et ont ainsi pu mettre en évidence que ^{90}Sr reste fixé sur les premières couches des sols.

Le strontium ne présentant pas d'interactions aussi fortes que Cs avec les sols, la distribution verticale de Sr dans le sol est plus diffuse mais la majeure partie reste tout de même confinée dans les 10 premiers cm (Figure I. 12).

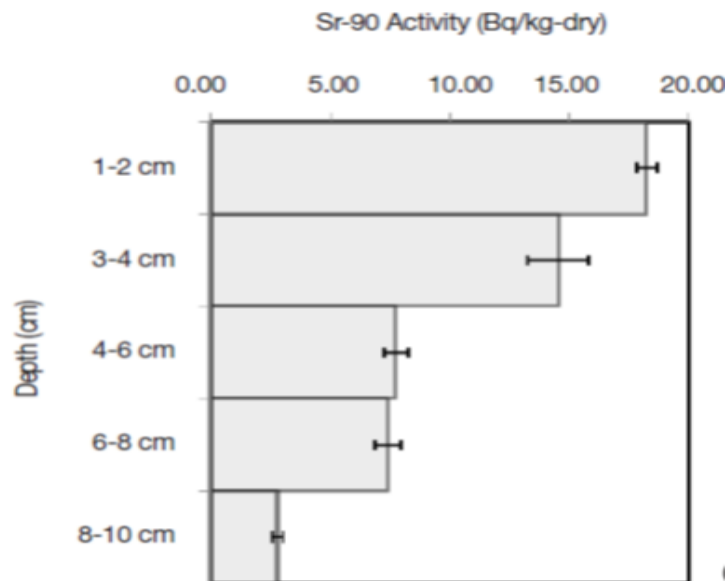


Figure I. 12 Distribution verticale de ^{90}Sr dans les sols de l'île de Jeju en Corée du Sud (HAN *et al.*, 2016)

Les interactions avec les substances humiques sont faibles. Toutes les études menées s'accordent sur le fait que la présence de substance humique dans le milieu n'a qu'un effet très limité sur l'adsorption de Sr^{2+} sur les phases minérales (SAMADFAM *et al.*, 1998 ; SHABAN & MACÁŠEK, 1998 ; BELLENGER & STAUNTON, 2008 ; SINGH *et al.*, 2009). HELAL *et al.* (1998) ont, tout de même, montré que la présence de calcium dans le milieu favorise la précipitation du strontium avec les acides humiques. Ceci semble notamment être dû au fait que Ca^{2+} et Sr^{2+} forment des complexes de stabilité comparable avec les acides humiques. PAULENOVÁ *et al.* (2000) ont ainsi estimé les constantes de complexation de ces deux cations et ont montré que ces valeurs de constantes sont assez proches. Ceci corrobore les estimations de MILNE *et al.* (2003) liant les constantes de stabilité aux constantes d'hydrolyses des cations.

Le strontium peut également se transférer dans les différents végétaux. Ce transfert dépend fortement de la présence de Ca^{2+} et Mg^{2+} échangeables dans le sol qui peuvent entrer en compétition pour le transfert (CAMPS *et al.*, 2004).

2.2 Modélisation d'adsorption

La modélisation des résultats d'adsorption permet de rendre compte des mécanismes de rétention qui opèrent et donc de caractériser et/ou quantifier ces mécanismes. Il existe

pour cela un certain nombre de modèles : empiriques tels que l'isotherme de LANGMUIR (1918) mais également des modèles thermodynamiques s'appuyant sur la loi d'action de masse tels que ceux de complexation de surface ou d'échange d'ions.

2.2.1 Modèles empiriques d'adsorption

Les modélisations empiriques d'adsorption permettent de tirer des informations sur la réactivité des milieux étudiés. Elles mettent en relation la concentration à l'équilibre du soluté avec la concentration adsorbée par le solide. Ces modélisations sont principalement utilisées dans le cadre d'études sur échantillons réels.

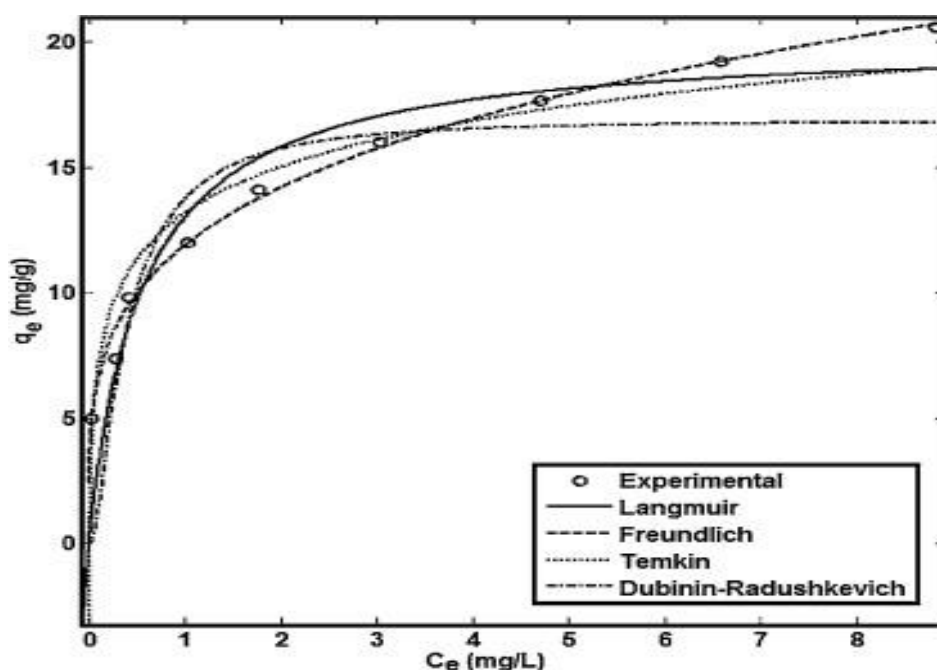


Figure I. 13 Comparaison des différents modèles empiriques d'adsorption vis-à-vis de l'adsorption du Pb (II) par un chitosan (ANITHA *et al.*, 2015)

La Figure I. 13 montre les différentes représentations graphiques des principaux modèles empiriques d'adsorption décrits succinctement ci-après.

Isotherme de LANGMUIR (1918)

Cette isotherme permet de traiter une adsorption monocouche avec un nombre fini de sites de fixation. Elle revient à traiter d'adsorption comme une forme de la loi d'action des masses. Ainsi, l'équation linéaire de Langmuir peut se présenter sous la forme :

$$\frac{C_f}{q_s} = \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} + \frac{C_f}{q_{max}} \quad (1)$$

avec C_f concentration du composé dans la solution à l'équilibre (mg/L), q_s quantité du composé dans l'adsorbant à l'équilibre (mg/g), K_L constant de Langmuir (L/mg), et q_{max} quantité maximale pouvant être adsorbée (mg/g).

Ce modèle a notamment été utilisé par GUIMARÃES *et al.* (2015) pour décrire l'adsorption du strontium sur une montmorillonite.

Isotherme de Freundlich (FREUNDLICH & HATFIELD, 1926) :

Cette isotherme ne présente pas de contrainte au niveau du nombre de couches et permet de modéliser une adsorption sur surface non homogène :

$$q_s = K (C_f)^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

avec : K (L/g) et n , constantes de Freundlich.

Isotherme de Temkin (TEMKIN & PYZHEV, 1940) :

Cette isotherme s'appuie sur le fait que la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec l'adsorption et que celle-ci est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison.

Isotherme de Dubinin–Radushkevich (DUBININ, 1960) :

Cette dernière isotherme permet de travailler avec une surface hétérogène tout en prenant également en compte l'énergie d'adsorption.

Au final, ces modèles n'ont un intérêt que descriptif des phénomènes mis en jeu. De plus, les données pouvant être tirées de ces isothermes ne sont valables que dans les conditions physico-chimiques de l'acquisition. Pour rendre compte d'un comportement plus global et extrapolable de l'adsorption, il est donc nécessaire d'utiliser des modèles plus complets tels que les modèles thermodynamiques d'adsorption.

2.2.2 Modèles thermodynamiques d'adsorption

Le choix du modèle se fait selon le processus physico-chimique qui entre en jeu. Dans le cas des argiles, les modèles d'échange ionique, principalement, ou de complexation de surface sont les plus couramment utilisés.

2.2.2.1 Modèles de complexation de surface

Les modèles de complexation de surface reposent sur les interactions solide-liquide à l'échelle microscopique. La rétention est représentée par des interactions chimiques et par une description de la répartition des charges à la surface. Ces charges de surface apparaissent dans les minéraux argileux selon deux processus. Des charges négatives peuvent résulter de substitution isomorphique au sein de la structure minéralogique du minéral. D'autres charges peuvent également provenir des groupements fonctionnels ionisables (silanol, aluminol) en surface du solide (cf. § 2.1.1.1.2). Ces charges provenant des groupes fonctionnels sont par conséquent dépendantes du degré d'hydrolyse de ces groupes et donc dépendantes du pH en solution. Les modélisations de complexation de surface reposent donc sur la compensation de ces charges de surface par les ions en solution.

Modèle de la double couche diffuse (STUMM & MORGAN, 1970)

Le modèle de la couche diffuse repose sur l'existence supposée d'une couche compacte et chargée (couche 0) accolée à la surface du matériau. Cette couche est composée des ions adsorbés sur le matériau et présente donc une charge σ_0 . La charge est directement compensée par les contres-ions d'une couche diffuse d de charge σ_d et implique une électroneutralité entre les deux couches.

$$\sigma_0 + \sigma_d = 0 \quad (3)$$

$$\psi_d = \psi_0 \quad (4)$$

Le potentiel électrique de surface de la couche de Stern ψ_d dépend alors de la charge de cette surface mais également de la force ionique de la solution.

$$\sigma_d = -\sqrt{8.R.T.\epsilon.I} \cdot \sinh\left(\frac{F.z.\psi_d}{2.R.T}\right) \quad (5)$$

Modèle de la capacité surfacique constante (SCHINDLER & KAMBER, 1968)

Ce modèle est un cas limite du modèle de la double couche diffuse. Dans ce modèle, l'épaisseur de la couche diffuse est considérée comme nulle. La couche devient donc assimilable à un plan et sa charge de surface σ_0 devient proportionnelle au potentiel de surface ψ_0 .

$$\sigma_0 = C.\psi_0 \quad (6)$$

Avec C (F.m⁻²) la capacité du condensateur.

Néanmoins, cette hypothèse n'est en toute rigueur applicable que dans des solutions à force ionique supérieure à 0,1 M ou dans des cas où l'adsorption est faiblement dépendante de la force ionique (SPOSITO, 1996), ce qui n'est généralement pas le cas dans les processus d'échange d'ion.

Modèle de la triple couche (DAVIS *et al.*, 1978).

Contrairement aux précédents modèles, le modèle de la triple couche développé par DAVIS *et al.* (1978) permet de rendre compte de l'adsorption des ions de l'électrolyte autres que H^+ et OH^- . Dans ce modèle, la couche de Stern est décomposée en 2 couches internes et externes de Helmholtz, séparées par un plan β où viennent se placer les autres ions ayant une affinité plus faible pour la surface que H^+ et OH^- . Les relations charge-potentiel deviennent :

$$\sigma_0 + \sigma_d + \sigma_\beta = 0 \quad (7)$$

$$\sigma_0 = C. (\psi_0 - \psi_\beta) \quad (8)$$

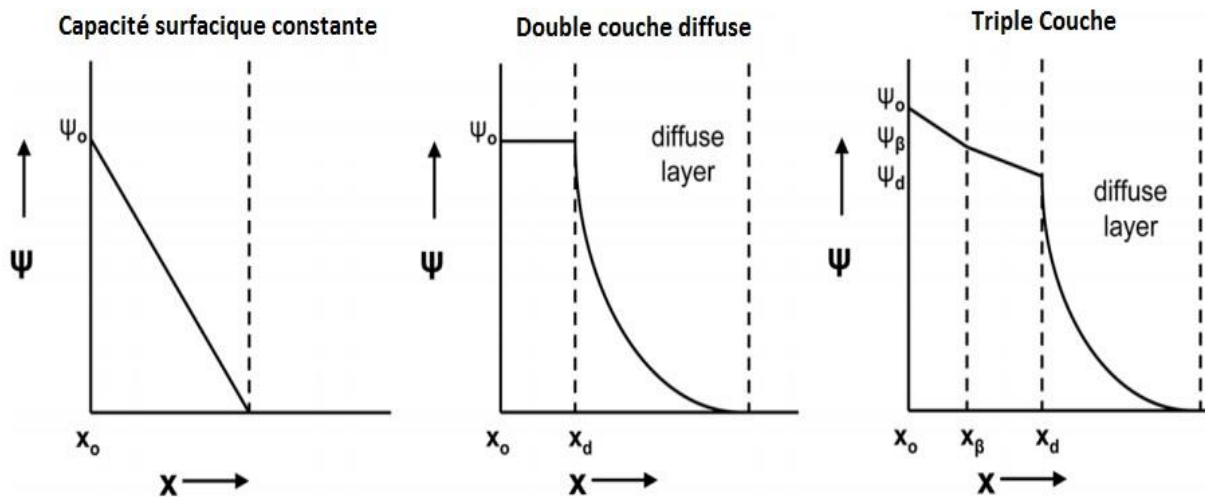


Figure I. 14 Représentation graphique des trois modèles de complexation de surface (adapté de GOLDBERG *et al.*, 2007).

Le choix du modèle utilisé se fait généralement selon la force ionique utilisée. La représentation graphique générale de ces trois modèles de complexation de surface est montrée dans la Figure I. 14.

Modèles MUSIC et CD-MUSIC (HIEMSTRA *et al.*, 1989 ; HIEMSTRA & VAN RIEMSDIJK, 1996)

Contrairement aux modèles précédents, les modèles MUSIC (Multi-Site Complexation) et CD (Charge Distribution)-MUSIC permettent de différencier plusieurs types de sites réactifs. Chacun de ces sites est identifié selon des considérations cristallographiques. La

réactivité acido-basique de ces sites est ensuite évaluée par corrélation avec des équilibres de formation de complexes hydroxyles en solution.

Ces modèles permettent une description précise des interfaces solide/liquide mais nécessitent l'acquisition de nombreux paramètres pour décrire les différents sites réactionnels du solide (identification des groupements fonctionnels de surface, de la charge de surface, du potentiel de surface et de la stœchiométrie des réactions d'adsorption). Ces paramètres sont difficilement accessibles, ce qui peut rendre les modélisations de complexation de surface difficiles à appliquer.

2.2.2.2 Modèles d'échange d'ions

Les modélisations d'échange d'ions ne peuvent décrire précisément les interactions aux interfaces solide/liquide à l'échelle microscopique. Néanmoins, elles permettent de caractériser à l'échelle macroscopique les capacités d'adsorption d'un matériau, et ceci, à l'aide d'une démarche expérimentale et d'une exploitation mathématique relativement simple.

2.2.2.2.1 La théorie autour des modèles d'échange d'ions

Les modèles d'échange d'ion ont rencontré un vif succès pour la description des phénomènes de rétention des ions sur une surface solide. Ils sont notamment à la base du développement des technologies d'échangeurs d'ions (TREMILLON, 1965), très utilisées en chimie séparative.

Une schématisation des différences conceptuelles entre les modèles de complexation de surface et les modèles d'échange d'ions est représentée dans la Figure I. 15. Les modèles d'échange d'ions s'appuient sur une considération thermodynamique et macroscopique des échanges ayant lieu à l'interface entre la phase solide et la phase liquide. A cette interface, la phase solide apporte, en quantité fixe, des charges positives ou négative (cf. § 2.1.1.1.2) qui sont directement compensées par les contre-ions de la phase liquide. Ainsi, l'ensemble est constitué de deux phases homogènes et non-miscibles. Cet ensemble est considéré comme électriquement neutre.

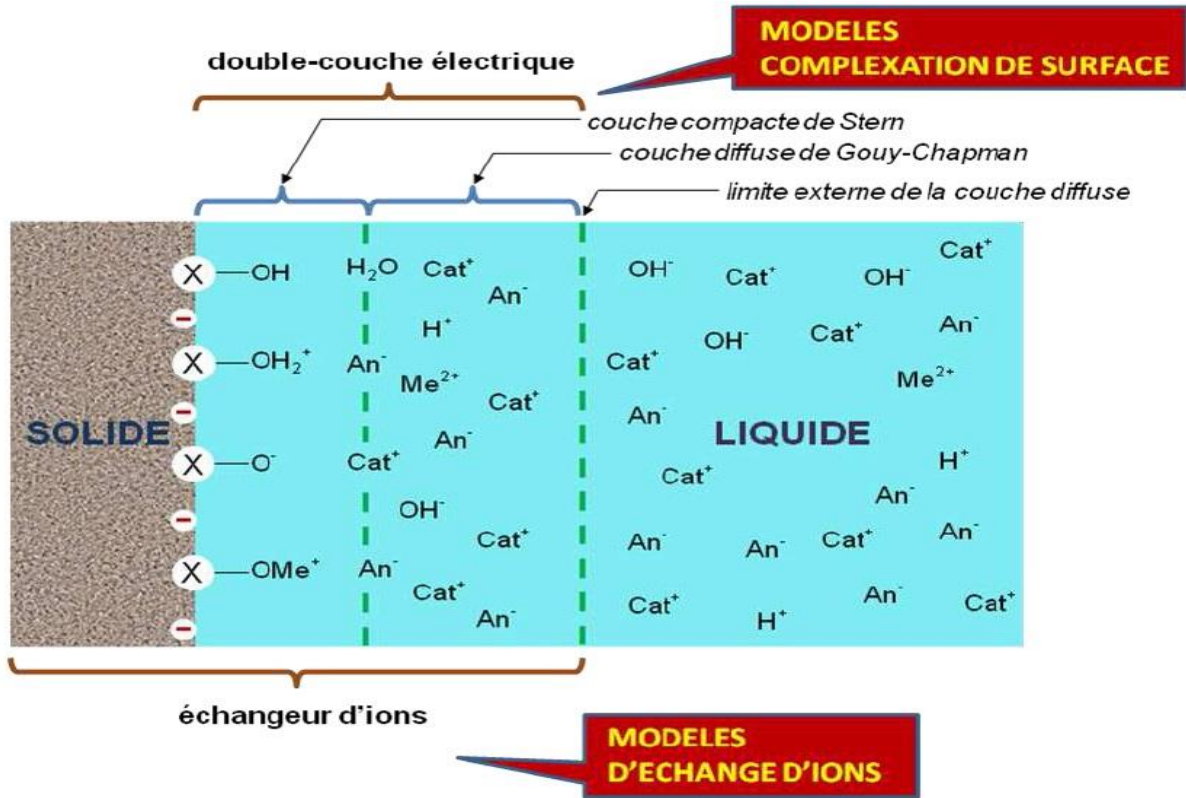
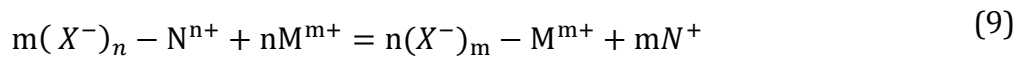


Figure I. 15 Représentation des différences conceptuelles entre les modèles de complexation de surface et les modèles d'échange d'ions (Lu, 2013).

L'un des premiers modèles théoriques d'échange d'ions a été développé par GAINES & THOMAS (1953). Ce modèle part du postulat que seuls les cations libres (non complexés) peuvent s'adsorber à la surface des solides et que ce solide est constitué d'un unique type de site de fixation présent en quantité finie. L'adsorption se fait alors à l'aide d'un phénomène de compétition entre les différents ions de la phase solide cherchant à neutraliser les charges des sites de fixation. La réaction d'échange cationique entre un ion N^{n+} et un ion M^{m+} sur un site d'adsorption X^- .



Cette réaction est décrite par la loi d'action des masses et la constante d'équilibre associée résulte de l'équation suivante:

$$K_{mN^{n+}/nM^{m+}} = \frac{((X^-)_m - M^{m+})^n \cdot (N^{n+})^m}{((X^-)_n - N^{n+})^m \cdot (M^{m+})^n} \quad (10)$$

avec () activité des espèces dissoutes et adsorbées.

Cette constante d'équilibre peut être développée de la façon suivante :

$$K_{mN^{n+}/nM^{m+}} = \frac{[(X^-)_m - M^{m+}]^n \cdot (f_{(X^-)_m - M^{m+}})^n \cdot [N^{n+}]^m \cdot \gamma_{N^{n+}}^m}{[(X^-)_n - N^{n+}]^m \cdot (f_{(X^-)_n - N^{n+}})^m \cdot [M^{m+}]^n \cdot \gamma_{M^{m+}}^n} \quad (11)$$

avec respectivement [] et [] les concentrations libres à l'équilibre et adsorbées, f les coefficients d'activité des espèces adsorbées et γ les coefficients d'activité des espèces en solution.

Les activités des solutés peuvent être déterminées en calculant les coefficients d'activité à partir de différents modèles de corrections d'activités tels que ceux de Debye-Huckel ou DAVIES (1962). Les activités des espèces adsorbées sont quant à elles plus difficiles à déterminer du fait de l'absence de modèles permettant d'accéder aux coefficients d'activité des espèces adsorbées. Différents formalismes ont été mis en place pour s'affranchir de ces coefficients d'activité, tels que ceux de VANSELOW (1932), GAPON (1933) ou GAINES & THOMAS (1953). La convention de GAINES & THOMAS (1953) est la plus fréquemment utilisée pour les études d'adsorption sur les sols et les minéraux argileux (POINSSOT *et al.*, 1999 ; VOEGELIN *et al.*, 2000 ; LEROY *et al.*, 2007). Elle considère que l'activité des espèces adsorbée est égale à leurs fractions équivalentes :

$$\frac{[(X^-)_m - M^{m+}]}{CEC} = \frac{m \cdot [(X^-)_m - M^{m+}]}{CEC} \quad (12)$$

avec [] la concentration adsorbée en mmol.g⁻¹ et CEC la capacité d'échange cationique en mmol.g⁻¹.

Ainsi la constante de sélectivité de Gaines-Thomas peut se formuler ainsi :

$$K_{mN^{n+}/nM^{m+}}^{GT} = \frac{\left(\frac{m \cdot [(X^-)_m - M^{m+}]}{CEC} \right)^n \cdot [N^{n+}]^m \cdot \gamma_{N^{n+}}^m}{\left(\frac{n \cdot [(X^-)_n - N^{n+}]}{CEC} \right)^m \cdot [M^{m+}]^n \cdot \gamma_{M^{m+}}^n} \quad (13)$$

De cette façon, tous les paramètres nécessaires à la détermination du coefficient de sélectivité se déterminent aisément de manière expérimentale.

Les premiers modèles d'échange d'ions ont néanmoins montré leurs limites pour décrire les mécanismes d'adsorption sur différents matériaux. Ces premiers modèles considéraient les matériaux comme des échangeurs ne possédant qu'un unique site d'adsorption. Des études sur matériaux phyllosilicatés ont par la suite montré qu'un site ne suffisait pas toujours pour exprimer le comportement d'un échangeur sur une large gamme de concentration ou de pH (SAWHNEY, 1972). Pour pallier à ce problème, BROUWER *et al.* (1983) a introduit 3 sites distincts d'adsorption pour représenter le comportement du césium et du rubidium sur une illite.

2.2.2.2 Modélisation des échangeurs d'ions multi-sites

Pour pallier à ces phénomènes, des propositions de modèles d'échanges d'ions à plusieurs sites ont vu le jour (BROUWER *et al.*, 1983 ; LY *et al.*, 1991). Si ces nouveaux modèles semblent présenter plus de garanties que celui mono-site (SANCHEZ-VILA & BOLSTER, 2009), ils ne représentent toujours pas parfaitement les systèmes étudiés du fait de la grande complexité de ceux-ci. Le nombre de sites à considérer pose d'ailleurs souvent problème. BROUWER *et al.* (1983) ont utilisé un modèle à 3 sites pour modéliser le comportement d'adsorption du césium dans une illite tandis que POINSSOT *et al.* (1999) ont montré que 2 sites d'adsorption pouvaient suffire. BRADBURY & BAEYENS (2000) ont également utilisé une modélisation à 3 sites de fixations, en utilisant le formalisme de GAINES & THOMAS (1953) pour modéliser efficacement le comportement du Cs sur des roches argileuses.

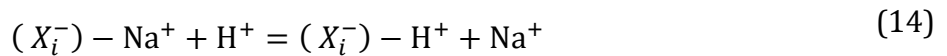
La plupart de ces modèles ne prennent pas en compte les effets de chimie en solution. Par exemple, la possible complexation des cations adsorbés n'est pas considérée. L'influence du proton n'est également pas introduite dans ces modèles. C'est notamment le cas du modèle, développé par BRADBURY & BAEYENS (1997), décrivant les mécanismes d'adsorption de Ni et de Zn dans une montmorillonite à l'aide d'une équation d'échange cationique associée à un terme de complexation de surface non-électrostatique. Ce modèle a notamment été repris par MISSANA & GARCÍA-GUTIÉRREZ (2007) pour décrire l'adsorption de Sr et de Ca dans une bentonite. Si ce modèle permet une bonne représentation des phénomènes d'adsorption à pH fixe, l'absence de considération des échanges entre les cations initialement adsorbés (ou ceux de l'électrolyte) avec le proton empêche le transfert des résultats de modélisation sur différentes gammes de pH. Les constantes de sélectivité ainsi obtenues ne sont ainsi

valables qu'à une valeur de pH. Un modèle d'échange d'ions multi-site proposé par LY *et al.* (1991) a donc été retenu car il permet la prise en compte dans le formalisme mathématique de ces différents phénomènes (effet de complexation, effet d'hydrolyse ou effet du pH).

La modélisation des échangeurs d'ions multi-sites proposée par LY *et al.* (1991) s'appuie sur les travaux de TREMILLON (1965) concernant les résines échangeuses d'ions. Elle s'applique en principe à tout système composé de deux phases non miscibles dont l'une est un solide qui, une fois en contact avec une phase liquide, joue le rôle d'échangeur d'ions. Cet échangeur d'ions doit posséder les propriétés suivantes:

- la surface est composée de sites réactionnels (charges structurales provoquées par les substitutions isomorphiques ou groupes fonctionnels comme les silanols) dont les charges sont exactement compensées par les contre-ions de la phase liquide. L'ensemble solide/ions compensateurs/couche de solvant lié au solide est considéré comme une phase homogène et globalement neutre ;
- l'échangeur d'ions possède différents types de sites réactionnels dont la concentration est exprimée en moles par unité de masse d'échangeur (SC_i en mmol.g^{-1}).

Chaque site d'adsorption de l'échangeur est ainsi défini par sa concentration de site SC_i et ses coefficients de sélectivité entre 2 cations. Dans le cas d'un échangeur saturé sous forme sodique mis en contact avec de l'eau, l'équilibre d'échange peut s'écrire comme suit.



La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit alors comme suit.

$$K_{\text{Na}^+/\text{H}^+}^i = \frac{[(X_i^-) - \text{H}^+] \cdot f_{(X_i^-) - \text{H}^+} \cdot [\text{Na}^+] \cdot \gamma_{\text{Na}^+}}{[(X_i^-) - \text{Na}^+] \cdot f_{(X_i^-) - \text{Na}^+} \cdot [\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+}} \quad (15)$$

Les constantes d'activité des espèces adsorbées restant inconnues et inestimables, il est convenu dans ce modèle que le rapport de ces constantes est égal à 1. Cette approximation permet donc de définir un coefficient de sélectivité, dit apparent, facilement estimable.

$$K_{Na^+/H^+}^{*i} = \frac{[(X_l^-) - H^+] \cdot [Na^+] \cdot \gamma_{Na^+}}{[(X_l^-) - Na^+] \cdot [H^+] \cdot \gamma_{H^+}} \quad (16)$$

La concentration de site est définie comme égale à la somme des concentrations adsorbées par le site.

$$SC_i = [(X_l^-) - H^+] + [(X_l^-) - Na^+] \quad (17)$$

Expérimentalement, la caractérisation des différents sites de fixation s'effectue à l'aide de courbes de saturation de l'échangeur et d'isothermes d'adsorption des ions étudiés. Ainsi, l'échangeur est dans un premier temps caractérisé par la détermination de ses concentrations de site et de ses coefficients de sélectivité proton/cation majeur. Cette première caractérisation s'effectue grâce à la modélisation de courbes de saturation d'un échangeur - sous forme mono-ionique pour éviter tout effet de compétition - par un ion en fonction du pH. La Figure I. 16 montre un exemple de saturation d'un échangeur cationique triacide par un cation M^+ en fonction du pH.

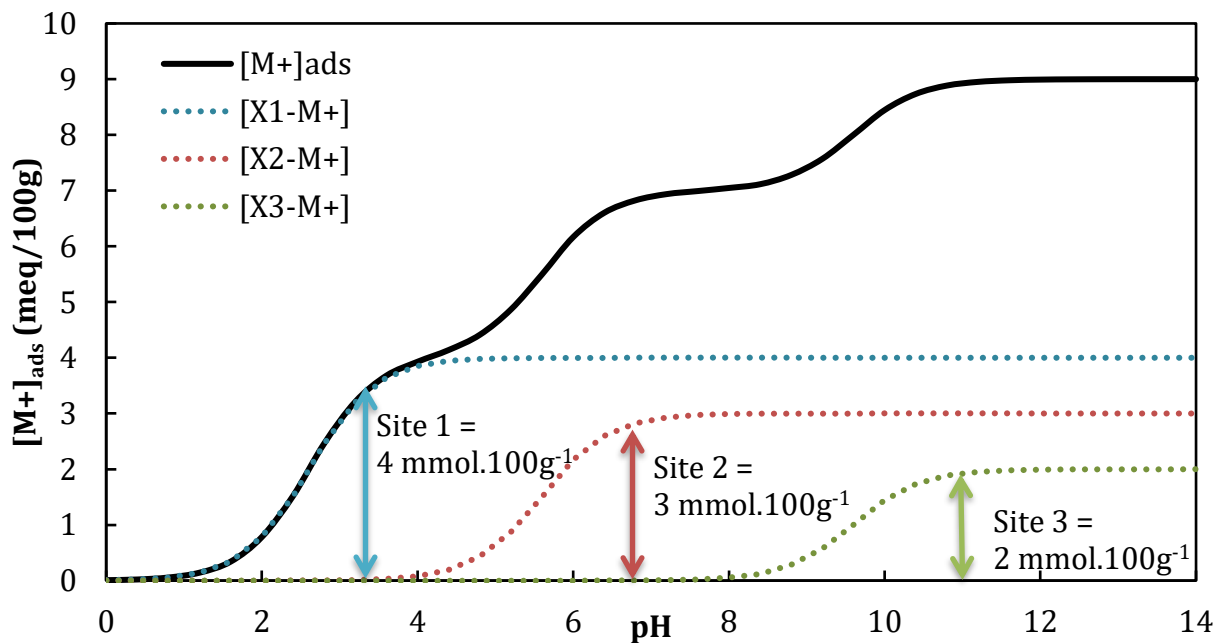


Figure I. 16 Courbe de saturation par M^+ d'un échangeur cationique triacide en fonction du pH

Ce type d'étude et de modélisation a notamment été réalisé par MOTELLIER *et al.* (2003) pour caractériser les propriétés d'échange d'ion de l'argilite du Callovo-Oxfordien et en déduire une composition théorique d'eau interstitielle. JACQUIER *et al.* (2004) a utilisé ce même procédé pour déduire les propriétés de rétention de l'argilite de Tournemire. Ce modèle a également été utilisé pour caractériser des minéraux argileux purs : TERTRE *et al.* (2013) pour décrire une vermiculite et REINOSO-MASET & LY (2014) pour une kaolinite.

Une fois les différents sites caractérisés, la réalisation d'isotherme d'adsorption d'un cation en trace dans un échangeur permet de déterminer les coefficients de sélectivité corrigés entre ce cation et un autre cation majeur ou le proton. Ces isothermes sont généralement réalisées selon deux façons. Soit l'isotherme est effectuée à force ionique et pH constant, et en faisant varier la concentration initiale du cation adsorbé. Ce cas permet d'étudier les différents comportements d'adsorption d'un cation à un pH fixe. C'est ainsi que les *Frayed Edge Sites* des illites ont notamment pu être caractérisées (cf. § 2.1.2.1.2).

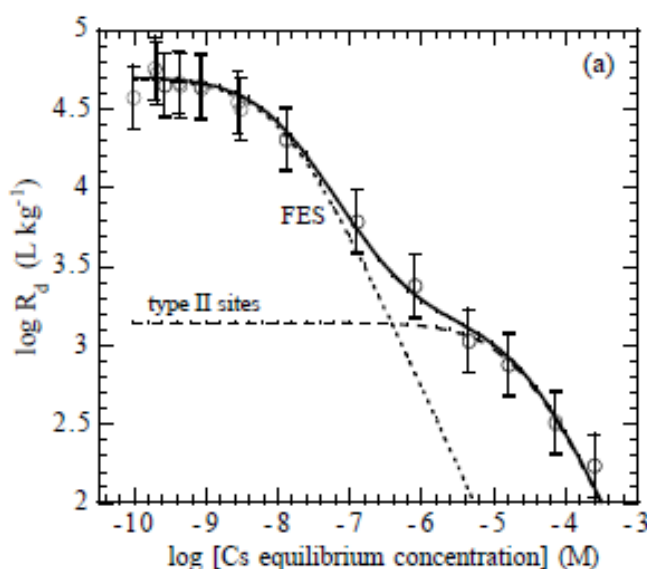


Figure I. 17 Isotherme d'adsorption du césium en concentration sur une illite du Puy sodique (POINSSOT *et al.*, 1999)

Les isothermes d'adsorption peuvent également être réalisées à force ionique et concentration initiale constantes, en faisant varier le pH de la solution (cf. Figure I. 18). Cela permet de rendre compte des différents comportements d'adsorption d'un cation en fonction du pH, et donc en fonction des comportements de protonation/déprotonation des

différents groupements des minéraux argileux, mais également de ses propres comportements d'hydrolyse.

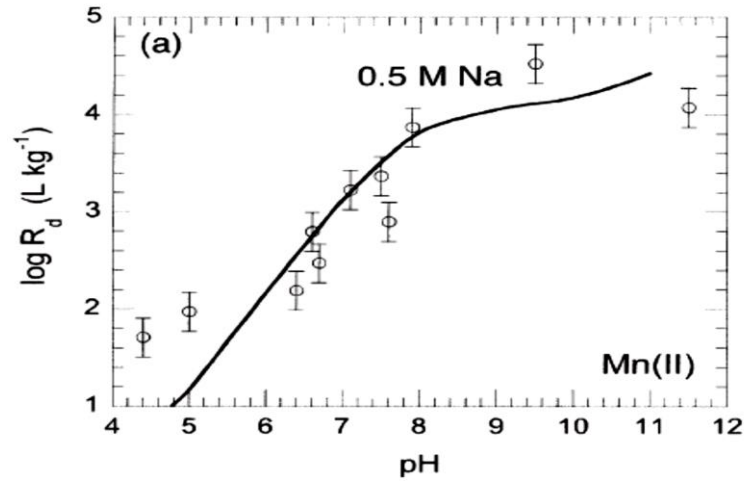


Figure I. 18 Isotherme d'adsorption en pH du manganèse sur une bentonite Na-SWy-1 à I = 0.5 M (NaClO₄) (BRADBURY & BAEYENS, 2005)

Dans chacun de ces cas, les isothermes représentent le coefficient de distribution K_D (ou de partage R_D) qui permet de mesurer l'efficacité d'adsorption :

$$K_D(\text{ou } R_D) = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \text{ (mL.g}^{-1}\text{)} \quad (18)$$

Avec $[\bar{M}]$ la concentration adsorbée de M (en mmol.g⁻¹) et $[M]$ la concentration libre à l'équilibre de M (en mol.L⁻¹).

La modélisation des isothermes d'adsorption par le modèle des échangeurs d'ions multi-sites consiste à recalculer le coefficient de distribution selon les conditions physico-chimiques expérimentales. Dans un premier temps, on redéfinit les concentrations comme étant égales à la somme des concentrations des ions adsorbés. Dans le cas de l'échange d'un cation M^{m+} dans un échangeur saturé en cation N^{n+} , SC_i se réécrit de la manière suivante :

$$SC_i = [(X_l^-) - H^+] + n[(X_l^-)_n - N^{n+}] + m[(X_l^-)_m - M^{m+}] \quad (19)$$

avec :

$$K_{N^{n+}/nH^+}^{*i} = \frac{[(X_l^-) - H^+]^n \cdot [N^{n+}] \cdot \gamma_{N^{n+}}}{[(X_l^-)_n - N^{n+}] \cdot [H^+]^n \cdot \gamma_{H^+}^n} \quad (20)$$

$$K_{M^{m+}/mH^+}^{*i} = \frac{[(X_l^-) - H^+]^m \cdot [M^{m+}] \cdot \gamma_{M^{m+}}}{[(X_l^-)_m - M^{m+}] \cdot [H^+]^m \cdot \gamma_{H^+}^m} \quad (21)$$

La concentration de site peut alors se ré-exprimer en fonction de $[(X_l^-) - H^+]$:

$$SC_i = [(X_l^-) - H^+] + n \frac{[(X_l^-) - H^+]^n \cdot [N^{n+}] \cdot \gamma_{N^{n+}}}{K_{N^{n+}/nH^+}^{*i} \cdot [H^+]^n \cdot \gamma_{H^+}^n} + m \frac{[(X_l^-) - H^+]^m \cdot [M^{m+}] \cdot \gamma_{M^{m+}}}{K_{M^{m+}/mH^+}^{*i} \cdot [H^+]^m \cdot \gamma_{H^+}^m} \quad (22)$$

Étant donné que chaque élément de cette équation est expérimentalement atteignable, la résolution de cette équation permet de déterminer $[(X_l^-) - H^+]$. Ensuite, il est possible de calculer la valeur de $[(X_l^-)_m - M^{m+}]$ à l'aide de l'équation 21 et ainsi obtenir le coefficient de distribution à l'aide de :

$$K_D = \frac{[\bar{M}]}{[M]} = \sum_i \frac{[(X_l^-)_m - M^{m+}]}{[M]} \quad (23)$$

Pour déterminer les coefficients de sélectivité K_{M^{m+}/mH^+}^{*i} , il suffit donc d'ajuster leurs valeurs pour harmoniser au mieux, les K_D expérimentaux avec ceux calculés par modélisation. La démarche complète de modélisation par ce modèle d'échange d'ions multi-sites sera plus amplement détaillée plus tard dans ce manuscrit.

3 Références

Aiken G.R., McKnight D., Wershaw R.L., & MacCarthy P. (1985) *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*. Wiley-Intersciences. New-York, NY, USA. pp. 692.

Aiken G.R. & Malcolm R.L. (1987) Molecular weight of aquatic fulvic acids by vapor pressure osmometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2177-2184.

Anitha T., Kumar P.S., Kumar K.S., Ramkumar B., & Ramalingam S. (2015) Adsorptive removal of Pb(II) ions from polluted water by newly synthesized chitosan - polyacrylonitrile blend: Equilibrium, kinetic, mechanism and thermodynamic approach. *Process Saf. Environ. Prot.* **98**, 187-197.

ANR (2012) Appel à projets "Recherche en matière de sûreté nucléaire et de radioprotection" (RSNR). <http://www.agence-nationale-recherche.fr/investissements-d-avenir/appels-a-projets/2012/recherche-en-matiere-de-surete-nucleaire-et-de-radioprotection/>.

ATSDR (2004) Toxicological Profile for Cesium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp157.pdf>.

Baalousha M. & Lead J.R. (2007) Characterization of natural aquatic colloids (< 5 nm) by flow-field flow fractionation and atomic force microscopy. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 1111-1117.

Barruel G. (2014) Synthèse 1 JE-Sols. AGROPARISTECH, DEMET-CR-14-0144-A. <http://www.ged-demeterres.cea.fr/Members/AF132352/synthese-1-je-sols>.

Bedel L. (2015) Approche isotopique pour tracer la dynamique des éléments dans deux écosystèmes forestiers du plateau lorrain, développés sur des sols polycycliques, Thèse, Université de Lorraine.

Bellenger J.-P. & Staunton S. (2008) Geological Society of America Bulletin Adsorption and desorption of ^{85}Sr and ^{137}Cs on reference minerals, with and without inorganic and organic surface coatings. *J. Environ. Radioact.* **99**, 831-840.

Bjerregaard P. & Andersen O.L.E. (2007) CHAPTER 13 - Ecotoxicology of Metals—Sources, Transport, and Effects in the Ecosystem. In *Handbook on the Toxicology of Metals (Third Edition)*, p. 251-280. Academic Press. Burlington.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123694133500689>.

Blanc P., Vieillard P., Gailhanou H., Gaboreau S., Marty N., Claret F., Madé B., & Giffaut E. (2015) ThermoChimie database developments in the framework of cement/clay interactions. *Appl. Geochem.* **55**, 95-107.

Bradbury M.H. & Baeyens B. (1997) A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part II: modelling. *J. Contam. Hydrol.* **27**, 223-248.

Bradbury M.H. & Baeyens B. (2000) A generalised sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *J. Contam. Hydrol.* **42**, 141-163.

Bradbury M.H. & Baeyens B. (2005) Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 875-892.

Brouwer E., Baeyens B., Maes A., & Cremers A. (1983) Cesium and rubidium ion equilibria in illite clay. *J. Phys. Chem.* **87**, 1213-1219.

Caillère S., Hénin S., & Rautureau M. (1982) *Minéralogie des argiles*. Masson.

Camps M., Rigol A., Hillier S., Vidal M., & Rauret G. (2004) Quantitative assessment of the effects of agricultural practices designed to reduce ^{137}Cs and ^{90}Sr soil-plant transfer in meadows. *Sci. Total Environ.* **332**, 23-38.

Chagvardieff P. (2014) Phyto-remediation of contaminated soils. *Revue Generale Nucleaire* **46**, 49-51.

- Chang K.P., Hsu C.N., & Tamaki H. (1993) Basic study of ^{137}Cs sorption on soil. *J. Nucl. Sci. Technol.* **30**, 1243-1247.
- Chin Y.-P. & Gschwend P.M. (1991) The abundance, distribution, and configuration of porewater organic colloids in recent sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1309-1317.
- Claret F., Schäfer T., Brevet J., & Reiller P.E. (2008) Fractionation of Suwannee River fulvic acid and Aldrich humic acid on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: spectroscopic evidence. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 8809-8815.
- Comans R.N.J. & Hockley D.E. (1992) Kinetics of cesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 1157-1164.
- Comar C.L., Russell R.S., & Wasserman R.H. (1957) Strontium-calcium movement from soil to man. *Science* **126**, 485-492.
- d'Orlyé F. & Reiller P.E. (2012) Contribution of capillary electrophoresis to an integrated vision of humic substances size and charge characterizations. *J. Colloid Interface Sci.* **368**, 231-240.
- Davies C.W. (1962) *Ion association*. Butterworths.
- Davis J.A., James R.O., & Leckie J.O. (1978) Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *J. Colloid Interface Sci.* **63**, 480-499.
- Dubinin M.M. (1960) The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chem. Rev.* **60**, 235-241.
- Dumat C. & Staunton S. (1999) Reduced adsorption of caesium on clay minerals caused by various humic substances. *J. Environ. Radioact.* **46**, 187-200.
- England T.R. & Rider B.F. (1993) ENDF-349 Evaluation and Compilation of Fission Product Yields. Lawrence Berkeley National Laboratory, LA-UR-3106 pp. 173.
<http://t2.lanl.gov/nis/publications/endl349.pdf>.
- Fleury G., Del Nero M., & Barillon R. (2017) Effect of mineral surface properties (alumina, kaolinite) on the sorptive fractionation mechanisms of soil fulvic acids: Molecular-scale ESI-MS studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **196**, 1-17.
- Freundlich H. & Hatfield H. (1926) *Colloid and capillary chemistry*. Methuen. London.
- Frissel M.J., Deb D.L., Fathony M., Lin Y.M., Mollah A.S., Ngo N.T., Othman I., Robison W.L., Skarlou-Alexiou V., Topcuoğlu S., Twining J.R., Uchida S. & Wasserman M.A. (2002) Generic values for soil-to-plant transfer factors of radiocesium. *J. Environ. Radioact.* **58**, 113-128.
- Fujikawa Y., Zheng J., Cayer I., Sugahara M., Takigami H., & Kudo A. (1999) Strong association of fallout plutonium with humic and fulvic acid as compared to uranium and ^{137}Cs in Nishiyama soils from Nagasaki, Japan. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **240**, 69-74.
- Fuller A.J., Shaw S., Ward M.B., Haigh S.J., Mosselmans J.F.W., Peacock C.L., Stackhouse S., Dent A.J., Trivedi D., & Burke I.T. (2015) Caesium incorporation and retention in illite interlayers. *Appl. Clay Sci.* **108**, 128-134.

- Gaines G.L. & Thomas H.C. (1953) Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *J. Chem. Phys.* **21**, 714-718.
- Galindo C. & Del Nero M. (2014) Molecular level description of the sorptive fractionation of a fulvic acid on aluminum oxide using electrospray ionization Fourier transform mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 7401-7408.
- Galindo C. & Del Nero M. (2015) Chemical fractionation of a terrestrial humic acid upon sorption on alumina by high resolution mass spectrometry. *RSC Adv.* **5**, 73058-73067.
- Gapon E.N. (1933) Theory of exchange adsorption in soils. *J. Gen. Chem. (USSR)* **3**, 144-152.
- Giffaut E., Grivé M., Blanc P., Vieillard P., Colàs E., Gailhanou H., Gaboreau S., Marty N., Madé B., & Duro L. (2014) Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. *Appl. Geochem.* **49**, 225-236.
- Gobat J.M., Aragno M., & Matthey W. (2010) *Le sol vivant: bases de pédologie, biologie des sols*. Presses polytechniques et universitaires romandes.
- Goldberg S., Criscenti L.J., Turner D.R., Davis J.A., & Cantrell K.J. (2007) Adsorption-desorption processes in subsurface reactive transport modeling. *Vadose Zone J.* **6**, 407-435.
- Gorgeon L. (1994) Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux, Thèse, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, France. pp. 189.
- Guggenheim S., Adams J., Bain D., Bergaya F., Brigatti M.F., Drits V., Formoso M.L., Galán E., Kogure T., & Stanjek H. (2006) Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clays Clay Miner.* **54**, 761-772.
- Guimarães V., Azenha M., Rocha F., Silva F., & Bobos I. (2015) Influence of pH, concentration and ionic strength during batch and flow-through continuous stirred reactor experiments of Sr²⁺-adsorption onto montmorillonite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **303**, 2243-2255.
- Han C.H., Park Y.H., Lee Y.G., & Park J.W. (2016) Distribution of ⁹⁰Sr activities in the environmental radiation samples of jeju island, Korea. *J. Radiat. Prot. Res.* **41**, 418-423.
- Helal A.A., Aly H.F., Imam D.M., & Khalifa S.M. (1998) Effect of some metal ions on the complexation of strontium with humic acid. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **227**, 49-53.
- Hiemstra T., De Wit J., & Van Riemsdijk W. (1989) Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: a new approach: II. Application to various important (hydr) oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **133**, 105-117.
- Hiemstra T. & Van Riemsdijk W.H. (1996) A surface structural approach to ion adsorption: the charge distribution (CD) model. *J. Colloid Interface Sci.* **179**, 488-508.
- Hillier S. & Ryan P. (2002) Identification of halloysite (7 Å) by ethylene glycol solvation: the 'MacEwan effect'. *Clay Miner.* **37**, 487-496.
- Hsu C.N. & Chang K.P. (1994) Sorption and desorption behavior of cesium on soil components. *Appl. Radiat. Isot.* **45**, 433-437.

Hur J. & Schlautman M.A. (2004) Effects of pH and phosphate on the adsorptive fractionation of purified Aldrich humic acid on kaolinite and hematite. *J. Colloid Interface Sci.* **277**, 264-270.

IRSN (2013) Coût économique des accidents nucléaires.

http://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les-accidents-nucleaires/cout-economique-accident/.

Jacquier P., Ly J., & Beaucaire C. (2004) The ion-exchange properties of the Tournemire argillite - I. Study of the H, Na, K, Cs, Ca and Mg behaviour. *Appl. Clay Sci.* **26**, 163-170.

Kim Y., Cho S., Kang H.D., Kim W., Lee H.R., Doh S.H., Kim K., Yun S.G., Kim D.S., & Jeong G.Y. (2006) Radiocesium reaction with illite and organic matter in marine sediment. *Mar. Pollut. Bull.* **52**, 659-665.

Kornilovich B.Y., Pshinko G.N., & Spasenova L.N. (2000) Effect of humics on sorption of ^{137}Cs by mineral components of soils. *Radiochemistry* **42**, 98-102.

Langmuir I. (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361-1403.

Lee J., Park S.-M., Jeon E.-K., & Baek K. (2017) Selective and irreversible adsorption mechanism of cesium on illite. *Appl. Geochem.* <http://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.019>,

Lehmann J. & Kleber M. (2015) The contentious nature of soil organic matter. *Nature* **528**, 60-68.

Leroy P., Revil A., Altmann S., & Tournassat C. (2007) Modeling the composition of the pore water in a clay-rock geological formation (Callovo-Oxfordian, France). *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 1087-1097.

Leybros A., Grandjean A., Segond N., Messalier M., & Boutin O. (2016) Cesium removal from contaminated sand by supercritical CO_2 extraction. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **4**, 1076-1080.

Lu J. (2013) Développement de modèles prédictifs décrivant le couplage chimie-transport dans les sédiments naturels, Thèse, Université de Poitiers, Poitiers, France. pp. 162.

Ly J., Stammose D., & Pitsch H. (1991) Description of actinides sorption onto clays by ion-exchange mechanism. In *Migration'91*.

Maguire S., Pulford I.D., Cook G.T., & MacKenzie A.B. (1992) Caesium sorption-desorption in clay-humic acid systems. *J. Soil Sci.* **43**, 689-696.

Marcus Y. (1985) *Ion Solvation*. Wiley. Chichester, UK. pp. 306.

Mathieu C. & Lozet J. (2011) *Dictionnaire encyclopédique de science du sol*. Laurier Books Limited.

Michel C. (2015) Cs-selective mineral adsorbents in columns : physico-chemical properties and modeling, Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. <http://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-01311102>.

Milne C.J., Kinniburgh D.G., & Tipping E. (2001) Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 2049-2059.

Milne C.J., Kinniburgh D.G., van Riemsdijk W.H., & Tipping E. (2003) Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 958-971.

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

Missana T. & García-Gutiérrez M. (2007) Adsorption of bivalent ions (Ca(II), Sr(II) and Co(II)) onto FEBEX bentonite. *Phys. Chem. Earth* **32**, 559-567.

Missana T., Benedicto A., Garcia-Gutierrez M., & Alonso U. (2014) Modeling cesium retention onto Na-, K- and Ca-smectite: Effects of ionic strength, exchange and competing cations on the determination of selectivity coefficients. *Geochim. Cosmochim. Acta* **128**, 266-277.

Mori K., Tada K., Tawara Y., Ohno K., Asami M., Kosaka K., & Tosaka H. (2015) Integrated watershed modeling for simulation of spatiotemporal redistribution of post-fallout radionuclides: Application in radiocesium fate and transport processes derived from the Fukushima accidents. *Environ. Modell. Softw.* **72**, 126-146.

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

Murray H.H. (1999) Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Miner.* **34**, 39-49.

OMS (2013) Health risk assessment from the nuclear accident after the 2011 Great East Japan Earthquake and Tsunami based on a preliminary dose estimation. OMS, pp. 172.
http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/78218/1/9789241505130_eng.pdf?ua=1.

Paulenová A., Rajec P., Žemberyová M., Sasköiová G., & Višacký V. (2000) Strontium and calcium complexation by humic acid. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **246**, 623-628.

Piccolo A. (2001) The supramolecular structure of humic substances. *Soil Sci.* **166**, 810-832.

Pinheiro J.P., Mota A.M., d'Oliveira J.M.R., & Martinho J.M.G. (1996) Dynamic properties of humic matter by dynamic light scattering and voltammetry. *Anal. Chim. Acta* **329**, 15-24.

Poinssot C., Baeyens B., & Bradbury M.H. (1999) Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3217-3227.

Pourret O., Davranche M., Gruau G., & Dia A. (2007) Rare earth elements complexation with humic acid. *Chem. Geol.* **243**, 128-141.

Qin H.B., Yokoyama Y., Fan Q.H., Iwatani H., Tanaka K., Sakaguchi A., Kanai Y., Zhu J.M., Onda Y., & Takahashi Y. (2012) Investigation of cesium adsorption on soil and sediment samples from Fukushima Prefecture by sequential extraction and EXAFS technique. *Geochem. J.* **46**, 297-302.

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

Reiller P., Amekraz B., & Moulin C. (2006) Sorption of Aldrich humic acid onto hematite: insights into fractionation phenomena by electrospray ionization with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 2235-2241.

Reiller P. (2015) Structure-reactivity relationships in the interactions between humic substances, pollutants from the nuclear cycle, and mineral surfaces. Report CEA, CEA-R-6407. Gif-sur-Yvette, France. pp. 119. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01193077>.

Reiller P.E. & Buckau G. (2012) Impact of humic substances on the geochemical behaviour of radionuclides. In *Radionuclide Behaviour in the Natural Environment: Science, Implications and Lessons for the Nuclear Industry* (Poinssot C. & Geckeis H., Eds.), p. 103-160. Woodhead Publishing Ltd. Oxford, UK. <http://www.woodheadpublishing.com/en/book.aspx?bookID=2466#sec1>.

Reinoso-Maset E. & Ly J. (2014) Study of Major Ions Sorption Equilibria To Characterize the Ion Exchange Properties of Kaolinite. *J. Chem. Eng. Data* **59**, 4000-4009.

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. Radioact.* **58**, 191-216.

RTE (2016) Bilan électrique de 2015. RTE, pp. 72. http://www.rte-france.com/sites/default/files/pictures/actu/rte_be_2015_interactif.pdf.

Samadfam M., Jintoku T., Sato S., & Ohashi H. (1998) Effect of pH on stability constants of Sr(II)-humate complexes. *J. Nucl. Sci. Technol.* **35**, 579-583.

Sanchez-Vila X. & Bolster D. (2009) An analytical approach to transient homovalent cation exchange problems. *J. Hydrol.* **378**, 281-289.

Sawhney B.L. (1966) Kinetics of Cesium Sorption by Clay Minerals¹. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **30**, 565-569.

Sawhney B.L. (1972) Selective sorption and fixation of cations by clay-minerals - Review. *Clays Clay Miner.* **20**, 93-100.

Schindler P. & Kamber H.R. (1968) Die Acidität von Silanolgruppen. Vorläufige Mitteilung. *Helv. Chim. Acta* **51**, 1781-1786.

Shaban I.S. & Mikulaj V. (1996) Sorption-desorption of radiocesium on various sorbents in presence of humic acid. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **208**, 593-603.

Shaban I.S. & Macásek F. (1998) Influence of humic substances on sorption of cesium and strontium on montmorillonite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **229**, 73-78.

Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography* **32**, 751-767.

Singh B.K., Jain A., Kumar S., Tomar B.S., Tomar R., Manchanda V.K., & Ramanathan S. (2009) Role of magnetite and humic acid in radionuclide migration in the environment. *J. Contam. Hydrol.* **106**, 144-149.

Sposito G. (1996) *The Environmental Chemistry of Aluminium*. Lewis Publishers. Boca Raton, FL, USA.

Sposito G. (2008) *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, USA. pp. 344.

Staunton S. & Roubaud M. (1997) Adsorption of ^{137}Cs on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clays Clay Miner.* **45**, 251-260.

Stevenson F.J. (1994) *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. Wiley.

Stumm W. & Morgan J.J. (1970) *Aquatic Chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. Wiley-Interscience. New York.

Temkin M. & Pyzhev V. (1940) Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physicochim. USSR* **12**, 217-222.

Tertre E., Hubert F., Bruzac S., Pacreau M., Ferrage E., & Pret D. (2013) Ion-exchange reactions on clay minerals coupled with advection/dispersion processes. Application to $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ exchange on vermiculite: Reactive-transport modeling, batch and stirred flow-through reactor experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **112**, 1-19.

Thurman E.M., Wershaw R.L., Malcolm R.L., & Pinckney D.J. (1982) Molecular size of aquatic humic substances. *Org. Geochem.* **4**, 27-35.

Tipping E. (2002) *Cation Binding by Humic Substances*. Cambridge University Press. Cambridge, UK. pp. 434.

Tremillon B. (1965) *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*. Gauthier-Villars. pp. 400.

Van der Stricht S. & Janssens A. (2010) Radioactive effluents from nuclear power stations and nuclear fuel reprocessing plants in the European Union. 164.
<http://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/164.pdf>.

Vanselow A.P. (1932) Equilibria of the base-exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids, and zeolites. *Soil Sci.* **33**, 95-114.

Verma P.K., Pathak P., & Mohapatra P.K. (2014) Sorption of metal cations on suspended bentonite: effects of pH, ionic strength and complexing anions. *Radiochim. Acta* **102**, 401-409.

Vincent M., Bouchut J., Fleureau J.M., Masrouri F., Oppenheim E., Heck J.V., Ruaux N., Le Roy S., Dubus I., & Surdyk N. (2006) Étude des mécanismes de déclenchement du phénomène de retrait-gonflement des sols argileux et de ses interactions avec le bâti. BRGM, BRGM/RP-54862-FR.
<http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-54862-FR.pdf>.

Voegelin A., Vulava V.M., Kuhnen F., & Kretzschmar R. (2000) Multicomponent transport of major cations predicted from binary adsorption experiments. *J. Contam. Hydrol.* **46**, 319-338.

Wang R.C., Hu H., Zhang A.C., Huang X.L., & Ni P. (2004) Pollucite and the cesium-dominant analogue of polythionite as expressions of extreme Cs enrichment in the Yichun topaz-lepidolite granite, southern China. *Can. Mineral.* **42**, 883-896.

Wieser M.E. (2006) Atomic weight of the elements 2005 (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry* **78**, 2051-2066.

Wu J.J., Li B., Liao J.L., Feng Y., Zhang D., Zhao J., Wen W., Yang Y.Y., & Liu N. (2009) Behavior and analysis of cesium adsorption on montmorillonite mineral. *J. Environ. Radioact.* **100**, 914-920.

Yong R.N., Nakano M., & Pusch R. (2012) *Environmental Soil Properties and Behaviour*. CRC Press.

CHAPITRE II. ADSORPTION OF STRONTIUM AND CESIUM ONTO AN NA- MX80 BENTONITE: EXPERIMENTS AND BUILDING OF A COHERENT THERMODYNAMIC MODELLING

*Brice Siroux¹, Catherine Beaucaire², Marc F. Benedetti³, Pascal E. Reiller^{*1}*

¹ Den – Service d'Études Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

² Den – Service d'Études du Comportement des Radionucléides (SECR), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

³ Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, Université Paris Diderot, UMR 7154 CNRS, F-75005 Paris, France

*Corresponding author. Tel.: +33 1 6908 4312; fax: +33 1 6908 9475. E-mail address: pascal.reiller@cea.fr (P.E. Reiller)

1 Résumé en Français

Une première partie du projet de thèse a été de compiler les expériences existantes sur l'adsorption des ions Cs^+ et Sr^{2+} dans les minéraux argileux et d'acquérir expérimentalement celles manquantes. Cette première partie de ce chapitre de thèse traite donc de l'adsorption de Cs^+ et Sr^{2+} sur une smectite sodique. Elle est présentée sous forme de publication soumise à Applied Geochemistry (APGEO-D-17-00232) (SIRoux *et al.*, submitted) précédée d'un résumé étendu en français.

Le césium et le strontium sont deux des principaux contaminants liés à la fission de l'uranium-235. Dans l'environnement et plus particulièrement dans les sols, ces deux composés sont connus pour se fixer plus particulièrement sur les minéraux argileux (smectite, illite, kaolinite, etc.). L'objet de cette publication est d'étudier plus particulièrement le comportement d'adsorption des ions Cs^+ et Sr^{2+} sur une smectite sodique. Cette étude a été réalisée à l'aide du modèle des échangeurs d'ions multi-sites. Elle permet de construire une base de données d'adsorption de Cs^+ et de Sr^{2+} vis-à-vis de Na^+ et de H^+ dans une smectite.

La modèle d'échangeur d'ion multi-sites nécessite une caractérisation préliminaire de l'échangeur en termes de concentrations de sites et d'échanges Na^+/H^+ . Pour cela, l'évolution de la saturation d'un échangeur par un cation en fonction du pH est étudiée. La courbe de saturation d'une bentonite purifiée SWy-2, obtenue par NOLIN (1997), a été utilisée car il s'agit de la seule courbe de saturation par Na^+ d'une smectite purifiée disponible dans la littérature, dont l'adsorption maximale du sodium atteint une valeur proche de la CEC théorique d'une smectite – aux alentours de 90 meq/100g. Cette courbe de saturation a donc été réinterprétée selon le formalisme des échangeurs d'ions multi-sites afin de déterminer les différentes valeurs de concentrations de sites (SC_i) ainsi que les coefficients de sélectivités corrigés pour l'échange Na^+/H^+ ($K_{\text{Na}^+/\text{H}^+}^{*i}$). Au vue de la courbe de saturation, la smectite a donc été différenciée en 3 sites de fixation.

Ensuite, différentes isothermes d'adsorption de Cs et de Sr ont été réalisées expérimentalement sur une bentonite MX-80 purifiée et conditionnée sous forme sodique par méthode des flacons fermés dite « batch ».

Concernant le Sr, une étude cinétique de l'adsorption à $I = 0.1$ M (NaCl) et $\text{pH} = 7$ a montré que l'équilibre est atteint dès les premières minutes de contact. Deux isothermes d'adsorption de Sr en fonction du pH ont été réalisées à $I = 0.1$ et 0.05 M. Ces isothermes montrent que, comme attendu, l'adsorption augmente lorsque la force ionique baisse. A 0.1 M, l'adsorption augmente jusqu'à $\text{pH} 4$ puis atteint un plateau avant de continuer à augmenter à partir de $\text{pH} 7$. A 0.05 M, l'adsorption augmente graduellement jusqu'à $\text{pH} 7$ puis semble atteindre un plateau. Une dernière isotherme, en concentration cette fois-ci, a été menée à $I = 0.15$ M et $\text{pH} = 6.6$, dans laquelle on observe une adsorption constante sur une large gamme de concentrations en Sr à l'équilibre, suivi d'une chute de l'adsorption aux concentrations les plus élevées. Cette chute est une conséquence logique de la saturation de l'échangeur par l'ion Sr^{2+} . Toutes ces isothermes ont été modélisées par ajustement simultané des coefficients de sélectivités pour l'échange $2\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+}$, afin d'obtenir un jeu de données cohérentes à différentes forces ioniques. Les coefficients, ainsi obtenus, permettent donc une bonne représentation de ces isothermes d'adsorption.

Concernant l'ion Cs^+ , seule une isotherme d'adsorption en fonction du pH à $I = 0.1$ M a été effectuée et modélisée selon le formalisme des échangeurs d'ions multi-sites afin de déterminer les différents coefficients de sélectivité Na^+/Cs^+ . L'adsorption de Cs^+ augmente légèrement aux pH les plus acides avant de rester relativement constante. Les coefficients obtenus permettent de bien rendre compte ce comportement d'adsorption.

Cette étude a donc permis de réaliser une base de données des comportements d'adsorption de Sr^{2+} et de Cs^+ vis-à-vis de Na^+ et du proton sur une smectite purifiée sodique, selon le formalisme des échangeurs d'ions multi-sites. Cette étude pourra donc servir de base pour mettre en place une base de données plus vaste du comportement d'adsorption des cations majeurs environnementaux et des contaminants tels que le Cs^+ et le Sr^{2+} vis-à-vis des différents minéraux argileux (kaolinite, illite, chlorite, etc.)

2 Abstract

The multi-site ion exchange modelling permits describing the different adsorption behaviour of cations onto clay minerals. Considering several adsorption sites in the clay minerals' structure allows finely representing the overall variations of adsorption behaviours. For a wider applicability in soils and sediments, it appears necessary to build

of coherent thermodynamic adsorption database for radionuclides. As ^{90}Sr and $^{134,137}\text{Cs}$ are major radionuclides to account in the case of nuclear accidents and in view of the scarce thermodynamic data on their adsorption on purified smectites, the knowledge of Sr^{2+} and Cs^+ adsorption parameter is necessary. This study is proposing, the multi-site ion exchange modelling of the adsorption of Sr^{2+} and Cs^+ onto a pure Na-MX80 montmorillonite, the intrinsic properties of which (SC_i and corrected selectivity coefficient for the Na^+/H^+ exchange) were first fitted using an already available Na saturation curve of a purified smectite. These adsorptions of Sr^{2+} and Cs^+ on a purified Na-MX80 bentonite were explored—including a kinetic study—as a function of pH and equilibrium concentration. These isotherms were modelled to determine the different corrected selectivity coefficients for the $2\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+}$ and Na^+/Cs^+ exchange reactions. This study provides a part of a database that could be used to predict the adsorption of Cs and Sr in soils and sediments.

Highlights

- Sr and Cs adsorption onto purified Na-smectite was studied
- A multi-site ion exchange modelling including was used
- A database of the adsorption behaviour of Na^+ , H^+ , Cs^+ and Sr^{2+} on smectite is provided

3 Publication

3.1 Introduction

With the use and development of nuclear energy, the knowledge of the behaviour of the ^{235}U daughters in the environment is essential and has widely been studied. ^{90}Sr and ^{137}Cs , with half-lives of 29 and 30 years, respectively, are amongst of the major by-products of the fission of ^{235}U . Generally blocked in geological radioactive waste repositories (IAEA, 1974), these isotopes were also spread in the environment after the different nuclear weapons testing or after the nuclear accidents at Chernobyl (IAEA, 2006) and Fukushima-Daiichi (SAHOO *et al.*, 2016). The similarity of ^{90}Sr chemical properties with calcium can disturb ecological systems because of its capacity to substitute calcium in the food chain

(COMAR *et al.*, 1957). Concerning ^{137}Cs , it is considered as a dangerous element because its radioactive decay includes ^{137}Ba and its gamma radiation.

Strontium and cesium are known to be greatly adsorbed onto soils, more specifically by clay minerals as illite (BILGIN *et al.*, 2001) or kaolinite (ERTEN *et al.*, 1988 ; GALAMBOŠ *et al.*, 2013). If illite and vermiculite are known to be the strongest adsorbents for cesium, due to the presence of the low concentration high affinity frayed edge sites (SAWHNEY, 1972 ; BROUWER *et al.*, 1983 ; DZENE *et al.*, 2015), montmorillonite could also play an important role in the adsorption of Sr and Cs due to its high cationic exchange capacity (CEC).

The study of the adsorption behaviour of Sr onto pure Na-montmorillonite has been mainly explored on smectite-rich soils (GALAMBOŠ *et al.*, 2010 ; KASAR *et al.*, 2014) or unpurified bentonite (WANG *et al.*, 2004) but studies on purified smectite remain rare in the literature. MISSANA & GARCÍA-GUTIÉRREZ (2007) have worked on a purified Na-FEBEX bentonite, but FEBEX bentonite contains illite-smectite interstratified layers that provided specific fixation sites for Cs^+ or K^+ . Thereby FEBEX bentonite cannot be considered as a pure smectite. Nevertheless, the similarity of the adsorption behaviour of Sr on illite and smectite (MISSANA *et al.*, 2008) could permit comparing these results with those obtained on purified smectite.

Only a few papers deal with Cs adsorption on pure Na-montmorillonite. As for Sr, most of these works deal with smectite-rich soils (VEJSADA *et al.*, 2005), unpurified (MONTAVON *et al.*, 2006 ; GALAMBOŠ *et al.*, 2010 ; WANG *et al.*, 2010) or not mono-ionic conditioned bentonite (WU *et al.*, 2009). GORGEON (1994) reported trace Cs^+ adsorption onto a pure Na-saturated Wyoming montmorillonite in 1 mol.kg_w^{-1} NaCl. As the ionic strength is well outside the validity domain of the DAVIES (1962) equation, they will not be included in our discussion. As the specific interaction parameter $\epsilon(\text{Cs}^+, \text{Cl}^-)$ is not available, and in view of the particular $\log \gamma_{\pm, \text{CsCl}}$ vs. m_{CsCl} variation (HAMER & WU, 1972), a complete refitting using the specific interaction theory (CIAVATTA, 1980) would be necessary. This data can only be used as qualitative comparison. MISSANA *et al.* (2014) studied the adsorption of cesium onto a Na-FEBEX bentonite, which carries a significant part of illite-smectite interstratified (*vide ante*). The illite part from these interstratified is well known to show specific adsorption behaviour towards Cs^+ due to the FES. As explained in OGASAWARA *et al.* (2013), even a slight proportion of illite in clay minerals tends to drive the adsorption of Cs^+ at trace level

and prevents the direct comparison between the results of MISSANA *et al.* (2014) with results obtained on purified smectite.

The adsorption onto bentonite, as for many clay minerals (CARROLL, 1959), is mainly controlled by an ion-exchange mechanism. Semi-empirical approaches of these adsorption mechanisms onto bentonite were used (RAFFERTY *et al.*, 1981 ; MAHONEY & LANGMUIR, 1991 ; SHABAN & MACÁŠEK, 1998 ; DYER *et al.*, 2000 ; GUIMARÃES *et al.*, 2015), but few works used a mechanistic (or semi-mechanistic) approach. BRADBURY & BAEYENS (1999) have developed a model based on a mechanistic description of the cation adsorptions between a clay minerals and a liquid phase—two-site protolysis non-electrostatic surface complexation and cation exchange model or 2SPNE SC/CE. This model is combining both cation exchange reactions based on the GAINES & THOMAS (1953) formalism—with no account for the Na^+/H^+ exchange—, and non-electrostatic surface complexation terms. MISSANA *et al.* (2008) applied a derivative model from 2SPNE-SC/CE to study the adsorption of Sr^{2+} onto illite, smectite, and illite/smectite mixtures. This approach allows representing the global adsorption behaviour. In this model, the pH dependency is only given by the adsorption on edge sites SOH. Sorption onto Cation exchange site is not pH dependent. Conversely, adsorption of electrolyte cations only occurs on cation exchange site. The construction of this model prevents to model the saturation of an exchanger by a major cation.

In this study, a multi-site ion exchange modelling has been used. This model is based on the ion exchange theory (TREMILLON, 1965) and has been developed to represent the adsorption processes on clays (GORGEON, 1994 ; NOLIN, 1997 ; GAUCHER, 1998 ; MOTELLIER *et al.*, 2003 ; PEYNET, 2003 ; REINOSO-MASET & LY, 2014). The model does not aim to describe clay minerals in the microscopic scale (nature of adsorption sites, surface charge, etc.) but takes into account the adsorption behaviour of major and trace elements in order to represent clay mineral characteristics. The model considers clay minerals as multi-site ion exchangers that bear negative adsorption sites (X_i^-) in contact with the solution. The exchanger(s) and the aqueous solution are considered as non-miscible phases. Each site i can potentially adsorb any cation and is defined by its site concentration (SC_i in mmol.g^{-1}) and its corrected - of adsorbed species activities - selectivity coefficient for the exchange between cations.

This approach requires a careful and thorough characterisation of adsorption. First, the ion-exchange properties (SC_i and corrected selectivity coefficients) have to be measured in a wide parametric domain of pH, ionic strength, and metal concentration (MOTELLIER *et al.*, 2003 ; JACQUIER *et al.*, 2004 ; REINOSO-MASET & LY, 2014 ; ROBIN *et al.*, 2015), forming a coherent thermodynamic database for adsorption. All the exchange properties are experimentally measurable with adsorption isotherms. Afterwards, these properties can be used to study diffusion (SAVOYE *et al.*, 2012 ; LU *et al.*, 2014) or adsorption (TERTRE *et al.*, 2009) of metals on the exchanger(s).

In order to continue building the coherent database, including Sr and Cs, and in light of the low body of work on the adsorption of these cations onto pure smectite, the aim of this paper is first to ascertain the exchange properties of smectite— SC_i and corrected selectivity coefficient for the Na^+/H^+ exchange—, and second to acquire experimental data on the adsorption of Sr^{2+} and Cs^+ on a homo-ionic pure smectite—here the MX80 bentonite—as a function of pH and initial concentration of cations. Then, the obtained isotherms will be modelled using the multi-site ion exchange modelling in order to determine the corrected selectivity coefficients for the $2Na^+/Sr^{2+}$ and Na^+/Cs^+ exchange reactions. The overall objective is to propose a set of data for describing the adsorption behaviour of Na^+ , H^+ , Sr^{2+} and Cs^+ on a pure smectite in the framework of the multi-site ion exchange modelling formalism. In the future, this set of data could serve to predict the adsorption of Sr and Cs in Na-rich soils.

3.2 Materials and methods

3.2.1 Materials

Wyoming MX80 bentonite was used as the adsorbent. It was purified to only keep the montmorillonite part and Na-conditioned following GAUCHER (1998) and PEYNET (2003) protocols. The organic matter potentially present in the material was removed using H_2O_2 , and calcite was dissolved using 0.1 M HCl solution. The montmorillonite was Na-conditioned by several washings with a 1 M NaCl solution. The reported CEC for the MX80 varies from 0.71 to 1.03 mmol.g⁻¹ (MEIER, 1999 ; ALONSO & LEDESMA, 2005 ; KARNLAND, 2010). This value depends upon the measurement protocol or the sample purity. The CEC

measured for this MX80 is 1.03 mmol.g^{-1} . It was measured by extracting all exchangeable cations with a KCl solution at pH around 10 (KOH). Supernatant was removed and the MX80 was washed with milli-Q water, then with ethanol. The adsorbed K^+ were extracted with a CsCl solution, and analysed by inductive-coupled plasma by atomic emission spectroscopy (ICP-AES). This high value tends to confirm the high purity of the montmorillonite extracted from the MX80 bentonite. The purity was also confirmed by X-ray crystallography (XRG 3000, Inel)—see Appendices. Moreover, the material only presents traces of exchangeable K and Mg (less than 1%) and is Na saturated.

The chemicals used were at least of analytical grade. Stable Sr solutions were prepared from a $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salt (99.995% trace metals basis, Sigma Aldrich). Stable Cs solutions were from CsCl (99.999% trace metals basis, Sigma Aldrich). ^{85}Sr and ^{137}Cs solutions were obtained from Cerca LEA. Ionic strength was fixed using NaCl (Analar Normapur, VWR).

3.2.2 Sorption experiments

3.2.2.1 Experimental protocols

All experiments were obtained by batch method. They were conducted at room temperature ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) with the same 3.8 g.L^{-1} solid/solution ratio. These experiments were performed in 10 mL polycarbonate Nalgene centrifuge tube (3138-0010, Thermo Scientific). All the solutions and suspensions were made by weighing.

In all experiments the MX80 bentonite was first equilibrated under agitation with the NaCl electrolyte for 24 h. The pH values were adjusted with 1, 0.1 or $0.01 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ solutions of HCl or NaOH, and suspension were left under agitation for 24 h. A total concentration of stable strontium— $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.kg}_w^{-1}$ of SrCl_2 for the kinetic experiment, $10^{-6} \text{ mol.kg}_w^{-1}$ for the adsorption of Sr as a function of pH, and from 10^{-2} to $10^{-7} \text{ mol.kg}_w^{-1}$ for the adsorption of Sr as a function of the concentration—or cesium ($10^{-7} \text{ mol.kg}_w^{-1}$) was added from the stock solution, and the suspensions were then spiked with ^{85}Sr or ^{137}Cs ($\approx 3000 \text{ Bq}$) and left under agitation—1 day for Sr studies and 2 days for Cs study from the kinetic experiment, *vide infra*. Finally, the suspensions were ultra-centrifuged (70.1 Ti Rotor, Optima LE-80R, Beckman) during 30 minutes at 9.000 g and 1 mL aliquot of the supernatant was collected and activity was counted by gamma spectrometry.

A set of kinetic experiments was also prepared without spiking with the radionuclides. Mixtures were left under agitation from 0 to 4 days and the equilibrium concentrations were analysed by ICP-AES.

The initial activities in the spiked experiments were determined using a blank procedure – same protocol but without Na-MX80 montmorillonite in batches. The partition coefficients R_D (mL.g^{-1}) were calculated using:

$$R_D = \left(\frac{C_i}{C_{eq}} - 1 \right) \cdot \frac{V}{m} \quad (1)$$

where C_i and C_{eq} are respectively the initial and equilibrium concentrations (kinetic experiments) or activities (pH and concentration isotherms) of either Cs or Sr, V is the total volume of solution and m is the total dry mass of solid phase.

3.2.2.2 Analytical methods

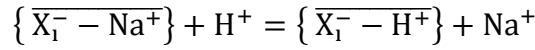
The aqueous concentrations of Sr and Na in solutions were measured by ICP-AES (Activa, Horiba Jobin Yvon). Samples were diluted with 2% sub-boiling HNO_3 (DuoPur, Milestone). Measurements were made at 407.771 nm for strontium and 589.592 nm for sodium.

Supernatant activities were determined after sampling a 1 mL aliquot using a gamma counter (1480 Wizard 3, Perkin Elmer). The pH values were measured with a combined microelectrode (pH InLab, Mettler Toledo) by redetermination of the potential/pH plot of the electrode and by calculating the value of the solutions from their potentials (buffer solutions 4.01, 7.00, 9.18, Merck). Uncertainties from the linear regression are typically in the range of 0.05 pH units.

3.2.3 Modelling

The competitive adsorption onto clays is described by a multi-site ion exchange model. This model is detailed in the Appendices and only the main expressions are recalled here without demonstration. First the adsorption of major cations— Na^+ in this study—is studied on a homoionic conditioned montmorillonite under Na-saturation conditions. The evolution of the retention of Na^+ as a function of pH is measured in order to describe the

exchanger in terms of site concentrations and corrected selectivity coefficients for Na^+/H^+ exchange ($K_{\text{Na}^+/\text{H}^+}^{*i}$). In an aqueous solution containing only Na^+ and H^+ , the equilibrium of a given negatively charge type of site X_i^- saturated with Na^+ from the montmorillonite with the solution is described by the following equilibrium.



The corresponding corrected selectivity coefficient of this equilibrium can be written as,

$$K_{\text{Na}^+/\text{H}^+}^{*i} = \frac{[\overline{\text{X}_i^- - \text{H}^+}] \cdot [\text{Na}^+]}{[\overline{\text{X}_i^- - \text{Na}^+}] \cdot [\text{H}^+]} \times \frac{\gamma_{\text{Na}^+}}{\gamma_{\text{H}^+}} \quad (2)$$

where $[]$ is the solution (mol.kg^{-1} of water) concentration, $[\overline{ }]$ is the adsorbed concentration (mol.kg^{-1} of solid) of species, and γ are the activity coefficient of aqueous species—calculated here using DAVIES (1962) equation.

Each type of site i is also described by its site concentration SC_i in mol.kg^{-1} of solid. The sum of the SC_i is equal to the sum of all the adsorbed species concentrations.

$$\text{SC}_i = [\overline{\text{X}_i^- - \text{H}^+}] + [\overline{\text{X}_i^- - \text{Na}^+}] \quad (3)$$

The methodology to study the saturation of an exchanger with a major cation is detailed elsewhere (MOTELLIER *et al.*, 2003 ; REINOSO-MASET & LY, 2014).

To determine the corrected selectivity coefficients for the exchange of the trace elements (Cs^+ and Sr^{2+}) with Na^+ , the retention of these trace elements is studied on a homoionic sodic conditioned montmorillonite vs. the solution pH and the equilibrium concentration of the trace elements. The corrected selectivity coefficient of a cation M^{m+} with regards to Na^+ can be written as follows.

$$K_{\text{mNa}^+/\text{M}^{m+}}^{*i} = \frac{[(\text{X}_i^-)_m - \text{M}^{m+}] \cdot [\text{Na}^+]^m \cdot \gamma_{\text{Na}^+}^m}{[\overline{\text{X}_i^- - \text{Na}^+}]^m \cdot [\text{M}^{m+}] \cdot \gamma_{\text{M}^{m+}}^m} \quad (4)$$

As explained in the Appendices, determining of $[(X_i^-)_m - M^{m+}]$ permits calculating the experimental partition coefficient using the following expression:

$$R_D = \frac{[M]}{[M]} = \frac{\sum_i [(X_i^-)_m - M^{m+}]}{[M]} \quad (5)$$

The methodology to study the retention of a trace element in a homoionic exchanger is also detailed elsewhere (JACQUIER *et al.*, 2004 ; TERTRE *et al.*, 2009).

The different site concentrations and corrected selectivity coefficients were obtained fitting the theoretical expression to the experimental data using the MS Excel Solver. The uncertainties of these parameters were obtained using the SolverAid macro from DE LEVIE (2005).

3.3 Results and discussion

In presented results, MX80 bentonite was supposed being fully saturated by Na⁺. Despite their possible interactions in the adsorption process, other exchangeable cation (Ca²⁺ and K⁺) presents in the exchanger (cf. § 3.2.1) were neglected in this study. Their trace level concentrations were supposed to be low enough to not interfere in experimental results. Furthermore the possible dissolution of smectite was not considered either. It is known that at acidic (< 4) or highly alkaline pH (> 10) the dissolution of clay minerals is important (BRADBURY & BAEYENS, 1997 ; AMRAM & GANOR, 2005). The dissolution cans lead to a release of aluminium, silicon iron and other structural cations as potassium and magnesium. Thus released cations could compete with the adsorption of Sr²⁺ and Cs⁺ in MX80 and lower modelling nay misrepresent experimental results at highly acidic or alkaline pH.

3.3.1 Choice of the adsorption parameters of the exchanger

The initial parameters of the exchanger (SC_i and $\log_{10} K_{Na^+/H^+}^i$) are determined by fitting the saturation curve of a homoionic sodic exchanger with Na⁺ at varying pH.

The saturation of a montmorillonite with Na⁺ has been already studied by GORGEON (1994), NOLIN (1997), and PEYNET (2003): GORGEON (1994) considered only one major site SC₁ with

a concentration of $0.422 \text{ mmol.g}^{-1}$; PEYNET (2003) reported two major sites ($\Sigma SC_i = 0.605 \text{ mmol.g}^{-1}$); NOLIN (1997) proposed three sites ($\Sigma SC_i = 0.886 \text{ mmol.g}^{-1}$). The saturation study from NOLIN (1997) is the only one that reached a total site concentration close to the typical montmorillonite CEC (BRADBURY & BAEYENS, 1997 ; STAUNTON & ROUBAUD, 1997). The montmorillonite used by GORGEON (1994) was not completely saturated with Na^+ and carried remaining Ca^{2+} . It has been reported by NOLIN (1997) and resumed by TERTRE *et al.* (2009) that the remaining Ca^{2+} could compete with the adsorption of sodium and distort the Na saturation curve. Contrary to GORGEON (1994) and NOLIN (1997), the montmorillonite from PEYNET (2003) was less pure, i.e., 80% for PEYNET (2003), 98% for GORGEON (1994), and 96% for NOLIN (1997). Thus, the saturation curve obtained by NOLIN (1997) was chosen and reinterpreted in the framework of the multi-site ion exchange model. It is worthy to notice that the saturation curve of NOLIN (1997) has been used by others authors (TERTRE *et al.*, 2009 ; TERTRE *et al.*, 2013 ; ROBIN *et al.*, 2015 ; SAVOYE *et al.*, 2015).

The saturation curve obtained by NOLIN (1997) is presented in Figure II. 1. The adsorbed concentration of Na^+ is quickly increasing with pH until pH 4.5. Then the adsorption remains practically constant until another increase at pH 9.5. From this saturation curve, three waves are observable. These waves are representatives of the different fixation sites of the exchanger. As previously explicated, in the pH range 2-4, the low adsorption of Na^+ is possibly due to the competition with H^+ but also with other cations released from the smectite dissolution.

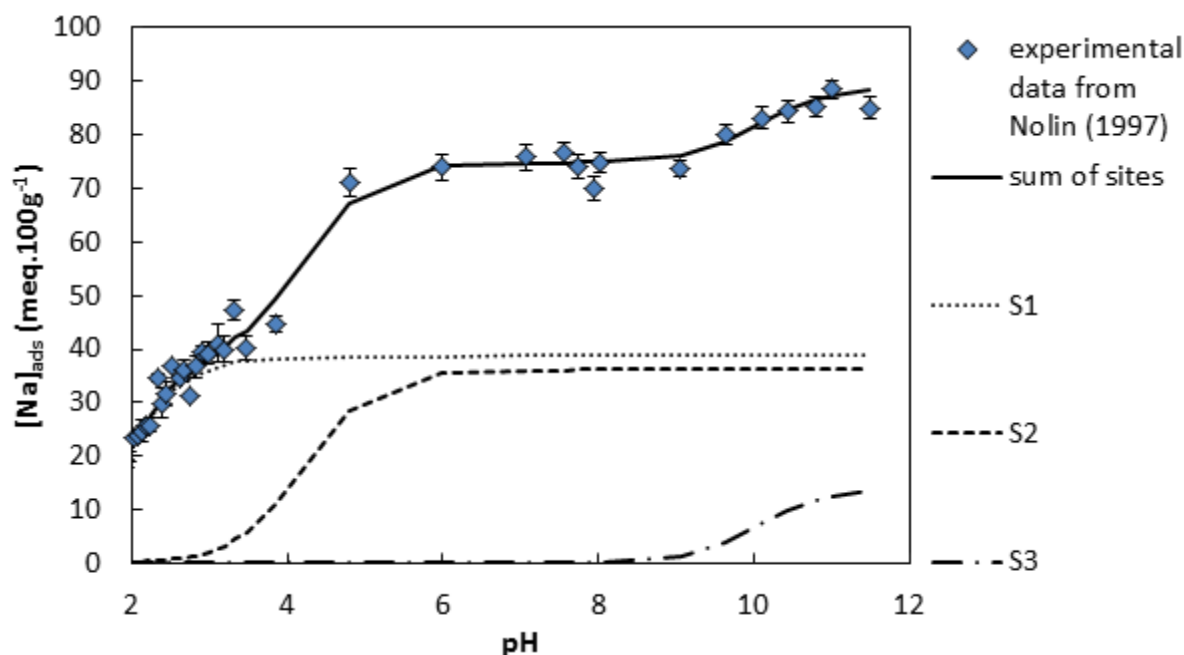


Figure II. 1. Saturation of a montmorillonite with Na⁺ vs. pH at constant I = 0.02 M (NaClO₄) and solid/liquid ratio (S/L) of 8 g.L⁻¹ from NOLIN (1997).

NOLIN (1997) calculated the corrected selectivity coefficients for the Na⁺/H⁺ exchange for his smectite, but the reported uncertainties were unexpectedly high (> 40%) compared to the correlation with the saturation curve. As the fitting protocol of $\log_{10}K_{Na^+/H^+}^{*i}$ and uncertainties estimations were not given, we propose a new fitting of these data in Figure II. 1. The site concentrations from NOLIN (1997) and the obtained $\log_{10}K_{Na^+/H^+}^{*i}$ are summarized in Table II. 1. The sum of SC_i is supposed to be close to the CEC, but in this particular case, the ΣSC_i is lower than the measured CEC for the MX80. Dissimilarities in used materials—SWy-1 (NOLIN, 1997) vs. MX80 this study—could explain the differences. With the aim of proposing a general database for montmorillonite, the value of 0.886 mmol.g⁻¹ seems in good agreement with those proposed by different authors for a Wyoming montmorillonite (BRADBURY & BAEYENS, 1997 ; STAUNTON & ROUBAUD, 1997).

Table II. 1. Site concentrations and corrected selectivity coefficients for the Na⁺/H⁺ exchange onto a montmorillonite. a site concentrations taken from NOLIN (1997).

Site	SC _i (mmol.g ⁻¹)	ΣSC _i (mmol.g ⁻¹)	log ₁₀ K _{Na⁺/H⁺} ^{*i}
S ₁	0.387 ± 0.038 ^a	0.887	0.24 ± 0.04
S ₂	0.361 ± 0.068 ^a		2.62 ± 0.08
S ₃	0.139 ± 0.092 ^a		8.45 ± 0.18

3.3.2 Strontium adsorption

Multiple facets of the adsorption of strontium onto our MX80 montmorillonite were explored in this study. The kinetics of adsorption has been examined to determine the necessary equilibrium time. The adsorption behaviour of Sr²⁺ as a function of the equilibrium pH and the Sr concentrations were studied by realizing adsorption isotherms. The role of the ionic strength was also examined. In the aim of building a coherent set of data, the adjustment of all the corrected selectivity coefficient of Sr²⁺ towards Na⁺ was made, in order to model the different adsorption isotherms as a function of the equilibrium pH and the Sr concentration.

The Sr²⁺ cation is the main specie of Sr in solution in all these experiments—SrCl⁺ represents 3% (I = 0.15 M), 2% (I = 0.1 M) and 1% (I = 0.05 M) of the dissolved species (SVERJENSKY *et al.*, 1997), and SrOH⁺ is not significantly present in solution below pH 10 (SHOCK *et al.*, 1997). Nevertheless, all the speciation effects are taken into consideration in the modelling (cf. § 3.6.2)

3.3.2.1 Kinetic experiments

Figure II. 2 shows the adsorption kinetic of Sr onto the Na-MX80. The evolution of R_D measured for Sr is expressed as a function of the contact time. The equilibrium is instantly reached. The R_D value is constant all through the experiment with an average value of R_D = (192 ± 35) L.kg⁻¹.

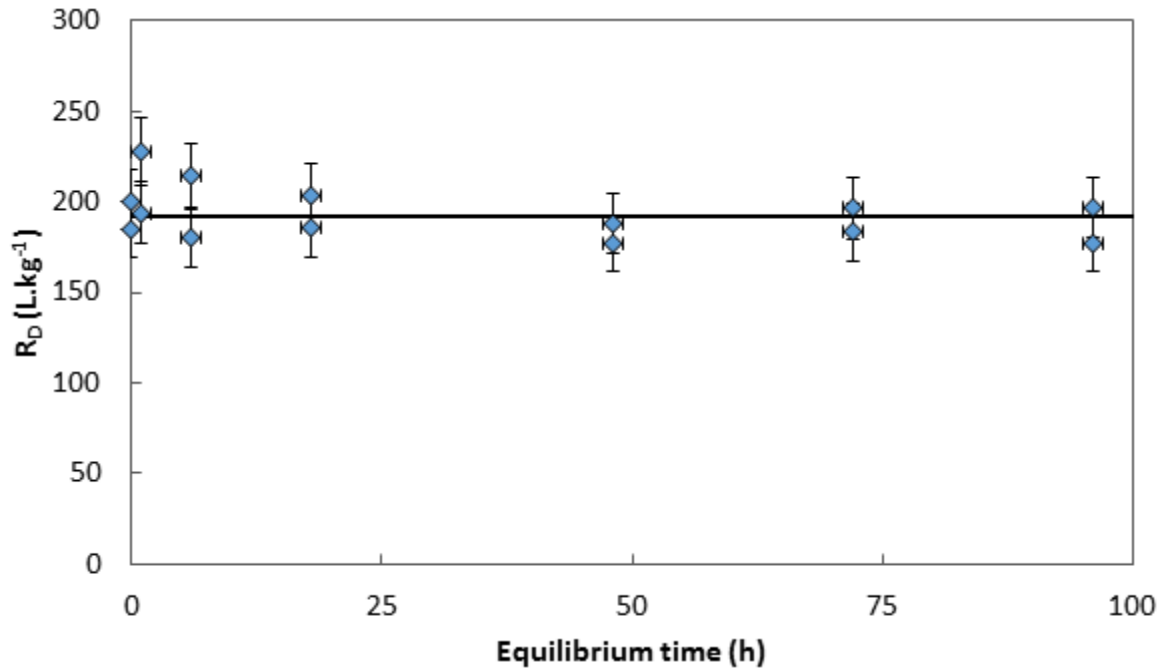


Figure II. 2. Kinetic study of the adsorption at $[\text{Sr}]_i = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.kg}_w^{-1}$, $\text{pH} = 7$, $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ (NaCl) and $S/L = 3.8 \text{ g.L}^{-1}$ – time 0 is corresponding to the centrifugation time (30 min) without prior agitation.

In similar experiments GALAMBOŠ *et al.* (2013) have studied the kinetic of adsorption of Sr^{2+} onto three different bentonite samples. They showed that the equilibrium was achieved within 10 seconds, and the adsorption remained constant during at least 10 days, which is in agreement with our results. In our case, the final equilibrium time between bentonite/NaCl mixture and the strontium solution was set at 12 hours to be sure to achieve the equilibrium.

3.3.2.2 Sorption experiments and modelling

Figure II. 3 shows the adsorption isotherm of Sr vs. pH onto the Na-MX80 at two ionic strengths, i.e. $I = 0.1$ (Figure II. 3a) and 0.05 (Figure II. 3c) mol.kg_w^{-1} (NaCl). The contribution of the different adsorption sites is also represented. At $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$, the adsorption steadily increases with pH. At $I = 0.05 \text{ mol.kg}_w^{-1}$, the evolution of R_D is also influenced by pH. The R_D increases gradually up to pH 7 then reaches a plateau. Noteworthy, Sr adsorption is decreasing with increasing ionic strength as expected for an ion exchange mechanism.

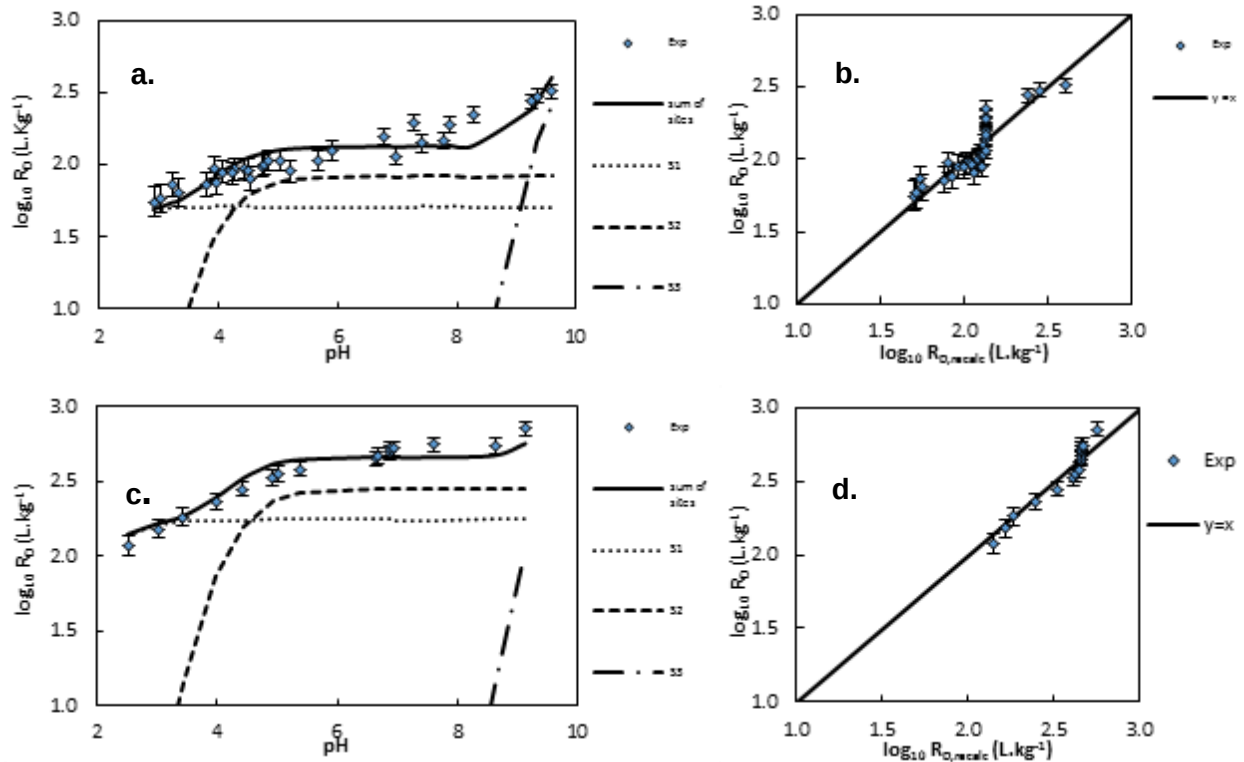


Figure II. 3. Adsorption isotherms of Sr ($[\text{Sr}]_i = 10^{-6} \text{ mol.kg}_w^{-1}$) as a function of pH and comparison of experimental results with modelling results at (a, b) $I = 0.1$ and (c, d) $I = 0.05 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ (NaCl) and $S/L = 3.8 \text{ g.L}^{-1}$, and representation of the contribution of the different fixation sites.

The concentration isotherm as a function of the equilibrium concentration at $0.15 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ NaCl and fixed pH = 6.6 is shown in Figure II. 4a. Sr adsorption weakly depends on initial concentrations and does not seem to present any specific behaviour. The isotherm is nearly linear in the range $[\text{Sr}]_{\text{eq}} = 10^{-7} - 10^{-4} \text{ mol.kg}_w^{-1}$ ($\log_{10} R_D = 2.1$) then decreases at the highest concentrations, due to the saturation of the clay mineral.

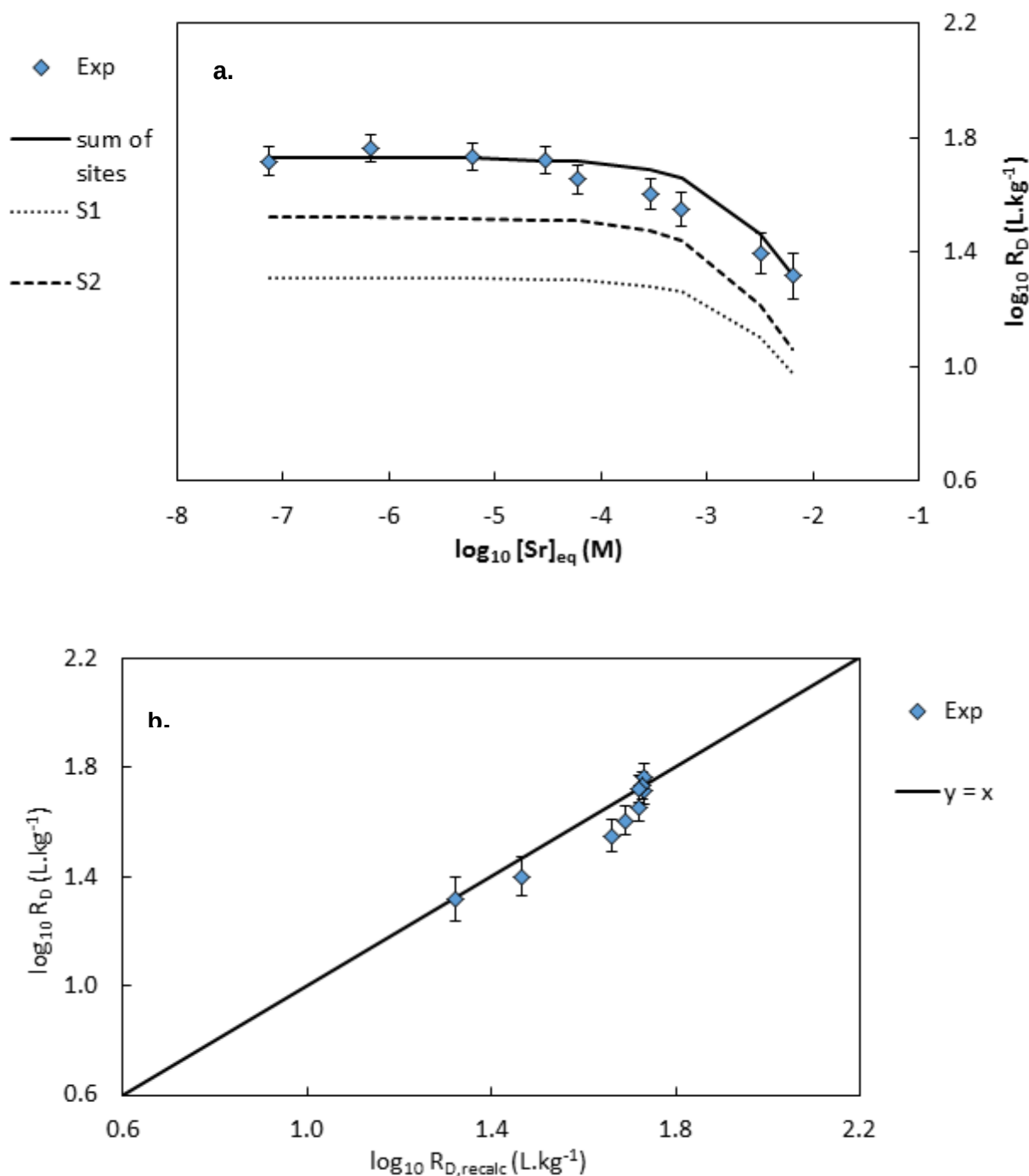


Figure II. 4. (a) Adsorption isotherm in concentration of Sr on MX80 bentonite at $I = 0.15 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ (NaCl), $\text{pH} = 6.6$ and $S/L = 3.8 \text{ g.L}^{-1}$, and representation of the influence of the different exchange sites.*The S_3 site does not appear onto the isotherm because of its minor contribution. (b) Comparison of the experimental results with the modelling results.

The site concentrations from NOLIN (1997) and $\log_{10} K_{Na^+/H^+}^i$ in Table II. 1 were chosen to interpret the isotherms. The $\log_{10} K_{2Na^+/Sr^{2+}}^i$ values were adjusted to fit the calculated $\log_{10} R_D$ values to the experimental ones.

Table II. 2. Obtained parameters of the corrected selectivity coefficients for $2Na^+/Sr^{2+}$ and Na^+/Cs^+ exchange. Values from MISSANA & GARCÍA-GUTIÉRREZ (2007) are recalculated within the framework of the multi-site ion exchange model (see Appendices for details).

References		SC_i (mmol.g ⁻¹)	ΣSC_i (mmol.g ⁻¹)	$\log_{10} K_{2Na^+/Sr^{2+}}^i$	$\log_{10} K_{Na^+/Cs^+}^i$
This study	S₁	0.387 ± 0.038 ^a	0.886	0.73 ± 0.03	1.57 ± 0.02
	S₂	0.361 ± 0.068 ^a		1.00 ± 0.03	0.98 ± 0.13
	S₃	0.139 ± 0.092 ^a		2.92 ± 0.08	0.69 ± 0.32
MISSANA & GARCIA- GUTIERREZ (2007)	S₁	1.02		0.77	
	S₂			0.80	
	S₃			1.22	

^a Values from NOLIN (1997)

Modelling of strontium adsorption is represented in Figure II. 3 and Figure II. 4. The modelling represents satisfactorily the pH isotherms at $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ ($r^2 = 0.82$) and at $I = 0.05 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ ($r^2 = 0.90$), and the isotherm in concentration ($r^2 = 0.86$). As the modelling strongly depends on the initial parameters used (SC_i and K_{Na^+/H^+}^i), modelling results cannot be improved without modifying these initial parameters. The choice of adjusting simultaneously all isotherms also constrained the modelling but enhances its applicability at different ionic strengths.

In each isotherm, by using the initial parameters previously discussed, it appears that only the first two sites would be influent to describe Sr adsorption in the pH range 2.5-9 and in the Sr concentration range (10^{-7} - $10^{-2} \text{ mol.kg}_w^{-1}$) at pH 6.6.

The obtained corrected selectivity coefficients for the $2Na^+/Sr^{2+}$ can be compared with existing literature. MISSANA & GARCÍA-GUTIÉRREZ (2007) studied the adsorption of Sr onto a FEBEX bentonite at different ionic strengths. These experiments were modelled with

derivative model from BRADBURY & BAEYENS (1999). At $I = 0.1$ and $0.05 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ MISSANA & GARCÍA-GUTIÉRREZ (2007) obtained slightly higher $\log_{10}R_D$ values compared to our study— $\log_{10}R_D (0.1 \text{ M}) = 2.16$ and $\log_{10}R_D (0.05 \text{ M}) = 2.82$ for MISSANA & GARCÍA-GUTIÉRREZ (2007) against $\log_{10}R_D (0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}) = 2.12$ and $\log_{10}R_D (0.05 \text{ mol.kg}_w^{-1}) = 2.66$ at pH 7 for this study. Nevertheless, they have founded a $\log_{10}K_{2Na^+/Sr^{2+}}$ at 0.66. Despite the fact that they used a different model, it is possible to compare their selectivity coefficient with those from this study. If their selectivity coefficient is transformed according to our multi-site formalism—see Appendices for details—, the corrected selectivity coefficients obtained from MISSANA & GARCÍA-GUTIÉRREZ (2007) are comparable to ours (cf. Table II. 2) - except for S_3 . As this transformation implies the site concentrations and as MISSANA & GARCÍA-GUTIÉRREZ (2007) have used a bentonite with a CEC higher than our sum of site concentrations, the obtained corrected selectivity coefficient from MISSANA & GARCÍA-GUTIÉRREZ (2007) study must be taken with caution. This transformation only serves to compare the order of magnitude.

As mentioned in the introduction, the slight difference in parameters can come from the bentonite used by MISSANA & GARCÍA-GUTIÉRREZ (2007), as the FEBEX bentonite includes a significant part of illite-smectite mixed layers and as illite and smectite have comparable but different selectivity for Sr (MISSANA *et al.*, 2004). The differences in the selectivity coefficients could also arise from the intrinsic properties of used bentonites as their specific surface area.

3.3.3 Cesium adsorption

The adsorption behaviour of cesium was explored as a function of pH to determine the corrected selectivity coefficients K_{Na^+/Cs^+}^{*i} . The adsorption of Cs onto montmorillonite seems to quickly reach the equilibrium according to WU *et al.* (2009) who have reported that the adsorption equilibrium of Cs on montmorillonite mineral is achieved after 5 minutes of contact time. Therefore, the kinetic of the adsorption has not been explored in this study. The equilibrium time used is the same as for Sr.

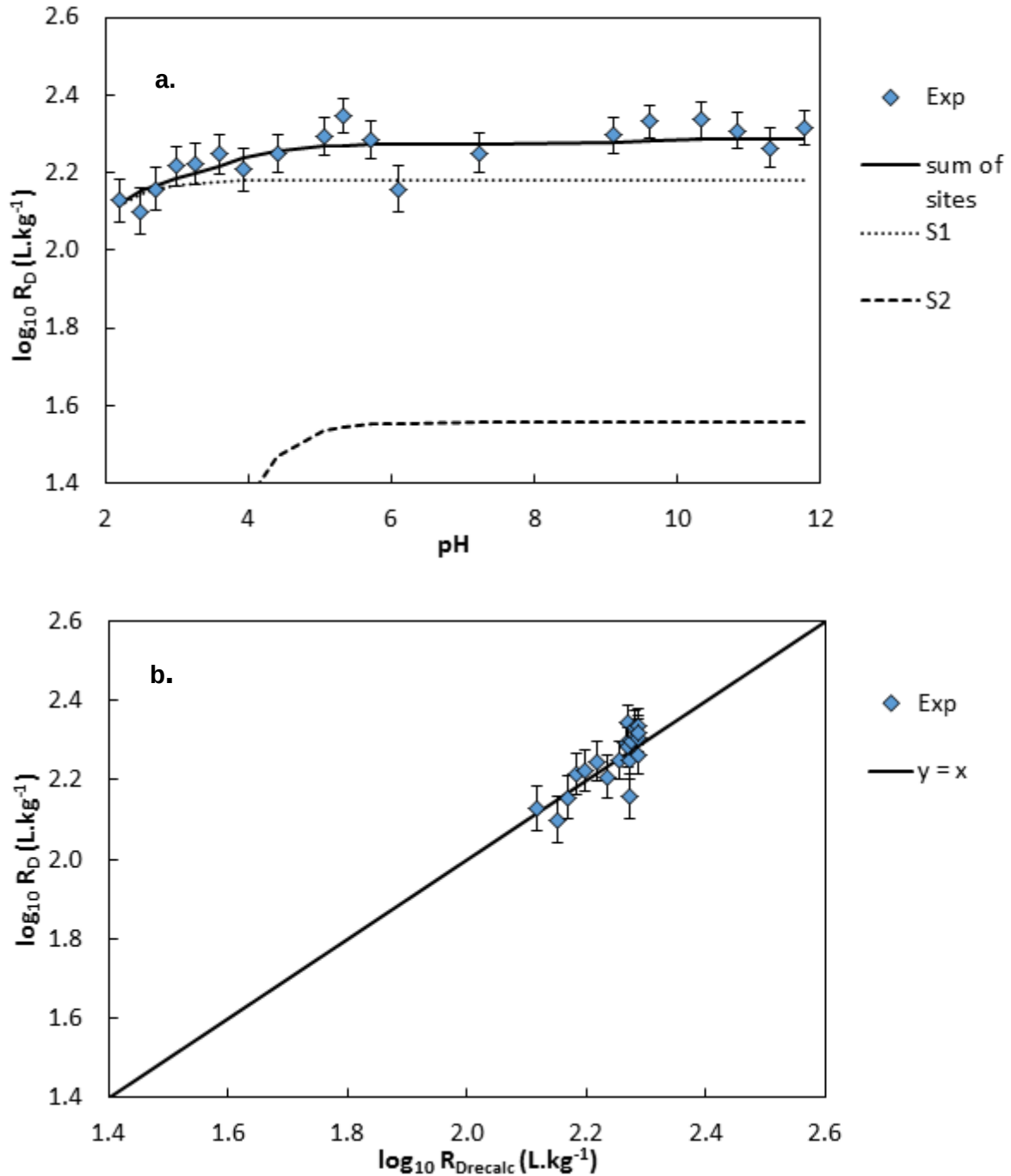


Figure II. 5. (a) Adsorption isotherms of Cs ($[\text{Cs}]_i = 10^{-7} \text{ mol.kgw}^{-1}$) as a function of pH at $I = 0.1 \text{ mol.kgw}^{-1}$ (NaCl) and $S/L = 3.8 \text{ g.L}^{-1}$ on a Na-MX80 bentonite and representation of the contribution of the different fixation sites and (b) Comparison of the experimental results with the modelling results.

The adsorption of cesium in the Na-MX80 at $I = 0.1 \text{ mol.kgw}^{-1}$ (NaCl) and its modelling are shown in Figure II. 5. As for Sr^{2+} , the Cs^+ adsorption is weakly dependent on the

equilibrium pH. The adsorption increases up to pH 5, then seems to stay constant. The $\log_{10}R_D$ value at this plateau seems slightly greater than for Sr^{2+} , i.e., ca. 2.30 for Cs^+ and 2.10 for Sr^{2+} . Site concentrations from NOLIN (1997) and corrected selectivity coefficients for the Na^+/H^+ exchange in Table II. 2 were used to model the isotherm and to determine the corrected selectivity coefficients of the Na^+/Cs^+ exchange. Due to the weak variation in adsorption, the S_1 and S_2 sites seem to mainly drive the variation of Cs^+ adsorption in the pH range, while the S_3 site is only needed at high pH and does not greatly contribute to the representation of the adsorption behaviour. This phenomenon explains the high uncertainty of $\log_{10}K_{Na^+/Cs^+}^{*3}$ (around 50%).

As explained in the introduction, the great variability of protocol in the literature on the adsorption of Cs onto montmorillonite impedes comparisons between the different results obtained onto not purified or not Na-conditioned bentonite (VEJSADA *et al.*, 2005 ; MONTAVON *et al.*, 2006 ; GALAMBOŠ *et al.*, 2010 ; WANG *et al.*, 2010). Only MISSANA *et al.* (2014) used a purified Na-conditioned bentonite, but the significant part of interstratified smectite/illite from this bentonite prevents the comparison with our study owing to the very strong and specific adsorption behaviour of cesium onto illite. This could explain the difference in $\log_{10}K_D$ between MISSANA *et al.* (2014) ($\log_{10}K_D$ viz. 3.2 at $C_{eq} \approx 10^{-7}$ M, $I = 0.1$ M $NaClO_4$ and pH 6.5) and the $\log_{10}K_D = 2.3$ in Figure II. 5a.

3.4 Conclusions

The adsorption behaviour of Sr and Cs on a purified Na-MX80 bentonite was studied, with the objective to determine the corrected selectivity coefficients of the $2Na^+/Sr^{2+}$ and Na^+/Cs^+ exchanges using the multi-site ion exchange formalism. The site repartitions and concentrations of the Na-MX80 montmorillonite were taken from literature (NOLIN, 1997), and corrected selectivity coefficients for the Na^+ vs H^+ exchange were obtained from a new fit of the same data. The corrected selectivity coefficients $K_{2Na^+/Sr^{2+}}^{*i}$ and K_{Na^+/Cs^+}^{*i} were obtained from original pH and concentration isotherms into a Na-MX80 montmorillonite, in coherence with the site capacities in NOLIN (1997), and corrected selectivity coefficient K_{Na^+/H^+}^{*i} fitted in this study.

Some parameters were neglected in this work. The Na-MX80 was not entirely saturated with Na^+ and traces of exchangeable cations still remains in the exchanger. Their concentrations were supposed low enough to not impact the adsorption of Na^+ , Cs^+ and Sr^{2+} . Moreover the possible dissolution of smectite at acidic or alkaline pH leading to a release of exchangeable cation (K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , etc.) was not taking into account. These phenomena may affect the adsorption behaviour (decrease of the fixation sites concentrations, competition of adsorption between the different cations). Thus, obtained experimental points and associated modelling at pH below 4 and above 10 must be taken with caution.

Nonetheless, this study can serve as a part of a thermodynamic adsorption database to predict the adsorption of radionuclides, including Sr^{2+} and Cs^+ , onto mixtures of clay minerals. The inclusion of Ca^{2+} and K^+ as other major cations in clayey environments will be the next step to more fully describe the adsorption behaviour of these radionuclides onto soils or sediments.

Acknowledgment

This work was financed through the French “Programme Investissement d’Avenir” (ANR-11-RSNR-0005 DEMETERRES).

3.5 References

Alonso E.E. & Ledesma A. (2005) *Advances in Understanding Engineered Clay Barriers: Proceedings of the International Symposium on Large Scale Field Tests in Granite*. Taylor & Francis.

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

Bilgin B., Atun G., & Keçeli G. (2001) Adsorption of strontium on illite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **250**, 323-328.

Bradbury M.H. & Baeyens B. (1997) A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part II: modelling. *J. Contam. Hydrol.* **27**, 223-248.

Bradbury M.H. & Baeyens B. (1999) Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 325-336.

Brouwer E., Baeyens B., Maes A., & Cremers A. (1983) Cesium and rubidium ion equilibria in illite clay. *J. Phys. Chem.* **87**, 1213-1219.

- Carroll D. (1959) Ion exchange in clays and other minerals. *Geol. Soc. Am. Bull.* **70**, 749-779.
- Ciavatta L. (1980) The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria. *Ann. Chim. (Roma)* **70**, 551-567.
- Comar C.L., Russell R.S., & Wasserman R.H. (1957) Strontium-calcium movement from soil to man. *Science* **126**, 485-492.
- Davies C.W. (1962) *Ion association*. Butterworths.
- De Levie R. (2005) *Advanced Excel for Scientific Data Analysis*. Oxford University Press. pp. 638.
- Dyer A., Chow J.K.K., & Umar I.M. (2000) The uptake of caesium and strontium radioisotopes onto clays. *J. Mater. Chem.* **10**, 2734-2740.
- Dzene L., Tertre E., Hubert F., & Ferrage E. (2015) Nature of the sites involved in the process of cesium desorption from vermiculite. *J. Colloid Interface Sci.* **455**, 254-260.
- Erten H.N., Aksoyoglu S., Hatipoglu S., & Gokturk H. (1988) Sorption of cesium and strontium on montmorillonite and kaolinite. *Radiochim. Acta* **44/45**, 147-151.
- Gaines G.L. & Thomas H.C. (1953) Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *J. Chem. Phys.* **21**, 714-718.
- Galamboš M., Kufčáková J., Roskopfová O.g., & Rajec P. (2010) Adsorption of cesium and strontium on natrified bentonites. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **283**, 803-813.
- Galamboš M., Krajnak A., Roskopfová O., Viglasova E., Adamcova R., & Rajec P. (2013) Adsorption equilibrium and kinetic studies of strontium on Mg-bentonite, Fe-bentonite and illite/smectite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **298**, 1031-1040.
- Gaucher E. (1998) Interactions eaux-argiles. Etude expérimentale, Thèse, Université Denis Diderot (Paris VII), Paris, France. pp. 260.
- Gorgeon L. (1994) Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux, Thèse, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, France. pp. 189.
- Guimarães V., Azenha M., Rocha F., Silva F., & Bobos I. (2015) Influence of pH, concentration and ionic strength during batch and flow-through continuous stirred reactor experiments of Sr²⁺-adsorption onto montmorillonite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **303**, 2243-2255.
- Hamer W.J. & Wu Y.C. (1972) Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25° C. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, 1047-1100.
- IAEA (1974) Fission Product Nuclear Data (FPND) Vol.III, Part 2: Selected Contributions to Review Papers. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.
<http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Public/06/197/6197946.pdf>.
- IAEA (2006) Environmental consequences of the chernobyl accident and their remediation: Twenty years of experience. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria. http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/Pub1239_web.pdf.

- Jacquier P., Ly J., & Beaucaire C. (2004) The ion-exchange properties of the Tournemire argillite - I. Study of the H, Na, K, Cs, Ca and Mg behaviour. *Appl. Clay Sci.* **26**, 163-170.
- Karnland O. (2010) Chemical and Mineralogical Characterization of the Bentonite Buffer for the Acceptance Control Procedure in a KBS-3 Repository. SKB, TR-10-60.
<http://www.skb.se/upload/publications/pdf/TR-10-60.pdf>.
- Kasar S., Kumar S., Kar A., Bajpai R.K., Kaushik C.P., & Tomar B.S. (2014) Retention behaviour of Cs(I), Sr(II), Tc(VII) and Np(V) on smectite-rich clay. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **300**, 71-75.
- Lu J., Tertre E., & Beaucaire C. (2014) Assessment of a predictive model to describe the migration of major inorganic cations in a Bt soil horizon. *Appl. Geochem.* **41**, 151-162.
- Mahoney J.J. & Langmuir D. (1991) Adsorption of Sr on kaolinite, illite and montmorillonite at high ionic strengths. *Radiochim. Acta* **54**, 139-144.
- Meier P.L. (1999) Determination of the Cation Exchange Capacity (CEC) of Clay Minerals Using the Complexes of Copper(II) Ion with Triethylenetetramine and Tetraethylenepentamine. *Clays Clay Miner.* **47**, 386-388.
- Missana T., García-Gutiérrez M., & Alonso U. (2004) Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. *Appl. Clay Sci.* **26**, 137-150.
- Missana T. & García-Gutiérrez M. (2007) Adsorption of bivalent ions (Ca(II), Sr(II) and Co(II)) onto FEBEX bentonite. *Phys. Chem. Earth* **32**, 559-567.
- Missana T., García-Gutiérrez M., & Alonso U. (2008) Sorption of strontium onto illite/smectite mixed clays. *Phys. Chem. Earth* **33**, S156-S162.
- Missana T., Benedicto A., Garcia-Gutierrez M., & Alonso U. (2014) Modeling cesium retention onto Na-, K- and Ca-smectite: Effects of ionic strength, exchange and competing cations on the determination of selectivity coefficients. *Geochim. Cosmochim. Acta* **128**, 266-277.
- Montavon G., Alhajji E., & Grambow B. (2006) Study of the interaction of Ni²⁺ and Cs⁺ on MX-80 bentonite; effect of compaction using the "capillary method". *Environ. Sci. Technol.* **40**, 4672-4679.
- Motellier S., Ly J., Gorgeon L., Charles Y., Hainos D., Meier P., & Page J. (2003) Modelling of the ion-exchange properties and indirect determination of the interstitial water composition of an argillaceous rock. Application to the Callovo-Oxfordian low-water-content formation. *Appl. Geochem.* **18**, 1517-1530.
- Nolin D. (1997) Rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux - Influence d'anions contenue dans les eaux naturelles, Thèse, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, France. pp. 221.
- Ogasawara S., Nakao A., & Yanai J. (2013) Radiocesium interception potential (RIP) of smectite and kaolin reference minerals containing illite (micaceous mineral) as impurity. *Soil Sci. Plant Nutr.* **59**, 852-857.
- Peynet V. (2003) Retention d'actinide et de produits de fission par des phases solides polyminérales, Thèse, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, France. pp. 273.

Rafferty P., Shiao S.Y., Binz C.M., & Meyers R.E. (1981) Adsorption of Sr(II) on clay-minerals - effects of salt concentration, loading, and pH. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 797-805.

Reinoso-Maset E. & Ly J. (2014) Study of Major Ions Sorption Equilibria To Characterize the Ion Exchange Properties of Kaolinite. *J. Chem. Eng. Data* **59**, 4000-4009.

Ringböm A. (1963) *Complexation in Analytical Chemistry: A Guide for the Critical Selection of Analytical Methods Based on Complexation Reactions*. Interscience Publishers. New York, NY, USA. pp. 395.

Robin V., Tertre E., Beaufort D., Regnault O., Sardini P., & Descostes M. (2015) Ion exchange reactions of major inorganic cations (H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+) on beidellite: Experimental results and new thermodynamic database. Toward a better prediction of contaminant mobility in natural environments. *Appl. Geochem.* **59**, 74-84.

Sahoo S.K., Kavasi N., Sorimachi A., Arae H., Tokonami S., Mietelski J.W., Łokas E., & Yoshida S. (2016) Strontium-90 activity concentration in soil samples from the exclusion zone of the Fukushima daiichi nuclear power plant. *Sci. Rep.* **6**, 23925.

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

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

Sawhney B.L. (1972) Selective sorption and fixation of cations by clay-minerals - Review. *Clays Clay Miner.* **20**, 93-100.

Shaban I.S. & Macásek F. (1998) Influence of humic substances on sorption of cesium and strontium on montmorillonite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **229**, 73-78.

Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., & Sverjensky D.A. (1997) Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 907-950.

Siroux B., Beaucaire C., Benedetti M.F., & Reiller P.E. (submitted) Adsorption of strontium and cesium onto a Na-MX80 bentonite: experiments and building of a coherent thermodynamic modelling. *Appl. Geochem.*,

Staunton S. & Roubaud M. (1997) Adsorption of ^{137}Cs on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clays Clay Miner.* **45**, 251-260.

Sverjensky D.A., Shock E.L., & Helgeson H.C. (1997) Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kb. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1359-1412.

Tertre E., Beaucaire C., Coreau N., & Juery A. (2009) Modelling Zn(II) sorption onto clayey sediments using a multi-site ion-exchange model. *Appl. Geochem.* **24**, 1852-1861.

Tertre E., Hubert F., Bruzac S., Pacreau M., Ferrage E., & Pret D. (2013) Ion-exchange reactions on clay minerals coupled with advection/dispersion processes. Application to Na⁺/Ca²⁺ exchange on vermiculite: Reactive-transport modeling, batch and stirred flow-through reactor experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **112**, 1-19.

Tremillon B. (1965) *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*. Gauthier-Villars. pp. 400.

Vejsada J., Jelínek E., Řanda Z., Hradil D., & Přikryl R. (2005) Sorption of Cesium on smectite-rich clays from the Bohemian Massif (Czech Republic) and their mixtures with sand. *Appl. Radiat. Isot.* **62**, 91-96.

Wang T.-H., Hsieh C.-J., Lin S.-M., Wu D.-C., Li M.-H., & Teng S.-P. (2010) Effect of alkyl properties and head groups of cationic surfactants on retention of cesium by organoclays. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 5142-5147.

Wang X., Chen Y., & Wu Y. (2004) Sorption and desorption of radiostrontium on powdered bentonite: effect of pH and fulvic acid. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **261**, 497-500.

Wu J.J., Li B., Liao J.L., Feng Y., Zhang D., Zhao J., Wen W., Yang Y.Y., & Liu N. (2009) Behavior and analysis of cesium adsorption on montmorillonite mineral. *J. Environ. Radioact.* **100**, 914-920.

3.6 Appendices

The Appendices contain the XRD diffractogram of the purified Na-MX80 and the development of the modelling formalism

3.6.1 XRD diffractogram of Na-MX80

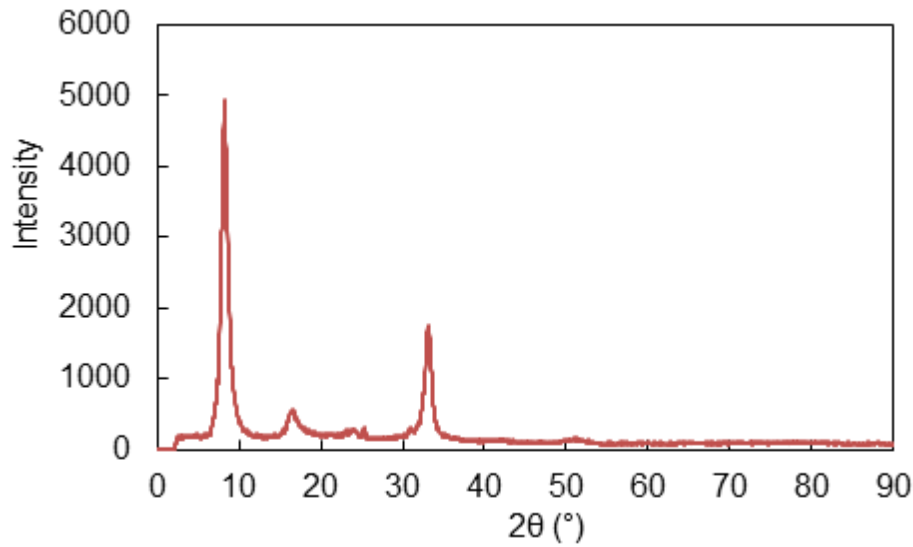
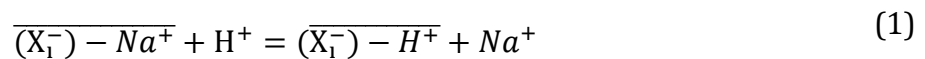


Figure II. 6. XRD powder diffractogram of the purified Na-MX80

3.6.2 Modelling formalism

3.6.2.1 Saturation curves

The competitive adsorption onto clays is described by a multi-site ion exchange model. The exchange reaction between Na^+ and H^+ in a Na-saturated exchanger can be expressed as follows, where X_i^- is a given type of negatively charged site i :



with the corresponding equilibrium constant:

$$K_{\text{Na}^+/\text{H}^+}^i = \frac{[\overline{(\text{X}_i^-) - \text{H}^+}] \cdot [\text{Na}^+]}{[\overline{(\text{X}_i^-) - \text{Na}^+}] \cdot [\text{H}^+]} \times \frac{\gamma_{\text{Na}^+}}{\gamma_{\text{H}^+}} \times \frac{(f_{\text{X}_i^- - \text{H}^+})}{(f_{\text{X}_i^- - \text{Na}^+})} \quad (2)$$

where $[]$ is the solution (mol.kg⁻¹ of water) or adsorbed concentration (mol.kg⁻¹ of solid) of species, γ is the activity coefficient of adsorbed species and γ is the activity coefficient of species in solution.

Since the activity coefficients of adsorbed species f are unknown, it is assumed that the ratio between these coefficients is constant. Thus, the apparent constants (called corrected selectivity coefficients K_{Na^+/H^+}^{*i}) are described as follows.

$$K_{Na^+/H^+}^{*i} = \frac{[(X_i^-) - H^+]. [Na^+]}{[(X_i^-) - Na^+]. [H^+]} \times \frac{\gamma_{Na^+}}{\gamma_{H^+}} \quad (3)$$

Each type of site is also described by their site concentrations SC_i in mol.kg⁻¹ of solid. The SC_i is equal to the sum of all the adsorbed species concentrations:

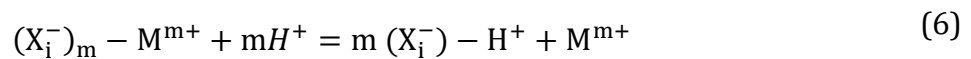
$$SC_i = [(X_i^-) - H^+] + [(X_i^-) - Na^+] \quad (4)$$

By combining equations (3) and (4), the adsorbed concentration of Na can be expressed as:

$$[Na] = \sum_i [(X_i^-) - Na^+] = \sum_i \frac{SC_i}{1 + \frac{K_{Na^+/H^+}^{*i} \cdot 10^{-pH}}{[Na^+]. \gamma_{Na^+}}} \quad (5)$$

3.6.2.2 Adsorption isotherms of trace elements

To model the adsorption of trace elements M^{m+} on Na-saturated exchangers, two reactions are taking into account (1) and:



with the corresponding apparent equilibrium constant:

$$K_{M^{m+}/mH^+}^{*i} = \frac{[(X_i^-) - H^+]^m \cdot [M^{m+}]}{[(X_i^-)_m - M^{m+}]. [H^+]^m} \cdot \frac{\gamma_{M^{m+}}}{\gamma_{H^+}^m} \quad (7)$$

Since a cation could be complexed in solution, these phenomena are taken into account and the concentration of available M^{m+} is:

$$[M^{m+}] = \frac{[M]}{\alpha_{M^{m+}}} \quad (8)$$

where $[M]$ is the sum of all the species of M concentration in solution and $\alpha_{M^{m+}}$ is the RINGBÖM (1963) coefficient.

The equation of the site concentrations is as follows.

$$SC_i = [(X_1^-) - H^+] + [(X_1^-) - Na^+] + m[(X_1^-)_m - M^{m+}] \quad (9)$$

By combining equations (3), (7) and (9), the site concentration can be expression as a function of the adsorbed concentration $[(X_1^-) - H^+]$:

$$SC_i = [(X_1^-) - H^+] + \frac{[(X_1^-) - H^+] \cdot [Na^+] \cdot \gamma_{Na^+}}{K_{Na^+/H^+}^{*i} \cdot [H^+] \cdot \gamma_{H^+}} + \sqrt[m]{\frac{[(X_1^-) - H^+]^m \cdot [M^{m+}] \cdot \gamma_{M^{m+}}}{K_{M^{m+}/mH^+}^{*i} \cdot [H^+]^m \cdot \gamma_{H^+}^m}} \quad (10)$$

Solving of this equation leads to determine $[(X_1^-) - H^+]$ then $[(X_1^-)_m - M^{m+}]$ using equation (7).

Finally, the distribution coefficient can be recalculated with:

$$R_D = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \quad (11)$$

3.6.2.3 Transformation of selectivity coefficient from MISSANA & GARCÍA-GUTIÉRREZ (2007) in the multi-site ion exchange formalism

MISSANA & GARCÍA-GUTIÉRREZ (2007) use the GAINES & THOMAS (1953) formalism to express their selectivity coefficient. In this formalism, the selectivity coefficient is equal to:

$$K_{2Na^+/Sr^{2+}}^{*,GT} = \frac{(N_{Sr^{2+}})}{(N_{Na^+})^2} \cdot \frac{(a_{Na^+})^2}{(a_{Sr^{2+}})} \quad (12)$$

Where $(N_{M^{m+}})$ is corresponding to the equivalent fractional occupancy on the exchanger and (a) is the activity of cations. The expression of $(N_{M^{m+}})$ is:

$$(N_{M^{m+}}) = \frac{m \cdot [(X^-)_m - M^{m+}]}{CEC} \quad (13)$$

where $[(X^-)_m - M^{m+}]$ is the adsorbed concentration of M in mmol.g⁻¹ of solid and CEC is the cationic exchange capacity of the exchanger in mmol.g⁻¹.

The selectivity coefficient can be re-expressed as:

$$K_{2Na^+/Sr^{2+}}^{*,GT} = \frac{\left(\frac{2 \cdot [(X^-)_2 - Sr^{2+}]}{CEC} \right) \cdot [Na^+]^2 \cdot \frac{\gamma_{Na^+}^2}{\gamma_{Sr^{2+}}}}{\left(\frac{[(X^-) - Na^+]}{CEC} \right)^2 \cdot [Sr^{2+}]} \quad (14)$$

By combining with equation (7) and considering the different adsorption sites i , this expression becomes:

$$K_{2Na^+/Sr^{2+}}^{*,i,GT} = 2 \cdot SC_i \cdot K_{2Na^+/Sr^{2+}}^{*,i} \quad (15)$$

CHAPITRE III. RETENTION OF CS AND SR ONTO AN NA-ILLITE: APPLICATION OF THE MULTI-SITE ION-EXCHANGER MODEL.

Brice Siroux¹, Aubery Wissocq², Cristina Petcut², Jordan Calvaire², Catherine Beaucaire², Christelle Latrille², Marc F. Benedetti³, Pascal E. Reiller¹

¹ Den – Service d'Études Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

² Den – Service d'Études du Comportement des Radionucléides (SECR), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

³ Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, Université Paris Diderot, UMR 7154 CNRS, F-75005 Paris, France

1 Résumé en Français

Le second chapitre de ce manuscrit de thèse s'est attelé à étudier l'adsorption des ions Cs^+ et Sr^{2+} sur une smectite sodique. Les smectites font partie des minéraux argileux majeurs de l'environnement. Leur étude est d'autant plus importante qu'elles sont l'un des minéraux argileux présentant la plus forte capacité d'échange cationique. Ce troisième chapitre étudie, lui, le comportement des illites, faisant également partie des minéraux argileux majoritairement présents dans l'environnement, vis-à-vis de Cs^+ et Sr^{2+} . Cette partie du manuscrit est présentée sous forme de publication soumise dans *Applied Geochemistry*, précédée d'un résumé en français.

En tant que principaux produits de la fission de l'uranium-235, le césium et le strontium apparaissent comme des contaminants environnementaux majeurs lors des tests et accidents nucléaires. Au niveau des sols, ces deux contaminants se retrouvent majoritairement fixés au niveau des minéraux argileux. L'illite est l'un des principaux adsorbants de ces contaminants et plus particulièrement du césium. Dans les illites, les ions Cs^+ sont réputés pour se fixer de manière forte et quasi-irréversible au niveau des *frayed edge sites*. L'objectif de cette publication est de compléter la base de donnée construite dans le chapitre précédent afin de décrire l'adsorption des ions Sr^{2+} et Cs^+ sur une illite sodique, selon le formalisme des échangeurs d'ions multi-sites.

Une première partie de cette publication est consacrée à la caractérisation de l'échangeur illitique en termes de concentration de sites (SC_i) et de coefficients de sélectivités corrigés de l'ion Na^+ vis-à-vis de l'ion H^+ . Elle a été réalisée dans le cadre de la thèse d'Aubéry Wissocq menée conjointement. Cette caractérisation a été effectuée à l'aide d'une courbe de saturation d'une illite sodique par du Na^+ en fonction du pH. Parmi les courbes de saturation de l'illite par le sodium de la littérature, aucune n'atteint une concentration adsorbée proche de la CEC théorique d'une illite – aux alentours de 25 meq.100g^{-1} (GORGON, 1994). Ainsi, une nouvelle courbe de saturation a été obtenue expérimentalement. Cette fois-ci, aux pH les plus basiques, l'adsorption de l'ion Na^+ par l'illite semble proche de la CEC. Pour modéliser cette isotherme – de manière cohérente avec les données du chapitre précédent – il a été choisi de conserver les concentrations de sites précédemment déterminées par Wissocq et al. (WISSOCQ *et al.* (submitted) et WISSOCQ (2017)), qui ont étudié les processus d'adsorption des ions Cs^+ et Sr^{2+} sur une illite

calcique. Ainsi, les coefficients de sélectivité Na^+/H^+ ont pu être déduits de cette courbe de saturation.

Ensuite, l'étude du comportement d'adsorption des ions Sr^{2+} et Cs^+ a été réalisée en exploitant, dans le formalisme des échangeurs d'ions multi-sites, des isothermes d'adsorption tirées des travaux de POINSSOT *et al.* (1999a). Dans ces travaux, POINSSOT *et al.* (1999a) ont étudié le comportement d'adsorption de différents cations (Cs, Sr, Ni et Eu) sur une illite du Puy préalablement purifiée et conditionnée sous forme sodique. Les auteurs ont notamment étudié l'adsorption des ions Sr^{2+} et Cs^+ en fonction du pH et de leurs concentrations à l'équilibre, à différentes forces ioniques. La modélisation de toutes ces isothermes a donc permis d'obtenir un jeu de données décrivant l'adsorption des ions Cs^+ et Sr^{2+} sur une illite sodique, valable à différentes forces ioniques.

Cette base de données, qui complète celle obtenue dans le second chapitre de ce manuscrit, a été testée sur des mélanges de phases pures illite/smectite. Le fonctionnement du modèle pour prédire des comportements d'adsorption sur des phases complexes (sols, sédiments) reposant sur le principe d'additivité entre les différentes phases réactives, il a été choisi de tester au préalable ce principe d'additivité en étudiant expérimentalement l'adsorption des ions Cs^+ et Sr^{2+} sur des mélanges de phases pures. Les résultats ont ensuite été confrontés à des simulations. Ces expériences ont été réalisées à $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ (NaCl) et $\text{pH} = 7$. Elles ont été réalisées sur deux mélanges (M1 : 70% smectite – 30% illite et M2 : 30% illite – 70% smectite). Aussi bien pour l'ion Sr^{2+} que Cs^+ , les résultats d'adsorption sur les deux mélanges sont quasiment superposables. Concernant le strontium, étant donné que l'ion Sr^{2+} présente une adsorption similaire pour l'illite et la smectite, l'adsorption est principalement contrôlée par la CEC du mélange. Elle est donc supérieure pour le mélange M1 qui présente le plus de smectite. Pour le césium, c'est l'illite qui contrôle l'adsorption. Dans ce cas, c'est donc le mélange M2 qui présente une adsorption un peu plus forte de l'ion Cs^+ par rapport au mélange M1. En ce qui concerne les simulations, l'adsorption de l'ion Sr^{2+} sur ces deux mélanges est en bon accord avec les simulations effectuées. Pour le césium par contre, l'adsorption à faible concentration est constamment surestimée. Cette surestimation est d'autant plus forte pour M2 que pour M1, et donc pour le mélange présentant la plus grande quantité d'illite. Il semblerait donc que les problèmes proviennent soit de la base de données sur illite, soit de l'illite elle-même.

Au vue des analyses DRX et CEC sur l'illite utilisée, il apparait que l'illite n'est pas totalement pure. Cette pureté a été estimée à 84% et les simulations ont été réalisées à nouveau en corrigeant la pureté. Cependant, si les simulations suivent mieux l'adsorption de l'ion Cs^+ sur le mélange M1, celle sur le mélange M2 est toujours surestimée. Maintenant, il a été montré lors de l'analyse des cations échangeables que du potassium reste présent dans l'illite après son conditionnement sous forme sodique. Etant donné l'affinité du potassium pour les illites, et principalement pour les *frayed edge sites*, il est fort probable que cette différence entre les résultats expérimentaux et les simulations soit due à la présence de potassium.

Cette étude a néanmoins permis de construire une base de données des comportements d'adsorption des ions Sr^{2+} et Cs^+ vis-à-vis de Na^+ et de H^+ sur une illite purifiée sodique, selon le formalisme des échangeurs d'ions multi-sites. L'additivité de cette base de données avec celle développée dans le chapitre 2 a également été démontrée. Ces deux bases de données pourront donc par la suite être utilisées pour essayer de prédire de comportement d'adsorption des ions Cs^+ et Sr^{2+} sur différentes matrices complexes tels que les sols à dominance illitique ou riches en smectites.

2 Abstract

The application of the multi-site ion-exchanger modelling on the prediction of contaminant behaviour onto soils or sediment requires coherent adsorption databases. Following a preceding work on smectite (Siroux et al., submitted, Appl. Geochem.), we are proposing a database of the adsorption behaviour of Cs^+ and Sr^{2+} onto Na-illite, one of the major clay mineral in the environment. To obtain the model parameters for Na^+ and H^+ , a saturation curve of illite with sodium was obtained. Experiments taken from the literature were reinterpreted to model the adsorption behaviour of Cs^+ and Sr^{2+} onto purified and Na-conditioned illite. The modelling of these experiments using the multi-site ion-exchanger model permits constructing a database—site concentrations and corrected selectivity coefficient—to describe their adsorption behaviours. Afterwards, the predictability of the database was verified on simulating experimental adsorption of Cs^+ and Sr^{2+} onto illite/smectite mixtures using the parameters from the database. The application of this

database could permit simulating the adsorption of Cs^+ and Sr^{2+} onto Na-dominated soils or sediments.

3 Publication

3.1 Introduction

The development of nuclear energy requires the knowledge of its potential consequences. ^{90}Sr and ^{137}Cs are two of the most important daughters of uranium and plutonium (ENGLAND & RIDER, 1993). Both the radioisotopes were spread in the environment after nuclear accidents such as Chernobyl and Fukushima-Daiichi, but also after the different nuclear weapons testing.

In soils, ^{90}Sr and ^{137}Cs are strongly retained and their behaviours are mainly dominated by their adsorption onto clay minerals. As clay minerals bear negative surface charges, the adsorption of cation, as Sr^{2+} and Cs^+ , is facilitated. Thus, the adsorption of these radionuclides onto clay minerals, such as bentonite (MONTAVON *et al.*, 2006 ; GALAMBOŠ *et al.*, 2013), illite (MAHONEY & LANGMUIR, 1991 ; FULLER *et al.*, 2015), kaolinite (ERTEN *et al.*, 1988 ; CHEN *et al.*, 2015) or vermiculite (LONG *et al.*, 2014 ; DZENE *et al.*, 2015), has been extensively studied in the literature. Illite is especially referenced as the major adsorbent for cesium. In illite, the strong adsorption of Cs^+ occurs onto strong affinity low concentration frayed edge sites (SAWHNEY, 1972 ; BROUWER *et al.*, 1983 ; CREMERS *et al.*, 1988).

Many adsorption models were developed in order to represent the adsorption behaviors of Cs^+ and Sr^{2+} onto clay minerals, sediment or soils. In most of these models, adsorption is described as an ion exchange (ROBIN *et al.*, 2015) or a surface complexation (NIE *et al.*, 2017) reaction. BRADBURY & BAEYENS (1999) have considered both adsorption phenomena and have developed a model based on a mechanistic description of the cation adsorption between a clay minerals and a liquid phase—namely the 2 sites protolysis non-electrostatic surface complexation and cation exchange model or 2SPNE SC/CE.

The application of these models on more complex phases as soils can be done in two ways. Many authors used a generalized composite approach, consisting in fully describing the complex material as a unique phase (MOTELLIER *et al.*, 2003 ; JACQUIER *et al.*, 2004). Actually

this approach allows a good representation of the material and its behaviour but it often impedes the extrapolation of the obtained data onto different materials. Another possibility is to consider a complex phase as an addition of simpler phases. This approach needs more inputs—in soils, it needs the description of all mineral phases—but it allows a better extrapolation of the modelling once the database is completed. MISSANA *et al.* (2014a) have applied a derivative model from the 2SPNE SC/CE and the additivity approach in order to simulate the adsorption of Cs onto two Spanish clays.

The multi-site ion-exchanger formalism (LY *et al.*, 1991 ; STAMMOSE *et al.*, 1992) will be used in this study. This formalism has been also implemented by several studies. Applying the additivity approach on the multi-site ion-exchanger enables simulating adsorption onto complex phases. TERTRE *et al.* (2009) have modelled the Zn^{2+} behaviour onto montmorillonite and has simulated successfully its adsorption onto different soils and sediments applying the additivity approach. The mobility of Cs^+ (SAVOYE *et al.*, 2012) and Sr^{2+} (SAVOYE *et al.*, 2015) was also successfully simulated using this approach. REINOSO-MASET & LY (2014) have worked on the adsorption of major cations such as Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} onto pure kaolinite and the behaviour of Cs^+ at trace levels. Finally, in a recent work we have studied the adsorption of Sr^{2+} and Cs^+ onto an Na-smectite (SIROUX *et al.*, submitted), and onto Ca-illite and -smectite (WISSOCQ *et al.*, submitted).

The aim of this paper is to study the adsorption behaviour of Na^+ onto a purified illite, and those of Cs^+ and Sr^{2+} onto a Na-conditioned illite within the multi-site ion-exchanger formalism. First, a purified illite du Puy will be described in terms of site concentrations (SC_i) and corrected—of adsorbed species activity coefficients—selectivity coefficients Na^+/H^+ ($K_{\text{Na}^+/\text{H}^+}^*$) for each site. Then, adsorption isotherms of Cs^+ and Sr^{2+} onto purified and Na-conditioned illite will be compiled from literature and modelled in order to obtain the $K_{\text{M}^{n+}/\text{nH}^+}^*$. Finally, the obtained database—including the parameters from SIROUX *et al.* (submitted) for Na-smectite—will be used to predictively simulate the experimental adsorption of Cs^+ and Sr^{2+} onto illite/smectite mixtures.

3.2 Materials and methods

3.2.1 Materials

A SWy-2 smectite purchased from the Clay Mineral Society and an illite du Puy were used in this study. These clay minerals were purified in order to concentrate the montmorillonite and the illite fractions from these clays. The applied purification protocol consists in eliminating the organic matter with H_2O_2 and dissolving the calcite with a $0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ HCl solution. The protocol is detailed in GAUCHER (1998), PEYNET (2003) and REINOSO-MASET & LY (2014). The smectite was sieved at $63 \mu\text{m}$ and illite at $25 \mu\text{m}$. Both clay minerals were next Na-conditioned by several washings with a 1 mol.kg_w^{-1} then $0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ NaCl solution. The Na excess was finally removed by washings with Milli-Q water (Millipore, $18 \text{ M}\Omega.\text{cm}^{-2}$), then with ethanol. The clay minerals were analysed by X-ray crystallography (XRG 3000, Inel) in order to determine the impurities. The purified SWy-2 still presents traces of well crystalized quartz, while illite presents traces of quartz, kaolinite, and interbedded minerals.

All chemicals were at least of analytical grade. $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salt (99.995% trace metals basis, Sigma Aldrich) was used to prepare the stable Sr solutions while CsCl (99.999% trace metals basis, Sigma Aldrich) was used for the stable Cs ones. Radioisotopes ^{85}Sr , ^{137}Cs and ^{22}Na were obtained from Cerca LEA. Ionic strength was fixed using NaCl (Analar Normapur, VWR).

3.2.2 Experimental protocol

3.2.2.1 Analytical methods

The aqueous concentrations measurements of Sr, Na, Ca, K and Mg were made by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES, Activa, Horiba Jobin Yvon) by diluting aliquots with 2% sub-boiling HNO_3 (DuoPur, Milestone). Measurements were made at 407.771 nm for strontium, 589.592 nm for sodium, 317.933 nm for calcium, 766.490 nm for potassium, 273.553 nm for magnesium. The aqueous concentrations of Cs were measured by ICP-MS (Element 2, Thermo Scientific).

The pH values were obtained with a combined microelectrode (pH InLab, Mettler Toledo) by redetermination of the potential/pH plot of the electrode and by calculating the value of the solutions from their potentials (buffer solutions 4.01, 7.00, 9.18, Merck). Uncertainties from the linear regression are typically in the range of 0.05 pH-units.

3.2.2.2 Characterization of clay minerals

The CEC of the purified smectite and illite were measured. The protocol of the CEC and the exchangeable measurement is explained in SIROUX *et al.* (submitted). The CEC measurement consists in extracting all exchangeable cations from clay with a 0.1 mol.kg_w⁻¹ KCl solution with addition of KOH to reach a pH *ca.* 10. Then, adsorbed K⁺ was extracted with a 0.1 mol.kg_w⁻¹ CsCl solution then measured by ICP-AES. For the measurement of the exchangeable cations, a CsCl solution was directly used in order to extract them before being analysed by ICP-AES. Table III. 1 summarizes the measurement results. The sum of the exchangeable cations is close to the measured CEC. As expected, sodium is the major exchangeable cation in purified clay minerals but there are still traces of K⁺ and Mg²⁺.

Table III. 1. Exchangeable cations concentrations and CEC measurement of purified Na-clay minerals

Exchangeable cations						
Sample	Na (meq.100g ⁻¹)	Ca (meq.100g ⁻¹)	Mg (meq.100g ⁻¹)	K (meq.100g ⁻¹)	Sum of exchangeable cations (meq.100g ⁻¹)	CEC (meq.100g ⁻¹)
Swy-2 smectite	79	<L.O.D.	0.4	2.5	81.9	83.3
Illite du Puy	19.6	<L.O.D.	<L.O.D.	1.1	20.7	20.9

3.2.2.3 Na-saturation curve and adsorption isotherm on pure clay mineral mixtures

Experiments were done by batch method at room temperature (22 ± 5°C). They were performed in 10 mL polycarbonate Nalgene centrifuge tube (3138-0010, Thermo Scientific). All solutions and suspensions were made by weighing.

Saturation curve of Na⁺ onto pure Na-illite was made with a 0.02 g.L⁻¹ S/L ratio. Illite was put in contact with 0.02 mol.kg_w⁻¹ NaCl and agitated during 24 h. Solutions of 1, 0.1 or 0.01 mol.kg_w⁻¹ of HCl or NaOH were used in order to adjust the solution pH, then mixtures were left under agitation during one day. Suspensions were spiked with ²²Na and left agitated during 1 day for equilibration. Suspensions were ultra-centrifuged (10.000 rpm during 30 min with Optima LE-80R, Beckman) then 1 mL aliquot of the supernatant was collected and activity was counted by gamma counting (1480 Wizard 3, Perkin Elmer).

The partition coefficients R_D (L.kg⁻¹) were calculated using:

$$R_D = \left(\frac{C_i}{C_{eq}} - 1 \right) \cdot \frac{V}{m} \quad (1)$$

where C_i and C_{eq} are respectively the initial and equilibrium activities of either Cs or Sr, V is the total volume of solution (L) and m is the total dry mass of solid phase (kg).

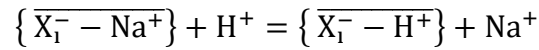
The initial activities were determined using a blank procedure, *i.e.*, using the same protocol without clay minerals in batches. The adsorbed concentrations were then deducted from the initial concentrations—determined by ICP-AES measurement—and the partition coefficient.

Pure clay mixtures experiments were prepared by weighing and dry mechanic stirring. In these experiments, a 3.8 g.L⁻¹ solid/solution ratio was used. Illite/smectite mixtures were first equilibrated under agitation with a 0.1 mol.kg_w⁻¹ NaCl electrolyte for 24 hours. The pH was adjusted around 7 with 1, 0.1 or 0.01 mol.kg_w⁻¹ solutions of HCl or NaOH and suspensions were left under agitation for 24 h. The concentration of stable cesium—from 10⁻² to 10⁻⁹ mol.kg_w⁻¹ in CsCl—or strontium—from 10⁻² to 10⁻⁶ mol.kg_w⁻¹ in SrCl₂—was added in tubes. Suspensions were also spiked with ⁸⁵Sr or ¹³⁷Cs (around 3000 Bq), then left under agitation during five days for Cs, and two days for Sr. Finally, the suspensions were

ultra-centrifuged, a 1 mL aliquot of the supernatant was collected, and activity was counted by gamma counting. The initial concentrations of Sr were determined by analysing of the standard solutions in ICP-AES and the Cs concentrations in ICP-MS.

3.2.3 Modelling

Isotherms were modelled using the multi-site ion-exchanger model. This model is fully detailed elsewhere (MOTELLIER *et al.*, 2003 ; JACQUIER *et al.*, 2004 ; TERTRE *et al.*, 2009 ; SAVOYE *et al.*, 2012 ; REINOSO-MASET & LY, 2014 ; SAVOYE *et al.*, 2015 ; SIROUX *et al.*, submitted). Briefly, in this model exchangers are expressed in terms of site concentrations (SC_i) and corrected—of adsorbed species activity coefficients—selectivity coefficients for Na^+/H^+ exchange (K_{Na^+/H^+}^{*i}). This first description of the exchanger is obtained studying the cation saturation of the homo-ionic exchanger vs. pH. The equilibrium between Na^+ and H^+ on negatively charge type of site X_i^- is described by the following equilibrium reaction.



The equilibrium constant of this equation can be written as,

$$K_{Na^+/H^+}^i = \frac{[\overline{X_i^- - H^+}] \cdot [Na^+]}{[\overline{X_i^- - Na^+}] \cdot [H^+]} \times \frac{\gamma_{Na^+}}{\gamma_{H^+}} \times \frac{(f_{X_i^- - H^+})}{(f_{X_i^- - Na^+})} \quad (2)$$

where $[]$ is the solution (mol.kg⁻¹ of water) concentration, $[\overline{ }]$ is the adsorbed concentration (mol.kg⁻¹ of solid) of species, γ are the activity coefficient of aqueous species—calculated here using DAVIES (1962) equation and f is activity coefficient of adsorbed species.

Since the activity coefficients of adsorbed species f are unknown, it is assumed that the ratio between these coefficients is constant. Thus, the apparent constants—called corrected selectivity coefficients K_{Na^+/H^+}^{*i} —are described as follows.

$$K_{Na^+/H^+}^{*i} = \frac{[\overline{X_i^- - H^+}] \cdot [Na^+]}{[\overline{X_i^- - Na^+}] \cdot [H^+]} \times \frac{\gamma_{Na^+}}{\gamma_{H^+}} \quad (3)$$

Sites i are also described by their site concentration SC_i in mol.kg^{-1} of solid which equals to the sum of the adsorbed species concentrations.

$$SC_i = [\overline{X_i^- - H^+}] + [\overline{X_i^- - Na^+}] \quad (4)$$

The determination of the corrected selectivity coefficients associated to the trace element (Cs^+ and Sr^{2+}) exchange with Na^+ is made from the adsorption isotherms of these trace elements on homoionic Na-conditioned exchanger vs. the solution pH or the equilibrium concentration of the trace element in solution. The corrected selectivity coefficient of a cation M^{m+} with regards to Na^+ can be written as follows.

$$K_{mNa^+/M^{m+}}^{*i} = \frac{[(\overline{X_i^-})_m - M^{m+}] \cdot [Na^+]^m \cdot \gamma_{Na^+}^m}{[\overline{X_i^- - Na^+}]^m \cdot [M^{m+}] \cdot \gamma_{M^{m+}}^m} \quad (5)$$

The calculation of $[(\overline{X_i^-})_m - M^{m+}]$ permits calculating the experimental partition coefficient using the following expression:

$$R_D = \frac{[\overline{M}]}{[M]} = \frac{\sum_i [(\overline{X_i^-})_m - M^{m+}]}{[M]} \quad (6)$$

The different site concentrations and corrected selectivity coefficients were obtained fitting the theoretical expression to the experimental data using the MS Excel Solver. The uncertainties of these parameters were obtained using the SolverAid macro from DE LEVIE (2005).

3.3 Results and discussion

3.3.1 Compilation of the existent data from literature

The first part of this study consists in building a database of the adsorption behaviour of Cs^+ and Sr^{2+} onto an Na-Illite. This database was built from experimental data available in the literature that follows several criteria: (i) the illite must be purified; (ii) the illite must be Na-conditioned; and (iii) adsorption isotherms must be built with Na electrolyte (NaCl or NaClO_4).

Sometimes the original experimental data were directly taken from the paper or the manuscript. For other experiments, the retrieval of the experimental data was made using WINDIG (1996) data digitizer software. Once the data were retrieved, the multi-site ion-exchanger modelling was applied in order to determine the selectivity coefficients by fitting with the MS Excel Solver. Uncertainties were finally obtained using the SolverAid macro from DE LEVIE (2005).

3.3.1.1 Saturation of illite with Na^+

First, illite must be characterized in terms of SC_i and $K_{\text{Na}^+/\text{H}^+}^i$ studying the saturation of an Na-illite by Na^+ vs. pH. GORGEON (1994) has previously studied the saturation of an illite du Puy with Na^+ at $[\text{Na}] = 0.02 \text{ M}$: the results are recalled in Figure III. 1. It appears that the saturation curve of GORGEON (1994) increases with pH, and then levels-off to $13.4 \text{ meq.100g}^{-1}$ at $\text{pH} = 5.6$. It seems that sodium did not saturate the illite.

New experimental points obtained in this study on Na-illite are also presented in Figure III. 1. At acidic pH the curve follows those from GORGEON (1994) but instead of levelling off, the experimental points continue increasing until $[\text{Na}]_{\text{ads}} = 22 \text{ meq.100g}^{-1}$. Contrary to GORGEON

(1994), sodium seems to saturate the Na-Illite and achieves a concentration close to the CEC.

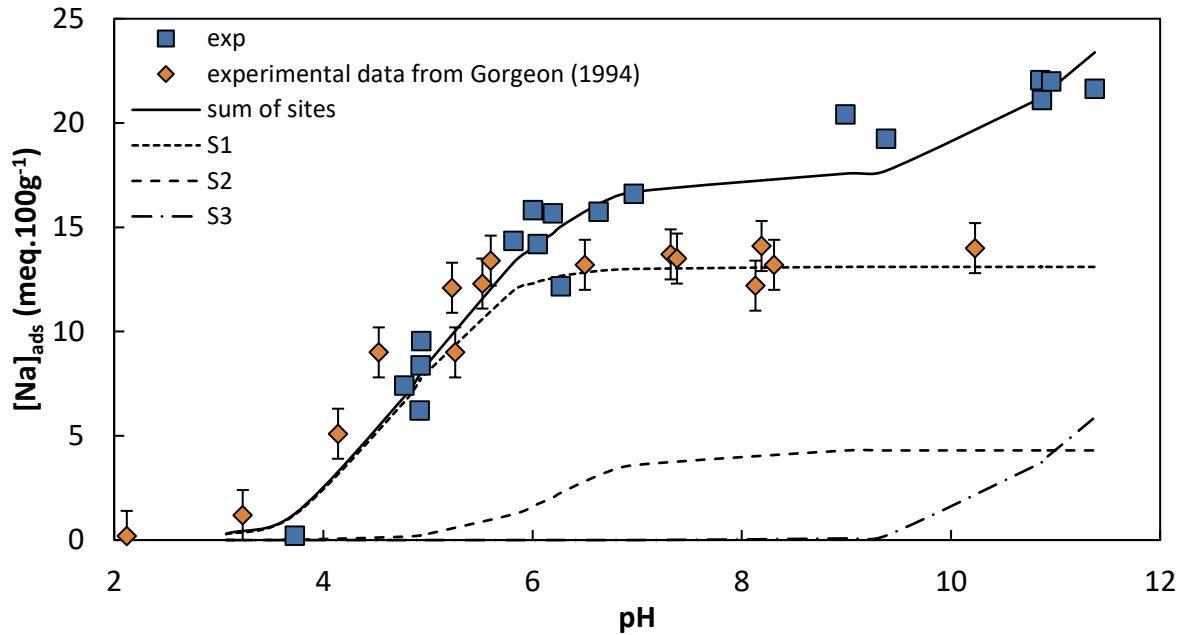


Figure III. 1. Saturation curve of Na-illite in function of the pH at $I = 0.02$ (NaCl) and S/L ratio = 25 g.L^{-1} , and representation of the modelling and the influence of the different fixation sites.

For the sake of consistency the site concentrations determined by WISSOCQ *et al.* (submitted)—who have provided a database of the adsorption of Cs^+ and Sr^{2+} onto a Ca-illite within the same multi-site ion-exchanger formalism—were used for modelling with. The used SC_i and the obtained $\log_{10} K_{\text{Na}^+/\text{H}^+}^i$ are recalled in Table III. 2. The modelling satisfactorily follows the evolution of the experimental results.

Table III. 2. Summary of the site concentrations and selectivity coefficients obtained and used in this study

Mineral	Site	Site concentration (mmol.g ⁻¹)	Selectivity coefficient	Selectivity coefficient value	References
Illite	S ₀	0.001 ^a	$\log_{10} K_{Na^+/H^+}^{*i}$	2.02 ± 1.15	This study
			$\log_{10} K_{Sr^{2+}/2H^+}^{*i}$	-	#
			$\log_{10} K_{Cs^+/H^+}^{*i}$	-4.57 ± 0.01	#
	S ₁	0.131 ^a	$\log_{10} K_{Na^+/H^+}^{*i}$	2.77 ± 0.10	#
			$\log_{10} K_{Sr^{2+}/2H^+}^{*i}$	3.97 ± 0.34	#
			$\log_{10} K_{Cs^+/H^+}^{*i}$	0.17 ± 0.12	#
	S ₂	0.043 ^a	$\log_{10} K_{Na^+/H^+}^{*i}$	4.19 ± 0.27	#
			$\log_{10} K_{Sr^{2+}/2H^+}^{*i}$	5.65 ± 0.33	#
			$\log_{10} K_{Cs^+/H^+}^{*i}$	8.03 ± ∞ ^b	#
	S ₃	0.074 ^a	$\log_{10} K_{Na^+/H^+}^{*i}$	8.95 ± 0.18	#
			$\log_{10} K_{Sr^{2+}/2H^+}^{*i}$	13.76 ± 0.50	#
			$\log_{10} K_{Cs^+/H^+}^{*i}$	4.38 ± 0.20	#
Smectite	S ₁	0.387	$\log_{10} K_{Na^+/H^+}^{*i}$	0.24 ± 0.04	SIROUX <i>et al.</i> (submitted)
			$\log_{10} K_{Sr^{2+}/2H^+}^{*i}$	0.20 ± 0.07	#
			$\log_{10} K_{Cs^+/H^+}^{*i}$	-1.31 ± 0.04	#
	S ₂	0.361	$\log_{10} K_{Na^+/H^+}^{*i}$	2.62 ± 0.09	#
			$\log_{10} K_{Sr^{2+}/2H^+}^{*i}$	4.24 ± 0.17	#
			$\log_{10} K_{Cs^+/H^+}^{*i}$	1.64 ± 0.17	#
	S ₃	0.139	$\log_{10} K_{Na^+/H^+}^{*i}$	8.45 ± 0.18	#
			$\log_{10} K_{Sr^{2+}/2H^+}^{*i}$	13.99 ± 0.22	#
			$\log_{10} K_{Cs^+/H^+}^{*i}$	7.77 ± 0.37	#

^aSite concentrations of illite taken from WISSOCQ *et al.* (submitted) and WISSOCQ (2017)

^bInfinite uncertainty was attributed to S₂ selectivity coefficient of cesium. This uncertainty is explainable by the absence of constraint during the acquisition of this selectivity coefficient – this fixation sites were not useful to model the experimental isotherms (cf. § 3.3.1.2.1).

3.3.1.2 Adsorption isotherms of trace elements

Adsorption isotherms of Sr^{2+} and Cs^+ onto Na-illite were taken from POINSSOT *et al.* (1999a, 1999b).

3.3.1.2.1 Cesium adsorption

For the sake of consistency, the determination of the selectivity coefficients for the Cs^+/H^+ exchange was made by a simultaneous adjustment of the two adsorption isotherms. As we have already noted in a previous work, GORGEON (1994) also reported trace Cs^+ adsorption onto a pure Na-saturated Illite du Puy in 1 mol.kg⁻¹ NaCl, which will not be included in our discussion because the ionic strength is well outside the validity domain of the DAVIES (1962) equation—see SIROUX *et al.* (submitted) and references therein.

Figure III. 2 represents the adsorption isotherm of Cs in function of the pH and the modelling of these retrieved data with the influence of the different fixation sites. At this ionic strength ($I = 0.1$ and 0.01 mol.kg⁻¹), the adsorption of Cs seems to be slightly dependent on pH. At very acidic pH the K_D increases greatly then reaches a plateau at pH 4.

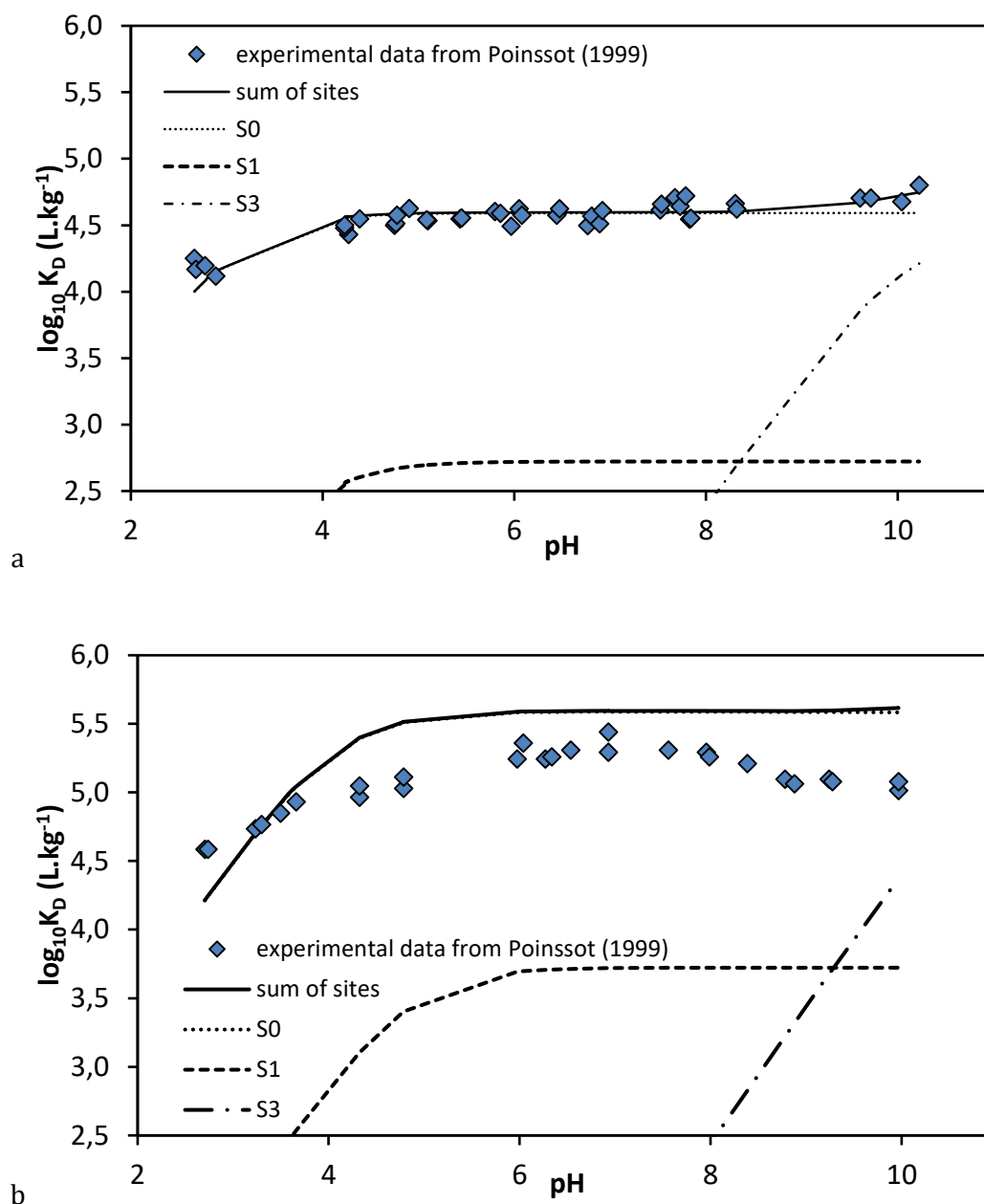


Figure III. 2. Adsorption isotherm in pH of Cs onto Na-illite at a) $I = 0.1$ and b) $0.01 \text{ mol.kg}^{-1} \text{ (NaClO}_4\text{)}$ and $[\text{Cs}]_i < 10^{-8} \text{ mol.kg}_w^{-1}$ and modelling with the multi-site ion-exchanger formalism. Data from POINSSOT *et al.* (1999a, 1999b)

Figure III. 3 shows the adsorption isotherm of Cs vs. the equilibrium concentration. This isotherm permits distinguishing specific adsorption behaviour of Cs onto illite. At low concentration, the adsorption of Cs follows a plateau. This adsorption collapses due to the

saturation of the S_0 site then a change in slope is observable, which is highlighting the change of fixation site at a lower K_D value to the S_1 site.

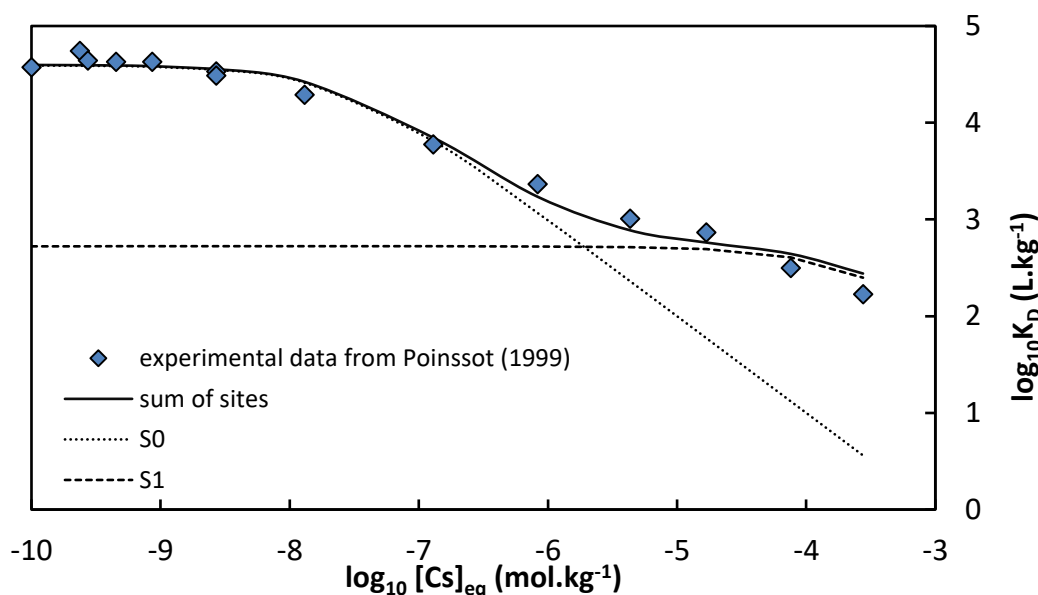


Figure III. 3. Adsorption isotherm in concentration of Cs onto Na-illite at $I = 0.1 \text{ mol.kg}^{-1}$ (NaClO_4), $\text{pH} = 7$ and modelling with the multi-site ion-exchanger formalism. Data from POINSSOT *et al.* (1999b).

In adsorption isotherms at $I = 0.1 \text{ mol.kg}^{-1}$, the modelling represents well the experimental data. In Figure III. 2 only three out of the four sites are needed to represent the isotherm. The S_2 does not influence the adsorption of Cs^+ —the contribution to the K_D is $\log_{10}K_D < -4$. In view of the modelling, it is also possible to affirm that the S_0 site drives all the adsorption of Cs. In Figure III. 3 only two of the fixation sites are represented because they drive the adsorption at this pH (*i.e.* pH 7, cf. Figure III. 2). The S_0 site is often referenced as the low concentration high affinity frayed edge site (FES), known to be present in illite (SAWHNEY, 1972 ; BROUWER *et al.*, 1983 ; POINSSOT *et al.*, 1999a, b ; MISSANA *et al.*, 2014a) but also in micaceous minerals (ZAUNBRECHER *et al.*, 2015) or vermiculite (DZENE *et al.*, 2015). If the S_0 site and the FES could be connected, this site is not named FES in this study given that the

multi-site ion-exchanger modelling does not aim to study exchanger at a microscopic scale and describes clay exchanger at a macroscopic scale.

At $I = 0.01 \text{ mol.kg}^{-1}$ (Figure III. 2b), the isotherm is overestimated by the modelling. POINSSOT *et al.* (1999b) obtained a similar and unexplained modelling result. By studying the stability of the illite, POINSSOT *et al.* (1999b) have observed a leaching of K^+ in solution. This K^+ could compete with Cs^+ and decrease its adsorption. BRADBURY & BAEYENS (2005) also supposed that this overestimation can come from the dissolution—leaching of measured Al^{3+} , Mg^{2+} and Ca^{2+} —of illite and proposed to take into account the behaviour of these leached cations pH by pH. Applying this proposition requires a measurement of the cationic content in equilibrium solutions or a thermodynamic characterization of the dissolution of illite. Given the aim of this study—to obtain corrected selectivity coefficient of Cs onto Na-illite and smectite—, the understanding of the adsorption behaviours at $I = 0.01 \text{ mol.kg}^{-1}$ was abandoned. Nonetheless, the obtained $\log_{10}K_{Cs^+/H^+}^{*i}$ are summarized in Table III. 2. These selectivity coefficients—especially associated to the S_0 site or FES—can be compared with the literature. MISSANA *et al.* (2014b) have obtained a $\log_{10}K_{Na^+/Cs^+}^{*FES} = 6.90$ comparable with those from POINSSOT *et al.* (1999a, 1999b), *i.e.* = 6.95. In our case, we obtain a similar value with data from Table III. 2.

$$\log_{10}K_{Na^+/Cs^+}^{*S_0} = \log_{10}K_{Na^+/H^+}^{*S_0} - \log_{10}K_{Cs^+/H^+}^{*S_0} = 6.59 \pm 1.15$$

3.3.1.2.2 Strontium adsorption

The adsorption of strontium onto the purified Na-Illite du Puy was taken from POINSSOT *et al.* (1999a) and the selectivity coefficients $Sr^{2+}/2H^+$ were also determined by simultaneous adjustment of all the adsorption isotherms (Figure III. 4 and Figure III. 5). ALTMANN *et al.* (2015) have reported as well the adsorption of Sr onto illite, which was similar to those in

POINSSOT *et al.* (1999a). MISSANA *et al.* (2008) have worked on the Na-conditioned Silver Hill illite. At $I = 0.1$ M (NaClO_4), they have also obtained a similar adsorption behaviour vs. pH as POINSSOT *et al.* (1999a) but their medium $\log_{10}K_D$ is slightly higher—2.1 for MISSANA *et al.* (2008) against 2.0 for POINSSOT *et al.* (1999a)—. Their data will not be used given that their representation in $\log K_D$ is using a too wide scale to recover accurate data ($\log K_D$ axis is varying between 1.5 and 6).

Figure III. 4 represent the adsorption isotherm of Sr vs. pH at $I = 0.1$ and 0.01 mol.kg^{-1} (NaClO_4), respectively, and $[\text{Sr}]_i < 10^{-9} \text{ mol.kg}^{-1}$. At $I = 0.1 \text{ mol.kg}^{-1}$, the adsorption is strongly increasing at acidic pH then is reaching a plateau in the pH span 5-8. At more alkaline pH, the adsorption is increasing again. At $I = 0.01 \text{ mol.kg}^{-1}$, the $\log_{10}K_D$ raised to a plateau at pH below 6 (Figure III. 4b). These adsorption behaviours are recalling those of Sr onto smectite (SIROUX *et al.*, submitted).

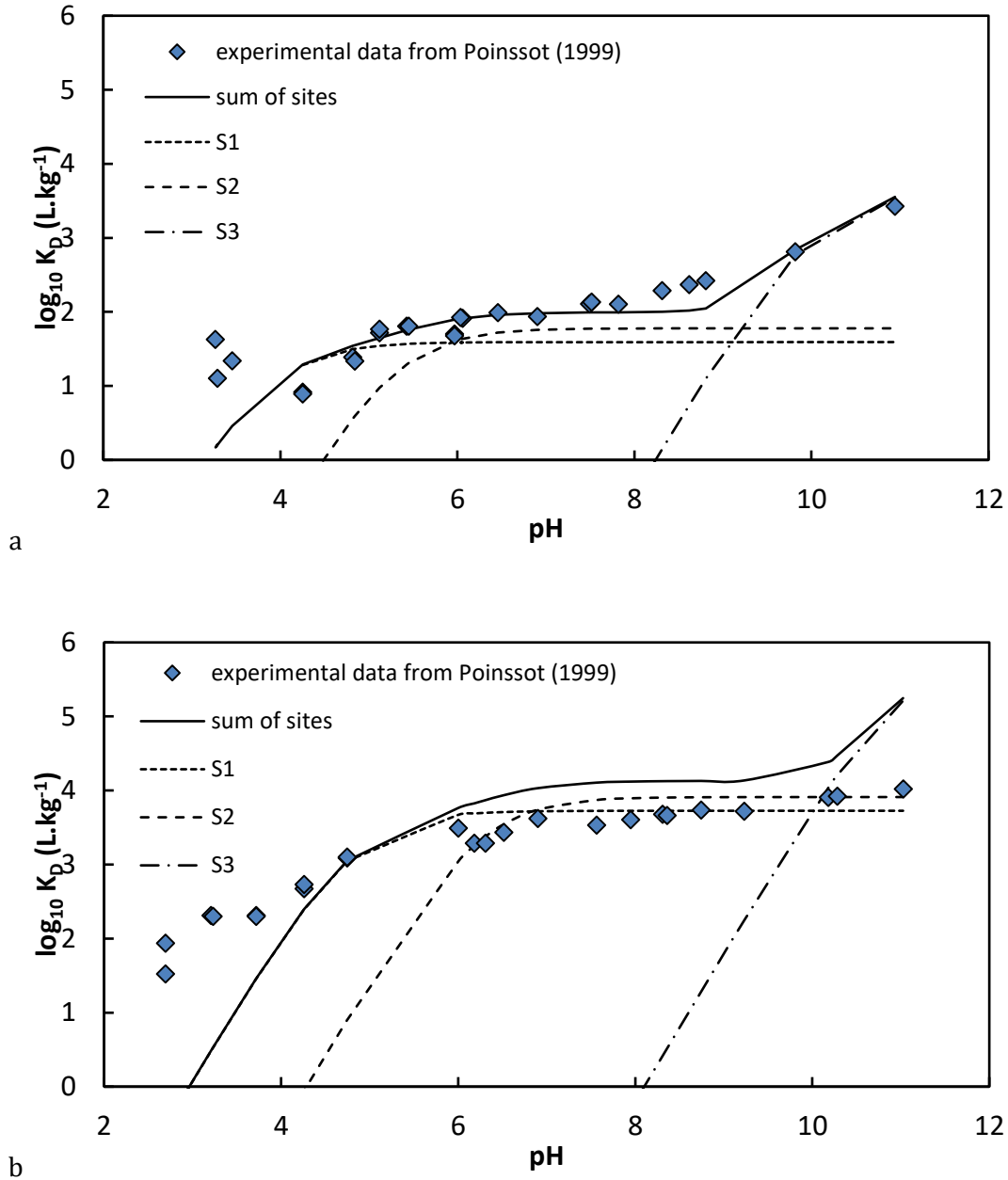


Figure III. 4. Adsorption isotherm in pH of Sr onto a Na-illite at $[\text{Sr}]_i < 10^{-9} \text{ mol.kg}_w^{-1}\text{t}$, a) $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ and $S/L \text{ ratio} = 1.78 \text{ g.L}^{-1}$, and b) $I = 0.01 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ (NaClO₄), and $S/L \text{ ratio} = 1.53 \text{ g.L}^{-1}$ and modelling with the multi-site ion-exchanger formalism.

Data digitized from POINSSOT *et al.* (1999a).

Figure III. 5 shows the adsorption isotherm of Sr vs. the equilibrium concentration onto an Na-illite at pH 7 and $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ (NaClO₄). Here, the adsorption stays constant, *i.e.* $\log_{10} R_D = 2$, then collapses at the highest concentrations starting from $[\text{Sr}]_{\text{eq}} = 10^{-5} \text{ mol.kg}_w^{-1}$. Once again, this adsorption behaviour recalls the one of Sr onto smectite (SIROUX *et al.*,

submitted). Therefore, it is possible to state that Sr has similar adsorption behaviours onto illite and smectite.

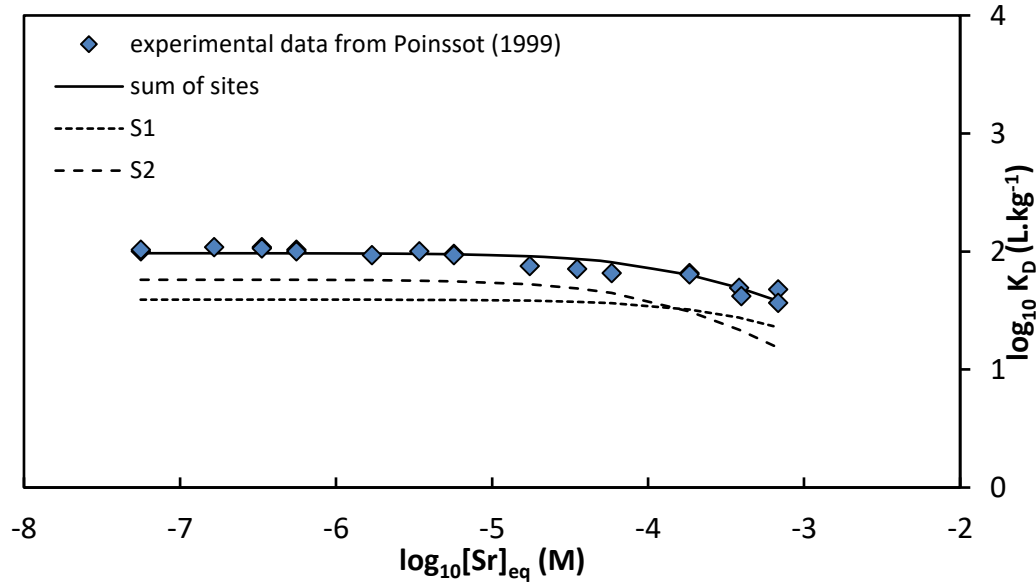


Figure III. 5. Adsorption isotherm in concentration of Sr onto a Na-illite at $I = 0.1 \text{ mol.kg}^{-1}$ (NaClO_4), $\text{pH} = 7$ and S/L ratio = 1.75 g. L^{-1} and modelling with the multi-site ion-exchanger formalism. Data digitized from POINSSOT *et al.* (1999a)

The modelling follows well the experimental data except for the adsorption isotherm in pH at $I = 0.01 \text{ mol.kg}_w^{-1}$. Given that two experiments were made at the same ionic strength, these experiments have driven the adjustment. Thus, the weight of the isotherm at $I = 0.01 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ is weak compared to the two others and the modelling of this experiment overestimates the data. Reasons of this overestimation are probably the same that in 3.3.1.2.1. The obtained $\log_{10} K_{\text{Sr}^{2+}/2\text{H}^+}^{*i}$ are reported in Table III. 2. As supposed in this study, the $\log_{10} K_{\text{Sr}^{2+}/2\text{H}^+}^{*i}$ from illite and smectite are similar except for the S_1 site.

3.3.2 Verification of the additivity approach of the modelling

To apply the multi-site ion-exchanger modelling with the built database in more complex materials as soils or sediments, it is possible to use the additivity properties between the

different reactive phases. In this study, the additivity property was studied in order to check the efficiency of this database to simulate the adsorption behaviour of Cs^+ and Sr^{2+} onto illite/smectite mixtures. To achieve this aim, adsorption isotherms onto mixtures of pure phase were built. Purified and Na-conditioned SWy-2 smectite and illite du Puy were used for these experiments.

Two mixtures were prepared by mechanic mixture: 30% illite/70% smectite (M1) and 70% illite/30% smectite (M2). The exact percentages from these mixtures are detailed in Table III. 3. Adsorption isotherms in concentration of Cs and Sr were made on these mixtures at pH 7 and $I = 0.1 \text{ mol.kg}^{-1}$. Results were compared with the simulations done with the Na-materials database (cf. Table III. 2).

Table III. 3. Percentage of illite and smectite in M1 and M2 mixtures

Sample	% illite	% smectite
M1	30.2	69.8
M2	70.1	29.9

3.3.2.1 Adsorption of Cs onto illite/smectite mixtures

Figure III. 6 shows the adsorption isotherms of cesium on the two mixtures at pH 7 and $S/L = 3.8 \text{ g.L}^{-1}$. As in § 3.3.1.2.1, the isotherm follows the specific adsorption of Cs onto illite, which seems to drive the adsorption. Despite the greatest percentage of smectite in M1 than in M2, both adsorption behaviours of Cs are almost identical. The shape of the adsorption of Cs is well represented but experimental results are slightly overestimated at low concentration of Cs. This overestimation is especially higher in M2, the most concentrated in illite. The origin of these overestimations will be questioned further in the following.

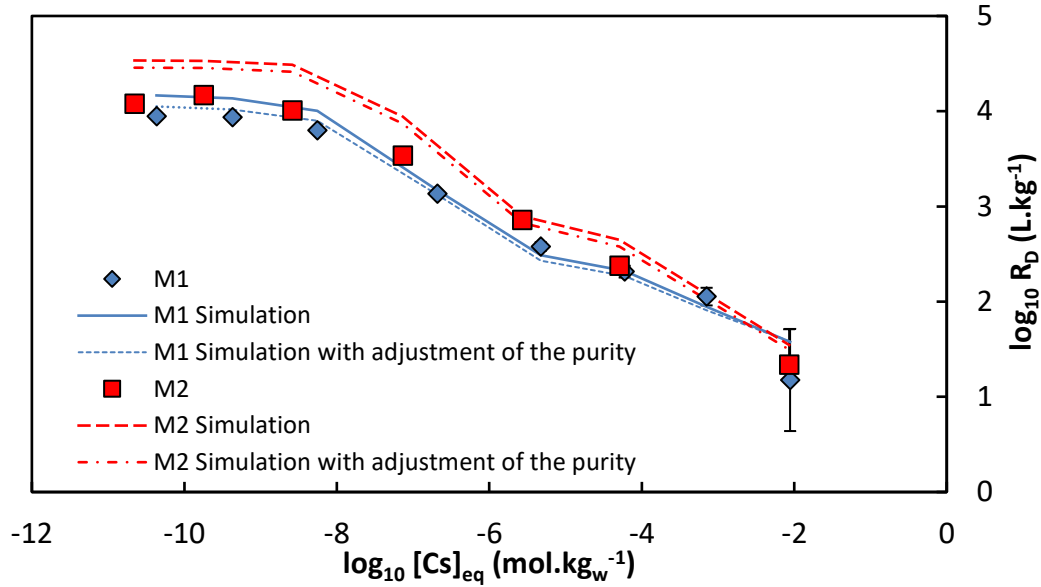


Figure III. 6. Adsorption isotherms in equilibrium concentration of Cs at $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ (NaCl), $\text{pH} = 4$ and $S/L \text{ ratio} = 3.8 \text{ g.L}^{-1}$ on mixture M1 and M2 (Table III. 3) with the associated simulations.

3.3.2.2 Adsorption of Sr onto illite/smectite mixtures

The adsorption isotherm of strontium onto both clay mixtures are presented in Figure III. 7. As discussed in § 3.3.1.2.2, smectite and illite have comparable adsorption behaviour for Sr. Thus, the obtained $\log_{10} R_D$ are similar for both mixtures. For Sr, the adsorption is driven by the CEC of the exchanger. Consequently the adsorption of Sr is higher in mixtures greatly concentrated in smectite. This assessment is verified in Figure III. 7. The adsorption of Sr is greater in M1 than in M2.

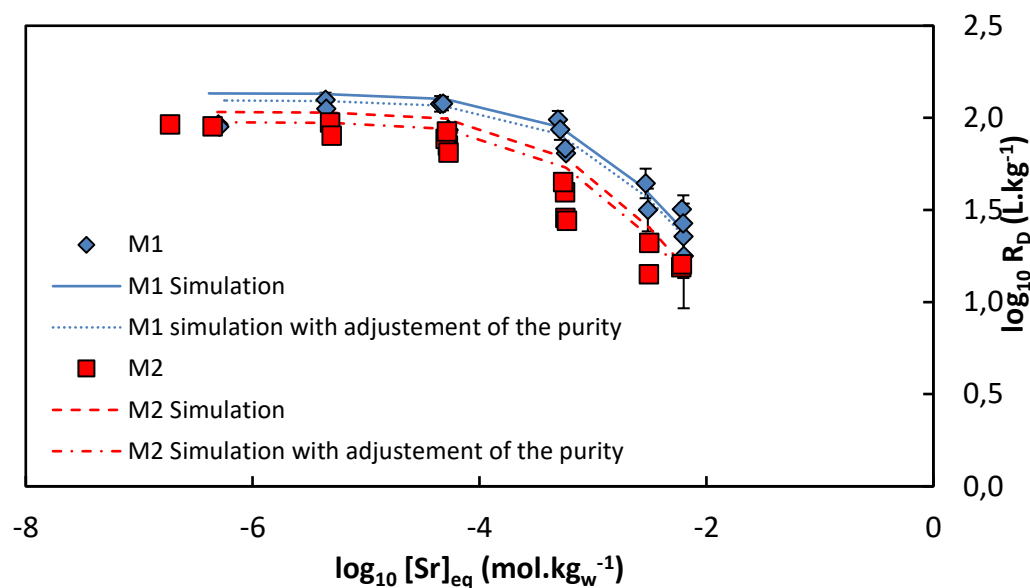


Figure III. 7. Adsorption isotherms in concentration of Sr at $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ (NaCl), $\text{pH} = 4$ and $S/L \text{ ratio} = 3.8 \text{ g.L}^{-1}$ on M1 and M2 (Table III. 3) with the associated simulations.

Despite a very slight overestimation, the agreement between simulations and experimental results is good. Simulations also follow well the decrease in adsorption caused by the addition of illite. It seems that in the case of Sr, the database used allows a correct representation of the adsorption behaviour onto illite/smectite mixtures.

3.3.2.3 Discussion on the additivity results

The CEC of the two purified clay minerals has been explored but their values differ from those from the database. Indeed, in the database smectite has a CEC of $88.7 \text{ meq.100g}^{-1}$ against $83.3 \text{ meq.100g}^{-1}$ for our SWy-2 smectite and illite has a CEC of $24.9 \text{ meq.100g}^{-1}$ against $20.9 \text{ meq.100g}^{-1}$ for our illite du Puy. Given the XRD analysis (cf. § 3.2.1), it is not incoherent to postulate that used smectite and illite are not pure. In view of the measured CEC, it is possible to estimate that the smectite and illite are 94% and 84% pure, respectively. This purity difference can be taken into account in the modelling. Figure III. 6

also shows the corrected simulation. The adjustment of the purity causes a decrease of the simulated $\log_{10}K_D$. If this decrease permits a better representation of the adsorption of Cs onto M1, the representation of M2 experiment is still slightly overestimated. In the case of Sr (Figure III. 7), the adjustment of the clay minerals purities does not change significantly simulations.

The purity difference is not sufficient to explain the slight overestimation of the simulation of the adsorption behaviour of Cs onto the clay mixtures. Nevertheless, this problem could come from the clay minerals themselves, especially the illite du Puy. As seen in § 3.2.1, the purified and Na-conditioned illite du Puy still presents traces of exchangeable K^+ (*i.e.* 1.1 meq.100g⁻¹). It represents around 5% of the CEC. As Cs^+ , K^+ is well known to interact strongly with illite especially with the FES. Thus the presence of K^+ could interfere with the adsorption of Cs^+ . MISSANA *et al.* (2014b) show this effect by studying the adsorption of Cs onto various conditioned illite. Onto K-illite the adsorption of Cs^+ is lower than onto Na-illite—a decrease of around 2.2 units of $\log K_D$ is observed at low Cs concentration.

3.4 Conclusion

The adsorption of Cs and Sr onto a purified illite has been studied and compiled from the literature. These isotherms were modelled within the multi-site ion-exchanger formalism with the aim of obtaining corrected selectivity coefficients Na^+/H^+ , Cs^+/H^+ and $Sr^{2+}/2H^+$. The experiments are well represented by the modelling. These representations insure a good efficiency of the obtained database to simulate the adsorption of Cs^+ and Sr^{2+} onto Na-illite. Furthermore, the performance of this database, including the parameters from SIROUX *et al.* (submitted), was verified onto illite/smectite mixtures. Despite overestimations observed at low Cs concentration, the good agreement between the experimental

isotherms of the adsorption of Cs and Sr with the simulation tends to confirm the quality of the database. Henceforth, this database could be used to predict the adsorption comportment of Cs^+ and Sr^{2+} onto more complex phases as sediments or soils.

Acknowledgments

This work was financed through the French “Programme Investissement d’Avenir” (ANR-11-RSNR-0005 DEMETERRES).

3.5 References

Altmann S., Aertsens M., Appelo T., Bruggeman C., Gaboreau S., Glaus M., Jacquier P., Kupcik T., Maes N., Montoya V., Rabung T., Robinet J.-C., Savoye S., Schäfer T., Tournassat C., Van Laer L. & Van Loon L. (2015) Processes of cation migration in clayrocks: Final Scientific Report of the CatClay EuropeanProject. <https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-01223753>.

Bradbury M.H. & Baeyens B. (1999) Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 325-336.

Bradbury M.H. & Baeyens B. (2005) Experimental and modelling investigations on Na-illite: Acid-base behaviour and the sorption of strontium, nickel, europium and uranyl. Paul Scherrer Institut, PSI 05-02 and Nagra NTB 04-02. Villigen, Switzerland. pp. 73.
[http://www.nagra.ch/data/documents/database/dokumente/\\$default/Default%20Folder/Publikationen/NTBs%202001-2010/e_ntb04-02.pdf](http://www.nagra.ch/data/documents/database/dokumente/$default/Default%20Folder/Publikationen/NTBs%202001-2010/e_ntb04-02.pdf).

Brouwer E., Baeyens B., Maes A., & Cremers A. (1983) Cesium and rubidium ion equilibria in illite clay. *J. Phys. Chem.* **87**, 1213-1219.

Chen X., Peng S.C., & Wang J. (2015) Retention profile and kinetics characteristics of the radionuclide $^{90}\text{Sr}(\text{II})$ onto kaolinite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **303**, 509-519.

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

Davies C.W. (1962) *Ion association*. Butterworths.

De Levie R. (2005) *Advanced Excel for Scientific Data Analysis*. Oxford University Press. pp. 638.

Dzene L., Tertre E., Hubert F., & Ferrage E. (2015) Nature of the sites involved in the process of cesium desorption from vermiculite. *J. Colloid Interface Sci.* **455**, 254-260.

England T.R. & Rider B.F. (1993) ENDF-349 Evaluation and Compilation of Fission Product Yields. Lawrence Berkeley National Laboratory, LA-UR-3106 pp. 173.
<http://t2.lanl.gov/nis/publications/endl349.pdf>.

- Erten H.N., Aksoyoglu S., Hatipoglu S., & Gokturk H. (1988) Sorption of cesium and strontium on montmorillonite and kaolinite. *Radiochim. Acta* **44/45**, 147-151.
- Fuller A.J., Shaw S., Ward M.B., Haigh S.J., Mosselmans J.F.W., Peacock C.L., Stackhouse S., Dent A.J., Trivedi D., & Burke I.T. (2015) Caesium incorporation and retention in illite interlayers. *Appl. Clay Sci.* **108**, 128-134.
- Galamboš M., Krajnak A., Roskopfová O.g., Viglasova E., Adamcova R., & Rajec P. (2013) Adsorption equilibrium and kinetic studies of strontium on Mg-bentonite, Fe-bentonite and illite/smectite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **298**, 1031-1040.
- Gaucher E. (1998) Interactions eaux-argiles. Etude expérimentale, Thèse, Université Denis Diderot (Paris VII), Paris, France. pp. 260.
- Gorgeon L. (1994) Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux, Thèse, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, France. pp. 189.
- Jacquier P., Ly J., & Beaucaire C. (2004) The ion-exchange properties of the Tournemire argillite - I. Study of the H, Na, K, Cs, Ca and Mg behaviour. *Appl. Clay Sci.* **26**, 163-170.
- Long H., Wu P., Yang L., Huang Z., Zhu N., & Hu Z. (2014) Efficient removal of cesium from aqueous solution with vermiculite of enhanced adsorption property through surface modification by ethylamine. *J. Colloid Interface Sci.* **428**, 295-301.
- Ly J., Stammers D., & Pitsch H. (1991) Description of actinides sorption onto clays by ion-exchange mechanism. In *Migration'91*.
- Mahoney J.J. & Langmuir D. (1991) Adsorption of Sr on kaolinite, illite and montmorillonite at high ionic strengths. *Radiochim. Acta* **54**, 139-144.
- Missana T., García-Gutiérrez M., & Alonso U. (2008) Sorption of strontium onto illite/smectite mixed clays. *Phys. Chem. Earth* **33**, S156-S162.
- Missana T., García-Gutiérrez M., Benedicto A., Ayora C., & De-Pourcq K. (2014a) Modelling of Cs sorption in natural mixed-clays and the effects of ion competition. *Appl. Geochem.* **49**, 95-102.
- Missana T., Benedicto A., Garcia-Gutierrez M., & Alonso U. (2014b) Modeling cesium retention onto Na-, K- and Ca-smectite: Effects of ionic strength, exchange and competing cations on the determination of selectivity coefficients. *Geochim. Cosmochim. Acta* **128**, 266-277.
- Montavon G., Alhajji E., & Grambow B. (2006) Study of the interaction of Ni²⁺ and Cs⁺ on MX-80 bentonite; effect of compaction using the "capillary method". *Environ. Sci. Technol.* **40**, 4672-4679.
- Motellier S., Ly J., Gorgeon L., Charles Y., Hainos D., Meier P., & Page J. (2003) Modelling of the ion-exchange properties and indirect determination of the interstitial water composition of an argillaceous rock. Application to the Callovo-Oxfordian low-water-content formation. *Appl. Geochem.* **18**, 1517-1530.
- Nie Z., Finck N., Heberling F., Pruessmann T., Liu C., & Lützenkirchen J. (2017) Adsorption of Selenium and Strontium on Goethite: EXAFS Study and Surface Complexation Modeling of the Ternary Systems. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 3751-3758.

- Peynet V. (2003) Retention d'actinide et de produits de fission par des phases solides polyminérales, Thèse, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, France. pp. 273.
- Poinssot C., Baeyens B., & Bradbury M.H. (1999a) Experimental studies of Cs, Sr, Ni and Eu sorption on Na-illite and the modelling of Cs sorption. Rapport technique PSI, NTB 99-04. Villigen, Switzerland. pp. 75.
http://www.nagra.ch/data/documents/database/dokumente/%24default/Default%20Folder/Publicationen/NTBs%201994-2000/e_ntb99-04.pdf.
- Poinssot C., Baeyens B., & Bradbury M.H. (1999b) Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3217-3227.
- Reinoso-Maset E. & Ly J. (2014) Study of Major Ions Sorption Equilibria To Characterize the Ion Exchange Properties of Kaolinite. *J. Chem. Eng. Data* **59**, 4000-4009.
- Robin V., Tertre E., Beaufort D., Regnault O., Sardini P., & Descostes M. (2015) Ion exchange reactions of major inorganic cations (H⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ and K⁺) on beidellite: Experimental results and new thermodynamic database. Toward a better prediction of contaminant mobility in natural environments. *Appl. Geochem.* **59**, 74-84.
- Savoye S., Beaucaire C., Fayette A., Herbette M., & Coelho D. (2012) Mobility of Cesium through the Callovo-Oxfordian Claystones under Partially Saturated Conditions. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 2633-2641.
- Savoye S., Beaucaire C., Grenut B., & Fayette A. (2015) Impact of the solution ionic strength on strontium diffusion through the Callovo-Oxfordian clayrocks: An experimental and modeling study. *Appl. Geochem.* **61**, 41-52.
- Sawhney B.L. (1972) Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: a review. *Clays Clay Miner.* **20**, 93-100.
- Siroux B., Beaucaire C., Benedetti M.F., & Reiller P.E. (submitted) Adsorption of strontium and cesium onto a Na-MX80 bentonite: experiments and building of a coherent thermodynamic modelling. *Appl. Geochem.*,
- Stammose D., Ly J., Pitsch H., & Dolo J.M. (1992) Sorption mechanisms of three actinides on a clayey mineral. *Appl. Clay Sci.* **7**, 225-238.
- Tertre E., Beaucaire C., Coreau N., & Juery A. (2009) Modelling Zn(II) sorption onto clayey sediments using a multi-site ion-exchange model. *Appl. Geochem.* **24**, 1852-1861.
- WinDig (1996) WinDig Data digitizer. <http://www.unige.ch/sciences/chifi/cpb/windig.html>.
- Wissocq A. (2017) Etude de transport réactif du Sr et Cs dans un sédiment grés-argileux carbonaté du site de Cadarache, Thèse, Université Paris-Saclay, Paris, France.
- Wissocq A., Beaucaire C., & Latrille C. (submitted) Application of the multi-site ion exchanger model to the sorption of Sr and Cs on natural clayey sandstone. *Appl. Geochem.*,
- Zaunbrecher L.K., Cygan R.T., & Elliott W.C. (2015) Molecular Models of Cesium and Rubidium Adsorption on Weathered Micaceous Minerals. *J. Phys. Chem. A* **119**, 5691-5700.

CHAPITRE IV. ON THE USE THE MULTI-SITE ION EXCHANGE MODEL TO PREDICTIVELY SIMULATE THE ADSORPTION BEHAVIOUR OF CESIUM AND STRONTIUM ONTO FRENCH AGRICULTURAL SOIL

Brice Siroux¹, Cristina Petcut², Catherine Beaucaire², Christelle Latrille², Marc F. Benedetti³, Pascal E. Reiller¹

¹ Den – Service d'Études Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

² Den – Service d'Études du Comportement des Radionucléides (SECR), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

³ Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, Université Paris Diderot, UMR 7154 CNRS, F-75005 Paris, France

1 Résumé en français

Le principe d'additivité du modèle d'échange d'ion multi-sites ayant été vérifié dans le chapitre précédent sur des mélanges de phases pures illite/smectite. Nous nous proposons ici de vérifier l'applicabilité de ce modèle, ainsi que de la base de données, sur des échantillons de sols afin de prédire le comportement d'adsorption des ions Cs^+ et Sr^{2+} sur des sols en considérant les différentes proportions de minéraux argileux qui les composent. Cette partie du manuscrit de thèse est présentée sous forme de publication soumise à *Geochimica et Cosmochimica Acta*, précédée d'un résumé en français.

Le modèle d'échange d'ion multi-sites permet de modéliser et de simuler le comportement d'adsorption des ions sur différentes phases argileuses, sédiments, etc. En appliquant le principe d'additivité des phases réactives et à l'aide des bases de données construites sur les smectites et illites, ce modèle a également permis de simuler le comportement d'adsorption des ions Cs^+ et Sr^{2+} sur des mélanges de phases pures illite/smectite. Ce principe d'additivité doit donc être désormais vérifié sur des échantillons de sols par différenciation de leurs différents minéraux argileux (illite, smectite, kaolinite, etc.).

Après une analyse faite dans le cadre du projet DEMETERRES sur les sols agricoles français près des différentes installations nucléaires, trois sols ont été sélectionnés et prélevés pour cette étude. Il s'agit des sols de Pusignan (Rhône), Étoile-sur-Rhône (Drôme) and Herqueville (Manche). Pusignan ainsi que Herqueville appartiennent à la famille des cambisols, tandis que Etoile-sur-Rhône appartient à la famille des calcosols selon la nomenclature FAO. Ils présentent toutefois différentes spécificités. Pusignan est un sol neutre riche en matière organique (aux alentours de 4%). Étoile-sur-Rhône est également un sol neutre mais cette fois-ci riche en carbonates ($[\text{CaCO}_3] \approx 5\%$), tandis que Herqueville est un sol acide ($\text{pH}_{\text{eau}} = 5.5$) riche en matière organique ($\approx 5\%$) et en Al^{3+} dissous échangeables. Les premiers horizons de ces sols ont été prélevés et chaque échantillon a été tamisé à $150\ \mu\text{m}$ afin de concentrer légèrement la fraction argileuse et d'homogénéiser l'échantillon.

Pour appliquer le modèle d'échange d'ion multi-sites selon le principe d'additivité, il a fallu dans un premier temps déterminer la composition minéralogique de chacun de ces sols. Ainsi, chaque sol (fraction $< 2\ \mu\text{m}$) a été analysé par DRX afin de déterminer les

compositions théoriques en illite, smectite, kaolinite et chlorite. Une analyse CEC de ces sols a également été menée afin de comparer les capacités d'échange cationique calculées, selon les proportions minéralogiques déterminées avec les diffractogrammes DRX, avec celles directement mesurées. Ainsi, chaque sol a été simplifié selon un mélange illite/smectite/kaolinite/chlorite.

Ensuite, la CEC de chaque échantillon de sols (tamisé à 150 μm) a été déterminée afin de recalculer les compositions en minéraux argileux de ces fractions. Pour la première expérience, les sols ont été approximés à des mélange illite/smectite – les deux minéraux argileux possédant les bases de données les plus complètes, mais également les deux minéraux argileux supposés les plus influents dans les processus d'adsorption des ions Cs^+ et Sr^{2+} . L'analyse des cations échangeables de ces différents échantillons de sols a également permis de mettre en évidence que le calcium se trouve être le cation échangeable majoritairement présent sur chacun de ces sols.

Ainsi, des isothermes d'adsorption de Cs et Sr en milieu CaCl_2 ($I = 0.1 \text{ M}$) au pH de l'eau d'équilibre ont été menées par méthode « batch ». Le césium montre une adsorption forte sur les différents sols avec une isotherme d'adsorption semblable à celle que l'on aurait pu obtenir sur une illite pure. Il semblerait donc que l'illite contrôle tout le comportement d'adsorption de l'ion Cs^+ dans les sols. L'adsorption dans le sol de Herqueville est néanmoins plus faible que dans les autres sols. Le strontium possède, lui, une adsorption faible sur chaque sol en suivant l'ordre Étoile-sur-Rhône > Pusignan > Herqueville. Ces isothermes ont été confrontées à des simulations en utilisant le modèle des échangeurs d'ion multi-sites. Lors de ces simulations, il est considéré que chaque sol est constitué d'un mélange illite/smectite saturé en calcium. Les simulations permettent de bien représenter le comportement d'adsorption de Cs sur Pusignan et Étoile-sur-Rhône, mais elle surestime fortement le $\log K_D$ sur celui sur Herqueville. Concernant, le strontium, bien que les simulations surestiment ou sous-estiment constamment les adsorptions, il est considéré que ces simulations représentent néanmoins de manière acceptable les comportements d'adsorption.

Plusieurs expériences ont ensuite été menées afin de mieux comprendre l'influence de différents éléments composants les sols (kaolinite, matière organique naturelle et Al^{3+} échangeable) et de déterminer les limites du modèle. La prise en compte de l'adsorption

sur la kaolinite n'a pas significativement modifié les simulations d'adsorption, du fait de sa faible CEC et de son comportement d'adsorption non spécifique vis-à-vis du césium ou du strontium. La matière organique naturelle a été éliminée par traitement des échantillons de sols avec du H_2O_2 à 80°C. Des isothermes d'adsorption ont à nouveau été réalisées sur ces échantillons traités, mais la suppression de la matière organique n'a pas modifié significativement les précédentes isothermes d'adsorption. Enfin, les cations échangeables Al^{3+} dissous ont été supprimés grâce à de multiples lavages au KCl 1 M à $\text{pH} = 4$. Si la suppression de ces cations a permis une meilleure simulation de l'adsorption de l'ion Sr^{2+} sur le sol d'Herqueville, l'isotherme de l'ion Cs^+ reste largement inférieure à sa simulation. De ces expériences, il a été conclu, que dans nos conditions, la matière organique naturelle n'influe pas ou peu sur l'adsorption des ions Cs^+ et Sr^{2+} dans les sols sélectionnés mais que les ions Al^{3+} du système, eux, diminuent l'accessibilité de l'ion Sr^{2+} . Les problèmes rencontrés au niveau de l'adsorption de l'ion Cs^+ sur le sol d'Herqueville peuvent donc provenir de 2 phénomènes. De l'aluminium échangeable, présent en très faible quantité, peut être toujours présent dans le sol de Herqueville au niveau des FES des illites et ainsi bloquer l'accès à ces sites pour le césium. Il est également possible que les problèmes de simulation de l'adsorption de Cs^+ sur Herqueville proviennent du calcul des proportions minéralogiques dans lesquels les micas – présents en forte quantité dans le sol d'Herqueville – ont été considérés comme de l'illite – du fait de l'impossibilité de les distinguer efficacement par DRX. Les micas possèdent effectivement un comportement d'adsorption fort pour l'ion Cs^+ mais pas nécessairement aussi fort que les illites. Ainsi, ne pas distinguer les micas de l'illite tend à potentiellement surestimer l'adsorption de l'ion Cs^+ .

Finalement, une dernière expérience a été menée sur le sol d'Étoile-sur-Rhône afin de mesurer l'efficacité du modèle et de la base de données dans des conditions expérimentales plus proches que celles que l'on retrouverait dans la nature. Pour cela, de nouvelles isothermes d'adsorption ont été effectuées avec un ratio solide/liquide plus grand (c.à.d. 0.25 kg.L^{-1} contre 0.05 kg.L^{-1} précédemment), à $[\text{CaCl}_2]$ aux alentours de 2 mmol.L^{-1} et avec ajout de 1 puis 2 mmol.L^{-1} de KNO_3 . Dans ces différentes conditions, un accord satisfaisant est observé entre les résultats expérimentaux et les simulations effectuées. Cela tend à confirmer l'efficacité de l'approche mise en place ainsi que du modèle de rétention associé pour prédire des comportements d'adsorption de Sr^{2+} et Cs^+ dans les sols.

2 Abstract

In case of nuclear accident, ^{90}Sr and $^{134,137}\text{Cs}$ are major radionuclide to account. In a previous work (Siroux et al., Appl. Geochem., submitted), the adsorption of Sr^{2+} and Cs^+ was studied onto purified illite and smectite. In this study, the adsorptions of Sr^{2+} and Cs^+ were obtained onto three less than 150 μm fractions of French soil samples—Pusignan, Rhône; Etoile-sur-Rhône, Drôme; and Herqueville, Manche. The less than 2 μm fractions of the soil samples were first analysed by X-ray diffraction in order to estimate their clay minerals proportions, which were then approximated to an illite/smectite mixture in consistency with the CEC of < 150 μm fractions. First, Sr and Cs adsorption experiments were made at an ionic strength of 0.1 mol.kg_w⁻¹ CaCl₂, and at the pH value of the solution equilibrated with water. The experimental isotherms of Sr^{2+} and Cs^+ were then compared with simulations obtained using parameters for the multi-site ions exchanger model from data issued from preceding works including Siroux et al. (Appl. Geochem., submitted). This simulation approach is based the additive adsorption properties between several reactive phases and permits representing satisfactorily the adsorption of Cs and Sr in most cases. In order to highlight the limiting parameters of the modelling predictive ability, treatment were made on soil samples. The major part of the natural organic matter (NOM) from soil was removed using H₂O₂. Then the adsorption isotherms were repeated. The removal of the NOM does not change significantly the adsorption behaviour of either Sr^{2+} or Cs^+ . In the case of Herqueville soil, the exchangeable Al³⁺ was also removed with several washing with KCl 1 M. This removal permits a better simulation of the adsorption isotherm in the case of Sr^{2+} , but not in the case of Cs^+ . The predictive capacities of the modelling were tested onto Etoile-sur-Rhône soil with a synthetic pore water ([CaCl₂] around 2 mmol.L⁻¹ and addition of KNO₃) in order to estimate its efficiency.

3 Publication

3.1 Introduction

The nuclear accident of Fukushima-Daiichi has led to the release of a significant amount of radionuclides in the surrounding environment, out of which cesium-137 and strontium-90 were identified as major contaminants (Tanaka et al., 2012; Kanda, 2013; Sahoo et al.,

2016). ^{137}Cs and ^{90}Sr are two major daughters of the fission of ^{235}U (England and Rider, 1993). In order to understand the aftermath of the Fukushima-Daiichi nuclear events, but also the Chernobyl accident and the different nuclear weapons testing, the scientific community has enhanced the knowledge of the impact and mobility of these two elements in the environment (Bunzl et al., 1998; Matsunaga et al., 1998; Fujikawa et al., 1999; Hou et al., 2003). In France, 19 nuclear power plants are operating and provide the major part of the produced electricity. Thereby, the knowledge of the possible repercussions of such a comparable accident is essential. The objective of this work is to provide a model capable to predict the adsorption of Sr and Cs onto agricultural French soils.

^{90}Sr and ^{137}Cs are well known to have a low mobility (Han et al., 2016; Mishra et al., 2016) in soils due to their strong interactions with clay minerals (Sawhney, 1970; Adeleye et al., 1994; Dyer et al., 2000), out of which illite and vermiculite are known to be the most selective adsorbents for Cs^+ . This high adsorption is due to the weak hydration energy of Cs^+ and mainly attributed to the existence of low concentration high affinity sites, usually referred as frayed edge sites (FES) on illite (Sawhney, 1972; Cornell, 1993; Dzene et al., 2015). Strontium is also greatly retained by clay minerals (Erten et al., 1988; Missana et al., 2008; Galamboš et al., 2013; Siroux et al., submitted) but is not showing any specific high affinity.

In soils, natural organic matter (NOM) also influences the adsorption of Cs^+ . It was evidenced that the NOM coating clay minerals tends to decrease the adsorption of Cs^+ (Dumat et al., 2000). The removal of the initial NOM from soils also enhanced the adsorption of Cs^+ (Dumat et al., 1997). These effects are more important at low concentration of Cs^+ (Dumat and Staunton, 1999). Thus, Staunton et al. (2002) proposed that NOM is fixed in the anion exchange sites around the FES and is blocking physically the access to these sites. The effects of NOM on the adsorption of Sr^{2+} onto soils are scarcely studied. Samadfam et al. (2000) has studied the adsorption of Sr onto a kaolinite by addition of humic acid and only evidenced slight influence.

The adsorption of Cs^+ and Sr^{2+} onto soils was commonly interpreted with semi-empirical approaches as the Langmuir or the Freundlich isotherms (Gutierrez and Fuentes, 1991; Campbell and Davies, 1995; Goto et al., 2008). These approaches only permit a description of the adsorption under fixed physicochemical conditions, and prevent from extrapolating results to other conditions. Thermodynamic modelling, as surface complexation and ionic

exchange modelling, were proposed to improve the knowledge and the description of the adsorption phenomena. Some modelling used both surface complexation and ionic exchange (Bradbury and Baeyens, 1999). This latter model permits a mechanistic description of the cation adsorption onto clay minerals but it does not take into account the pH dependency of adsorption onto cation exchange sites and conversely, major cation from electrolyte cannot be adsorbed on pH dependent sites SOH. With this model, saturation curve of an exchanger by a major cation in function of the pH cannot be explored.

The multi-site ion-exchanger model was successfully used to interpret the adsorption behaviour of multiple cations in various clays minerals and sediments (Stammose et al., 1992; Motellier et al., 2003 ; Jacquier et al., 2004 ; Tertre et al., 2009; Reinoso-Maset and Ly, 2014; Savoye et al., 2015; Siroux et al., submitted). This model is designed to describe the adsorption at a macroscopic scale, and it allows accounting for the solution chemistry of the elements (complexation, hydrolysis, etc.).

By applying the multi-site ion-exchanger model, it is possible to describe an exchanger in two ways: as a unique and specific phase, and through an additive approach. Motellier et al. (2003) characterised directly the Callovo-Oxfordian argillaceous rock in terms of site concentrations and corrected—of adsorbed species activities—selectivity coefficients with the multi-site ion-exchange modelling. Conversely, the additivity approach permits extrapolating the modelling to various types of materials according to their clay minerals compositions. In this study, the predictive character of the modelling approach sits on the additivity of the adsorption properties of reactive phases acting in the studied media. This method consists in i) determining the clay mineral proportions from soil samples; ii) approximating the clay mineral proportions to an illite/smectite mixture in agreement with the original characteristics of soils (mineralogical composition, CEC); and iii) applying the model to simulate the adsorption of Cs and Sr onto these soils. Savoye et al. (2012) used this principle to study the mobility of Cs⁺ through the Callovo-Oxfordian claystones. Tertre et al. (2009) also used this principle for Zn²⁺ in clayey sediments considering an illite/smectite mixture, but the adsorption behaviour of Zn²⁺ has been supposed to be equivalent for illite and smectite. Recently, Missana et al. (2014)—using the Gaines and Thomas (1953) formalism of the ion-exchange—have represented the adsorption of Cs⁺ on various soils and sediments according to their illite, smectite, and kaolinite compositions

In France, the most commonly clay minerals encountered in soils are smectite, illite, kaolinite, and chlorite. Smectite and illite adsorption properties were recently studied by applying the multi-site ion-exchange modelling by Siroux et al. (submitted) and Wissocq et al. (Wissocq, 2017; Wissocq et al., submitted). Reinoso-Maset and Ly (2014) have explored adsorption capacities of kaolinite but the behaviour of Sr^{2+} is missing. Concerning chlorite, studies are missing in the literature. Given its low cation exchange capacity—10-40 meq/100g (Yong et al., 2012)—and the lack of knowledge of any specific behaviour for Cs^+ or Sr^{2+} , chlorite was neglected in the rest of the study.

In this paper, the modelling through the additivity approach was examined to predict the adsorption of Cs^+ and Sr^{2+} onto three French agricultural soil samples. First, each soil sample was examined in terms of illite/smectite or illite/smectite/kaolinite compositions. Adsorption isotherms of Cs^+ and Sr^{2+} were built in a large range of concentration on these soil samples. Considering Ca^{2+} as the major cation in the equilibrium solution, the background solution was fixed at an ionic strength of $0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ (CaCl_2) at the pH_{water} values measured for each soil. The experimental results were compared to the simulations. In order to improve these simulations the influence of NOM and exchangeable Al^{3+} on the adsorption was explored. Kaolinite was also added in simulations to study its effect. Finally the predictive capacity of the modelling in more relevant environmental conditions was studied.

3.2 Materials and methods

3.2.1 Materials

3.2.1.1 Soils sample collection and characteristics

Three agricultural soil samples were collected near Pusignan (Rhône), Herqueville (Manche) and Etoile-sur-Rhône (Drôme). These soil samples were supposed to be representative of the diversity of the agricultural soil surrounding the French nuclear sites. These soils are classified as cambisol fluvi (Pusignan), cambisol typic (Herqueville), and calcosol (Etoile-sur-Rhône) according to the FAO nomenclature. The first horizon of these soils was collected, air dried, and sieved at 2 mm. Grain-size fractionations were performed

by wet sieving and sedimentation following the AFNOR NF X31-107 standard. The granulometric repartitions of the three soils are reported in Table IV. 1. It appears that all the samples have a comparable percentage of fine particles (0-2 μm) referenced as clays.

Table IV. 1. Granulometric repartition of soil samples (< 2 mm).

	depth	Clay %	Fine silt %	Coarse silt %	Fine sand %	Coarse sand %
	cm	0-2 μm	2-20 μm	20-50 μm	50-200 μm	200-2000 μm
Pusignan (F-69330)	0-30	16.54	19.53	16.69	18.35	28.89
Etoile-sur-Rhône (F-26800)	0-20	18.22	13.82	33.49	27.28	7.18
Herqueville (F-50440)	0-14	13.13	18.86	35.19	20.98	11.84

Table IV. 2 presents the characteristics of each soil samples in term of organic matter, organic carbon, carbonate, etc. The organic matter (OM) was determined by the volatile loss at 550°C, organic carbon (C_{org}) and nitrogen (N) contents were determined within the standard French procedures NF ISO 10694 and the NF ISO 13878 respectively. The CaCO_3 concentration was measured following the Bernard calcimeter method (AFNOR NF ISO 10693) and the pH_{water} and pH_{KCl} measurements were performed following the NF ISO 10390.

Table IV. 2. Organic matter (OM), organic carbon (C_{org}), nitrogen, pH_{water} , pH_{KCl} and CaCO_3 composition of soil samples (< 2 mm).

	OM g.100g^{-1}	C_{org} g.kg^{-1}	N g.kg^{-1}	C/N	pH_{water}	pH_{KCl}	CaCO_3 g.100g^{-1}
Pusignan	4.39	25.4	2.14	11.8	6.9	7.1	3.5
Etoile-sur-Rhône	2.03	11.7	1.1	10.7	7.5	7.4	4.9
Herqueville	4.94	28.5	2.64	10.8	5.5	4.7	1.4

Pusignan is a neutral soil ($\text{pH}_{\text{water}} = 6.9$) with a moderate concentration of limestone and organic matter. In solution the dissolution of limestone could interfere in the adsorption of strontium through carbonate complexation. Nevertheless, at the value of pH_{water} , and with the proportion of CaCO_3 of soils in Table IV. 2, only a minor amount of SrHCO_3^+ (4%) complex is calculated using thermodynamic data from Busenberg et al. (1984). Etoile-sur-Rhône is also a neutral soil with the biggest concentration of limestone but with the lowest concentration of natural organic matter. Herqueville is an acidic soil ($\text{pH}_{\text{water}} = 5.5$), which contains low limestone content (value at the limit of quantification by the method) but with the highest proportion of organic matter (OM). OM is known to interfere in the adsorption of Cs^+ (Dumat and Staunton, 1999).

3.2.1.2 Chemicals reagents

The chemicals reagents used were at least of analytical grade. Stable Sr solutions were prepared from a $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salt (99.995% trace metals basis, Sigma Aldrich). Stable Cs solutions were from CsCl (99.999% trace metals basis, Sigma Aldrich). ^{85}Sr and ^{137}Cs solutions were obtained from Cerca LEA. Ionic strength was fixed using $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ salt (99.995% Suprapure, Merck).

3.2.2 Experimental protocols

All experiments were made by batch method and conducted at room temperature ($22 \pm 2^\circ\text{C}$). They were performed in 10 mL polycarbonate Nalgene centrifuge tube (3138-0010, Thermo Scientific). All solutions and suspensions were made by weighing.

3.2.2.1 Sample preparation

To avoid both coarse sand and gravels, and to optimize the soil aliquots homogeneity, the < 2 mm dry soil was dry sieved at $150 \mu\text{m}$. First, experiments were made with these untreated materials. For experiments on soils without NOM, soils samples were placed in H_2O_2 15% and heated at 80°C under agitation until the mixtures stop bubbling. Samples were washed first with milli-Q water (Millipore, $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$), then with ethanol. This operation was repeated twice, then the organic carbon and nitrogen contents were analysed in an automatic CHNS analyser (Thermofisher) after acidification of samples with

8% H_3PO_4 . The removing of dissolved Al^{3+} in Herqueville was made with several washings with 1 mol.kg_w^{-1} KCl solution at pH ca. 4. The extraction of dissolved Al^{3+} was followed measuring the concentrations of Al and Si in supernatants in inductive-coupled plasma by atomic emission spectroscopy (ICP-AES). The final step was washing the soils with $0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ CaCl_2 , then with ethanol.

3.2.2.2 Characterization of samples

The cation exchange capacities (CEC) and the exchangeable cations (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , and Mg^{2+}) concentrations were determined on the three $< 2 \text{ mm}$ soils by using the Metson method (NF X31-130) and on the $< 150 \text{ }\mu\text{m}$ soil sample. Then the CEC was measured by extracting all exchangeable cations with a $0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ KCl solution at pH ca. 10 (KOH) during one day to replace them by K^+ . Supernatant was removed and the soil was washed with milli-Q water, then with ethanol. The adsorbed K^+ was extracted with a $0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ CsCl solution, and analysed by inductive-coupled plasma in ICP-AES. To determine the exchangeable cations concentrations, soil samples were put in contact with a $0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ CsCl solution during 3 days, then supernatants were removed and analysed in ICP-AES.

The CEC of fractions $< 150 \text{ }\mu\text{m}$ and $< 2 \text{ mm}$ are similar (cf. Table IV. 4 and Table IV. 5). It shows that the reactive composition of soil samples has not been affected by the dry sieve. The $< 150 \text{ }\mu\text{m}$ fractions can be considered as representative of untreated soil fractions.

The mineralogical composition and the CEC of soil samples were also determined on $< 2 \text{ }\mu\text{m}$ soil fractions obtained by grain-size fraction of the bulk soil ($< 2 \text{ mm}$). Results are summarized in Table IV. 3 and Table IV. 4. After a H_2O_2 treatment, CEC were measured with the MgCl_2 method (Righi et al., 1993). It consists to saturate samples with MgCl_2 , the excess of which is removed with ethanol. Finally, Mg^{2+} are exchanged with NH_4^+ and dosed by atomic adsorption spectroscopy. The mineralogical composition was estimated by XRD of air dried deposits, and deposits saturated with ethylene glycol. Two other treatments were analysed by XRD: heating to 105°C and heating to 500°C . These treatments were made in order to refine the mineralogical analysis. Identification of crystallized phases used the ClayXR software (Bouchet, 1992) and NEWMOD© software (Reynolds, 1985) for quantification. Quantification of the clay minerals in soils is based on the quantification of clay minerals contained in the clay size-fraction ($< 2 \text{ }\mu\text{m}$) of soils.

Table IV. 3. Average of the mineralogical proportion (in %) of the fraction < 2 µm of Pusignan, Etoile-sur-Rhône and Herqueville.

Sample	mica, illite, glaucinite	I/S R=1, G/S R=1	I/S R=0, G/S R=0	kaol.	chlorite ± C/S	quartz	feldsp. K	plagio- clases	goeth/ Fe-mx	gypse	TiO ₂
Pusignan	8.6	25.6	-	22.8	4.5	30	0.2	0.5	7.1	-	0.7
Etoile-sur-Rhône	17.9	45.7		10.3	1.8	3.1	0.3	0.4	20.2	<0.1	0.3
Herqueville	14.5	50.5	-	20	2.1	5.3	0.2	0.4	6.2	<0.1	0.8

Abbreviations: mica, illite, glauconite: mica, illite and mixed layer (<20 % of smectite); I/S R=1: ordered mixed layer illite/smectite; I/S R=0: disordered mixed layer illite/smectite; G/S R=1: ordered mixed layer glauconite/smectite; I/S R=0: disordered mixed layer glauconite /smectite; kaol.: kaolinite; C/S: mixed layer chlorite/smectite; feldsp.K: potassium feldspar; goeth./Fe-mx: iron minerals (goethite, hematite, siderite, etc.); TiO₂: titanium oxide.

Pusignan soil presents an important proportion of quartz (30 %) but in this study, quartz is considered as a non-adsorbing phase with regards to Cs⁺ and Sr²⁺. The ratio I/S was estimated following the position of the peak compared to the positions of peaks from a pure illite and a pure smectite on the XRD diffractogram at the position (001). For Pusignan, the mixed layer ratio was estimated at I/S (40/60). To simplify simulations and because it was not possible to distinguish mica and glauconite from illite, all these phases were considered as illite in a first approximation. Pusignan was also described in terms of clay mineral phases—illite, smectite, kaolinite and chlorite. Its clay mineral proportions are shown in Table IV. 4. Considering also the goethite with a CEC of 100 meq.100g⁻¹ (Langmuir, 1997) and by applying general CEC of 24.9 meq.100g⁻¹ for illite (Wissocq, 2017; Wissocq et al., submitted), 88.7 meq.100g⁻¹ for smectite (Siroux et al., submitted), 5.6 meq.100g⁻¹ for kaolinite (Reinoso-Maset and Ly, 2014), 10 meq.100g⁻¹ for chlorite, the clay mineral quantification from Pusignan gives a CEC of 26.3 meq.100g⁻¹, close to the measured value of 22.9 meq.100 g⁻¹.

Mixed layer I/S represents the major part of the reactive minerals in the < 2 µm fraction of Etoile-sur-Rhône. Moreover, more than 20% of goethite was quantified. Thought goethite may slightly contribute to the CEC value in the < 2 µm and raw soil at pH ca. 7.5, it was neglected in simulations of batch experiments in a first approximation. In light of the XRD diffractograms, three mixed layers can be distinguished in a mixture of 6% I/S (10/90),

30% I/S (50/50) and 9.7% C/S (50/50). The dedicated clay fraction proportions are resumed in Table IV. 4. These proportions allow calculating a CEC of 52.2 meq.100g⁻¹.

The XRD of Herqueville soil shows the presence of pure mica. As explained before, XRD analysis does not permit differentiating mica from illite, thus micaceous minerals were considered as illite. The 50.5% of mixed layers were interpreted as a mixture of 18.5% I/S (40/60) and 32% M/C (50/50). At this pH (pH_{water} = 5.5), the goethite surface is supposed to be positively charged—pzc varies from 7.5 to 9.3 (Lyklema, 1995) depending on carbonate content (Villalobos and Leckie, 2000)—and does not interfere in the CEC measurement. Thus these proportions represent a CEC of 22.6 meq.100g⁻¹, close to the measured CEC (i.e. 20 meq.100g⁻¹).

The obtained clay mineral proportions illite/smectite/kaolinite/chlorite and the CEC calculated from these clay mineral proportions are summarized in Table IV. 4. As shown previously, the calculated CEC are akin to those measured for each soil samples.

Table IV. 4. Calculated illite, smectite, kaolinite and chlorite proportions for each samples (<2 µm) and their associated calculated CEC.

Sample	% illite	% smectite	% kaolinite	% chlorite	Calculated CEC (meq.100g ⁻¹)	Measured CEC on < 2 µm fraction (meq.100g ⁻¹)	Measured CEC on < 2 mm fraction (meq.100g ⁻¹)
Pusignan	18.8	14.4	22.8	4.5	26.3	22.9	12.2
Etoile-sur-Rhône	33.5	25.25	10.5	6.65	52.2	49.7	9.9
Herqueville	37.9	11.1	20	18.1	22.6	20.0	7.6

In this study, the < 150 µm fractions were used for the experiments. The CEC and the exchangeable cations (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) of these untreated fractions were measured in order to determine the clay minerals proportions in agreement with the CEC of the samples (Table IV. 5).

Table IV. 5. Exchangeable cations concentrations and CEC measurement of soil samples (< 150 µm).

Exchangeable cations

Sample	Na (meq.100g ⁻¹)	Ca (meq.100g ⁻¹)	Mg (meq.100g ⁻¹)	K (meq.100g ⁻¹)	Al (meq.100g ⁻¹)	Sum of exchangeable cations (meq.100g ⁻¹)	CEC (meq.100g ⁻¹)
Pusignan	0.08	8.09	0.40	0.70	-	9.27	12.41
Etoile-sur-Rhône	0.08	9.25	0.22	0.40	-	9.95	9.78
Herqueville	0.24	2.44	0.52	0.36	1.43 ^a	4.99	7.53

^aAl concentration obtained on < 2 mm, extracted by KCl 1M

The CEC measured with < 150 µm material are lower than those obtained with 2 µm (cf. Table IV. 4). This is logical given that clay minerals fraction < 150 µm is lower than those from 2 µm. The sum of exchangeable cations is fairly similar with the CEC, except for Herqueville in which the exchangeable H⁺ are greatly present—as awaited for an acidic soil.

As illite and smectite were supposed to be the most reactive phases for the adsorption of Cs⁺ and Sr²⁺, the compositions of soil samples were next simplified to illite/smectite mixtures. In order to attain the measured CEC on < 150 µm fractions (Table IV. 6), illite and smectite proportions were calculated by keeping the illite/smectite ratio constant.

Table IV. 6. Calculated proportions of illite/smectite proportions for each samples (<150 μm).

Sample		Measured CEC (meq.100g ⁻¹)	% illite	% smectite
Untreated material	Pusignan	12.4	13.0	10.3
	Etoile	9.8	10.7	8.1
	Herqueville	7.5	15.2	4.2
After removal of NOM	Pusignan	10.4	10.9	8.7
	Etoile	9.6	10.4	7.9
	Herqueville	7.1	14.3	4.0
After removal of Al ³⁺	Herqueville	10.1	20.4	5.7

The removal of NOM does not change significantly the CEC of soil samples except for Pusignan. Nonetheless, the adequacy between the CEC before and after the treatment tends to prove that the treatment has not damaged samples. The removal of Al³⁺ leads to an increase of the Herqueville CEC. It seems that the CEC measurement protocol used in this study was not sufficient to remove Al coatings from untreated samples. Thus measured CEC on untreated Herqueville sample and after removal of NOM are probably underestimated.

3.2.2.3 Isotherms protocol

Experiments were made with < 150 μm fractions of soil samples. A mass of 0.35 g of soils was placed in centrifuge tubes with 7 mL of electrolyte to obtain a 50 g.L⁻¹ S/L ratio. As soils were mostly composed of exchangeable calcium ions, the electrolyte solutions were made with CaCl₂ to work in a calcic environment. First, the ionic strength was set at $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ —a $0.033 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ CaCl₂ solution was used as background electrolyte. Soils were equilibrated under agitation with the CaCl₂ solution for 24 h. The pH values were not adjusted at this step to preserve the natural environment of soils. A stable SrCl₂ (or CsCl) was added in batches to reach an initial Sr concentration span from 10^{-2} to $10^{-6} \text{ mol.kg}_w^{-1}$, and from 10^{-2} to $10^{-10} \text{ mol.kg}_w^{-1}$ for Cs. Then mixtures were spiked with ⁸⁵Sr or ¹³⁷Cs, and left under agitation for two or five days for Sr and Cs, respectively. Finally, suspensions

were ultracentrifuged (20.000 g during 45 min, 70.1 Ti Rotor, Optima LE-80R, Beckman) and 1 mL of the supernatant was collected and counted in gamma spectrometry.

The initial activities in the spiked experiments were determined using a blank procedure—same protocol but without soil samples in batches. The partition coefficients R_D (L.kg^{-1}) were calculated using:

$$R_D = \left(\frac{C_i}{C_{eq}} - 1 \right) \cdot \frac{V}{m} \quad (1)$$

where C_i and C_{eq} are respectively the initial and equilibrium activities of either Cs or Sr, V is the total volume of solution, and m is the total dry mass of solid phase.

3.2.2.4 Analytical methods

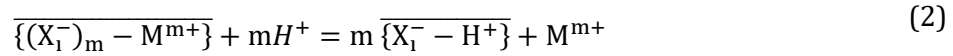
The measurement of the aqueous concentrations of stable Sr, Na, Ca, K, Mg, Al and Si were made by ICP-AES (Activa, Horiba Jobin Yvon). Aliquots were diluted with 2% sub-boiling HNO_3 (DuoPur, Milestone) and measurements were made at 407.771 nm for strontium, 589.592 nm for sodium, 317.933 nm for calcium, 766.490 nm for potassium, 273.553 nm for magnesium, 167.02 and 396.152 nm for aluminium and 212.412 nm for silicon. The aqueous concentrations of Cs were measured by ICP-MS (Element 2, Thermo Fisher Scientific). The activities of supernatant were determined after sampling a 1 mL aliquot using a gamma counter (1480 Wizard 3, Perkin Elmer). The pH values were determined with a combined microelectrode (pH InLab, Mettler Toledo) through a redetermination of the potential/pH plot of the electrode and by calculating the value of the solutions from their potentials (buffer solutions 4.01, 7.00, 9.18, Merck). Uncertainties from the linear regression are typically in the range of 0.05 pH-units.

3.2.3 Modelling

3.2.3.1 Multi-sites ion-exchanger formalism

The detailed formalism was already fully described (Motellier et al., 2003; Reinoso-Maset and Ly, 2014; Siroux et al., submitted). A simple case will be presented here. Considering a

negatively charge type of site X_i^- at the surface of the exchanger-occupied by a cation H^+ . The exchange equilibrium reaction between H^+ and a cation M^{m+} is described as followed:



This reaction is described by the mass-action law and the corresponding equilibrium constant can be written as:

$$K_{M^{m+}/mH^+}^i = \frac{[\overline{X_i^- - H^+}]^m \cdot [M^{m+}]}{[\overline{(X_i^-)_m - M^{m+}}] \cdot [H^+]^m} \cdot \frac{(f_{X_i^- - H^+})^m}{(f_{(X_i^-)_m - M^{m+}})} \cdot \frac{\gamma_{M^{m+}}}{\gamma_{H^+}^m} \quad (3)$$

where $[]$ is the solution (mol.kg⁻¹ of water) concentration, $\overline{[]}$ is the adsorbed concentration (mol.kg⁻¹ of solid) of species, f are the activity coefficients of adsorbed species and γ are the activity coefficient of aqueous species—calculated here using Davies (1962) equation. As the activity coefficients of the adsorbed species are not known, it is assumed in this modelling that the ratio between these coefficients is constant. Thus, the apparent constants (called corrected selectivity coefficients) are described as follows:

$$K_{M^{m+}/mH^+}^{*i} = \frac{[\overline{X_i^- - H^+}]^m \cdot [M^{m+}]}{[\overline{(X_i^-)_m - M^{m+}}] \cdot [H^+]^m} \cdot \frac{\gamma_{M^{m+}}}{\gamma_{H^+}^m} \quad (4)$$

Each type of site X_i^- is also described by its site concentration SC_i in mol.kg⁻¹ of solid. These sites are typically determined studying the adsorption of a major cation in saturation under homo-ionic exchanger at different pH values—See Motellier et al. (2003) and Reinoso-Maset and Ly (2014) for details. The site concentration is equal to the sum of all the adsorbed species concentrations.

$$SC_i = \overline{X_i^- - H^+} + m\overline{(X_i^-)_m - M^{m+}} \quad (5)$$

Combining the questions (3) and (4) allows calculating $\overline{(X_i^-)_m - M^{m+}}$ then the partition coefficients with:

$$R_D = \frac{[\overline{M}]}{[M]} = \frac{\sum_i \overline{(X_i^-)_m - M^{m+}}}{[M]} \quad (6)$$

In this study, soils were considered as saturated with calcium. The addition of trace elements involves that the site concentrations can be re-expressed as follows:

$$SC_i = \overline{X_i^- - H^+} + m\overline{(X_i^-)_m - M^{m+}} + 2\overline{(X_i^-)_2 - Ca^{2+}} \quad (7)$$

Combining (3) and (6) allows determining $[\overline{X_I^-} - H^+]$ then $[(\overline{X_I^-})_m - M^{m+}]$ in order to calculate the partition coefficient.

3.2.3.2 K⁺ illite-smectite database

As a substantial amount of potassium will be added in one of the following experiments (vide post, § 3.3.4), K⁺ exchange parameters have to be added to the database for Cs⁺ and Sr²⁺ for smectite and illite.

3.2.3.2.1 General presentation of the strategy

The construction follows the principal steps presented in Siroux et al. (submitted): (i) compilation of experimental results from the literature made on homo-ionic exchanger (saturation curve by K⁺, adsorption isotherms made on K-exchanger); (ii) applying the modelling to these experimental results and simultaneous fitting of the modelling with the experimental data using the MS Excel Solver; and (iii) determination of the uncertainties of the fitted parameters using the SolverAid macro from De Levie (2005).

3.2.3.2.2 Adsorption behaviour of K⁺ onto smectite

In the case of smectite, only one paper on the literature allows determining the selectivity coefficients K⁺/H⁺. Gaucher (1998) has studied the saturation of a purified K-bentonite at I = 0.02 M (KCl) and S/L = 8 g.L⁻¹. The saturation curve by K⁺ of the purified bentonite is presented in Figure IV. 1 with the modelling and the contribution of the different sites.

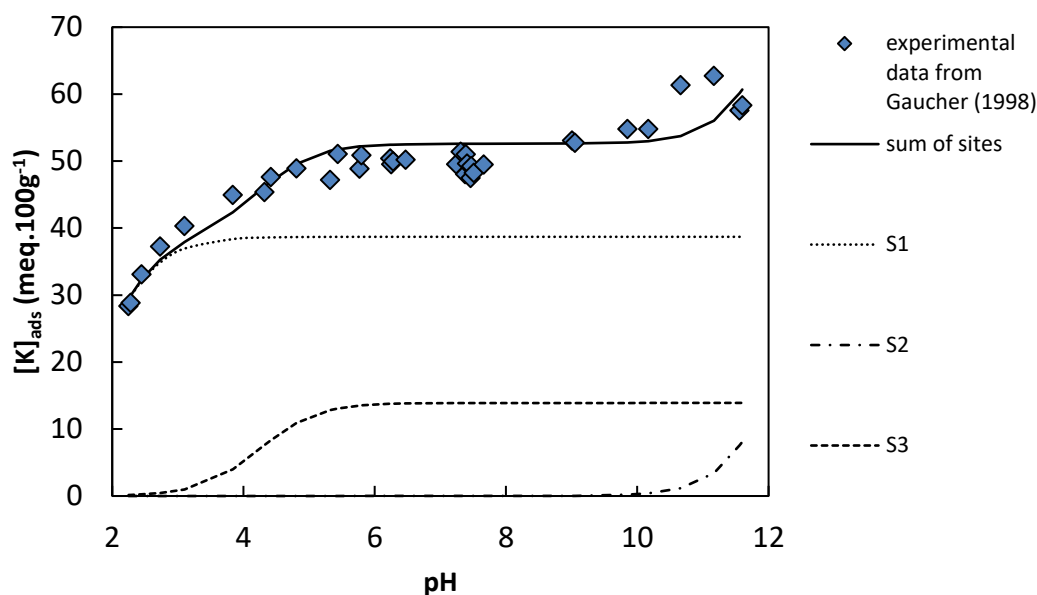


Figure IV. 1. Saturation of a bentonite with K^+ vs. pH at constant $I = 0.02 \text{ M}$ (KCl) and solid/liquid ratio (S/L) of 8 g.L^{-1} from Gaucher (1998).

For the sake of consistency, the site concentrations presented in Table IV. 7 of the main text—from our previous work Siroux et al. (submitted)—has been preserved. Gaucher (1998) proposed a CEC of $92.4 \text{ meq.100g}^{-1}$ for his purified bentonite, but it appears on this saturation curve that K^+ did not saturate the CEC. The adsorbed K^+ reached a maximum of 63 meq.100g^{-1} . Nevertheless, the simulation follows well the experimental data. The obtained selectivity coefficients are resumed in Table IV. 7.

Even though obtained selectivity coefficients have relatively low uncertainties, they could be questioned. The saturation curve does not reach the announced CEC ($92.4 \text{ meq.100g}^{-1}$) and is underestimated probably caused by an incomplete conditioning of the bentonite or difficulties in the experiment. Thus, the obtained corrected selectivity coefficient from this saturation curve must be considered with caution. Despite this problems, these selectivity coefficients will be used in § 3.3.4 in order to test the predictive capacities of the modelling.

3.2.3.2.3 Adsorption behaviour of K^+ onto illite

Two studies were particularly used in order to build the database of the adsorption of K^+ onto illite. As for smectite, Gaucher (1998) has studied the saturation of an illite by K^+ . This study was also made at $I = 0.02 \text{ M}$ (KCl) but the S:L ratio was increased to 20 g.L^{-1} . Missana et al. (2014) have studied the adsorption at trace level of Cs onto K-illite. This study is

particularly interesting because it permits determining the behaviour of K^+ in the low concentration site S_0 .

The saturation curve of illite by K^+ is showed in Figure IV. 2. The experimental data from Gaucher (1998) are represented together with the modelling and the contribution of the different sites. The S_0 site is not represented in this saturation curve as its concentration is very low ($0.11 \text{ meq.100g}^{-1}$), and does not influence the saturation of the exchanger.

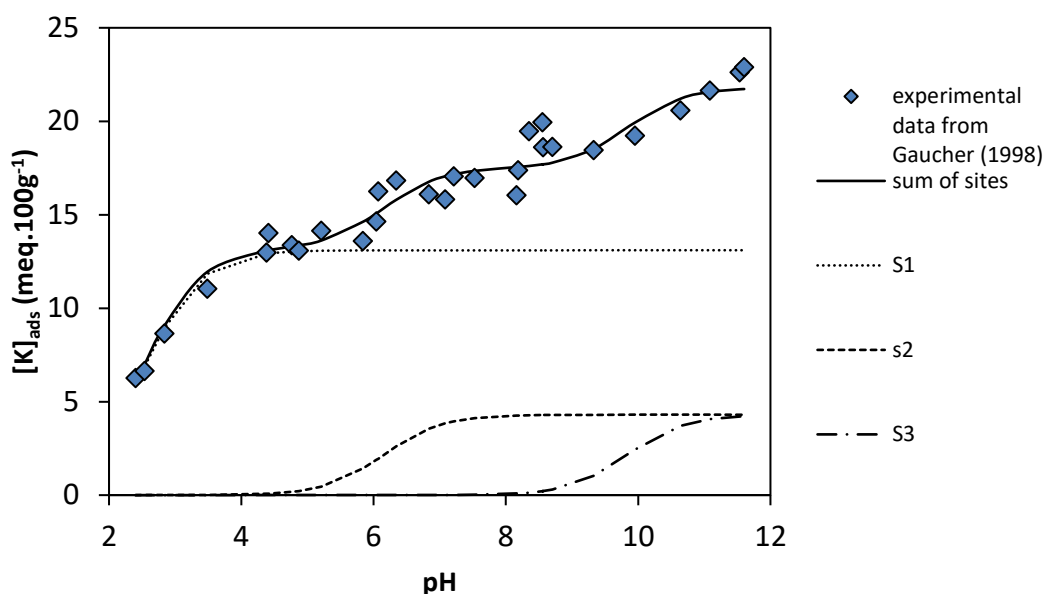


Figure IV. 2. Saturation of an illite with K^+ vs. pH at constant $I = 0.02 \text{ M}$ (KCl) and solid/liquid ratio (S/L) of 20 g.L^{-1} from Gaucher (1998)

The adsorption isotherm of Cs onto K-illite is presented in Figure IV. 3. The simulation satisfactorily represents experimental points. Moreover, the simulation seems rather similar to the one from Gaucher (1998). The differences can come from the illite itself. In our database, the CEC of illite is at $24.9 \text{ meq.100 g}^{-1}$ while Missana et al. (2014) proposed a CEC of $19 \text{ meq.100 g}^{-1}$.

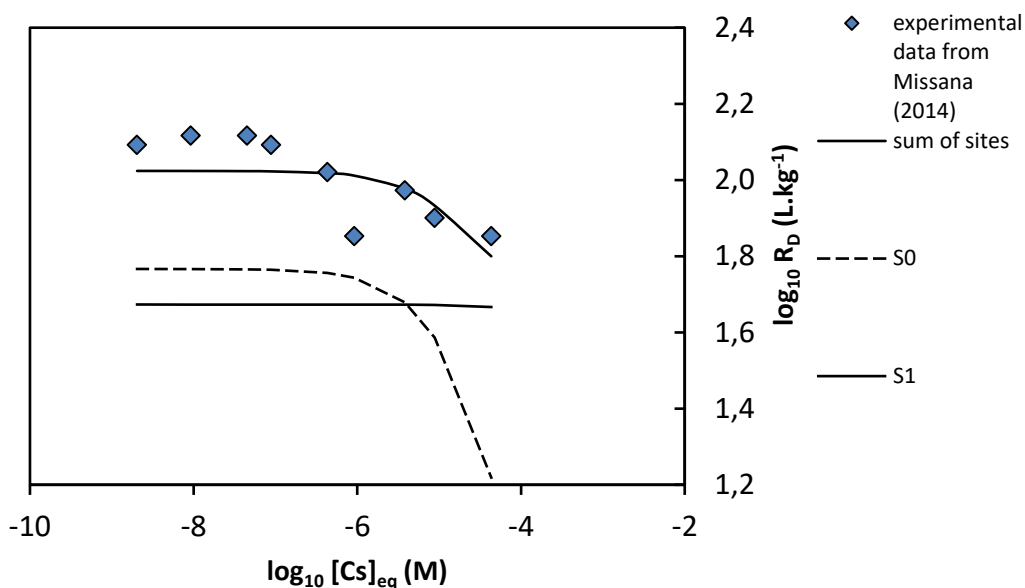


Figure IV. 3. Adsorption isotherm of Cs onto K-illite at $I = 0.1 \text{ M}$ (KCl), $\text{pH} = 7$ and $\text{S:L} = 2 \text{ g.L}^{-1}$ from Missana et al. (2014)

Both experiments were fitted simultaneously in order to obtain a coherent database. The site concentrations were set as the selectivity coefficients Cs^+/H^+ . The selectivity coefficients obtained from these experiments are shown in Table IV. 7.

From the Cs^+/H^+ selectivity coefficients in Table IV. 7, and in order to compare with the literature, it is possible to calculate a $\log_{10} K_{\text{K}^+/\text{Cs}^+}^{\text{S0}} = 3.77 \pm 1.01$ comparable to those obtained by Missana et al. (2014).

3.2.3.3 Database used

Initial parameters (SC_i and $\log_{10} K_{\text{M}^+/\text{N}^+}^i$) were needed to realize simulations. These parameters were taken from Wissocq et al. (Wissocq, 2017; Wissocq et al., submitted) that treat the adsorption behaviour of Cs^+ and Sr^{2+} onto Ca-conditioned smectite and illite in the multi-sites ion-exchanger formalism. As Ca^{2+} is the major exchangeable cation in all soil samples, it seems preferable to use the Ca-database than the Na- one. All parameters used for simulations are summarized in Table IV. 7.

Table IV. 7. Summary of the site concentrations and selectivity coefficients used in this study.

Mineral	Site	Site concentration (mmol.100g ⁻¹)	Selectivity coefficient	Selectivity coefficient value	References
Illite	S ₀	0.1	$\log_{10} K_{Ca^{2+}/2H^+}^{*0}$	0.40 ± 1.98	Wissocq (2017); Wissocq et al. (submitted)
			$\log_{10} K_{Sr^{2+}/2H^+}^{*0}$	-1.70 ± 1.82	
			$\log_{10} K_{Cs^+}/H^+$	-5.68 ± 1.00	
			$\log_{10} K_{K^+}/H^+$	-1.91 ± 0.12	
	S ₁	13.1	$\log_{10} K_{Ca^{2+}/2H^+}^{*1}$	2.17 ± 0.07	Wissocq (2017); Wissocq et al. (submitted)
			$\log_{10} K_{Sr^{2+}/2H^+}^{*1}$	2.43 ± 0.64	
			$\log_{10} K_{Cs^+}/H^+$	-0.85 ± 0.51	
			$\log_{10} K_{K^+}/H^+$	0.70 ± 0.12	
	S ₂	4.3	$\log_{10} K_{Ca^{2+}/2H^+}^{*2}$	4.31 ± 0.22	Wissocq (2017); Wissocq et al. (submitted)
			$\log_{10} K_{Sr^{2+}/2H^+}^{*2}$	3.68 ± 0.37	
			$\log_{10} K_{Cs^+}/H^+$	$4.91 \pm \infty^b$	
			$\log_{10} K_{K^+}/H^+$	4.32 ± 0.18	
	S ₃	7.4	$\log_{10} K_{Ca^{2+}/2H^+}^{*3}$	11.74 ± 0.20	Wissocq (2017); Wissocq et al. (submitted)
			$\log_{10} K_{Sr^{2+}/2H^+}^{*3}$	11.25 ± 0.71	
			$\log_{10} K_{Cs^+}/H^+$	$13.85 \pm \infty^b$	
			$\log_{10} K_{K^+}/H^+$	7.98 ± 0.27	
Smectite	S ₀	0.01	$\log_{10} K_{Ca^{2+}/2H^+}^{*0}$	-1.46 ± 0.58	Wissocq (2017); Wissocq et al. (submitted)
			$\log_{10} K_{Sr^{2+}/2H^+}^{*0}$	-	
			$\log_{10} K_{Cs^+}/H^+$	-3.85 ± 0.27	
			$\log_{10} K_{K^+}/H^+$	-	
	S ₁	38.7	$\log_{10} K_{Ca^{2+}/2H^+}^{*1}$	0.49 ± 0.49	This study
			$\log_{10} K_{Sr^{2+}/2H^+}^{*1}$	0.31 ± 0.03	
			$\log_{10} K_{Cs^+}/H^+$	-0.65 ± 0.08	
			$\log_{10} K_{K^+}/H^+$	-0.06 ± 0.12	
	S ₂	36.1	$\log_{10} K_{Ca^{2+}/2H^+}^{*2}$	4.35 ± 0.03	Wissocq (2017); Wissocq et al. (submitted)
			$\log_{10} K_{Sr^{2+}/2H^+}^{*2}$	4.47 ± 0.09	
			$\log_{10} K_{Cs^+}/H^+$	$7.80 \pm \infty^b$	
			$\log_{10} K_{K^+}/H^+$	10.26 ± 0.14	
	S ₃	13.9	$\log_{10} K_{Ca^{2+}/2H^+}^{*3}$	14.84 ± 0.06	Wissocq (2017); Wissocq et al. (submitted)
			$\log_{10} K_{Sr^{2+}/2H^+}^{*3}$	14.78 ± 0.22	
			$\log_{10} K_{Cs^+}/H^+$	$13.50 \pm \infty^b$	
			$\log_{10} K_{K^+}/H^+$	2.39 ± 0.22	

Table IV. 7. Summary of the site concentrations and selectivity coefficients used in this study.

Mineral	Site	Site concentration (mmol.100g ⁻¹)	Selectivity coefficient	Selectivity coefficient value	References
Kaolinite	X _s	8.2.10 ⁻³	$\log_{10}K_{Ca^{2+}/2H^+}^{*s}$	<0 ^a	Reinoso-Maset and Ly (2014)
			$\log_{10}K_{Cs^+}/H^+$	-2.90	
	Y ₁ O H	1.1	$\log_{10}K_{Ca^{2+}/2H^+}^{*1}$	0.33	
			$\log_{10}K_{Cs^+}/H^+$	-0.10	
	Y ₂ O H	1.9	$\log_{10}K_{Ca^{2+}/2H^+}^{*2}$	2.71	
			$\log_{10}K_{Cs^+}/H^+$	3.62	

^a Guessed value. See text for details

^b Infinite uncertainties were attributed to several selectivity coefficients of cesium. These uncertainties are explainable by the absence of constraint during the acquisition of these selectivity coefficients (Wissocq, 2017; Wissocq et al., submitted)—these fixation sites were not useful to model the experimental isotherms. Nonetheless, as the adsorption of Cs onto soils is generally driven by FES of illite, these fixation sites should have a minimal influence on the adsorption behaviours of Cs.

The parameters of the adsorption onto kaolinite were directly taken from Reinoso-Maset and Ly (2014) where the adsorption behaviour of major cations was studied according to the multi-sites ion-exchanger formalism. The adsorption of Cs⁺ at trace level has also been studied on a Na-kaolinite. It shows specific adsorption behaviour of Cs⁺ at the lowest concentrations site X_s. The $\log_{10}K_{Cs^+}/H^+^{*iXs}$ was determined in the paper, but not the behaviour of Ca²⁺ on this site. We have made the hypothesis that this binding site would be also saturated by Ca²⁺ at any pH. Thus the maximal value of $\log_{10}K_{Ca^{2+}/2H^+}^{*is}$ was supposed to be 0.

3.3 Results & Discussion

3.3.1 Adsorption of Cs⁺ and Sr²⁺ onto soils, and simulations in the framework of the multi-site ion-exchange model

Sorption isotherms of cesium and strontium were done onto untreated soil samples (< 150 µm). To simplify the simulations, only clay minerals were considered as possible adsorbent of Cs⁺ and Sr²⁺, and the clay minerals proportion was approximated to an illite/smectite mixture as explained in § 3.2.2.2. Another simplification was as Ca²⁺ is the most

concentrated major exchangeable cation in all soils—except for Herqueville –, soils were considered as initially saturated with calcium and Ca^{2+} was the only major cation considered for simulations. Thus, adsorption isotherm in concentration of Cs^+ and Sr^{2+} were made on soil samples at pH_{water} and $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ in CaCl_2 . Accounting for kaolinite in the simulation was also considered.

High and low limits represent simulations considering $\log_{10} K_{\text{Ca}^{2+}/2\text{H}^+}^{*i} + \sigma$ and $\log_{10} K_{\text{Cs}^+/\text{H}^+}^{*i} - \sigma$ (low limit) and inversely (high limit).

3.3.1.1 Adsorption of Cs^+

The adsorption isotherms of Cs^+ onto Pusignan, Etoile-sur-Rhône, and Herqueville at $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ (CaCl_2) is shown in Figure IV. 4. Simulations (plain line) and extremum limits of simulations—dashed line, calculated using the maximum uncertainty on $K_{\text{Ca}^{2+}/2\text{H}^+}^{*is}$ and $K_{\text{Cs}^+/\text{H}^+}^{*iXS}$, which might overestimate the actual uncertainty—of these adsorptions are also represented. For each soil, isotherms remind the shape of Cs^+ isotherms in concentration onto illite (Poinssot et al., 1999a, b; Missana et al., 2014) with the specific and strong adsorption of Cs^+ at low concentrations generally attributed to the FES. In view of isotherms shape, it is possible to claim that illite drives adsorption of Cs^+ onto soils—especially for Pusignan and Etoile-sur-Rhône. This assessment is verified by looking at the clay mineral repartition for the adsorption of Cs^+ (Figure IV. 12) in which the adsorption is widely dominated by illite.

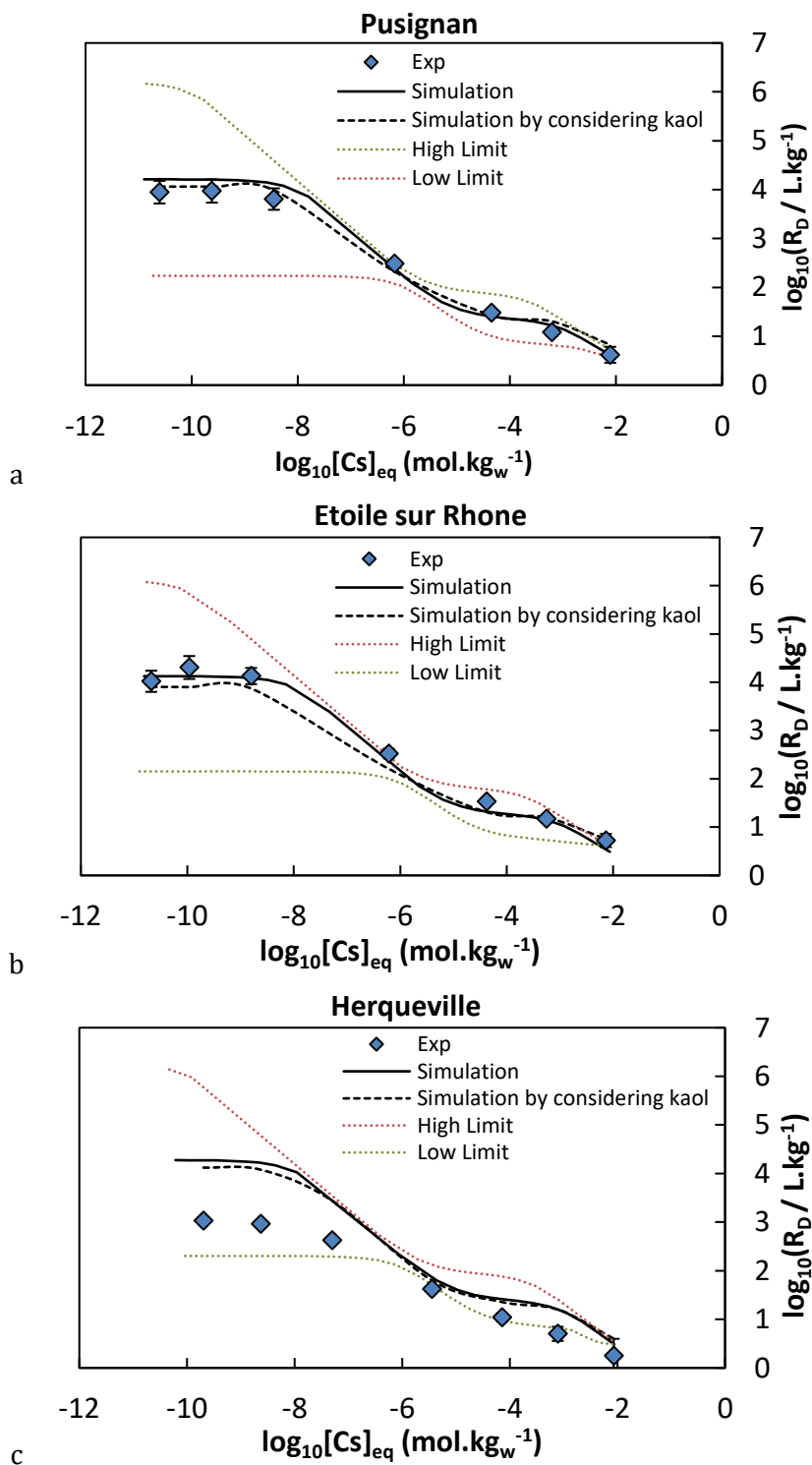


Figure IV. 4. Adsorption isotherms of Cs^+ onto soil samples at $\text{pH}_{\text{water}} = 6.4, 6.5$ and 4.6 for Pusignan (a), Etoile-sur-Rhône (b) and Herqueville (c) respectively –, $S/L = 0.05 \text{ kg.L}^{-1}$ and $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1} (\text{CaCl}_2)$ with the associated simulations (plain lines) and the simulation extrema. Representation in dotted line of obtained simulations if kaolinite is taken into account.

3.3.1.2 Adsorption of Sr^{2+}

Figure IV. 5 presents adsorption isotherms in concentration of Sr onto soils at pH_{water} and $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1} (\text{CaCl}_2)$. As for Cs, the simulation and the extremum values of simulation are also represented. In the Supplementary data is presented the adsorption percentage of Sr^{2+} onto soil samples and the repartition of this adsorption following the different clay minerals. Illite and smectite have comparable affinities for Sr. Nevertheless, as smectite presents a higher CEC than illite; smectite tends to drive the adsorption of Sr onto soils. Sr experimental adsorption results are slightly underestimated by simulations in the cases of Pusignan and Etoile-sur-Rhône—in terms of percentage of adsorption, the highest overestimation is at 3.4% for Pusignan and 4.4% for Etoile-sur-Rhône –, while it is slightly overestimated for Herqueville—the adsorption is lowered to 3.7%. Assuming that the contribution of S_0 site of illite is minor, we only consider the uncertainties relative to other sites and principally to the high uncertainty associated to $\log_{10} K_{\text{Ca}^{2+}/2\text{H}^+}^{*1}$ for smectite (i.e. 0.49 ± 0.49). This site has a minor role in the adsorption of Cs but a major one for Sr.

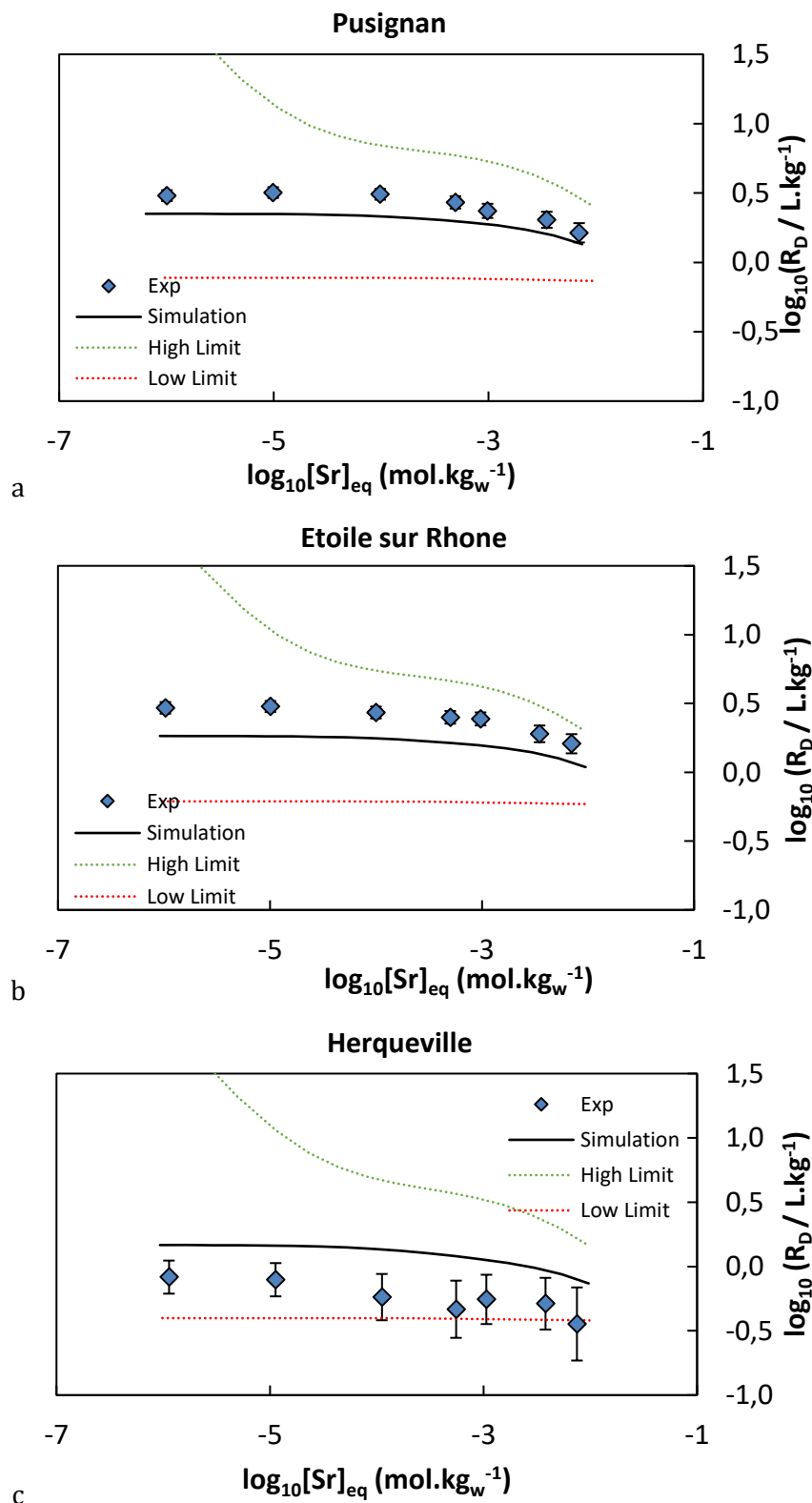


Figure IV. 5. Adsorption isotherms of Sr onto soil samples at $\text{pH}_{\text{water}} = 6.8, 7.1$ and 4.8 for Pusignan (a), Etoile-sur-Rhône (b), and Herqueville (c), respectively, $S/L = 0.05 \text{ kg.L}^{-1}$ and $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}(\text{CaCl}_2)$ with the associated simulations (plain lines) and the simulation extrema.

3.3.1.3 Influence of adding kaolinite properties in the simulations

The database for kaolinite in Table IV. 7 is included in the simulation. The clay minerals proportions have been recalculated following § 3.2.2.2, and calculated proportions of illite, smectite and kaolinite used for these new simulations are given in Table IV. 8. The influence of the addition of the kaolinite database on simulation of Cs onto soil samples is also shown in Figure IV. 4 (dotted lines).

Table IV. 8. Calculated proportions of illite, smectite and kaolinite for soil samples

	Measured CEC (mmol.100g ⁻¹)	% Illite	% smectite	% kaolinite
Pusignan	12.4	12.3	9.8	12.1
Etoile-sur-Rhône	9.8	10.5	7.9	3.2
Herqueville	7.5	14.3	4.0	7.2

3.3.2 Removal of the natural organic matter

Natural organic matter is known to be able to affect the adsorption of cesium in clay minerals by blocking the access of fixation sites (Staunton et al., 2002). To study the effects of natural organic matter on the adsorption of Cs and Sr onto soils, NOM was removed from the soil samples (cf. Table IV. 9). After two destructions steps, the removal was not total but sufficient to appreciate an evolution in the adsorption behaviour of Cs and Sr. Moreover, the highest removal is observed on the most problematic soil, i.e. Herqueville.

Table IV. 9. Concentration of natural organic matter in untreated soils and after removal of the fraction < 150 µm

Sample	Raw material	After 2 destructions	% removal
	NOM (g.100g ⁻¹)	NOM (g.100g ⁻¹)	
Pusignan	4.30	0.80	81
Etoile-sur-Rhône	2.91	0.95	67
Herqueville	4.21	0.31	93

The CEC and the exchangeable cation concentrations were checked in order to know the basic properties of the treated materials (cf. Table IV. 10). The treatment has barely modified the CEC of soil samples that appears slightly lower, especially for Pusignan soil. For Herqueville, the exchangeable Al^{3+} and H^{+} has not been measured. It could explain the large difference between the sum of exchangeable cations and the measured CEC. The sum of exchangeable cations is comparable to the measured CEC except for Herqueville soil, the difference of which could be explained by the non-measurement of H^{+} and exchangeable Al^{3+} .

The adsorption isotherms of Cs and Sr onto soil samples after removing NOM are represented in Figure IV. 6 and Figure IV. 7. Adsorption isotherms of untreated materials are also represented for the sake of comparison. For Cs, as the S_0 for illite drives simulations, and as illite/smectite ratio stays constant, the CEC drop does not change significantly simulations.

The adsorption onto Etoile-sur-Rhône and Herqueville is slightly increased but not significantly in view of experimental uncertainties—at $[\text{Sr}]_{\text{eq}} = 1 \mu\text{mol.kg}_w^{-1}$, the adsorption percentage increases at 3% for Etoile-sur-Rhône and 1% for Herqueville. In the case of Pusignan, the adsorption of Sr is slightly lowered but the simulation is also lowered. This diminution can be explained by the slight decrease of the CEC of Pusignan after the removal of NOM, which implies a slight decrease of the simulated $\log_{10}R_D$.

Table IV. 10. Exchangeable cations concentrations and CEC measurement of < 150 μm soil samples after removal of NOM.

Sample	Exchangeable cations				Sum of exchangeable cations (meq.100g ⁻¹)	CEC (meq.100g ⁻¹)
	Na (meq.100g ⁻¹)	Ca (meq.100g ⁻¹)	Mg (meq.100g ⁻¹)	K (meq.100g ⁻¹)		
Pusignan	0.05	10.26	0.35	0.35	11.01	10.40
Etoile-sur-Rhône	0.08	8.90	0.16	0.74	9.86	9.58
Herqueville	0.05	2.24	0.34	0.21	2.85	7.08

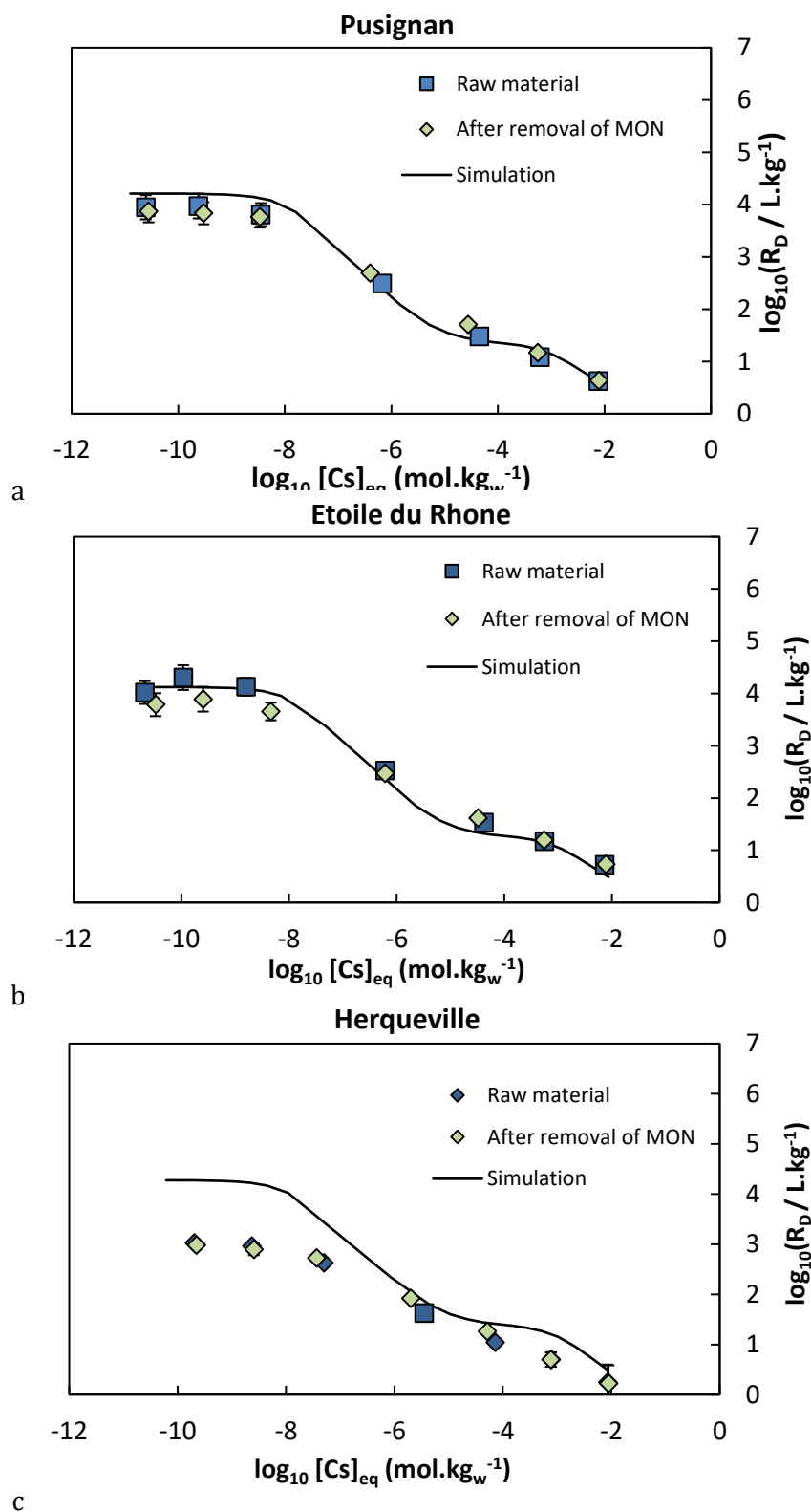


Figure IV. 6. Adsorption isotherms of Cs onto raw soil samples (squares) and after the removal of NOM (diamonds) at pH_{water} = 6.5, 6.8 and 5.2 for Pusignan (a), Etoile-sur-Rhône (b), and Herqueville (c), respectively, $S/L = 0.05 \text{ kg.L}^{-1}$ and $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ (CaCl_2).

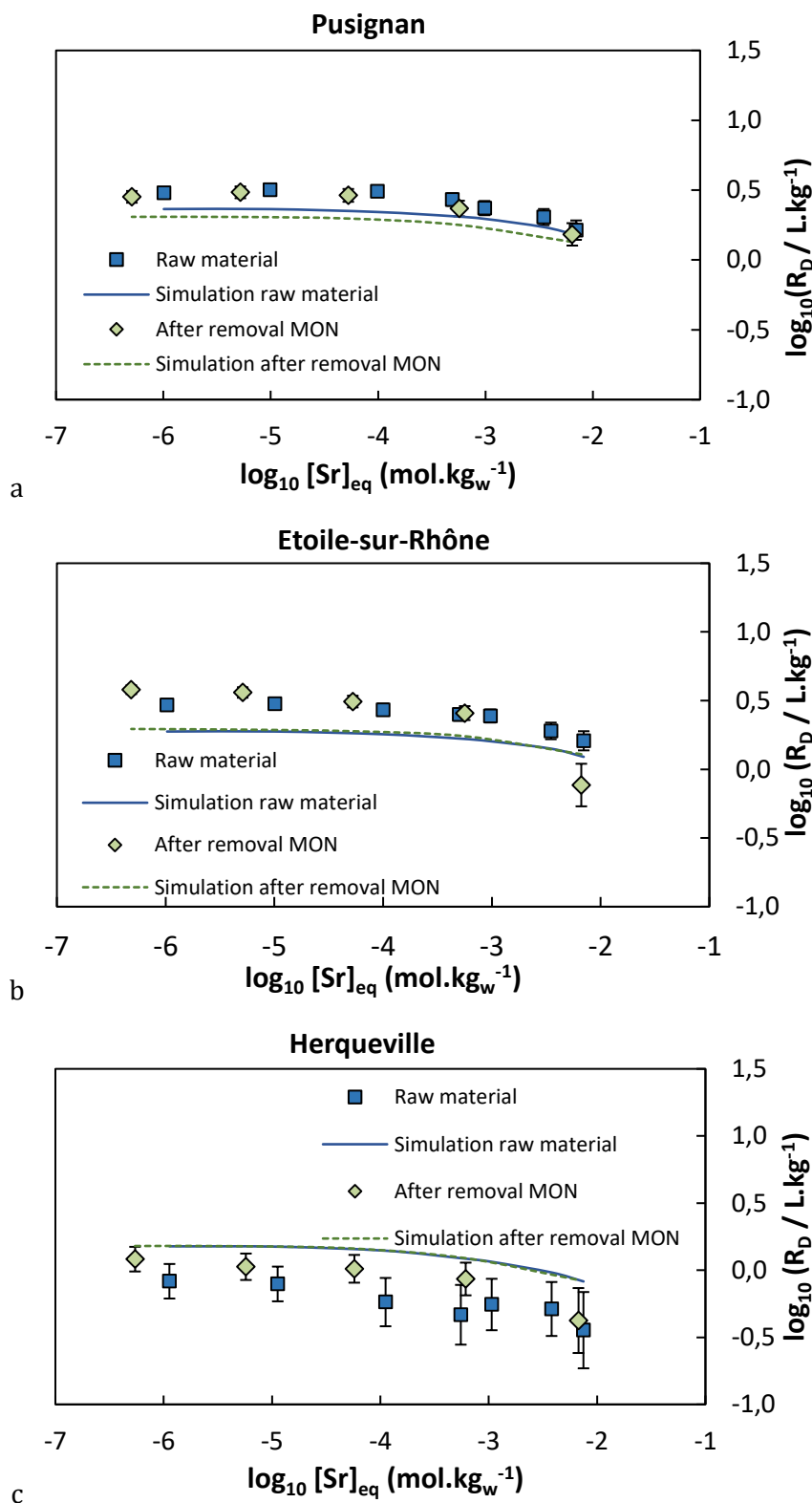


Figure IV. 7. Adsorption isotherms of Sr onto untreated soil samples (squares) and after the removal of NOM (diamonds) at $\text{pH}_{\text{water}}=6.7, 7.2, \text{ and } 5.2$ for Pusignan (a), Etoile-sur-Rhône (b), and Herqueville (c), respectively-, $S/L = 0.05 \text{ kg.L}^{-1}$ and $I = 0.1 \text{ mol.kgw}^{-1}$ (CaCl_2) and the associated simulations.

3.3.3 Adsorption onto Herqueville soil after removing the exchangeable aluminium

An important amount of exchangeable Al^{3+} was found in Herqueville soil. As trivalent cations, Al^{3+} could be particularly difficult to be exchanged by Cs^+ and Sr^{2+} . Thus, the exchangeable aluminium removal procedure was applied on Herqueville soil. Next the soil sample was Ca-conditioned then the CEC and the exchangeable cations were determined (Table IV. 11).

This treatment has enhanced the CEC of Herqueville soil. It tends to prove that the CEC and the exchangeable cations measuring protocols (cf. § 3.2.2.2) were not sufficient to exchange Al^{3+} from the soil. Thus, this information also tends to prove the difficulty of Cs^+ to remove all the adsorbed Al^{3+} . Given the CEC change, this also implies a readjustment of the illite/smectite proportions (cf. Table IV. 6).

Table IV. 11. Exchangeable cations concentrations and CEC measurement of Herqueville soils after removal of Al^{3+}

Sample	Exchangeable cations				Sum of exchangeable cations (meq.100g ⁻¹)	CEC (meq.100g ⁻¹)
	Na (meq.100g ⁻¹)	Ca (meq.100g ⁻¹)	Mg (meq.100g ⁻¹)	K (meq.100g ⁻¹)		
Herqueville	0.05	9.20	0	0.32	9.61	10.1

The adsorption isotherms of Sr and Cs onto Herqueville after the removal of Al^{3+} , and the new simulations are represented in Figure IV. 8 and Figure IV. 9. In the case of Sr, the removal Al^{3+} allows a better simulation of experiments. The adsorption and simulation of Sr (Figure IV. 8) and Cs (Figure IV. 9) are enhanced due to the CEC increase. The experimental results are satisfactorily represented by the simulation for Sr but still not for Cs.

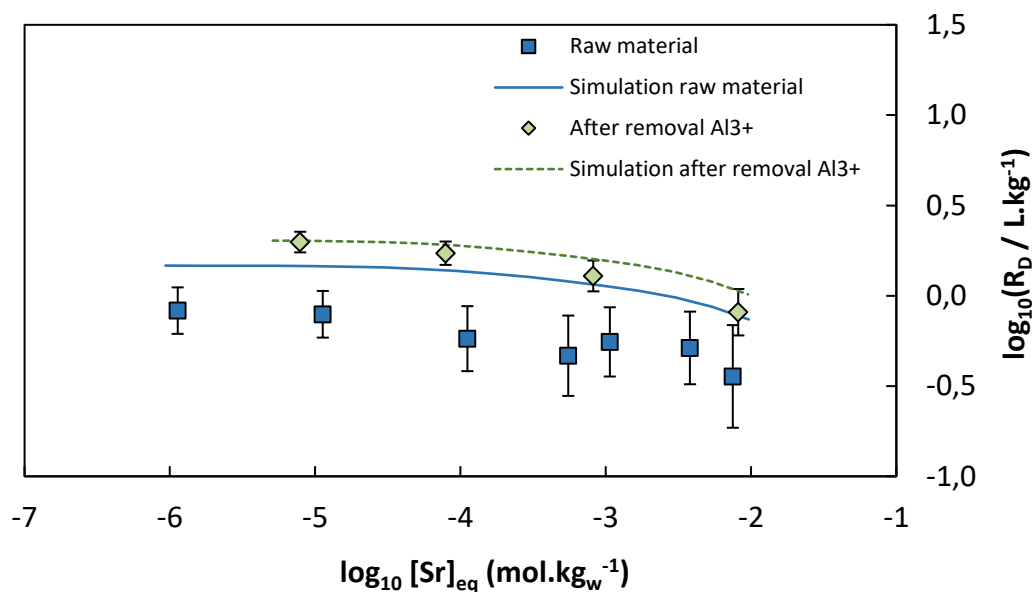


Figure IV. 8. Adsorption isotherms of Sr onto raw Herqueville sample (square, simulation plain line) and after the removal of Al^{3+} (triangles, simulation dashed line) at $\text{pH}_{\text{water}} = 6$, $S/L = 0.05 \text{ kg.L}^{-1}$ and $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ (CaCl_2).

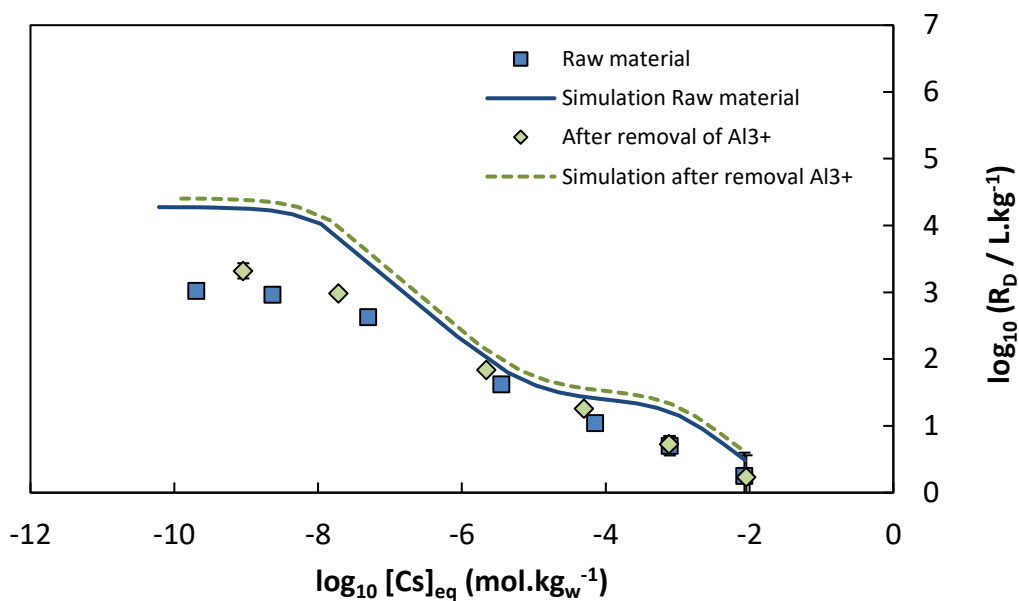


Figure IV. 9. Adsorption isotherms of Cs onto untreated Herqueville sample (square, simulation plain line) and after the removal of Al^{3+} (triangles, simulation dashed line) at $\text{pH}_{\text{water}} = 6.4$, $S/L = 0.05 \text{ kg.L}^{-1}$ and $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ (CaCl_2).

3.3.4 Adsorption on Etoile-sur-Rhône with a simplified synthetic pore water

The modelling and the associated database were applied in order to simulate the adsorption behaviour of Cs and Sr on Etoile-sur-Rhône soil with experimental conditions closer to environmental ones. Thus, the solid/liquid ratio was increased to 0.25 kg.L^{-1} . The CaCl_2 concentration was decreased to $1.5 \text{ mmol.kg}_w^{-1}$ for Sr, and $2.5 \text{ mmol.kg}_w^{-1}$ for Cs. To simulate the effects of a possible amendment of agricultural soil with potassium, electrolytes were implemented with the addition of 1 and 2 mmol.kg_w^{-1} of KNO_3 . Under these conditions, K^+ is another competitor for the access to fixation sites. Adsorption isotherms of Sr^{2+} and Cs^+ , and simulations are shown in Figure IV. 10 and Figure IV. 11, respectively. In both cases, the addition of KNO_3 lowers the adsorption, as well as simulations. Contrary to § 3.3.1.2, the simulation of the adsorption of Sr in $1.5 \text{ mmol.kg}_w^{-1}$ CaCl_2 is slightly overestimated (Figure IV. 10).

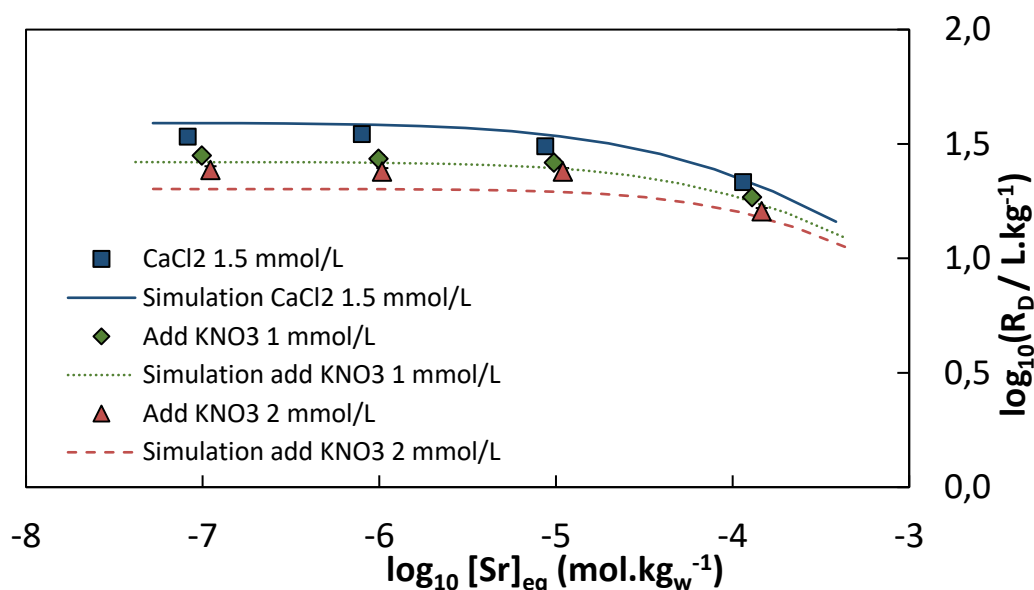


Figure IV. 10. Adsorption isotherm of Sr onto Etoile-sur-Rhône at $\text{pH}_{\text{water}} = 7.2$, $S/L = 0.25 \text{ kg.L}^{-1}$ and $[\text{CaCl}_2] = 1.5 \text{ mmol.kg}_w^{-1}$ (squares, simulation plain line), addition of $[\text{KNO}_3] = 1 \text{ mmol.kg}_w^{-1}$ (diamonds, simulation dotted line) and addition of $[\text{KNO}_3] = 2 \text{ mmol.kg}_w^{-1}$ (triangles, simulation dashed line).

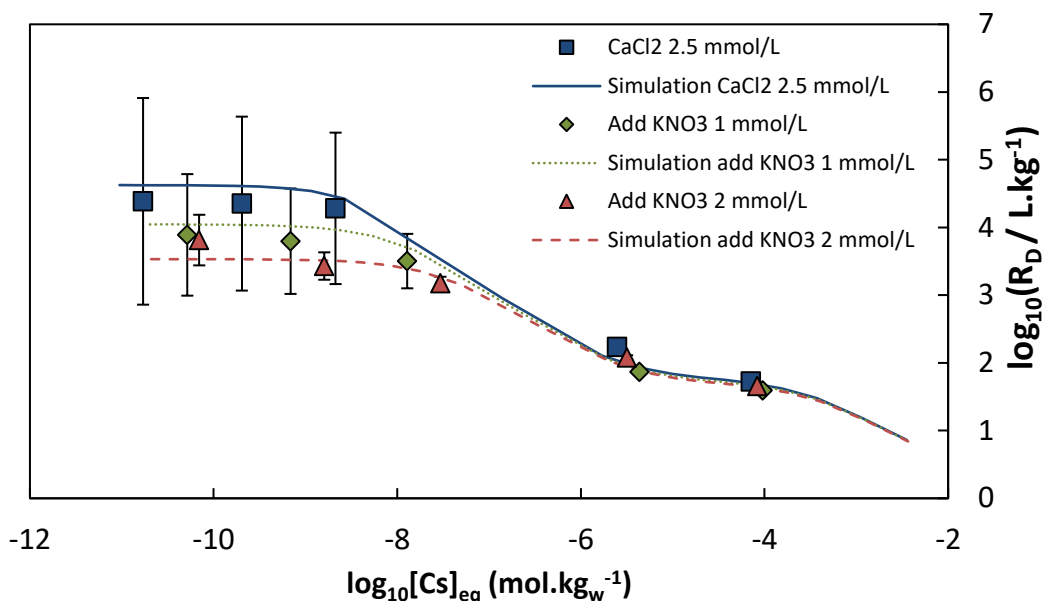


Figure IV. 11. Adsorption isotherm of Cs onto Etoile-sur-Rhône at $\text{pH}_{\text{water}} = 6.9$, $\text{S/L} = 0.25 \text{ kg.L}^{-1}$ and $[\text{CaCl}_2] = 2.5 \text{ mmol.kg}_w^{-1}$ (square, simulation plain line), addition of $[\text{KNO}_3] = 1 \text{ mmol.kg}_w^{-1}$ (diamonds, simulation dotted line), and addition of $[\text{KNO}_3] = 2 \text{ mmol.kg}_w^{-1}$ (triangles, simulation dashed line).

3.4 Discussions

3.4.1 Simulation of Cs^+ adsorption onto soils

Regarding the agreement between experiments and simulations, it seems that simulations also follow satisfactorily the experimental results for Pusignan and Etoile-sur-Rhône—in terms of percentage of adsorption (see Supplementary data), highest overestimation of 9% for Pusignan and 11% for Etoile-sur-Rhône. The presence of goethite in Etoile-sur-Rhône soil has been neglected. Goethite does not present any strong affinity for Cs^+ (Jacquier et al., 2001; Peynet, 2003; Ararem et al., 2011) under these pH conditions. In the case of Herqueville soil, the $\log_{10}R_D$ values of cesium are largely overestimated—this comment could be mitigated in term of percentage of adsorption onto which the overestimation is lower than 2% at low concentration (20% for the highest overestimation).

Concerning uncertainties of simulations, they appear particularly important at low concentrations of Cs. They are caused by the high uncertainties on selectivity coefficients of the S_0 site of illite (cf. Table IV. 7). The selectivity coefficient of Ca^{2+} on S_1 sites for smectite

has also a high uncertainty but smectite seems having a weak contribution in the adsorption of Cs^+ and varying the value from this site does not significantly influence the simulations. Nevertheless, the agreement between experiments and simulations for Pusignan and Etoile-sur-Rhône indicates that the selectivity coefficients used for simulation are efficient. It also tends to confirm that the simulation problem with Herqueville soil does not come from the selectivity coefficients uncertainties.

This issue can arise from several approximations made in the Herqueville case. Experiments were made on untreated materials, but Herqueville soil presents the highest amount of NOM, which is known to obstruct the adsorption of Cs^+ in soils (Dumat and Staunton, 1999; Staunton et al., 2002). Moreover soils were considered as Ca-saturated, which is not really the case for Herqueville soil (cf. Table IV. 5). Herqueville soil also presents a large amount of exchangeable aluminium that could be particularly difficult to exchange by mono-valent cations as Cs^+ .

Concerning the account of kaolinite in the simulations, the principal variations are that simulations are slightly lower at low concentration and higher at high concentrations. Kaolinite is a strong adsorbent for Cs but not strong enough to prevent the illite and smectite to drive the adsorption. Thus, considering kaolinite in the adsorption of Cs does not change the simulations significantly.

3.4.2 Simulation of Sr^{2+} adsorption onto soils

Especially for Etoile-sur-Rhône soil, goethite could be a good candidate to explain the difference between experimental results and simulation. Goethite seems to be a strong adsorbent for Sr. Hofmann et al. (2005) have studied the adsorption of Sr on a synthetic goethite and have observed a pH-edge in the pH span 6-8 at $[\text{NaNO}_3] = 0.01$ and 0.1 mol.L^{-1} . Nevertheless the role of goethite was neglected in this study due to the lack of exploitable previous studies within our formalism. A reinterpretation of available data—e.g., recent data from Hofmann et al. (2005) and Nie et al. (2017) –, whenever possible should be done as done in Siroux et al. (submitted) and § 3.2.3.2.

Contrary to the other soils, adsorption of Sr onto Herqueville is slightly overestimated. This difference could be attributable to the reasons exposed in § 3.2.2.2. Despite NOM does not

strongly prevent the adsorption of Sr in clay minerals (Samadfam et al., 2000; Anjolaiya, 2015), as for Cs, the presence of dissolved Al^{3+} can reduce the adsorption of Sr in soils.

The adsorption of Sr onto kaolinite is particularly scarce in the literature. Samadfam et al. (2000) worked with unconditioned kaolinite and did not specify its purity. Rafferty et al. (1981) studied the adsorption of Sr onto Na-kaolinite at different ionic strength. Neglecting the possible difference in behaviour of Sr onto Na or Ca-kaolinite, the $\log_{10}R_D$ is low enough—at $I = 0.1 \text{ M}$, $\log_{10}R_D$ around 1.6 at pH 7 compared to 2.1 for smectite at $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}$ (Siroux et al., submitted) and 1.8 for illite (Poinssot et al., 1999a)—that the adsorption of Sr onto soils should not be significantly influenced by kaolinite.

3.4.3 Removal of natural organic matter

In Figure IV. 4 at low Cs concentration, the adsorption results onto Pusignan and Etoile-sur-Rhône are barely lower. This concentration domain corresponds to the zone with the higher uncertainties for the experimental points. These uncertainties are due to the relatively high error on the activity counting—ranging from 10% at the lowest concentrations to 1% at the highest concentrations. Despite this slight reduction of $\log_{10}R_D$, the adsorption was assumed to be unchanged. For Herqueville, the adsorption is exactly the same with or without removal of the NOM. Thus, the influence of NOM does not permit to explain why the simulation does not follow the experimental points for this soil in the case of cesium.

For Sr, as illite and smectite are showing similar behaviours for adsorption of Sr, simulations are mostly driven by the CEC. Contrary to Pusignan, The CEC values of Etoile-sur-Rhône and Herqueville have not significantly changed. Thus, as for Cs^+ , the removal of NOM does not seem to influence the adsorption of Sr^{2+} in these soils.

Contrary to literature, Cs-adsorption does not seem to be affected by the removal of NOM for these soils. It is generally reported that the NOM avoid the adsorption of Cs^+ onto clay mineral, especially illite, by blocking the access of frayed edge site (Dumat and Staunton, 1999; Staunton et al., 2002). In our case, the removal of NOM has not changed significantly the adsorption behaviour of Cs^+ . The adsorption of Sr^{2+} does not seems to be affected either, but it is more in agreement with the literature (Samadfam et al., 2000).

3.4.4 Influence of exchangeable aluminium on Herqueville soil

For Sr the account for exchangeable aluminium in the simulations and experiments are in good agreement (Figure IV. 8). For Cs, as shown in Figure IV. 9, the adsorption is slightly increased by the removal of Al^{3+} but simulations still do not follow the experimental results, even if they are also increased—this is caused by the increase of the CEC. In Table IV. 11, the consistency between the sum of the exchangeable cations and the measured CEC allows assuming that exchangeable Al was well removed. But it is possible that a very low concentration of aluminium still remained in soil and particularly in the FES of illite. Thus, the adsorption of Cs^+ onto these sites could remain disadvantaged.

3.4.5 Case of the synthetic pore water of Etoile-sur-Rhône soil

Concerning Sr adsorption onto Etoile-sur-Rhône in synthetic pore water (Figure IV. 10), one must remind that compared to the adsorption of Sr onto the soils (§ 3.3.1.2), the ionic strength is lowered from 100 to $4.5 \text{ mmol.kg}_w^{-1}$. The selectivity coefficients used for these simulations were obtained at $I = 0.03 \text{ M}$ (Wissocq, 2017; Wissocq et al., submitted). Thus, the simulation efficiency of the selectivity coefficients could be lowered at different ionic strengths. It can explain the underestimation at $I = 100 \text{ mmol.kg}_w^{-1}$ and the overestimation at $4.5 \text{ mmol.kg}_w^{-1}$. Moreover, simulations slightly overestimate the decrease of the adsorption of Sr after the addition of KNO_3 . Nevertheless simulations represent satisfactorily the experimental results, but these simulations could be further refined by improving the selectivity coefficients of potassium.

In the case of Cs (Figure IV. 11), the addition of KNO_3 also imposes an adsorption decrease. Due to the high affinity of K^+ for FES, K^+ competes with Cs^+ onto these sites and the decrease is more important at low than at high Cs concentrations. The high uncertainties on the experimental points at low concentration show that the experiment was probably not properly dimensioned. By increasing the S/L ratio and by lowering the ionic strength, the adsorption of Cs was supposed to be enhanced but the spike's activity of radioactive tracers has not been changed. Thus the activities of equilibrium solutions were too low to obtain a count with a good accuracy. Nonetheless simulations represents well the adsorption of Cs^+ at low ionic strength and the addition of K^+ is also well reproduced.

Accounting for all the uncertainties generated by the calculated proportions on clay minerals and the selectivity coefficients used, the modelling seems able to predict the adsorption behaviour of Sr and Cs onto Etoile-sur-Rhône under environmental relevant conditions. Based on highest addition of KNO_3 —the more relevant condition for an agricultural soil –, it seems possible to simulate the adsorption of Cs with an accuracy of 97%—this accuracy is lower at low concentrations of Cs—and 95% concerning the adsorption of Sr.

3.4.6 Comments on modelling and simulations accuracy

The modelling using the additivity principle allows representing satisfactorily the adsorption behaviour of Cs^+ and Sr^{2+} onto these soil samples. Some parameters still limit the simulations. First, the clay mineral repartitions in soils are submitted to analyses uncertainties. The repartition was made from the average percentages, but changes in these percentages can influence the simulation results (cf. Supplementary data).

Moreover, the difficulty to differentiate micaceous minerals from illite by XRD seems inducing a problem in simulations—especially for the adsorption of Cs^+ . In our case, these minerals were combined because weathered micaceous minerals, as biotite or muscovite, are known to strongly adsorb cesium due to the presence of FES (Zaunbrecher et al., 2015). Nevertheless, this adsorption is not necessarily as strong as for illite. Cornell (1993) has reviewed the adsorption in different clay minerals including illite, biotite, and muscovite. He has reported lower adsorption of Cs onto biotite than onto illite. The reported partition coefficient of Cs^+ onto muscovite is also lower than those for illite. Henceforth, to improve the simulation in the case of Herqueville, differentiate mica to illite seems necessary.

Considering these soils as saturated with calcium is a limiting element of simulations but taking into account all the exchangeable cations (Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , etc.) would require a complete database for each of these exchangeable cations. Nonetheless, the good representation of the experimental results by simulation tends to confirm the choice of considering these exchangers as saturated in Ca –except for Herqueville.

In this study, the secondary minerals (quartz, feldspar, goethite, etc.) were neglected. This choice was made in view of their low CEC and their absence of specific adsorption behaviour for Cs^+ and Sr^{2+} . In his review, Cornell (1993) reported weak adsorption of Cs

onto quartz, chlorite, and albite (feldspar). Quartz is also reported as a weak adsorbent of strontium (Nordén et al., 1994). The case of goethite, and others iron oxi-hydroxides, has already been discussed in § 3.3.1. It does not represent a particularly strong adsorbent for cesium, but it seems to correctly retain strontium (Hofmann et al., 2005; Fuller et al., 2016; Nie et al., 2017). Having neglected its contribution may explain part of the differences between the experimental results and the simulations for the adsorption of Sr onto soils, especially for Etoile-sur-Rhône.

As shown in § 3.3.1, the uncertainties from the used selectivity coefficients cause high uncertainties on simulations. Nevertheless, simulations represent fairly well the experimental results in most cases. Thus it seems that used selectivity coefficients are correct and that uncertainties are overestimated.

Finally, we saw in § 3.3.3 that dissolved exchangeable Al^{3+} plays a role in adsorption process of Sr^{2+} . The removal of Al^{3+} allowed us to simulate well the adsorption behaviour of strontium. Adding the selectivity coefficient of the aluminium system— $\text{Al}(\text{OH})_n^{(3-n)+}/(3-n)\text{H}^+$ —would permit to improve the database and the prediction capacities of the model, but these studies are missing in the literature and difficult to obtain on phyllosilicate phases. In our case, the lack of information on these exchanges is impeding a good representation of the adsorption behaviour on acidic soils-rich in dissolved Al^{3+} .

3.5 Conclusions

The adsorption of cesium and strontium were studied on French soil samples. These samples were approximated to illite/smectite or illite/smectite/kaolinite mixtures in order to simulate their adsorptions behaviours and compare these simulations with experimental results. The databases used for the simulations were taken from literature for illite and smectite (Reinoso-Maset and Ly, 2014; Wissocq, 2017; Siroux et al., submitted; Wissocq et al., submitted) or were exposed in this study for kaolinite.

Simulations were made considering the additivity principle between several phases. The agreement between simulations and experimental results, mainly for Etoile-sur-Rhône and Pusignan, tends to confirm the efficiency of the database and the modelling to predict and represent the adsorption behaviour of Cs and Sr onto soils. In the case of Herqueville soil, simulations were not totally satisfactory from a $\log_{10}R_D$ point of view and the problem

stays unresolved for the Cs⁺ adsorption—nevertheless, it can be mitigated in view of the adsorption percentage. For Sr²⁺, it has been shown that the simulation difficulties came from the presence of exchangeable aluminium in Herqueville. For Cs⁺, simulation difficulties can also come from remaining exchangeable aluminium in the FES of illite or it could also come from the initial calculation of the clay minerals proportions and the absence of differentiation between mica and illite.

If first results made on more relevant environmental conditions made on Etoile-sur-Rhône are promising, it seems that the database could be further improved adding the adsorption behaviour of other principal and secondary mineral phases (chlorite, goethite, quartz, etc.). Nevertheless, this study confirms that the multi-site ion-exchanger modelling—with a more complete and detailed database—could allow predicting the adsorption of cations onto various soils.

Acknowledgments

This work was financed through the French “Programme Investissement d’Avenir” (ANR-11-RSNR-0005 DEMETERRES). The authors thank the LAS (INRA Arras, France) and ERM (Poitiers, France) for their support on soils analyses. Authors also thank H. Lazar from LGE (Institut de Physique du Globe de Paris, France) for the organic matter determinations as well as M. Tabarant from CEA for the Cs measurement.

3.6 References

- Adeleye S. A., Clay P. G. and Oladipo M. O. A. (1994) Sorption of cesium, strontium and europium ions on clay-minerals. *J. Mater. Sci.* **29**, 954-958.
- Anjolaia O. (2015) Sorption behaviour of metal contaminants in clay minerals, soils and matrices: understanding the influence of organic matter, pH, ionic strength and mineralogy. Loughborough University, Leicestershire, United Kingdom, pp. 280.
- Ararem A., Bouras O. and Arbaoui F. (2011) Adsorption of caesium from aqueous solution on binary mixture of iron pillared layered montmorillonite and goethite. *Chem. Eng. J.* **172**, 230-236.
- Bouchet A., 1992. Mise au point d'un programme de détermination automatique des minéraux argileux, Comptes Rendus du Colloque de Rayons X-Siemens, pp. 52-61.
- Bradbury M. H. and Baeyens B. (1999) Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 325-336.

Bunzl K., Kracke W., Agapkina G. I., Tikhomirov A. and Shcheglov A. I. (1998) Association of Chernobyl derived $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{90}Sr and ^{137}Cs with different molecular size fractions of organic matter in the soil solution of two grassland soils. *Radiat. Environ. Biophys.* **37**, 195-200.

Busenberg E., Plummer L. N. and Parker V. B. (1984) The solubility of strontianite (SrCO_3) in CO_2 - H_2O solutions between 2 and 91 °C, the association constants of $\text{SrHCO}_3^+(\text{aq})$ and $\text{SrCO}_3^0(\text{aq})$ between 5 and 80 °C, and an evaluation of the thermodynamic properties of $\text{Sr}^{2+}(\text{aq})$ and $\text{SrCO}_3(\text{cr})$ at 25 °C and 1 atm total pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 2021-2035.

Campbell L. S. and Davies B. E. (1995) Soil sorption of caesium modelled by the Langmuir and Freundlich isotherm equations. *Appl. Geochem.* **10**, 715-723.

Cornell R. (1993) Adsorption of cesium on minerals: a review. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **171**, 483-500.

Davies C. W. (1962) *Ion association*. Butterworths.

De Levie R. (2005) *Advanced Excel for Scientific Data Analysis*. Oxford University Press.

Dumat C., Cheshire M. V., Fraser A. R., Shand C. A. and Staunton S. (1997) The effect of removal of soil organic matter and iron on the adsorption of radiocaesium. *Eur. J. Soil Sci.* **48**, 675-683.

Dumat C. and Staunton S. (1999) Reduced adsorption of caesium on clay minerals caused by various humic substances. *J. Environ. Radioact.* **46**, 187-200.

Dumat C., Quiquampoix H. and Staunton S. (2000) Adsorption of cesium by synthetic clay-organic matter complexes: effect of the nature of organic polymers. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2985-2989.

Dyer A., Chow J. K. K. and Umar I. M. (2000) The uptake of caesium and strontium radioisotopes onto clays. *J. Mater. Chem.* **10**, 2734-2740.

Dzene L., Tertre E., Hubert F. and Ferrage E. (2015) Nature of the sites involved in the process of cesium desorption from vermiculite. *J. Colloid Interface Sci.* **455**, 254-260.

England T. R. and Rider B. F. (1993) ENDF-349 Evaluation and Compilation of Fission Product Yields. Report LA-UR-3106. Lawrence Berkeley National Laboratory.
<http://t2.lanl.gov/nis/publications/endf349.pdf>.

Erten H. N., Aksoyoglu S., Hatipoglu S. and Gokturk H. (1988) Sorption of cesium and strontium on montmorillonite and kaolinite. *Radiochim. Acta* **44/45**, 147-151.

Fujikawa Y., Zheng J., Cayer I., Sugahara M., Takigami H. and Kudo A. (1999) Strong association of fallout plutonium with humic and fulvic acid as compared to uranium and ^{137}Cs in Nishiyama soils from Nagasaki, Japan. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **240**, 69-74.

Fuller A. J., Shaw S., Peacock C. L., Trivedi D. and Burke I. T. (2016) EXAFS Study of Sr sorption to illite, goethite, chlorite, and mixed sediment under hyperalkaline conditions. *Langmuir* **32**, 2937-2946.

Gaines G. L. and Thomas H. C. (1953) Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *J. Chem. Phys.* **21**, 714-718.

- Galamboš M., Krajnak A., Roskopfová O. g., Viglasova E., Adamcova R. and Rajec P. (2013) Adsorption equilibrium and kinetic studies of strontium on Mg-bentonite, Fe-bentonite and illite/smectite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **298**, 1031-1040.
- Gaucher E. (1998) Interactions eaux-argiles. Etude expérimentale. Université Denis Diderot (Paris VII), Paris, France, pp. 260.
- Goto M., Rosson R., Wampler J. M., Elliott W. C., Serkiz S. and Kahn B. (2008) Freundlich and dual Langmuir isotherm models for predicting ^{137}Cs binding on Savannah River Site soils. *Health Phys.* **94**, 18-32.
- Gutierrez M. and Fuentes H. R. (1991) Competitive adsorption of cesium, cobalt and strontium in conditioned clayey soil suspensions. *J. Environ. Radioact.* **13**, 271-282.
- Han C. H., Park Y. H., Lee Y. G. and Park J. W. (2016) Distribution of ^{90}Sr activities in the environmental radiation samples of Jeju Island, Korea. *J. Radiat. Prot. Res.* **41**, 418-423.
- Hofmann A., van Beinum W., Meeussen J. C. L. and Kretzschmar R. (2005) Sorption kinetics of strontium in porous hydrous ferric oxide aggregates II. Comparison of experimental results and model predictions. *J. Colloid Interface Sci.* **283**, 29-40.
- Hou X. L., Fogh C. L., Kucera J., Andersson K. G., Dahlgard H. and Nielsen S. P. (2003) Iodine-129 and Caesium-137 in Chernobyl contaminated soil and their chemical fractionation. *Sci. Total Environ.* **308**, 97-109.
- Jacquier P., Meier P. and Ly J. (2001) Adsorption of radioelements on mixtures of minerals — experimental study. *Appl. Geochem.* **16**, 85-93.
- Jacquier P., Ly J. and Beaucaire C. (2004) The ion-exchange properties of the Tournemire argillite - I. Study of the H, Na, K, Cs, Ca and Mg behaviour. *Appl. Clay Sci.* **26**, 163-170.
- Kanda J. (2013) Continuing ^{137}Cs release to the sea from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant through 2012. *Biogeosciences* **10**, 6107-6113.
- Langmuir D. (1997) *Aqueous environmental geochemistry*.
- Lyklema J. (1995) *Fundamentals of Interface and Colloid Science. Volume. II: Solid-Liquid Interfaces*. Academic Press, London UK.
- Matsunaga T., Ueno T., Amano H., Tkatchenko Y., Kovalyov A., Watanabe M. and Onuma Y. (1998) Characteristics of Chernobyl-derived radionuclides in particulate form in surface waters in the exclusion zone around the Chernobyl Nuclear Power Plant. *J. Contam. Hydrol.* **35**, 101-113.
- Mishra S., Sahoo S. K., Bossew P., Sorimachi A. and Tokonami S. (2016) Vertical migration of radio-caesium derived from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident in undisturbed soils of grassland and forest. *J. Geochem. Explor.* **169**, 163-186.
- Missana T., García-Gutiérrez M. and Alonso U. (2008) Sorption of strontium onto illite/smectite mixed clays. *Phys. Chem. Earth* **33**, S156-S162.
- Missana T., García-Gutiérrez M., Benedicto A., Ayora C. and De-Pourcq K. (2014) Modelling of Cs sorption in natural mixed-clays and the effects of ion competition. *Appl. Geochem.* **49**, 95-102.

- Motellier S., Ly J., Gorgeon L., Charles Y., Hainos D., Meier P. and Page J. (2003) Modelling of the ion-exchange properties and indirect determination of the interstitial water composition of an argillaceous rock. Application to the Callovo-Oxfordian low-water-content formation. *Appl. Geochem.* **18**, 1517-1530.
- Nie Z., Finck N., Heberling F., Pruessmann T., Liu C. and Lützenkirchen J. (2017) Adsorption of selenium and strontium on goethite: EXAFS study and surface complexation modeling of the ternary systems. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 3751-3758.
- Nordén M., Ephraïm J. H. and Allard B. (1994) The influence of a fulvic acid on the adsorption of europium and strontium by alumina and quartz: effects of pH and ionic strength. *Radiochim. Acta* **65**, 265-270.
- Peynet V. (2003) Retention d'actinide et de produits de fission par des phases solides polyminérales. Chimie Analytique, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, France, pp. 273.
- Poinssot C., Baeyens B. and Bradbury M. H. (1999a) Experimental studies of Cs, Sr, Ni and Eu sorption on Na-illite and the modelling of Cs sorption. Report NTB 99-04. PSI, Villigen, Switzerland. http://www.nagra.ch/data/documents/database/dokumente/%24default/Default%20Folder/Publicationen/NTBs%201994-2000/e_ntb99-04.pdf.
- Poinssot C., Baeyens B. and Bradbury M. H. (1999b) Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3217-3227.
- Rafferty P., Shiao S. Y., Binz C. M. and Meyers R. E. (1981) Adsorption of Sr(II) on clay-minerals - effects of salt concentration, loading, and pH. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 797-805.
- Reinoso-Maset E. and Ly J. (2014) Study of major ions sorption equilibria to characterize the ion exchange properties of kaolinite. *J. Chem. Eng. Data* **59**, 4000-4009.
- Reynolds R. C. (1985) *Description of program NEWMOD for the calculation of the one-dimensional X-ray diffraction patterns of mixed-layered clays.*
- Righi D., Petit S. and Bouchet A. (1993) Characterization of hydroxy-interlayered vermiculite and illite/smectite interstratified minerals from the weathering of chlorite in a cryorthod. *Clays Clay Miner.* **41**, 484-484.
- Sahoo S. K., Kavasi N., Sorimachi A., Arae H., Tokonami S., Mietelski J. W., Łokas E. and Yoshida S. (2016) Strontium-90 activity concentration in soil samples from the exclusion zone of the Fukushima daiichi nuclear power plant. *Sci. Rep.* **6**, 23925.
- Samadfam M., Jintoku T., Sato S. and Ohashi H. (2000) Effect of humic acid on the sorption of Sr(II) on kaolinite. *J. Nucl. Sci. Technol.* **37**, 180-185.
- Savoye S., Beaucaire C., Fayette A., Herbette M. and Coelho D. (2012) Mobility of cesium through the Callovo-Oxfordian claystones under partially saturated conditions. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 2633-2641.
- Savoye S., Beaucaire C., Grenut B. and Fayette A. (2015) Impact of the solution ionic strength on strontium diffusion through the Callovo-Oxfordian clayrocks: An experimental and modeling study. *Appl. Geochem.* **61**, 41-52.

Chapitre IV. On the use the multi-site ion exchange model to predictively simulate the adsorption behaviour of cesium and strontium onto French agricultural soil

Sawhney B. L. (1970) Potassium and cesium ion selectivity in relation to clay mineral structure. *Clays Clay Miner.* **18**, 47-52.

Sawhney B. L. (1972) Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: a review. *Clays Clay Miner.* **20**, 93-100.

Siroux B., Beaucaire C., Benedetti M. F. and Reiller P. E. (submitted) Adsorption of strontium and cesium onto a Na-MX80 bentonite: experiments and building of a coherent thermodynamic modelling. *Appl. Geochem.*

Stammose D., Ly J., Pitsch H. and Dolo J.-M. (1992) Sorption mechanisms of three actinides on a clayey mineral. *Appl. Clay Sci.* **7**, 225-238.

Staunton S., Dumat C. and Zsolnay A. (2002) Possible role of organic matter in radiocaesium adsorption in soils. *J. Environ. Radioact.* **58**, 163-173.

Tanaka K., Takahashi Y., Sakaguchi A., Umeo M., Hayakawa S., Tanida H., Saito T. and Kanai Y. (2012) Vertical profiles of Iodine-131 and Cesium-137 in soils in Fukushima Prefecture related to the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station accident. *Geochem. J.* **46**, 73-76.

Tertre E., Beaucaire C., Coreau N. and Juery A. (2009) Modelling Zn(II) sorption onto clayey sediments using a multi-site ion-exchange model. *Appl. Geochem.* **24**, 1852-1861.

Villalobos M. and Leckie J. O. (2000) Carbonate adsorption on goethite under closed and open CO₂ conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 3787-3802.

Wissocq A. (2017) Etude de transport réactif du Sr et Cs dans un sédiment grés-argileux carbonaté du site de Cadarache. Université Paris-Saclay, Paris, France.

Wissocq A., Beaucaire C. and Latrille C. (submitted) Application of the multi-site ion exchanger model to the sorption of Sr and Cs on natural clayey sandstone. *Appl. Geochem.*

Yong R. N., Nakano M. and Pusch R. (2012) *Environmental Soil Properties and Behaviour*. CRC Press.

Zaunbrecher L. K., Cygan R. T. and Elliott W. C. (2015) Molecular models of cesium and rubidium adsorption on weathered micaceous minerals. *J. Phys. Chem. A* **119**, 5691-5700.

3.7 Supplemental informations

3.7.1 Soil samples characterization

Table IV. 12. Range of the mineralogical proportion (in %) of the fraction < 2 µm of Pusignan, Etoile-sur-Rhône and Herqueville

	mica, illite, glauconite	I/S R=1, G/S R=1	I/S R=0, G/S R=0	kaol.	chlorite ± C/S	quartz	feldsp. K	plagio- clases	goeth/ Fe-mx	gypse	TiO ₂
Pusignan	8-11	21-31	-	18-23	>0-7	26-31	0-<1	0-1	3-8	-	0-0.7
Etoile-sur-Rhône	14-25	40-50		9-12	>0-4	2-6	0-2	0-1	15-22	0-1	0-0.4
Herqueville	11-22	43-56	-	14-23	>0-7	3-9	>0-1	0-1	3-7	0-1	0-0.9

Abbreviations: **mica, illite, glauconite:** mica, illite and mixed layer (<20 % of smectite); **I/S R=1:** ordered mixed layer illite/smectite; **I/S R=0:** disordered mixed layer illite/smectite; **G/S R=1:** ordered mixed layer glauconite/smectite; **I/S R=0:** disordered mixed layer glauconite /smectite; **kaol.:** kaolinite; **C/S:** mixed layer chlorite/smectite; **feldsp.K:** potassium feldspar; **goeth./Fe-mx:** iron minerals (goethite, hematite, siderite, etc.); **TiO₂:** titanium oxide.

3.7.2 Adsorption curves in percentage of adsorption

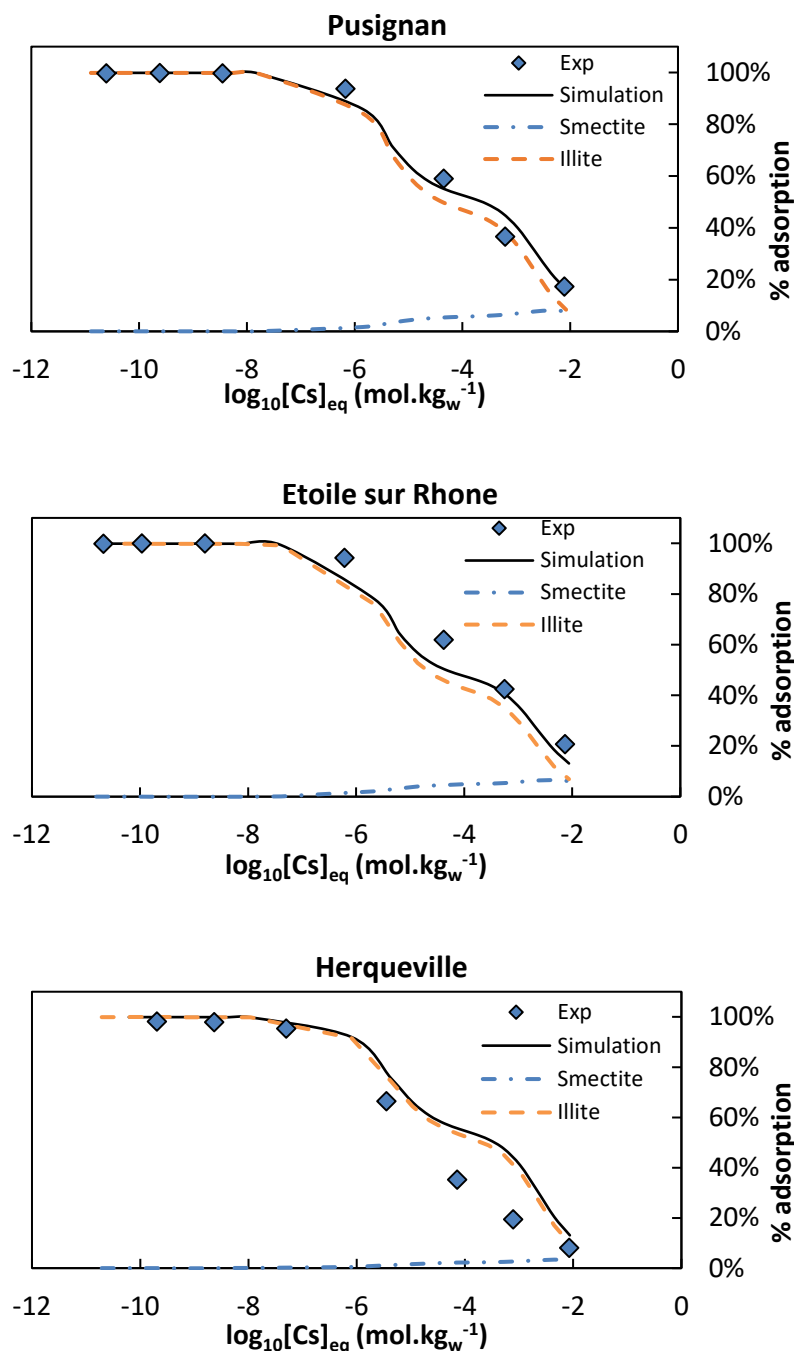


Figure IV. 12. Adsorption curves in percentage of adsorption of Cs⁺ onto soil samples at pH_{water} = 6.4, 6.5 and 4.6 for Pusignan (a), Etoile-sur-Rhône (b) and Herqueville (c) respectively –, S/L = 0.05 kg.L⁻¹ and I = 0.1 mol.kg_w⁻¹ (CaCl₂) with the associated simulations (plain lines) and the clay minerals repartition (illite dash line and smectite dash dot line).

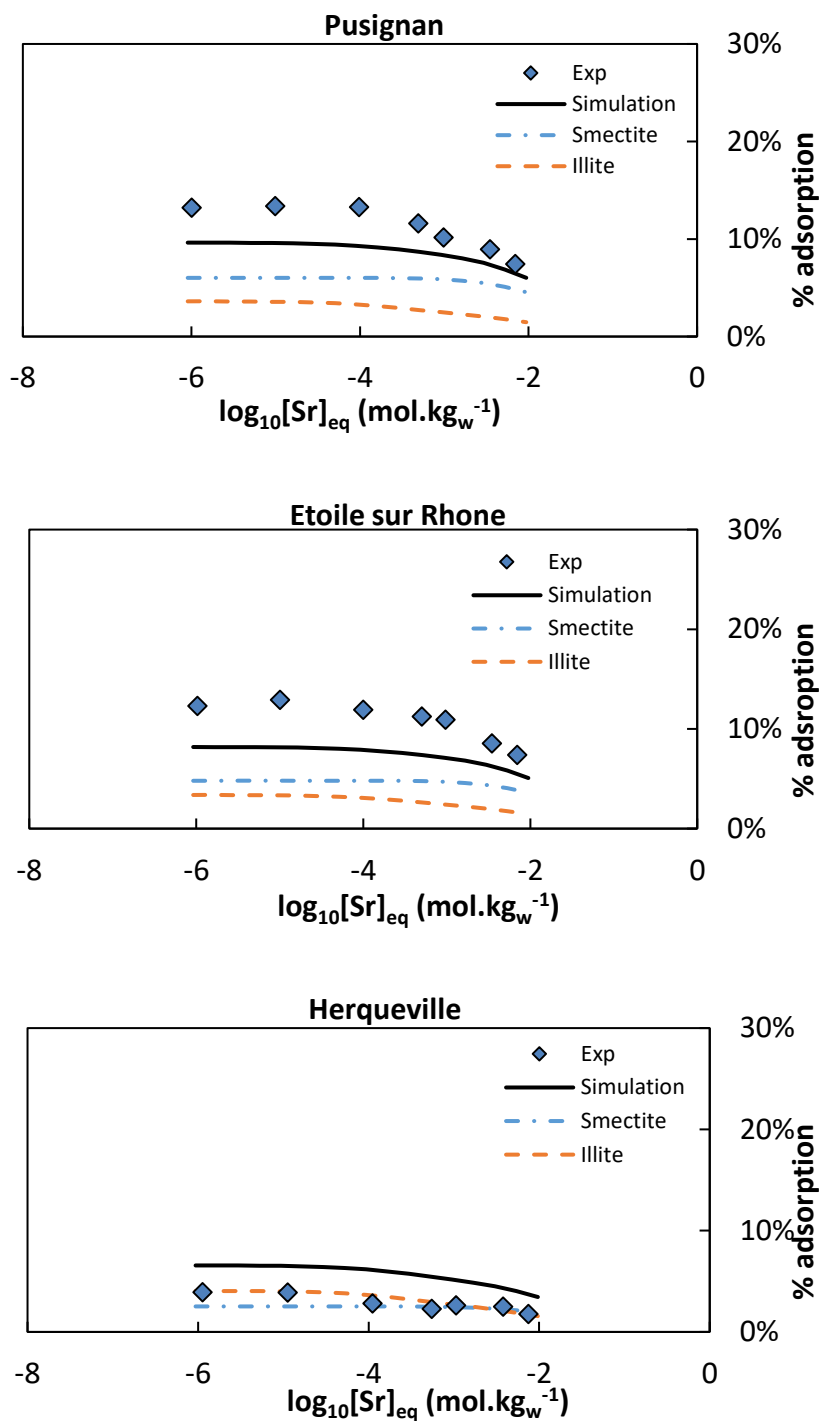


Figure IV. 13. Adsorption curves in percentage of adsorption of of Sr onto soil samples at $\text{pH}_{\text{water}} = 6.8, 7.1$ and 4.8 for Pusignan (a), Etoile-sur-Rhône (b), and Herqueville (c), respectively –, $S/L = 0.05 \text{ kg.L}^{-1}$ and $I = 0.1 \text{ mol.kg}_w^{-1}(\text{CaCl}_2)$ with the associated simulations (plain lines) and the clay minerals repartition (illite dash line and smectite dash dot line).

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

1 Mise en place de la base de données Cs^+ , Sr^{2+} sur smectite et illite

Au cours de cette thèse, une base de données de l'adsorption des ions Cs^+ et Sr^{2+} a été mise en place sur la smectite et l'illite, deux des principaux minéraux argileux environnementaux, et vis-à-vis des ions Na^+ et Ca^{2+} , deux des cations majeurs environnementaux. Cette base de données a été réalisée en collaboration avec la thèse d'Aubéry Wissocq (2017) qui a étudié plus particulièrement les comportements d'adsorption de ces 2 cations dans des minéraux argileux calciques. Cette base de données a été construite selon le formalisme des échangeurs d'ions multi-sites. Elle s'est appuyée sur la modélisation de différentes isothermes d'adsorption compilées de la littérature, mais également sur des isothermes d'adsorption effectuées directement au laboratoire : ce fut notamment le cas pour l'adsorption du strontium sur smectite sodique. Cette base de données a notamment été testée par le biais d'expériences d'adsorption sur des mélanges de phases minérales pures illite/smectite, et par comparaison avec les simulations réalisées.

Le fait d'avoir construit cette base de données à partir d'expériences tirées de la littérature, et donc réalisées sur des échangeurs qui ne sont pas tout à fait identiques (en termes d'origine géologique, de pureté ou de conditionnement), entraîne des contraintes et des incertitudes sur les constantes obtenues par ces modélisations. La base de données pourrait alors être potentiellement améliorée, en essayant de diminuer ces incertitudes grâce à l'acquisition contrôlée de toutes les courbes et isothermes nécessaires sur un même matériau. Plus spécifiquement, on observe une forte incertitude sur la première constante du calcium sur la smectite ($\log_{10} K_{\text{Ca}^{2+}/2\text{H}^+}^{*1} = 0.49 \pm 0.49$). Réaliser à nouveau une courbe de saturation du calcium sur la smectite ainsi que des isothermes d'adsorption des ions Cs^+ ou Sr^{2+} sur une smectite calcique à pH acide, devrait permettre de consolider la valeur de constante associée à ce premier site.

Une forte incertitude sur toutes les constantes associées au site S_0 (pouvant être assimilé aux FES) de l'illite est également observée. Ces incertitudes sont notamment dues au fait que la concentration même du site S_0 est peu ou mal connue. Elle est majoritairement estimée à partir d'isothermes d'adsorption (généralement du césium) représentant la concentration du cation adsorbé en fonction de la concentration libre du cation à l'équilibre, à partir de la rupture de pente, caractéristique d'une saturation d'un site d'adsorption. Néanmoins, lors de ce type d'étude, la concentration de ce site de forte affinité ne peut qu'être estimée avec une forte incertitude (généralement aux alentours de 50%). A titre d'exemple, POINSSOT *et al.* (1999) estiment la concentration des FES des illites entre 0.02 et 0.05 meq.100g⁻¹ à l'aide d'une étude de l'adsorption de l'ion Cs⁺. Ils ont décidé néanmoins de fixer cette valeur à 0.05 meq.100g⁻¹ pour effectuer leurs simulations. Cette valeur a notamment été reprise par ALTMANN *et al.* (2015). MISSANA *et al.* (2014) estiment, quant à eux, la concentration de site des FES à 0.046 meq.100g⁻¹. COMANS *et al.* (1991) ont évalué la concentration entre 0.25 et 0.55% de la CEC totale de l'illite (soit entre 0.06 et 0.13 meq.100g⁻¹ pour une CEC de 24.9 meq.100g⁻¹). On observe ainsi une relative dispersion entre les différentes valeurs de la littérature. Lors de cette étude, la concentration du site S_0 a été fixée à partir de différentes isothermes d'adsorption du césium, afin de modéliser au mieux ces isothermes. Malgré l'apport extrêmement fort de ce site dans les processus de rétention de l'ion Cs⁺, sa très faible concentration par rapport aux autres sites de fixation rend difficile la détermination d'une concentration précise. Il serait donc intéressant d'essayer de minimiser cette incertitude. Cependant, la très faible concentration de ce site limite les possibilités de la déterminer par étude de saturation. Il semblerait tout de même possible d'atteindre cette concentration en travaillant avec de grandes quantités d'illite (afin d'augmenter la concentration en FES dans le milieu) et en saturant ces sites avec du césium. Il faudrait ensuite laver l'illite avec un cation moins spécifique des FES pour éliminer le césium qui se serait fixé sur d'autres sites. La bonne saturation de ces sites pourrait être vérifiée par microscopie électronique en transmission (FULLER *et al.*, 2015), puis de désorber et quantifier le césium. Les difficultés de cette expérience viendraient alors de cette dernière étape, tant l'ion Cs⁺ semble lent et difficile à désorber au niveau des FES (TURNER *et al.*, 2006).

Afin d'améliorer encore la base de données et permettre ainsi une meilleure représentativité des processus d'adsorption du césium et du strontium, il serait utile

d'implémenter la base de données avec d'autres cations majeurs de l'environnement comme l'ion Mg^{2+} ou K^+ , mais aussi NH_4^+ , fréquemment utilisé pour réguler le pH dans les sols alcalins et compétiteur naturel de l'adsorption de l'ion Cs^+ dans les sols (SAWHNEY, 1972 ; SÖDERLUND *et al.*, 2016).

Enfin, on a vu au cours de ce manuscrit que les différents minéraux argileux présentaient des comportements d'adsorption pouvant différer selon le cation majeur en présence. Ce phénomène mériterait d'être exploré. Pour cela, il est possible d'imaginer le couplage d'expérience d'adsorption avec des études DRX ou microscopiques afin de cibler les modifications comportementales des phases minérales selon le cation majoritairement présent et le degré de saturation. Par exemple, il faudrait faire varier le ratio de saturation $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ du minéral argileux. La difficulté principale se trouverait alors dans le fait de vérifier que la saturation est effectuée de manière homogène. Sinon, il serait également intéressant d'étudier les comportements d'adsorption des différents cations majeurs vis-à-vis non pas uniquement de l'ion H^+ , comme lors des expériences menées au cours de cette thèse, mais par rapport au cation majoritairement présent. Par exemple, il serait utile de modéliser des isothermes d'adsorption de l'ion K^+ sur un minéral argileux sodique ou alors, d'étudier l'adsorption de l'ion Na^+ sur une argile calcique.

Malgré tout, la base de données mise en place permet de modéliser efficacement les différentes isothermes d'adsorption étudiées. Elle a également été utilisée avec succès pour simuler le comportement d'adsorption de Cs^+ et Sr^{2+} sur des mélanges de phases pures illite/smectite.

2 Application pour la prédiction des comportements d'adsorption sur échantillons réels de sol

La base de données a ensuite été mise en application afin de prédire le comportement d'adsorption des ions Cs^+ et Sr^{2+} sur différents échantillons de sols. Trois sols ont été utilisés pour effectuer ces expériences, prélevés respectivement à Pusignan, Étoile-sur-Rhône et Herqueville. Les simulations effectuées ont permis de bien représenter le comportement d'adsorption de l'ion Cs^+ sur deux de ces trois sols (Pusignan et Étoile-sur-Rhône). Le strontium a, quant à lui, été correctement représenté par les simulations malgré

quelques surestimations ou sous-estimations. Afin d'essayer de comprendre les difficultés de simulation rencontrées sur le sol de Herqueville, la matière organique naturelle, originellement présente dans ces sols, a été éliminée puis des isothermes d'adsorption des ions Cs^+ et Sr^{2+} ont été à nouveau réalisées. Cependant, l'élimination de la matière organique n'a que très faiblement modifié ces isothermes. Ensuite, sur le sol d'Herqueville, les cations échangeables aluminium ont été également éliminés afin de déterminer leur influence. Cette élimination a permis de mieux simuler le comportement d'adsorption de l'ion Sr^{2+} mais pas celui de l'ion Cs^+ .

Il apparaît donc utile d'implémenter la base de données avec le comportement d'adsorption de l'aluminium dans les minéraux argileux. Cependant, ce type d'étude est particulièrement difficile à réaliser. En effet, les minéraux argileux étudiés étant des phyllosilicates, l'aluminium libre peut aisément s'équilibrer avec le minéral argileux et entraîner des restructurations du minéral. La mesure des Al^{3+} échangeables est également compliquée à acquérir étant donné les réactions potentielles de dissolution/restructuration des minéraux argileux pouvant entraîner un relargage ou un repiégeage d'aluminium.

Concernant le césium, il semblerait que le problème de simulation rencontré puisse provenir d'aluminium restant fixé sur les sols. Mais ce problème peut également provenir des hypothèses initialement faites. Lors du calcul des proportions en minéraux argileux du sol d'Herqueville, les micas (dont une partie a été observée à l'état pur) ont été assimilés aux illites du fait de la complexité pour les différencier par DRX. Ce choix a été fait car les micas, comme les illites, possèdent un comportement d'adsorption fort et spécifique pour le césium (ZAUNBRECHER *et al.*, 2015). Néanmoins, ce comportement d'adsorption n'est pas nécessairement aussi fort dans les micas que dans les illites (CORNELL, 1993). Ainsi, pour permettre de simuler le comportement d'adsorption du césium dans des sols comprenant de l'illite, ainsi que d'autres minéraux micacés, il est nécessaire de les différencier. De plus, il faudrait également implémenter la base de données avec les comportements d'adsorption de l'ion Cs^+ avec les différents minéraux micacés (phlogopite, muscovite, glauconite, etc.).

L'étude a été réalisée en décrivant chaque sol en tant que mélanges illite/smectite. Pour affiner les résultats des simulations, il serait souhaitable de considérer plus de phases

minérales qui pourraient influencer les comportements d'adsorption. Ainsi, la base de données pourrait être implémentée avec les comportements d'adsorption des ions Cs^+ et Sr^{2+} sur la kaolinite – dont l'étude a déjà été partiellement menée par REINOSO-MASET & LY (2014) dans le formalisme des échangeurs d'ions multi-sites, mais sans étudier le comportement de l'ion Sr^{2+} vis-à-vis de cette phase réactive –, les chlorites – dont les études sont rares dans la littérature – ou encore les goethites – malgré une adsorption quasi nulle du césium (PEYNET, 2003), les goethites présentent une capacité de rétention du strontium non négligeable (HOFMANN *et al.*, 2005 ; NIE *et al.*, 2017).

Cependant, au cours de cette étude, des expériences d'adsorption des ions Cs^+ et Sr^{2+} ont été menées sur le sol d'Étoile-sur-Rhône dans des conditions plus proches des conditions environnementales - augmentation de rapport solide/ratio, baisse de la force ionique, ajout d'un cation compétiteur, K^+ . Le bon accord entre les résultats de simulation avec les isothermes d'adsorption prouvent l'efficacité du modèle et de la base de données pour prédire l'adsorption des ions Cs^+ et de Sr^{2+} dans un sol. De plus, concernant le sol d'Herqueville, si les simulations sont assez éloignées des mesures en termes de K_D , si cette adsorption est étudiée selon son pourcentage d'adsorption (cf. Chapitre IV), l'écart semble plus acceptable aux faibles concentrations (l'écart entre la valeur mesurée et celle simulée est de 0.2%). La représentation en K_D ayant tendance à dilater les parties extrêmes des isothermes, d'où son intérêt pour une description exhaustive des comportements d'adsorption. La base de données ainsi mise en place au cours de ce projet de thèse représente donc un outil d'aide à la décision efficace pour prédire le comportement d'adsorption de Cs^+ et Sr^{2+} dans un sol selon ses caractéristiques physicochimiques (pH, concentration en cations échangeables, force ionique, etc.) et minéralogiques (composition en minéraux argileux).

3 Pour aller plus loin

Dans le cadre de ce projet de thèse, l'accent a été particulièrement placé sur les interactions césium/strontium avec les différents minéraux argileux des sols, en s'articulant sur des sols agricoles pouvant supporter différentes cultures. Afin d'améliorer la capacité prédictive, il serait intéressant de prendre en compte également le transfert des contaminants dans les plantes. Le facteur de transfert sol/plante (TF) est défini par le rapport entre l'activité au

niveau des plantes, racines sur celle au niveau du sol (GASTBERGER *et al.*, 2000). Il est généralement considéré que lorsque ce facteur est supérieur à 1, il y a bioaccumulation du contaminant dans les plantes. A l'inverse, le contaminant est considéré comme fortement affilié au sol. Ce rapport dépend d'une multitude de paramètres :

- le type de sol (concentration en minéraux argileux, en matière organique, etc.) ;
- le type de culture sur le sol ou les amendements pratiqués sur le sol, par effet de compétition entre les cations amendés et les contaminants (TWINING *et al.*, 2004).

En guise d'exemple, SARAP *et al.* (2015) ont étudié les facteurs de transfert de ^{90}Sr et ^{137}Cs sur différentes parties d'un blé d'hiver et selon 6 traitements des terrains agricoles. Ils ont observé que les TF du strontium varient entre 4 et 11 au niveau des racines, et entre 0.2 et 1.8 au niveau des tiges. Le césium, lui, semble fortement fixé au sol avec des facteurs de transfert inférieurs à 0.4. Dès lors, si la prise en compte des transferts du césium dans les plantes ne semble pas influencer de façon importante la prédiction du devenir du césium dans les sols, considérer les transferts sol-plante dans le cas du strontium peut influencer plus fortement les résultats de rétention.

L'activité microbienne est également un facteur non pris en compte par notre modélisation mais qui peut impacter le devenir des contaminants radioactifs par biotransformation et biodégradation. Les précipités de carbonates microbiens sont un sous-produit de l'activité microbienne. Ces processus de précipitation peuvent s'appliquer à différents cations et métaux (ZHU & DITTRICH, 2016), et sont à la base de nombreuses recherches en bio-remédiation. HORIIKE *et al.* (2017) travaillent sur la remédiation du strontium à l'aide d'un microorganisme halophile adapté au milieu fortement salin. Ce microorganisme permettrait de précipiter le strontium sous forme de strontianite (SrCO_3) afin de faciliter son élimination. Cependant, contrairement au strontium, le césium semble, lui, peu impacté par ces processus (WOLFRAM *et al.*, 1997).

4 Références

Altmann S., Aertsens M., Appelo T., Bruggeman C., Gaboreau S., Glaus M., Jacquier P., Kupcik T., Maes N., Montoya V., Rabung T., Robinet J.-C., Savoye S., Schäfer T., Tournassat C., Van Laer L. & Van Loon L. (2015) Processes of cation migration in clayrocks: Final Scientific Report of the CatClay EuropeanProject. <https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-01223753>.

- Comans R.N.J., Haller M., & De Preter P. (1991) Sorption of cesium on illite: Non-equilibrium behaviour and reversibility. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 433-440.
- Cornell R. (1993) Adsorption of cesium on minerals: a review. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **171**, 483-500.
- Fuller A.J., Shaw S., Ward M.B., Haigh S.J., Mosselmans J.F.W., Peacock C.L., Stackhouse S., Dent A.J., Trivedi D., & Burke I.T. (2015) Caesium incorporation and retention in illite interlayers. *Appl. Clay Sci.* **108**, 128-134.
- Gastberger M., Steinhäusler F., Gerzabek M.H., Lettner H., & Hubmer A. (2000) Soil-to-plant transfer of fallout caesium and strontium in Austrian lowland and Alpine pastures. *J. Environ. Radioact.* **49**, 217-233.
- Hofmann A., van Beinum W., Meeussen J.C.L., & Kretzschmar R. (2005) Sorption kinetics of strontium in porous hydrous ferric oxide aggregates II. Comparison of experimental results and model predictions. *J. Colloid Interface Sci.* **283**, 29-40.
- Horiike T., Dotsuta Y., Nakano Y., Ochiai A., Utsunomiya S., Ohnuki T., & Yamashita M. (2017) Removal of soluble strontium into biogenic carbonate minerals from a highly saline solution using halophilic bacterium, *Bacillus* sp. TK2d. *Applied and Environmental Microbiology*, AEM. 00855-00817.
- Missana T., García-Gutiérrez M., Benedicto A., Ayora C., & De-Pourcq K. (2014) Modelling of Cs sorption in natural mixed-clays and the effects of ion competition. *Appl. Geochem.* **49**, 95-102.
- Nie Z., Finck N., Heberling F., Pruessmann T., Liu C., & Lützenkirchen J. (2017) Adsorption of Selenium and Strontium on Goethite: EXAFS Study and Surface Complexation Modeling of the Ternary Systems. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 3751-3758.
- Peynet V. (2003) Retention d'actinide et de produits de fission par des phases solides polyminérales, Thèse, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, France. pp. 273.
- Poinssot C., Baeyens B., & Bradbury M.H. (1999) Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3217-3227.
- Reinoso-Maset E. & Ly J. (2014) Study of Major Ions Sorption Equilibria To Characterize the Ion Exchange Properties of Kaolinite. *J. Chem. Eng. Data* **59**, 4000-4009.
- Sarap N.B., Janković M.M., Dolijanović Ž.K., Kovačević D.Đ., Rajačić M.M., Nikolić J.D., & Todorović D.J. (2015) Soil-to-plant transfer factor for ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **303**, 2523-2527.
- Sawhney B.L. (1972) Selective sorption and fixation of cations by clay-minerals - Review. *Clays Clay Miner.* **20**, 93-100.
- Söderlund M., Virtanen S., Välimaa I., Lempinen J., Hakanen M., & Lehto J. (2016) Sorption of cesium on boreal forest soil II. The effect of time, incubation conditions, pH and competing cations. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **309**, 647-657.
- Turner N.B., Ryan J.N., & Saiers J.E. (2006) Effect of desorption kinetics on colloid-facilitated transport of contaminants: cesium, strontium, and illite colloids. *Water Resour. Res.* **42**,

Twining J.R., Payne T.E., & Itakura T. (2004) Soil–water distribution coefficients and plant transfer factors for ^{134}Cs , ^{85}Sr and ^{65}Zn under field conditions in tropical Australia. *J. Environ. Radioact.* **71**, 71-87.

Wissocq A. (2017) Etude de transport réactif du Sr et Cs dans un sédiment grés-argileux carbonaté du site de Cadarache, Thèse, Université Paris-Saclay, Paris, France.

Wolfram J.H., Rogers R.D., & Gáspár L.G. (1997) *Microbial degradation processes in radioactive waste repository and in nuclear fuel storage areas*. Springer Science & Business Media.

Zaunbrecher L.K., Cygan R.T., & Elliott W.C. (2015) Molecular Models of Cesium and Rubidium Adsorption on Weathered Micaceous Minerals. *J. Phys. Chem. A* **119**, 5691-5700.

Zhu T. & Dittrich M. (2016) Carbonate Precipitation through Microbial Activities in Natural Environment, and Their Potential in Biotechnology: A Review. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **4**, 4.

ANNEXES

1 Protocole expérimentaux

1.1 Protocole de purification des minéraux argileux

Lors de l'étude de l'additivité sur mélanges de phases minérales brutes, une smectite Swy-2 et une illite du Puy ont été utilisées. Ces phases minérales sont naturellement composées de différentes phases accessoires telles que le quartz ou la calcite. Afin de travailler sur une phase minérale pure, un protocole purification a été appliqué sur ces deux argiles.

Tout premièrement, les argiles ont été dispersées dans de l'eau milli-Q (avec des rapports de 1:20 pour la smectite et 1:10 pour l'illite) en présence de H₂O₂ 15%. Le mélange a été agité pendant 24 h puis centrifugé et le surnageant a été éliminé. Cette étape permet de supprimer la matière organique naturelle potentiellement présente dans l'argile.

Le culot a ensuite été dispersé dans de l'eau milli-Q (mêmes rapports). Le mélange a été ensuite agité puis tamisé à 63 µm pour la smectite et 25 µm pour l'illite. Cette étape permet d'éliminer par tamisage une partie des phases accessoires.

Ensuite, quelques gouttes de HCl 0.1 M ont été ajoutées au mélange sous agitation. L'ajout de HCl s'arrête lorsque que l'effervescence s'arrête et que le pH chute, cela signifie que la calcite a bien été dissoute. Le mélange a ensuite été centrifugé et le surnageant éliminé.

Les minéraux argileux ainsi purifiés ont ensuite été conditionnés sous forme sodique à l'aide de plusieurs dispersions/agitations/suppressions du surnageant dans du NaCl 1 M puis 0.1 M. Lors de la dernière dispersion, le pH est ajusté à 9.5 avec du NaOH afin de garantir l'adsorption du sodium sur toute la surface du minéral argileux.

L'excès salin est ensuite supprimé à l'aide d'un rinçage à l'éthanol. Une fois l'éthanol éliminé, les minéraux argileux sont laissés à sécher à l'air libre puis dans une étuve à 50°C.

La bonne élimination de la calcite a été vérifiée par calcimétrie Bernard (LAMAS *et al.*, 2005), la pureté des minéraux argileux a été estimée à l'aide d'analyse DRX des échantillons et le bon conditionnement des minéraux argileux a pu être mesuré par analyse des cations échangeables.

1.2 Analyse CEC et cations échangeables

Les différents échantillons de minéraux argileux et de sols ont été constamment étudiés selon leurs capacités d'échange cationiques (CEC) et leurs concentrations en cations échangeables.

Cette étude s'effectue également par batch. La masse de solide à ajouter dans le tube est calculée afin d'avoir dans le batch, une concentration suffisante pour être mesuré par ICP-AES (cf. Tableau 1).

Tableau 1. Résumé des différentes limites de quantification utilisées lors des analyses ICP-AES

	Na	Ca	K	Mg
LOQ (ppm)	0.1	0.5	0.5	0.05

Lors de la détermination des CEC, une fois la masse de solide calculée, celle-ci est ajoutée dans un tube de centrifugation avec une solution de KCl. La concentration de la solution de KCl est également calculée pour s'assurer une saturation complète du solide. Connaissant, de manière approximative, la CEC des échantillons, il est possible de déterminer la concentration de sites à saturer et donc de déterminer la concentration minimale nécessaire en KCl. Il a été choisi pour ces expériences de multiplier par 10 cette concentration minimale afin de s'assurer de la saturation de l'échangeur. Le pH du mélange est ensuite augmenté à pH 10 à l'aide de KOH afin d'augmenter l'adsorption du potassium. Le mélange est ensuite agité pendant 1 jour puis ultra-centrifugé. Le surnageant est éliminé puis remplacé par l'eau Milli-Q pour éliminer l'excès salin (1 jour d'agitation) puis par de l'éthanol pour éliminer l'excès d'eau (1 jour d'agitation). Une fois l'éthanol enlevé,

l'échantillon solide est laissé sous hotte pour séchage pendant 2 jours. Une fois le séchage terminé, le solide est à nouveau pesé, pour vérifier l'absence de perte lors des différents lavages, puis une solution de CsCl (à la même concentration que KCl) est ajoutée au tube puis l'ensemble est mis à agiter pendant 2 jours. Une fois cette dernière étape passée, le mélange est mis à centrifuger puis le surnageant est récupéré, filtré à 0.45 μm (Filtre seringue 25 mm en polypropylène, VWR) puis analysé par ICP- AES. La CEC est alors déterminée à partir de la concentration en solution du potassium.

Le protocole d'analyse des concentrations en cations échangeables reprend la dernière étape du protocole précédent. Une masse de solide est mis en contact avec une solution de CsCl. Le mélange est agité 2 jours puis le surnageant est prélevé, filtré puis analysé par ICP- AES.

2 Calcul des erreurs expérimentales

2.1 Théorie de la propagation des erreurs

A partir de la théorie de la propagation des erreurs, il est possible d'évaluer la variance d'une grandeur G , dépendante de plusieurs variables x_i , à partir des variances respectives de chacune des variables :

$$\sigma_G^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial G}{\partial x_i} \right)^2 \cdot \sigma_{x_i}^2 + 2 \sum_i \sum_j \frac{\partial G}{\partial x_i} \frac{\partial G}{\partial x_j} \sigma_{x_{ij}}$$

Avec $\sigma_{x_i}^2$ la variance de la variable x_i et $\sigma_{x_{ij}}$ la covariance des variables x_i et x_j .

La covariance $\sigma_{x_{ij}}$ est une mesure relatant le degré de corrélation des erreurs relatives associées aux variables x_i et x_j . Si les erreurs relatives des variables sont indépendantes, alors la covariance est égale à zéros.

2.2 Calculs de l'erreur associée à la mesure de R_D

Expérimentalement, le coefficient de partage R_D a été déterminée à l'aide de l'expression suivante :

$$R_D = \frac{A_0 - A}{A} \cdot \frac{V}{m}$$

Avec :

A_0 : Activité initiale de la solution

A : Activité à l'équilibre de la solution

V : Volume de solution (en mL)

m : Masse d'échangeur (en g)

Les différentes activités des solutions ont été déterminées à partir du comptage gamma de 1 mL de ces solutions. L'activité totale a donc été calculée selon la formule :

$$A = \frac{Cpm \cdot V}{m_p}$$

Avec :

Cpm : Coups par minute, activité de comptage

m_p : Masse de prélèvement pour comptage (en mL)

Ainsi, le coefficient de partage peut-être développé de la façon suivante :

$$R_D = \left(\frac{\frac{Cpm_0 \cdot V_0}{m_{p,0}}}{\frac{Cpm \cdot V}{m_p}} - 1 \right) \cdot \frac{V}{m}$$

La variance associée à R_D dépend donc de 7 variables :

$$\begin{aligned}\partial_{R_D}^2 = & \left(\frac{\partial R_D}{\partial Cpm_0} \right)^2 \cdot \sigma_{Cpm_0}^2 + \left(\frac{\partial R_D}{\partial Cpm} \right)^2 \cdot \sigma_{Cpm}^2 + \left(\frac{\partial R_D}{\partial m_{p,0}} \right)^2 \cdot \sigma_{m_{p,0}}^2 + \left(\frac{\partial R_D}{\partial m_p} \right)^2 \cdot \sigma_{m_p}^2 \\ & + \left(\frac{\partial R_D}{\partial V_0} \right)^2 \cdot \sigma_{V_0}^2 + \left(\frac{\partial R_D}{\partial V} \right)^2 \cdot \sigma_V^2 + \left(\frac{\partial R_D}{\partial m} \right)^2 \cdot \sigma_m^2\end{aligned}$$

Sans détailler les différentes étapes de calculs, nous obtenons la formule suivant pour estimer les incertitudes expérimentales :

$$\begin{aligned}\partial_{R_D}^2 = & \left(\frac{V_0}{m_{p,0} \cdot A} \cdot \frac{V}{m} \right)^2 \cdot \sigma_{Cpm_0}^2 + \left(\frac{A_0}{A \cdot Cpm} \cdot \frac{V}{m} \right)^2 \cdot \sigma_{Cpm}^2 + \left(\frac{Cpm_0 \cdot V_0}{m_{p,0}^2 \cdot A} \cdot \frac{V}{m} \right)^2 \cdot \sigma_{m_{p,0}}^2 \\ & + \left(\frac{A_0}{Cpm} \cdot \frac{1}{m} \right)^2 \cdot \sigma_{m_p}^2 + \left(\frac{Cpm_0}{m_{p,0} \cdot A} \cdot \frac{V}{m} \right)^2 \cdot \sigma_{V_0}^2 + \left(\frac{1}{m} \right)^2 \cdot \sigma_V^2 + \left(R_D \cdot \frac{1}{m} \right)^2 \cdot \sigma_m^2\end{aligned}$$

Les variances associées au comptage par spectrométrie gamma sont directement fournies dans les rapports de comptage. Les variances de pesées $\sigma_{m_{p,0}}^2$, $\sigma_{m_p}^2$ et σ_m^2 correspondent à la variance des mesures sur balance électronique de précisions (0.0005 g). Quant aux volumes de solution, ils ont été pesés puis déterminés par calcul en suivant les relations proposées par NOVOTNY & SOHNEL (1988) :

$$p = p_w + Ac + Bct + Cct^2 + Dc^{1.5} + Ec^{1.5}t + Fc^{1.5}t^2$$

Avec :

p : la masse volumique de la solution en kg.m⁻³

p_w : la densité de l'eau, calculée à l'aide de

$$p_w = 999.65 + 2.0438 \cdot 10^{-1}t - 6.1774 \cdot 10^{-2}t^{-1.5}$$

t : la température en °C

c : la concentration en solution mol.dm⁻³

A, B, C, D, E, F : constantes de NOVOTNY & SOHNEL (1988) répertoriée dans Tableau 2.

Tableau 2. Coefficients de la relation de NOVOTNY & SOHNEL (1988)

	A.10 ⁻²	-B.10	C.10 ³	-D	E.10 ²	-F.10 ⁴
NaCl	0.4485	0.9634	0.6136	2.71	1.009	0
CaCl ₂	1.012	61.56	1.028	9.749	96.94	3.165

Étant donné l'impossibilité d'accéder à l'incertitude liée à ce calcul de masse volumique, il a été choisi de la négliger. Ainsi, la variance liée aux volumes de solution a été choisi comme égale à la variance d'une pesée σ_p^2 fois le nombre (n) de pesées réalisées pour produire la solution :

$$\sigma_n^2 = n. \sigma_p^2$$

3 Références

Lamas F., Irigaray C., Oteo C., & Chacón J. (2005) Selection of the most appropriate method to determine the carbonate content for engineering purposes with particular regard to marls. *Eng. Geol.***81**, 32-41.

Novotny P. & Sohnel O. (1988) Densities of binary aqueous solutions of 306 inorganic substances. *Journal of Chemical & Engineering Data***33**, 49-55.

Interactions dans un système césium, strontium/matière organique naturelle/argiles des sols : de la décontamination à la remédiation

par
Siroux Brice

Résumé

Le projet de thèse s'inscrit dans le Projet Investissement d'Avenir (PIA) DEMETERRES, dont l'objectif est le développement de méthodes et de technologies pour la décontamination et la remédiation des sols et effluents contaminés après un accident nucléaire. L'objectif de cette thèse est de mieux appréhender les interactions de ^{137}Cs et ^{90}Sr avec les différentes composantes des terres agricoles et ainsi être capable de prédire l'état chimique dans lequel ces éléments se trouveraient dans les sols en cas d'accident nucléaire. Une base de données dans le formalisme des échangeurs d'ions multi-sites a été mise en place, représentant les comportements d'adsorption de Cs^+ et Sr^{2+} dans les illites et smectites (deux des principaux minéraux argileux) vis-à-vis des cations majeurs environnementaux H^+ , Na^+ et Ca^{2+} . Cette base de données a par la suite été utilisée pour tenter de prédire le comportement d'adsorption de Cs^+ et Sr^{2+} dans des échantillons de sols agricoles français (Pusignan, Etoile-sur-Rhône et Herqueville). De bonnes simulations du comportement d'adsorption de Cs^+ et Sr^{2+} ont été obtenues sur Pusignan et Etoile-sur-Rhône. Dans le cas d'Herqueville, la suppression de la MON n'a pas amélioré l'accord entre les simulations et les expériences, tandis que l'élimination de l'aluminium échangeable a lui permis une meilleure simulation de l'adsorption de Sr^{2+} , mais pas de Cs^+ . Ces travaux permettent de simuler efficacement le comportement d'adsorption de Cs et Sr dans des sols et ainsi d'appuyer les stratégies de décontamination et remédiation après un d'accident nucléaire.

Mot-clés : césium, strontium, modélisation échangeur d'ions multi-sites, minéraux argileux, sols agricoles

Abstract

This study is part of the DEMETERRES project, which aims to develop new methods and technologies in the field of decontamination and remediation of contaminated soils and effluents after a nuclear accident. The objective of this PhD is to obtain a better knowledge of ^{137}Cs and ^{90}Sr interactions onto agricultural soils and to better predict the chemical state of these elements in soils after a nuclear accident. A database in the multi-sites ion exchanger formalism has been built, reflecting the adsorption behaviours of Cs^+ and Sr^{2+} onto illite and smectite (two major clay minerals) with regards to major environmental cations: i.e. H^+ , Na^+ , and Ca^{2+} . It was used to predict the adsorption of Cs^+ and Sr^{2+} onto French agricultural soil samples (Pusignan, Etoile-sur-Rhône and Herqueville). Good simulations of the adsorption of Cs^+ and Sr^{2+} onto Pusignan and Etoile-sur-Rhône are obtained. In the case of Herqueville, the removal of NOM does not improve the agreement between experimental results and simulations, but the removal of exchangeable aluminum allows a better representation of the adsorption results of Sr^{2+} onto Herqueville, but not for Cs^+ . This work allows efficiently simulating the adsorption of Cs and Sr onto soils and support decontamination and remediation strategies after a nuclear accident.

Key-words: cesium, strontium, multi-sites ion exchanger model, clay minerals, agricultural soils