

.....

# THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université  
le 30 juin 2021 par

**Hamza CHAIF**

**Extraction des paramètres de sorption dans un référentiel  
de modélisation alternatif au  $K_d$  : Applicabilité des grandeurs  
obtenues en milieux contrôlés à des situations réelles**

**Discipline**

Sciences de l'environnement

**Spécialité**

Géosciences

**École doctorale**

ED-251 : Sciences de l'environnement

**Laboratoire/Partenaires de recherche**

IRSN/LR2T

EDF R&D



**Composition du jury**

Mohamed AZAROUAL

Rapporteur

BRGM

Marie-Odile SIMONNOT

Rapporteur

Université de Lorraine

Béatrice BECHET

Examinatrice

Université Gustave Eiffel

Julio GONCALVES

Examineur

CEREGE

Emmanuel TERTRE

Examineur

Université de Poitiers

François LAFOLIE

Directeur de thèse

INRAE

Philippe CIFFROY

Invité

EDF R&D

Laurent GARCIA-SANCHEZ

Invité (tuteur de thèse)

IRSN



# Affidavit

Je soussigné, Hamza Chaif, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de François Lafolie (et encadré par Laurent Garcia-Sanchez), dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Fait à Cadarache, le 7 mai 2021



Cette œuvre est mise à disposition selon les termes de la [Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

# Remerciements

Dans un premier temps, je tiens à remercier l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) et Electricité De France (EDF) d'avoir financé ce projet de thèse. Je tiens à remercier François Paquet, chef du SRTE, pour avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires au bon déroulement de cette thèse.

Je remercie les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Merci à Mohamed Azaroual et Marie-Odile Simonnot pour leur travail de rapporteur. Merci à Julio Gonçalves, Béatrice Béchet, Emmanuel Tertre, Philippe Ciffroy d'avoir été présents dans ce jury.

Je remercie également mes encadrants de thèse. Merci d'abord à François Lafolie d'avoir dirigé cette thèse. Merci de m'avoir initié au logiciel Vsoil et pour tes conseils lors des réunions du comité de pilotage qui m'ont beaucoup aidés. Ensuite, j'exprime toute ma gratitude et je présente mes remerciements les plus sincères à Laurent Garcia-Sanchez, mon encadrant IRSN, pour l'effort fourni tout au long de cette thèse. T'as toujours su être présent pour m'aider que ça soit pour la modélisation, la rédaction ou même au laboratoire même si ce n'est pas ta spécialité. Merci pour ta gentillesse, ta bonne humeur constante et pour m'avoir toujours permis de m'exprimer librement. J'ai adoré travailler avec toi et j'espère que cette première expérience d'encadrement ne sera pas la dernière. Un très grand merci à Arnaud Martin-Garin pour l'encadrement de la partie expérimentale de cette thèse. Merci pour ta disponibilité, car en tant que chef de laboratoire, ce n'était pas toujours facile mais tu as toujours fait l'effort d'être présent quand j'avais besoin de ton aide. Merci pour les discussions très enrichissantes et de m'avoir apporté le recul nécessaire sur mes données.

Je voudrais remercier également toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réussite de ce projet de thèse. Je pense d'abord à Frédéric Coppin. Merci de nous avoir fourni les données pour la partie *in situ* et de ton aide pour l'interprétation des résultats et la rédaction de ma première publication. Nos discussions m'ont été très enrichissantes et m'ont permis d'apprendre beaucoup de choses. Merci également à Laureline pour tous tes conseils et pour la relecture de ce manuscrit. Merci à Vanessa Tormos pour la formation accélérée au travail au laboratoire. Merci à Sylvie Pierrisnard pour ton aide au laboratoire notamment pour le lancement des expériences et la préparation des nourrices. Merci à Daniel Orjollet pour l'analyse et le traitement des centaines d'échantillons radioactifs et ta patience à chaque fois que je me trompais sur une date de référence ou une géométrie de comptage ! Merci à Loïc Carasco pour la métrologie stable et de façon générale pour ta constante disponibilité pour aider au laboratoire et pour ton enthousiasme (sans oublier le café du matin bien sûr !). Merci à Pierre Hurtevent et à Pascale Henner pour votre constante bonne humeur. Merci à Jean-François pour tes efforts pour le maintien des conditions nécessaires pour la réalisation des manip malgré les arrêts successifs de la ventilation nucléaire. Et merci bien sûr à Clara pour ton aide avec toutes les démarches administratives et pour toutes les soirées avec les doctorants. Et pour finir, je tiens à remercier l'ensemble des membres du LECO, LRTA et EC pour leur accueil sur le site de Cadarache.

Je tiens également à remercier tous les membres de mon comité de pilotage. Plus particulièrement Mohamed Krimissa, Laurent Lassabatère et Sophie Cornu pour vos mots d'encouragement et vos conseils précieux lors de ces réunions.

Et le meilleur pour la fin, je voudrais remercier la meilleure équipe de thésards de Cadarache sans qui cette thèse n'aurait pas du tout été la même. Un énorme merci d'abord et avant tout à Alexandre. Merci pour ton aide au laboratoire (c'est grâce à toi que je maîtrise l'utilisation des pipettes ^^). Merci pour toutes les discussions interminables sur la modélisation de la sorption. Merci pour l'initiation à toutes les activités sportives (escalade, highline, slack, ski,...). Merci pour toutes les blagues pourries. Merci pour les vacances dans le sud-ouest. Bref merci pour tout ! Je sais que cette fin de thèse était longue et dure (TWSS ^^) pour toi mais la fin est de plus en plus proche et je te souhaite un très bon courage pour ta nouvelle aventure ! Un très très grand merci à Noémie pour les repas, les soirées, les weekends et les voyages. Merci pour ta constante présence, tes conseils précieux, et pour tous les cours de musique française. C'était vraiment un plaisir de partager ces trois ans avec toi. Merci également à Sophia et Petoune pour votre gentillesse et pour toutes les soirées raclette/jeux de société. J'attends avec impatience votre retour dans le sud. Un énorme merci à Audrey pour le soutien et pour le partage de stress tout au long de cette thèse. En plus de ta gentillesse et ton calme exceptionnels, j'ai toujours admiré ta persévérance et ta motivation. Et ta progression sportive en est la preuve ! Je te souhaite un très bon courage pour cette dernière ligne droite et pour tout ce que tu vas faire après. Merci également à Marine pour tes conseils précieux tout au long de cette thèse, pour ta positivité, ta bonne humeur et surtout pour ton GRAND sourire ! Je tiens aussi à remercier ma co-bureau Sarah, malgré ton arrivée tardive dans ce groupe, t'as vraiment marqué mes souvenirs de cette thèse. Merci pour ton soutien permanent pendant cette dernière année. Merci pour ton sourire persistant malgré les difficultés et merci à toi et à Fadi (le meilleur maître du jeu !) pour toutes les soirées jeux de société. Merci également à Caroline pour ta gentillesse, pour tes efforts pour m'intégrer au sein du groupe. Merci également à Rémi, je comprenais rarement ce que tu disais en première année mais grâce à toi mon français s'est beaucoup amélioré. Merci également à Aya qui j'ai eu l'occasion de co-encadrer pendant son stage de fin d'études. Je te souhaite bon courage pour ta thèse à l'INRAE. Merci Clément pour ta bonne humeur et pour ton calme exceptionnel. Et pour finir, merci à l'ensemble des thésards que j'ai pu rencontrer tout au long de cette thèse (Amandine, Adrien, Nathan, Cécile, Marie, Dina, Zeinab, Elizabeth, Elsa et Loïc).

Un immense merci à mon compagnon de voyage tout au long de cette aventure française. Merci Anas d'avoir toujours été là pour moi. Merci d'avoir partagé mes moments de joie, de stress, de solitude loin de nos familles. Merci pour tous les conseils (notamment pour les démarches administratives interminables) et de m'avoir accueilli plusieurs fois à Paris.

Et pour finir, au moment où je rédige ces dernières lignes, je pense fortement à ma famille, mes parents et mes frères pour leur confiance, leur encouragement malgré la distance. Vous avez toujours cru en moi, et tout ce que j'ai réussi, c'est grâce à vous. Je vous dédie ce travail.

## Résumé

La sorption joue un rôle majeur dans le devenir des solutés dans les sols. Elle contrôle leur mobilité, leur biodisponibilité et, dans les cas des radionucléides, leur impact radiologique.

En modélisation opérationnelle, la réaction de sorption est généralement décrite par un modèle à paramètre unique ( $K_d$ ) qui suppose que la sorption est linéaire, instantanée et réversible. Pourtant, il ne permet pas de bien décrire la sorption dans des conditions de non-équilibre ou de non-linéarité. Des approches alternatives ont été proposées pour améliorer la modélisation de la sorption dans ces conditions. Cependant, ces modèles n'ont pas été complètement validés dans des conditions de sorption du Cs au laboratoire ou *in situ*.

Expérimentalement, la sorption peut être étudiée à l'aide de plusieurs dispositifs de différents degrés de complexité et de représentativité des conditions *in situ* (batchs, réacteurs ouverts, colonnes, etc.) pouvant induire une dépendance des paramètres de sorption de l'échelle expérimentale sur laquelle ils ont été identifiés. Cependant, ces effets de l'échelle expérimentale sur les paramètres de sorption restent mal compris.

Les objectifs de ce travail de thèse sont de valider un modèle de sorption à deux sites cinétiques et à l'équilibre (EK) et d'étudier son applicabilité dans différentes conditions expérimentales et sur le terrain.

Pour cela, le modèle EK a été utilisé pour reproduire une série de profils de contamination en  $^{137}\text{Cs}$  issus du terrain puis une série de données générées au laboratoire à partir de trois dispositifs (batchs, réacteurs ouverts et colonnes).

Les résultats obtenus ont suggéré que le non-équilibre permettait d'améliorer la modélisation de la migration du  $^{137}\text{Cs}$  *in situ* mais que les paramètres de sorption étaient difficilement identifiables dans ces conditions. Au laboratoire, les expériences en réacteurs ouverts ont démontré que la rétention du Cs se faisait dans des conditions de non-équilibre et de non-linéarité et que le modèle EK permettait de bien reproduire ces réactions. La comparaison des trois échelles expérimentales a suggéré une influence du dispositif expérimental sur les paramètres de sorption principalement en milieux poreux structurés où d'autres processus non chimiques peuvent influencer la migration du césium.

**Mots clés :** sorption, césium, cinétiques, batchs, réacteurs ouverts, colonnes.

# Abstract

Sorption plays a major role in the prediction of solutes migration in soils. It controls their mobility in the soil, their bioavailability, and in the case of radionuclides, their radiological impact.

In assessment level models, sorption is usually described by a single parameter model ( $K_d$ ) that assumes that sorption is linear, instantaneous and reversible. However, this model fails to describe sorption reactions in non-equilibrium or nonlinear conditions. Alternative Equilibrium-Kinetic (EK) models have been suggested to improve modelling of sorption. These models suppose the existence of two or more sorption sites governed by equilibrium or kinetic sorption laws. However, these models have not been fully validated in both laboratory and field sorption conditions for cesium.

Experimentally, sorption can be studied using multiple designs with varying levels of complexity and representativity of field conditions (batch reactor, open flow reactor, soil column, etc.) which may lead to a dependence of the sorption parameters to the experimental scale at which they were identified. However, these effects of the experimental scale on sorption parameters are not fully understood.

This thesis aimed at validating an alternative nonlinear equilibrium-Kinetic (EK) model for cesium sorption and studying its applicability under different experimental and field conditions.

To do so, EK model was used to reproduce a series of contamination profiles of  $^{137}\text{Cs}$  measured *in situ* and a series of data obtained in the laboratory using three experimental devices (batch reactors, open flow reactors and soil columns).

The obtained results suggested that non-equilibrium sorption improves the description of  $^{137}\text{Cs}$  migration *in situ*. However, sorption parameters are not easily identifiable in these conditions. In the laboratory, open flow reactor experiments showed that Cs sorption takes place in non-equilibrium or nonlinear conditions and that EK model can successfully reproduce these reactions. The comparison between the three experimental devices suggested that sorption parameters can be influenced by the experimental level especially in porous media where non chemical processes can impact cesium migration.

**Keywords :** sorption, cesium, kinetics, batch, open flow reactor, soil columns.

# Table des matières

|                                                                                            |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Affidavit</b>                                                                           | <b>3</b>  |
| <b>Remerciements</b>                                                                       | <b>4</b>  |
| <b>Résumé</b>                                                                              | <b>6</b>  |
| <b>Abstract</b>                                                                            | <b>7</b>  |
| <b>Table des matières</b>                                                                  | <b>8</b>  |
| <b>Liste des figures</b>                                                                   | <b>12</b> |
| <b>Liste des tableaux</b>                                                                  | <b>16</b> |
| <b>INTRODUCTION GENERALE</b>                                                               | <b>19</b> |
| <b>CHAPITRE 1 : Etude du transport réactif du césium en milieux poreux : Etat de l'art</b> | <b>23</b> |
| <b>Partie 1 : Etat de l'art</b>                                                            | <b>25</b> |
| <b>I. Réactivité du césium à l'interface sol/solution</b>                                  | <b>25</b> |
| I.1. Généralités sur le césium .....                                                       | 25        |
| I.2. Mécanismes de sorption.....                                                           | 25        |
| I.2.1. L'adsorption.....                                                                   | 26        |
| I.2.2. La précipitation.....                                                               | 27        |
| I.2.3. L'absorption.....                                                                   | 27        |
| I.3. Paramètres influençant la sorption.....                                               | 27        |
| I.3.1. La nature de la phase solide.....                                                   | 27        |
| I.3.2. Le pH .....                                                                         | 28        |
| I.3.3. La force ionique.....                                                               | 28        |
| I.3.4. La compétition cationique .....                                                     | 28        |
| I.4. Les phases porteuses du Cs.....                                                       | 28        |
| I.4.1. Les minéraux argileux .....                                                         | 29        |
| I.4.2. Rétention du césium par les minéraux argileux.....                                  | 30        |
| I.4.3. La matière organique .....                                                          | 32        |
| I.5. Influence des processus physiques sur la rétention du césium .....                    | 33        |
| <b>II. Etude expérimentale de la sorption</b>                                              | <b>35</b> |
| II.1. Les réacteurs fermés.....                                                            | 35        |
| II.2. Les réacteurs ouverts parfaitement agités .....                                      | 36        |
| II.3. Les colonnes de sol remanié.....                                                     | 37        |
| II.4. Les colonnes à hauteur nulle (Zero length columns) .....                             | 38        |
| II.5. Les lysimètres non remaniés .....                                                    | 39        |
| II.6. Les profils de contamination <i>in situ</i> .....                                    | 39        |
| II.7. Influence de l'échelle expérimentale sur la caractérisation de la sorption.....      | 40        |
| <b>III. Modélisation de la sorption</b>                                                    | <b>41</b> |
| III.1. Les modèles empiriques d'isothermes .....                                           | 41        |
| III.1.1. L'isotherme linéaire.....                                                         | 42        |
| III.1.2. L'isotherme de Langmuir .....                                                     | 44        |
| III.1.3. L'isotherme de Freundlich.....                                                    | 44        |
| III.1.4. Radiocesium Interception Potential (RIP).....                                     | 45        |



|          |                                                                                                                                                                                                                                    |            |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| III.2.   | Les modèles empiriques à plusieurs sites.....                                                                                                                                                                                      | 46         |
| III.2.1. | Les modèles Equilibrium – Kinetic (EK).....                                                                                                                                                                                        | 47         |
| III.2.2. | Les modèles à double cinétique.....                                                                                                                                                                                                | 48         |
| III.2.3. | Les modèles multi-sites non-linéaires .....                                                                                                                                                                                        | 48         |
| III.3.   | Les modèles mécanistes .....                                                                                                                                                                                                       | 48         |
| III.3.1. | Les modèles d'échange d'ions.....                                                                                                                                                                                                  | 49         |
| III.3.2. | Les modèles de complexation de surface .....                                                                                                                                                                                       | 49         |
| IV.      | <b>Modélisation du transport dans les milieux poreux</b>                                                                                                                                                                           | <b>50</b>  |
| IV.1.    | Loi de Darcy.....                                                                                                                                                                                                                  | 50         |
| IV.2.    | Transport d'éléments inertes dans les milieux poreux saturés.....                                                                                                                                                                  | 51         |
| IV.3.    | Modèles de transport inerte .....                                                                                                                                                                                                  | 53         |
| IV.3.1.  | Modèle d'advection dispersion (ADE).....                                                                                                                                                                                           | 53         |
| IV.3.2.  | Modèle mobile immobile (MIM) .....                                                                                                                                                                                                 | 54         |
| IV.3.3.  | Modèle double porosité – double perméabilité .....                                                                                                                                                                                 | 55         |
| IV.4.    | Modélisation du transport réactif .....                                                                                                                                                                                            | 55         |
|          | <b>Partie 2 : Problématique scientifique et objectifs</b>                                                                                                                                                                          | <b>57</b>  |
|          | <b>CHAPITRE 2 : Influence du non-équilibre sur la migration du <math>^{137}\text{Cs}</math> dans des sols minéraux forestiers de la préfecture de Fukushima</b>                                                                    | <b>59</b>  |
| I.       | <b>Introduction</b>                                                                                                                                                                                                                | <b>60</b>  |
| II.      | <b>Article 1 “Influence of non-equilibrium sorption on the vertical migration of <math>^{137}\text{Cs}</math> in forest mineral soils of Fukushima Prefecture”</b>                                                                 | <b>61</b>  |
| II.1.    | Introduction .....                                                                                                                                                                                                                 | 64         |
| II.2.    | Materials and Methods .....                                                                                                                                                                                                        | 66         |
| II.2.1.  | Modeling $^{137}\text{Cs}$ transport in the soil .....                                                                                                                                                                             | 66         |
| II.2.2.  | Study sites.....                                                                                                                                                                                                                   | 68         |
| II.2.3.  | Transport parameters for the convection-dispersion model .....                                                                                                                                                                     | 70         |
| II.2.4.  | Statistical inference of sorption parameters ( $K_{dl}$ , $k^+$ , $k^-$ ).....                                                                                                                                                     | 73         |
| II.3.    | Results .....                                                                                                                                                                                                                      | 75         |
| II.3.1.  | Temporal change in measured vertical distribution of $^{137}\text{Cs}$ .....                                                                                                                                                       | 75         |
| II.3.2.  | Kinetic vs equilibrium modeling of $^{137}\text{Cs}$ transfer in mineral soil .....                                                                                                                                                | 77         |
| II.3.3.  | Fitted parameters .....                                                                                                                                                                                                            | 78         |
| II.4.    | Discussion .....                                                                                                                                                                                                                   | 80         |
| II.4.1.  | Kinetic vs equilibrium modeling of $^{137}\text{Cs}$ transfer in mineral soil .....                                                                                                                                                | 80         |
| II.4.2.  | Fitted parameters .....                                                                                                                                                                                                            | 81         |
| II.4.3.  | Implications for the assessment of $^{137}\text{Cs}$ profiles .....                                                                                                                                                                | 85         |
| II.5.    | Conclusions .....                                                                                                                                                                                                                  | 86         |
| II.6.    | Supplementary data .....                                                                                                                                                                                                           | 94         |
| III.     | <b>Conclusions du chapitre</b>                                                                                                                                                                                                     | <b>102</b> |
|          | <b>CHAPITRE 3 : Influence du non-équilibre et de la non-linéarité sur la sorption du césium : étude sur réacteurs ouverts parfaitement agités</b>                                                                                  | <b>103</b> |
| I.       | <b>Introduction</b>                                                                                                                                                                                                                | <b>104</b> |
| II.      | <b>Article 2 “Influence of non-equilibrium and nonlinear sorption of <math>^{137}\text{Cs}</math> in soils. Study with stirred flow-through reactor experiments and quantification with a nonlinear equilibrium-kinetic model”</b> | <b>105</b> |

|                                                                                                             |                                                                                                                                                                               |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| II.1.                                                                                                       | Introduction .....                                                                                                                                                            | 108        |
| II.2.                                                                                                       | Material and Methods.....                                                                                                                                                     | 111        |
| II.2.1.                                                                                                     | Studied Soils.....                                                                                                                                                            | 111        |
| II.2.2.                                                                                                     | Stirred flow-through reactor experiments.....                                                                                                                                 | 113        |
| II.2.3.                                                                                                     | Input solutions .....                                                                                                                                                         | 114        |
| II.2.4.                                                                                                     | Experimental design .....                                                                                                                                                     | 115        |
| II.2.5.                                                                                                     | Modelling cesium sorption in stirred flow-through reactors .....                                                                                                              | 116        |
| II.2.6.                                                                                                     | Estimation of sorbed cesium stocks.....                                                                                                                                       | 117        |
| II.2.7.                                                                                                     | Statistical inference on sorption parameters .....                                                                                                                            | 118        |
| II.2.8.                                                                                                     | Local identifiability .....                                                                                                                                                   | 119        |
| II.3.                                                                                                       | Results .....                                                                                                                                                                 | 120        |
| II.3.1.                                                                                                     | Experimental breakthrough curves .....                                                                                                                                        | 120        |
| II.3.2.                                                                                                     | Sorbed concentrations and restitution.....                                                                                                                                    | 121        |
| II.3.3.                                                                                                     | Cesium sorption modelling.....                                                                                                                                                | 122        |
| II.3.4.                                                                                                     | Fitted parameters .....                                                                                                                                                       | 123        |
| II.4.                                                                                                       | Discussion .....                                                                                                                                                              | 125        |
| II.4.1.                                                                                                     | Experimental design .....                                                                                                                                                     | 125        |
| II.4.2.                                                                                                     | Physical nature of type-1 and type-2 sites .....                                                                                                                              | 125        |
| II.4.3.                                                                                                     | Cesium affinity and reversibility on equilibrium and kinetic sites.....                                                                                                       | 129        |
| II.4.4.                                                                                                     | Domains of sorption nonlinearity and non-equilibrium .....                                                                                                                    | 131        |
| II.5.                                                                                                       | Conclusions .....                                                                                                                                                             | 133        |
| <b>III.</b>                                                                                                 | <b>Conclusions du chapitre</b>                                                                                                                                                | <b>140</b> |
| <b>CHAPITRE 4 : Influence de l'échelle expérimentale sur les paramètres effectifs de sorption du césium</b> |                                                                                                                                                                               | <b>142</b> |
| <b>I.</b>                                                                                                   | <b>Introduction</b>                                                                                                                                                           | <b>143</b> |
| <b>II.</b>                                                                                                  | <b>Article 3 “Influence of the experimental device on effective parameters of cesium sorption in laboratory conditions. Study with a nonlinear equilibrium-kinetic model”</b> | <b>144</b> |
| II.1.                                                                                                       | Introduction .....                                                                                                                                                            | 147        |
| II.2.                                                                                                       | Material and methods .....                                                                                                                                                    | 149        |
| II.2.1.                                                                                                     | Studied Soil.....                                                                                                                                                             | 149        |
| II.2.2.                                                                                                     | Input Solution .....                                                                                                                                                          | 151        |
| II.2.3.                                                                                                     | Batch experiments .....                                                                                                                                                       | 151        |
| II.2.4.                                                                                                     | Column experiments.....                                                                                                                                                       | 152        |
| II.2.5.                                                                                                     | Breakthrough curves analysis .....                                                                                                                                            | 153        |
| II.2.6.                                                                                                     | Sorption model .....                                                                                                                                                          | 154        |
| II.2.7.                                                                                                     | Reactive transport model .....                                                                                                                                                | 154        |
| II.2.8.                                                                                                     | Sorption parameters estimation .....                                                                                                                                          | 155        |
| II.3.                                                                                                       | Results .....                                                                                                                                                                 | 156        |
| II.3.1.                                                                                                     | Batch experiments .....                                                                                                                                                       | 156        |
| II.3.2.                                                                                                     | Column experiments.....                                                                                                                                                       | 157        |
| II.4.                                                                                                       | Discussion .....                                                                                                                                                              | 162        |
| II.4.1.                                                                                                     | Bridging the gap between batch and reactor disparities .....                                                                                                                  | 162        |
| II.4.2.                                                                                                     | Bridging the gap between sorption in stirred conditions and column experiments .....                                                                                          | 164        |

|                                            |            |
|--------------------------------------------|------------|
| II.5. Conclusions .....                    | 169        |
| <b>III. Conclusions du chapitre</b>        | <b>177</b> |
| <b>Discussion générale et perspectives</b> | <b>178</b> |
| <b>I. Discussion générale :</b>            | <b>179</b> |
| <b>II. Conclusion générale</b>             | <b>187</b> |
| <b>III. Perspectives</b>                   | <b>188</b> |
| <b>Références bibliographiques</b>         | <b>190</b> |

# Liste des figures

## Chapitre 1

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure chap1 I-0 :</b> Synthèse des processus physico-chimiques intervenant dans le transport réactif du césium dans les milieux poreux structurés.....                                                                                                                                                                    | 23 |
| <b>Figure chap1 I-1 :</b> Illustration des différents mécanismes de sorption d'un cation métallique : (1) sphère d'hydratation ; (2) Complexation en sphère externe ; (3a) complexation en sphère interne monodentate ; (3b) complexation en sphère interne bidentate ; (4) précipitation de surface (Sigg et al., 2001)..... | 26 |
| <b>Figure chap1 I-2 :</b> Illustration schématique de la structure des minéraux argileux de type 1:1 (Liewig et al., 2010).....                                                                                                                                                                                               | 29 |
| <b>Figure chap1 I-3 :</b> Illustration schématique de la structure des minéraux argileux de type 2:1 (Liewig et al., 2010).....                                                                                                                                                                                               | 30 |
| <b>Figure chap1 I-4 :</b> Illustration des cinq types de sites de sorption présents sur les minéraux argileux (Okumura et al., 2019).....                                                                                                                                                                                     | 31 |
| <b>Figure chap1 I-5 :</b> Synthèse des processus physiques pouvant avoir lieu avant la réaction de sorption (Tran et al., 2017).....                                                                                                                                                                                          | 35 |
| <b>Figure chap1 II-1 :</b> Présentation schématique d'un réacteur ouvert parfaitement agité. ....                                                                                                                                                                                                                             | 37 |
| <b>Figure chap1 III-1 :</b> Allure des trois familles d'isothermes de sorption les plus utilisés (Burnol, 2006).....                                                                                                                                                                                                          | 42 |
| <b>Figure chap1 III-2 :</b> Distribution des valeurs $K_d$ pour le césium en fonction des types des sols et des cofacteurs Rip et $RIP/K_{ss}$ (IAEA, 2009).....                                                                                                                                                              | 43 |
| <b>Figure chap1 IV-1 :</b> Illustration de la notion du volume élémentaire représentatif « VER » (Gaudet, 1978).....                                                                                                                                                                                                          | 50 |
| <b>Figure chap1 IV-2 :</b> Variation du coefficient de dispersion hydrodynamique en fonction du nombre de Péclet (Bear, 1979).....                                                                                                                                                                                            | 52 |

## Chapitre 2

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure chap2 II-1 :</b> Compartment representation of the Equilibrium-Kinetic (EK) model (Garcia-Sanchez et al., 2014) applied to $^{137}\text{Cs}$ sorption in the mineral soil. This model introduces type-1 sites with instantaneous sorption (with equilibrium parameter $K_{d1}$ ), and type-2 sites with kinetically controlled sorption (with first-order sorption and desorption rates $k^+$ and $k^-$ ). Cesium-137 concentrations are denoted $C_w$ ( $\text{Bq L}^{-1}$ ) in water, and $C_{s1}$ , $C_{s2}$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) in the solid phase. .... | 67 |
| <b>Figure chap2 II-2 :</b> Average monthly hydro-climatic conditions of the studied plots. Light blue bars correspond to precipitation rates $P$ (mm), and solid lines correspond to average monthly temperatures $T$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) measured at Kawamata during the period 1982-2012 (Climate-data.org). Dark blue bars represent the estimated monthly infiltration rates $q$ (mm) by application of Eq. (10).....                                                                                                                                               | 69 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure chap2 II-3 :</b> Instantaneous and cumulated $^{137}\text{Cs}$ input flux at the top of the mineral soil. This signal, resulting from a compartment model of the organic layer fitted to monitoring data, is here represented in the case of a unit contamination of $^{137}\text{Cs}$ ( $1 \text{ Bq m}^{-2}$ ) at the date of the accident.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 71 |
| <b>Figure chap2 II-4 :</b> Total $^{137}\text{Cs}$ input $I_0$ ( $\text{Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) at the top of the mineral soil was reconstructed as a direct deposit shortly after the accident and a slower input from the organic layer degradation. The initial deposit on the forest floor was supposed to last for one day on March 15th 2011, and to be instantaneously partitioned between the mineral soil (10%) and the organic layer (90%). The release flux of $^{137}\text{Cs}$ from the organic layer was modelled by a first-order rate constant. ....                                                                                                                                                                                                   | 72 |
| <b>Figure chap2 II-5 :</b> Profiles of $^{137}\text{Cs}$ total inventory ( $\text{kBq m}^{-2}$ ) observed (grey) and simulated with the fitted sorption parameters of $K_d$ model (red) and EK model (blue) for plot YC1. Zero depth corresponds by convention to the organic layer/mineral soil interface. Activities are decay-corrected to the accident date (March 15 <sup>th</sup> , 2011). Each measurement is represented by a vertical line that indicates the thickness of the sampled layer. Areas shaded in grey correspond to the 95% confidence intervals of the measurements. Red and blue shaded bands correspond to the uncertainty of simulated profiles resulting from the 95% uncertainty of fitted parameters of $K_d$ and EK models respectively. .... | 76 |
| <b>Figure chap2 II-6 :</b> Profiles of $^{137}\text{Cs}$ total inventory ( $\text{kBq m}^{-2}$ ) simulated with the fitted sorption parameters of $K_d$ model (red) and EK model (blue) in June 2011 (YC2011) and November 2030 (YC2030). Profiles are presented with the same conventions as in Fig. 5. Data for June 2011 were reported by (Takahashi et al., 2015). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 86 |
| <b>Figure chap2 SII-7 :</b> Evolution of $^{137}\text{Cs}$ distribution between the organic and mineral compartments of the soil simulated by considering that 10% of $^{137}\text{Cs}$ total fallout reached the mineral soil in the first day after the accident. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 94 |
| <b>Figure chap2 SII-8 :</b> Profiles of $^{137}\text{Cs}$ total stock ( $\text{kBq/m}^2$ ) simulated with the fitted sorption parameters of $K_d$ model (red) and EK model (blue) for plot YC2.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 95 |
| <b>Figure chap2 SII-9 :</b> Profiles of $^{137}\text{Cs}$ total stock ( $\text{kBq/m}^2$ ) simulated with the fitted sorption parameters of $K_d$ model (red) and EK model (blue) for plot YC3.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 96 |
| <b>Figure chap2 SII-10 :</b> Profiles of $^{137}\text{Cs}$ total stock ( $\text{kBq/m}^2$ ) simulated with the fitted sorption parameters of $K_d$ model (red) and EK model (blue) for plot YC4.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 97 |

### Chapitre 3

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figure chap3 II-1:</b> Principle of the continuously stirred flow-through tank reactor (CSTR) experiments conducted in this study. A solution is injected into the reactor chamber (of volume $V_r$ ) by its inlet port. The solution is injected at a constant flow rate $Q_i$ and is only contaminated during contamination stage (with concentration $C_i$ ). Contaminant dilutes and interacts with the solid phase (with mass $m$ and contamination concentration $C_s$ ) inside the chamber. The reactor chamber is well-mixed and has a homogenous contaminant concentration in solution $C_w$ that is monitored at the outlet port. .... | 113 |
| <b>Figure chap3 II-2:</b> The three stages of continuously stirred flow-through tank reactor (CSTR) experiments conducted in this study. During each experiment, input solution was                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| injected at a constant flow rate $Q_i$ ( $\text{mL h}^{-1}$ ). During pre-conditioning (I) and decontamination (III) stages, input solution was a cesium-free solution. During contamination (II), input solution had a constant cesium concentration $C_i$ ( $\text{mol L}^{-1}$ ). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 114 |
| <b>Figure chap3 II-3:</b> Compartment representation of the 5-parameter Equilibrium-Kinetic model EK5 applied to Cs sorption in this study. The model considers two types of solid sites for sorption: type-1 sites with instantaneous sorption (with equilibrium parameter $K_{d1}$ [ $\text{L kg}^{-1}$ ]), and type-2 sites with kinetically controlled sorption (with first-order sorption and desorption constants $k^+$ [ $\text{L kg}^{-1} \text{s}^{-1}$ ] and $k^-$ [ $\text{s}^{-1}$ ]). $C_{s1}^{\text{max}}$ [ $\text{mol kg}^{-1}$ ] and $C_{s2}^{\text{max}}$ [ $\text{mol kg}^{-1}$ ] denote the sorption capacities of type-1 and type-2 sites. Contaminant concentrations are denoted $C_w$ [ $\text{mol L}^{-1}$ ] in water, and $C_{s1}$ , $C_{s2}$ [ $\text{mol kg}^{-1}$ ] in the solid phase. .... | 117 |
| <b>Figure chap3 II-4:</b> Curves of normalized concentrations $C_w/C_i$ at reactor outlets as a function of normalized volume passing through the reactor $V/V_r$ (breakthrough curves, also noted BTC). Dots correspond to observations and color lines correspond to least squares fits with the $K_d$ (purple), EK3 (red) and EK5 (green) models. Vertical bars correspond to the confidence intervals of the observations. Purple, red, and green shaded bands correspond to the 95% parametric uncertainty of fitted curves. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 120 |
| <b>Figure chap3 II-5:</b> Cs breakthrough curves simulated by the EK5 model with $C_{s1}^{\text{max}}$ (resp. $C_{s2}^{\text{max}}$ ) equal to the ion exchange (resp. Surface complexation) sites densities ( <b>Table chap3 II-8</b> ). Other parameters ( $K_{d1}$ , $k^+$ , and $k^-$ ) were at fitted values ( <b>Table chap3 II-6</b> ). ..                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 128 |
| <b>Figure chap3 II-6:</b> Percentage of occupied sites for type-1 equilibrium (green) and type-2 kinetic (red) sites, as simulated by the EK5 model with fitted parameters ( <b>Table chap3 II-6</b> ). Cumulated flowed volume at the reactor outlet $V$ is normalized by the volume $V_r$ of the reactor chamber. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 130 |
| <b>Figure chap3 II-7:</b> Applicability domains of the models $K_d$ , EK3 and EK5 at a given time $t$ of a reactive transport scenario with mean residence time of water $T_w(t)$ and soil sorbed concentration $C_s(t)$ . This representation is specific to this study, where it was observed that type-2 sorption time $T^+$ was shorter than desorption time $T^-$ , and that the number of type-2 sorption sites ( $C_{s2}^{\text{max}}$ ) was much lower than the number of type-1 sites ( $C_{s1}^{\text{max}}$ ). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 132 |

## Chapitre 4

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figure chap4 II-1:</b> Sorption isotherm representing the variation of the distribution ratio $R_d$ as a function of dissolved cesium concentration after 48 hours. Dots correspond to observations and the line corresponds to least squares fit of the EK5 model. ....                                                                                  | 156 |
| <b>Figure chap4 II-2:</b> Curve of the temporal variation of conductivity at the column outlet after injection of an inert tracer ( $0.02 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl solution). Black dots correspond to observed values (one measurement per second) and the red line corresponds to the simulated curve using the convection-dispersion equation (CDE). .... | 158 |
| <b>Figure chap4 II-3:</b> Curves of normalized concentrations $C_w/C_i$ measured at column outlets as a function of normalized volume passing through the column $V/V_p$ (breakthrough curves, also noted BTC). ....                                                                                                                                         | 159 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figure chap4 II-4:</b> Curves of normalized concentrations $C_w/C_i$ at column outlets as a function of time post injection (breakthrough curves, also noted BTC). Dots correspond to observations and green lines correspond to least squares fits with the EK5 model. Vertical bars correspond to the confidence intervals of the observations.....                                                                                                            | 160 |
| <b>Figure chap4 II-5:</b> Simulated sorption isotherm using EK5 parameters obtained at the batch level (blue), reactor level (orange). EK5 parameters corresponding to each simulation are summarized in <b>Table chap4 II-6</b> . The orange band corresponds to the 95% parametric uncertainty at the reactor level ( <b>Chapter 3</b> ). Filled and hollow dots correspond respectively to data obtained at equilibrium from batch and reactor experiments. .... | 163 |
| <b>Figure chap4 II-6:</b> Curve of normalized $^{45}\text{Ca}$ concentrations $C_w/C_i$ measured at column outlets as a function of normalized volume passing through the column $V/V_p$ .....                                                                                                                                                                                                                                                                      | 165 |
| <b>Figure chap4 II-7:</b> Simulated breakthrough curves using EK5 parameters obtained at the reactor level (orange) and column level (blue). Dots and vertical bars correspond to observations and their confidence intervals. ....                                                                                                                                                                                                                                 | 166 |
| <b>Figure chap4 II-8:</b> Simulated breakthrough curves using EK5 parameters obtained on each column individually ( <b>Table chap4 II-7</b> ). Dots and vertical bars correspond to observations and their confidence intervals. ....                                                                                                                                                                                                                               | 167 |
| <b>Figure chap4 II-9:</b> Simulated Cesium inventory on equilibrium (orange) and kinetic (blue) site at a depth equal to halfway through the column height. Simulations were conducted using EK5 parameters obtained on each column individually ( <b>Table chap4 II-7</b> ). ....                                                                                                                                                                                  | 169 |
| <b>Figure chap4 SII-10:</b> Variation of the dispersion coefficient as a function of the Darcy velocity. Each dot corresponds to least squares fit of the convection diffusion equation on a tracing experiment. Colors (Purple, red and green) indicate on which column the tracing experiment was conducted. ....                                                                                                                                                 | 175 |
| <b>Figure chap4 SII-11:</b> Breakthrough curve of experiment C6-Q20 (Black) and conductivity monitoring during this experiment (Red) showing a correspondence between the cesium concentration spike and the increase in solution conductivity.....                                                                                                                                                                                                                 | 175 |
| <b>Figure chap4 SII-12:</b> Breakthrough curve of experiment C6-Q20 (Black) and temperature monitoring during this experiment (Red) showing a correspondence between the cesium concentration spike and the increase of temperature. ....                                                                                                                                                                                                                           | 176 |

## Discussion générale

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figure D. I-1 :</b> Contribution des sites à l'équilibre (orange) et cinétiques (rouge) à la sorption en fonction de la concentration en solution en réacteurs fermées.....                                                                                                                                                                                                                                                    | 185 |
| <b>Figure D. I-2 :</b> Courbes de percée en réacteurs ouverts simulées par le modèle EK5. La courbe bleue représente un ajustement des 5 paramètres sur les 4 expériences. La courbe rouge représente un ajustement des paramètres cinétiques ( $k^+$ et $k^-$ ) sur les manip S8-10 et S8-35 en fixant les autres paramètres ( $K_{d1}$ , $C_{s1}^{\max}$ et $C_{s2}^{\max}$ ) aux valeurs identifiées en réacteurs fermés. .... | 186 |

# Liste des tableaux

## Chapitre 1

|                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Table chap1 III-1 :</b> Synthèse des travaux antérieurs utilisant les modèles empiriques de sorption pour décrire la rétention du césium .....                                        | 46 |
| <b>Table chap1 III-2 :</b> Synthèse des travaux antérieurs utilisant les modèles de sorption empiriques multi-sites à l'équilibre ou cinétiques pour décrire la rétention du césium..... | 48 |

## Chapitre 2

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Table chap2 II-1 :</b> Statistics summary of $K_d$ and EK model fitted on normalized profiles of $^{137}\text{Cs}$ inventory. Fits were conducted either separately on each plot (columns YC1, YC2, YC3 and YC4) or simultaneously on all plots (column YC). Sum of squares denotes the sum of squared errors between model predictions and observations (Eq. (14)). Likelihood ratio (LR) statistic was calculated with Eq. (15). Its associated p-value was derived from the approximate chi-squared distribution for LR as described in section II.2.4.2. .... | 78 |
| <b>Table chap2 II-2 :</b> Parameter values of $K_d$ and EK model fitted on normalized profiles of $^{137}\text{Cs}$ inventory. Fits were conducted either separately on each plot separately (YC1, YC2, YC3 and YC4) or simultaneously on all plots (YC). Min and Max represent the limits of the 95% confidence interval, as defined by the Beale method (described in section II.2.4.3). $T^+$ and $T^-$ respectively denote the half-times of sorption and desorption reactions and SS denotes the sum of squares. ....                                           | 79 |
| <b>Table chap2 II-3 :</b> Equilibrium and kinetic sorption parameters of $^{137}\text{Cs}$ derived from the literature. Values were recalculated using site specific parameters of this study ( $D$ , $\theta$ , $\rho$ ,...) to follow the model formulation adopted in this study. ....                                                                                                                                                                                                                                                                            | 83 |
| <b>Table chap2 SII-4 :</b> Relaxation mass depth $\beta$ ( $\text{g cm}^{-2}$ ) calculated on the profiles of $^{137}\text{Cs}$ total inventory ( $\text{kBq m}^{-2}$ ) in the sampled layers of each plot. $\beta$ was derived either from measured profiles (column Data) or from profiles simulated with the fitted parameters of $K_d$ and EK models (columns $K_d$ and EK). ....                                                                                                                                                                                | 98 |
| <b>Table chap2 SII-5:</b> Statistics summary of kinetic only and EK model fitted on normalized profiles of $^{137}\text{Cs}$ stock. Fits were conducted either separately on each plot (columns YC1, YC2, YC3, and YC4) or simultaneously on all plots (column YC). Sum of squares denotes the sum of squared errors between model predictions and observations (eq 12). p-value was derived from the approximate chi-squared distribution for LR as described in section II.2.4.2 .....                                                                             | 98 |
| <b>Table chap2 SII-6:</b> Statistics summary of no kinetic desorption ( $k^- = 0$ ) and EK model fitted on normalized profiles of $^{137}\text{Cs}$ stock. Fits were conducted either separately on each plot (columns YC1, YC2, YC3, and YC4) or simultaneously on all plots (column YC). Sum of                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| squares denotes the sum of squared errors between model predictions and observations (eq 12). p-value was derived from the approximate chi-squared distribution for LR as described in section II.2.4.2 .....                                                                                                                                               | 99  |
| <b>Table chap2 SII-7:</b> Measured depth profiles of dry density, water content and Cs-137 inventory on plots YC1-YC4 (2013-2018) .....                                                                                                                                                                                                                     | 100 |
| <b>Table chap3 II-1:</b> Physico-chemical and mineralogical characteristics of soils H and S. Clay, silt and sand percentages correspond to the granulometric classes of the international scale. Illite, Montmorillonite and kaolinite percentages correspond to mineralogical composition, as determined by the X-Ray Diffractometry (XRD) technique..... | 112 |

### Chapitre 3

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Table chap3 II-2:</b> Composition of the input solutions used for the stirred flow-through reactor experiments with the soils S and H. All concentrations are presented in $\text{mol L}^{-1}$ .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 115 |
| <b>Table chap3 II-3:</b> Experimental conditions of the 4 stirred flow-through reactor experiments conducted for soils S and H. The name of each experimental condition (e.g. “S8-10”) indicates the combination of soil name (i.e. S or H), approximate cesium input concentration $C_i$ (i.e. $10^{-3}$ , $10^{-5}$ or $10^{-8}$ $\text{mol L}^{-1}$ ) and approximate flowrate $Q_i$ (i.e. 10 or 35 $\text{mL h}^{-1}$ ).....                                                                                       | 115 |
| <b>Table chap3 II-4:</b> Experimental and EK5 simulated stocks of Cs at the end of contamination and decontamination stages II and III as defined in equation (9). Restitution is defined at the ratio of the desorbed and sorbed stocks of Cs.....                                                                                                                                                                                                                                                                    | 122 |
| <b>Table chap3 II-5:</b> Statistics summary of the fits of sorption models ( $K_d$ , EK3 and EK5). For each soil, sorption models were fitted simultaneously on the 4 stirred flow-through reactor experiments. Sum of squares S denotes the sum of squared errors between model predictions and observations (Eq. (13)). Likelihood ratio (LR) statistic was calculated with Eq. (14). Its associated p-value was derived from the approximate chi-squared distribution for LR as described in section II.2.4.2. .... | 123 |
| <b>Table chap3 II-6:</b> Fitted parameter values of the EK5 model. Values correspond to ordinary least-squares estimations, and intervals correspond to conservative 95% confidence intervals. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 124 |
| <b>Table chap3 II-7:</b> Local identifiability of EK5 parameters for soils S and H .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 125 |
| <b>Table chap3 II-8:</b> Exchange and surface complexation sites densities derived from the mineralogical properties of the studied soils.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 127 |

### Chapitre 4

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Table chap4 II-1:</b> Physico-chemical and mineralogical characteristics of the studied soil. Clay, silt and sand percentages correspond to the granulometric classes of the international scale. Illite, Montmorillonite and kaolinite percentages correspond to mineralogical composition, as determined by the X-Ray Diffractometry (XRD) technique..... | 150 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Table chap4 II-2:</b> Experimental conditions of the 9 batch reactor experiments conducted on soil S. ....                                                                                                                                                                                                                                 | 152 |
| <b>Table chap4 II-3:</b> Experimental conditions of the three column experiments. The name of each experimental condition (e.g. “C4-Q6”) indicates the combination of approximate cesium input concentration $C_i$ (i.e. $10^{-4}$ or $10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> ) and approximate flowrate $Q_i$ (i.e. 6 or 20 mL h <sup>-1</sup> ). .... | 153 |
| <b>Table chap4 II-4:</b> Fitted parameter values of the EK5 model. Values correspond to ordinary least-squares estimations. ....                                                                                                                                                                                                              | 157 |
| <b>Table chap4 II-5:</b> Fitted parameter values of the EK5 model on column breakthrough curves. Values correspond to ordinary least-squares estimation and min and max correspond least squares estimation after taking into account the confidence intervals of the input parameters (input concentration $C_i$ and volume $V_i$ ). ....    | 161 |
| <b>Table chap4 II-6:</b> Fitted parameter values of the EK5 model on the three experimental scales used in this study (Batch, reactor and column). ....                                                                                                                                                                                       | 162 |
| <b>Table chap4 II-7:</b> Fitted parameter values of the EK5 model obtained on each column experiment individually. ....                                                                                                                                                                                                                       | 167 |
| <b>Table chap4 SII-8 :</b> Summary of the tracing experiments conditions and the corresponding dispersion coefficients fitted on each experiment. ....                                                                                                                                                                                        | 174 |

## **Discussion générale**

|                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Table D. I-1 :</b> Synthèse des protocoles expérimentaux permettant l’identification des paramètres du modèle EK5 ..... | 186 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

# INTRODUCTION GENERALE

La rétention des solutés par la phase solide - appelée sorption (Sposito, 1984) - joue un rôle important dans leur devenir dans l'environnement. Elle influence, entre autres, leur mobilité (migration verticale dans le sol, dispersion dans les nappes d'eau souterraines, transfert par ruissellement/érosion et en rivière), leur biodisponibilité (i.e. prélèvement racinaire) et dans le cas des radionucléides, leur impact radiologique.

La deuxième moitié du vingtième siècle a été marquée par l'avènement d'une nouvelle source de contamination suite au développement de la technologie nucléaire. Cette contamination nucléaire a d'abord été d'origine militaire suite aux retombées atmosphériques des essais d'armes nucléaires dans les années 1950 et 1960 puis accidentelle suite aux accidents survenus entre autres dans les centrales nucléaires de production électrique à Tchernobyl en 1986 puis à Fukushima en 2011.

Arrivés au sol, les radionucléides rejetés peuvent impacter l'ensemble des ressources naturelles. D'une part, ils peuvent atteindre les végétaux par voie racinaire et ainsi contaminer toute la chaîne alimentaire. D'autre part, ils peuvent atteindre les ressources en eau surfaciques par ruissellement ou souterraines par transfert vertical dans la zone non saturée du sol. Il est donc important de comprendre le comportement des radionucléides dans les sols afin de mieux prédire leur impact et d'estimer les risques sanitaires et écologiques qui leur sont associés.

Parmi les différents radionucléides pouvant contaminer le sol, le  $^{137}\text{Cs}$  est considéré comme la source de contamination nucléaire la plus importante. D'abord, sa demi-vie relativement longue (30,2 années) lui procure une capacité de persistance importante dans l'environnement. Ensuite, cet élément est fortement retenu par les minéraux argileux présents dans les couches superficielles du sol ce qui lui permet de rester en surface et ainsi une disponibilité au prélèvement racinaire. Enfin, le césium partage plusieurs éléments de similitude avec le potassium présent en solution (cation monovalent ( $\text{Cs}^+$ ), faible sphère d'hydratation). Cette similitude chimique lui permet d'emprunter les mêmes transporteurs que le potassium, ce qui favorise son absorption par les plantes (et une contamination de la chaîne alimentaire par la suite).

Ainsi, une bonne prédiction du transport des contaminations radioactives dans les sols exige une identification précise des processus qui interviennent dans les échanges liquides-solides de ces éléments.

En modélisation opérationnelle, la sorption est souvent modélisée par un paramètre unique (nommé  $K_d$ ) qui décrit la répartition de la contamination entre les phases solide et liquide. Il suppose que la réaction de sorption est linéaire, instantanée et complètement réversible (comportement idéal). Ce modèle est le plus utilisé grâce à sa simplicité et sa documentation abondante notamment dans le cas des radionucléides (IAEA, 2009).

Cependant, le modèle de sorption  $K_d$  a un pouvoir prédictif limité. Pour de nombreux contaminants et notamment le  $^{137}\text{Cs}$ , des comportements non idéaux sont observés au laboratoire et sur le terrain : non-équilibre physique/chimique, non-linéarité, non réversibilité et pseudo-irréversibilité (Durrant et al., 2018; Lee et al., 2013; Valcke and Cremers, 1994). Dans ces situations, les hypothèses du modèle  $K_d$  ne sont pas vérifiées et peuvent conduire à

sous-évaluer le risque environnemental. En conditions de transport réactif, elles conduisent notamment à surestimer le temps de transfert à la nappe (Ardois and Szenknect, 2005) et à sous-estimer le temps de décontamination du sol (Missana et al., 2004).

Plusieurs approches alternatives ont été proposées afin de remédier aux lacunes des modèles empiriques de type  $K_d$ . Parmi elles, les approches de type équilibre-cinétique (EK) décrivent la sorption par une combinaison des lois d'équilibre et cinétiques. Cette famille de modèles a été initialement développée pour décrire la sorption des intrants agricoles (engrais, pesticides, herbicides) (Selim et al., 1977; Van Genuchten et al., 1974). Cette approche a été appliquée plus récemment à la sorption des radionucléides au laboratoire (Garcia-Sanchez et al., 2014; Lee et al., 2013) et sur le terrain (Kurikami et al., 2017; Montes et al., 2013), mais son applicabilité n'a pas été complètement démontrée.

Dans un contexte d'amélioration des outils de modélisation du transfert des radionucléides dans les milieux terrestres, l'objectif général de ce projet de thèse (cofinancé par l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) et Electricité de France (EDF)) est de proposer et valider à différentes échelles expérimentales une modélisation de la sorption du césium de type EK alternative au modèle  $K_d$ .

Le **chapitre 1** présente une synthèse bibliographique détaillant les processus intervenant dans la rétention du césium à l'interface solide-liquide. Une synthèse des différentes approches de modélisation de la rétention du césium et de transfert dans les milieux poreux a été compilée. Un état des lieux des différents protocoles expérimentaux permettant l'étude du transfert du césium a également été réalisée ainsi qu'une analyse des effets d'échelle expérimentale sur la caractérisation de ce transfert. A la fin de ce chapitre, les objectifs et les axes de recherche de cette thèse sont annoncés.

Le **chapitre 2** est consacré à l'étude de l'influence du non-équilibre sur la migration du  $^{137}\text{Cs}$  dans des sols minéraux forestiers de la préfecture de Fukushima. Deux approches de modélisation de sorption instantanée et cinétique sont confrontées sur une série de profils de contamination en  $^{137}\text{Cs}$  mesurés directement sur le terrain. Les conséquences à court et long terme de l'hypothèse de sorption non-équilibrée sont présentées et les limites d'une identification des paramètres de sorption à partir de données issus du terrain sont discutées.

Le **chapitre 3** est focalisé sur la quantification des effets du non-équilibre chimique ainsi que la non-linéarité de la sorption sur la rétention du césium par les sols. Une série d'expériences de sorption en réacteurs ouverts parfaitement agités est réalisée sur deux sols de caractéristiques physico chimiques contrastées. Les résultats obtenus sont utilisés pour étudier la validité et identifier les paramètres d'un modèle de sorption prenant en compte la non-linéarité et le non-équilibre de la réaction de sorption. Une discussion du sens physique des paramètres obtenus ainsi que des domaines d'influence du non-équilibre et de la non-linéarité sur la réaction de sorption est présentée.

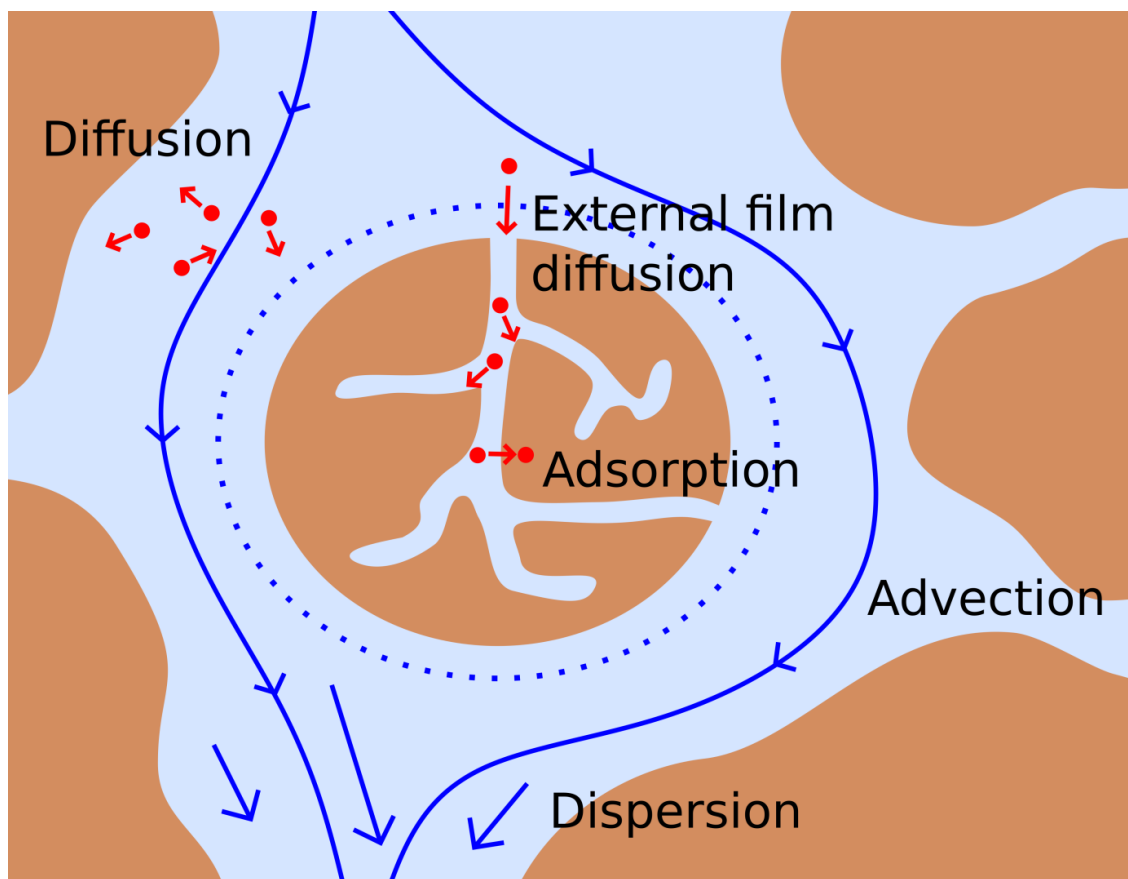
Le **chapitre 4** se concentre sur l'effet de l'échelle expérimentale sur l'estimation des paramètres effectifs de sorption. Pour un sol précédemment étudié, la sorption est caractérisée à l'échelle de réacteurs batchs et de colonnes de sol. Les paramètres du modèle EK obtenus à

chaque échelle sont présentés et les différentes hypothèses pouvant expliquer leurs différences sont discutées.

Le **dernier chapitre** établit une synthèse des principaux résultats obtenus durant cette thèse ainsi qu'une discussion générale et propose des perspectives de recherche à ce travail.

CHAPITRE 1 : Etude du  
transport réactif du césium en  
milieux poreux : Etat de l'art

L'étude du transport réactif du césium en milieu poreux est un sujet à l'interface de plusieurs disciplines (chimie du sol, écoulements souterrains, transferts en masse, modélisation environnementale). Elle requiert la compréhension des différents processus ayant lieu dans les milieux poreux incluant plusieurs compartiments (phase solide, liquide et gazeuse) et leurs interactions (**Figure chap1 I-0**).



**Figure chap1 I-0** : Synthèse des processus physico-chimiques intervenant dans le transport réactif du césium dans les milieux poreux structurés.

L'objectif de ce chapitre est de présenter un état de l'art (**Partie 1**) sur les différentes études menées jusqu'à présent traitant des principaux processus intervenant dans le transport réactif du césium dans les milieux poreux. Cette première partie traite d'abord la réactivité du césium dans l'interface sol-solution par une présentation des mécanismes de sorption et des différents paramètres physico-chimiques influençant cette réaction. Ensuite, une comparaison des différents dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude de la sorption du césium est effectuée en distinguant les avantages et les inconvénients de chaque protocole. Enfin, cette synthèse fait le point sur l'ensemble des modèles (empiriques, phénoménologiques et mécanistes) proposés dans la littérature pour décrire les réactions de sorption ainsi que les modèles de transport inerte dans les milieux poreux. Dans un second temps (**Partie 2**), un bilan est fait sur les lacunes observées concernant l'étude de la sorption du césium en milieu poreux pour ensuite présenter la problématique scientifique générale de cette thèse ainsi que les objectifs auxquels elle cherche à répondre.



# Partie 1 : Etat de l'art

## **I. Réactivité du césium à l'interface sol/solution**

### **I.1. Généralités sur le césium**

Le césium stable  $^{133}\text{Cs}$  se trouve dans les milieux poreux dans une gamme de concentration entre 0,3 et 25 mg kg<sup>-1</sup> (Lindsay, 1979). Il existe trois isotopes radioactifs du césium avec des demi-vies contrastées :  $^{134}\text{Cs}$  (2,05 ans),  $^{135}\text{Cs}$  (2,3 10<sup>6</sup> ans) et  $^{137}\text{Cs}$  (30,2 ans). Dans l'environnement, il existe à l'état d'oxydation +I.

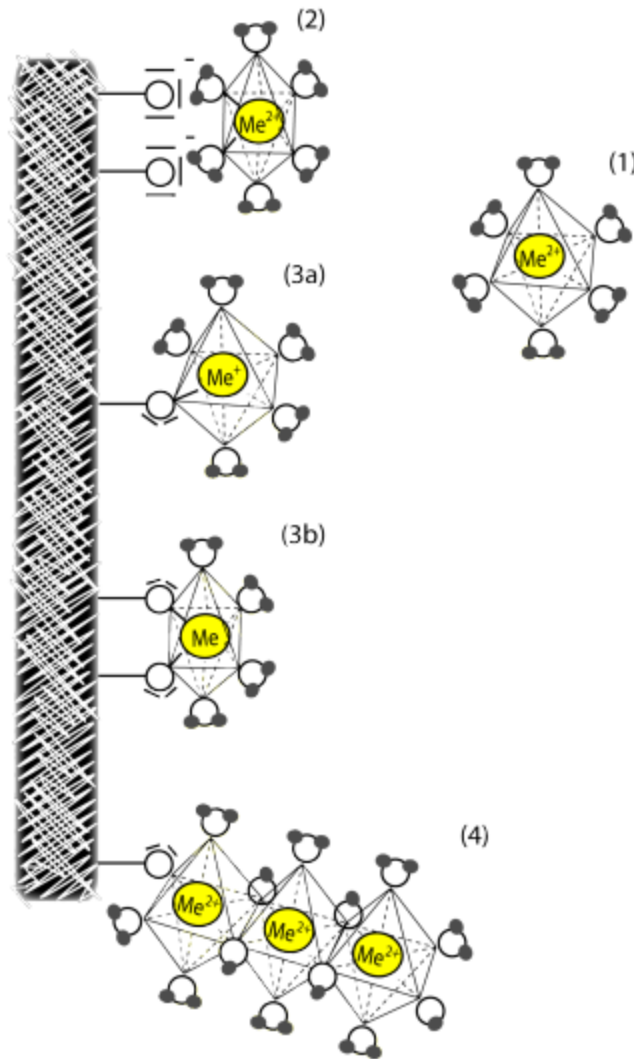
Le césium est présent dans les eaux souterraines sous forme Cs<sup>+</sup> quand les conditions suivantes sont réunies (Szenknect, 2003):

- pH entre 4 et 10,5
- Force ionique inférieure à 0,1 mol L<sup>-1</sup>
- Concentration en acides humiques inférieure à 5 mg L<sup>-1</sup>

Ces conditions décrivent l'état de la majorité des eaux naturelles ce qui rend la spéciation du césium très limitée.

### **I.2. Mécanismes de sorption**

Le terme sorption englobe tous les processus à l'interface solide-liquide conduisant à un changement de phase d'un soluté ou à la transformation d'une surface en raison de la présence du soluté ou de son environnement (Goldberg, 2013; Sigg et al., 2001). Parmi ces processus, on distingue l'adsorption, l'absorption et la précipitation (**Figure chap1 I-1**).



**Figure chap1 I-1 :** Illustration des différents mécanismes de sorption d'un cation métallique : (1) sphère d'hydratation ; (2) Complexation en sphère externe ; (3a) complexation en sphère interne monodentate ; (3b) complexation en sphère interne bidentate ; (4) précipitation de surface (Sigg et al., 2001).

### I.2.1. L'adsorption

L'adsorption est un mécanisme de surface qui consiste en la fixation d'une espèce en solution sur la surface du solide. Ce processus représente la majorité des échanges à l'interface solide-liquide (Sposito, 1989). On distingue deux processus d'adsorption : La complexation en sphère externe et interne.

- La complexation en sphère externe a lieu quand les cations sont attirés par la surface du solide chargée négativement et la fixation se fait grâce aux forces de type van der Waals ou coulombiennes. Ces échanges peuvent être complètement décrits en connaissant la charge et le rayon des éléments fixés (Sposito, 1984) et concernent donc principalement les éléments alcalins et alcalino-terreux relativement légers (sodium, magnésium, calcium,...). Cette fixation est dite externe parce que les cations

ne sont pas directement en contact avec la surface solide. En effet, la liaison est assurée par la sphère d'hydratation du cation ce qui les rend facilement échangeables avec la surface solide. Les complexations de sphère externe sont alors souvent facilement réversibles (Manceau et al., 2002).

- La complexation en sphère interne a lieu quand un cation est directement lié à la surface solide après avoir perdu sa sphère d'hydratation. Cette fixation est assurée par des liaisons covalentes et/ou électrostatiques ce qui rend la rétention des cations difficilement réversible (Manceau et al., 2002).

### **I.2.2. La précipitation**

Les processus de complexation induisent une augmentation locale de la concentration du cation sorbé. Quand celle-ci dépasse le produit de solubilité du cation fixé, un précipité solide se forme à l'interface solide-liquide. La solubilité des sels du césium dans l'eau est très élevée ce qui rend la géochimie de cet élément dans les eaux souterraines insensible à ces phénomènes de précipitation.

### **I.2.3. L'absorption**

Contrairement à l'adsorption qui a lieu à la surface du solide, l'absorption est un phénomène de volume qui consiste en l'incorporation de l'élément sorbé à l'intérieur du sorbant (Devallois, 2009; Krauskopf and Bird, 1995).

## **I.3. Paramètres influençant la sorption**

Plusieurs paramètres physico-chimiques influencent les mécanismes de sorption présentés précédemment. Parmi les plus importants, on distingue la structure de l'interface solide, le pH, la force ionique, et la compétition cationique.

### **I.3.1. La nature de la phase solide**

La rétention des éléments en solution par la phase solide est principalement dépendante de la nature de celle-ci. En effet, le sol est composé de plusieurs phases porteuses hétérogènes (minéraux argileux, carbonates, oxydes métalliques, matière organique, etc.). Ainsi, la phase porteuse principale varie en fonction de l'élément étudié. Par exemple, la rétention du césium s'effectue principalement sur les minéraux argileux (Cornell, 1993; Fuller et al., 2015; Okumura et al., 2019). Pour l'iode, la rétention se fait principalement sur la matière organique ainsi que sur les oxydes et hydroxydes métalliques (Bowley, 2013; Muramatsu et al., 1990; Shetaya et al., 2012). Enfin, le sélénium est sorbé sur différentes phases porteuses en fonction de son degré d'oxydation ; il est précipité par les métaux lourds quand il est présent sous

forme de sélénure  $\text{Se}^{2-}$  (Masscheleyn and Patrick Jr, 1993; Séby et al., 1998) tandis qu'il est fixé sur les surfaces de minéraux sous sa forme de sélénite  $\text{Se}^{4+}$  (Neal and Sposito, 1989).

### **I.3.2. Le pH**

De manière générale, la variation du pH influence la capacité du sol à sorber les cations en variant les charges électriques superficielles du sol (Sposito, 1989). En effet, une augmentation du pH (suite à la diminution de la concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en solution du sol) induit une augmentation de l'attraction électrostatique des cations par le sol. Inversement, une augmentation du pH induit une diminution de la sorption des anions. Ainsi, à pH acide, la compétition pour accès des cations aux sites négativement chargés est plus importante suite à la forte concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en solution (Giannakopoulou et al., 2007). Le pH peut également avoir un effet sur la spéciation chimique des éléments en solution (ex. U, Se,...). Dans le cas du Cs, le pH n'influence pas directement cet élément puisqu'il reste présent sous forme  $\text{Cs}^+$  sur une large gamme de pH (4 - 10.5). Cependant, le pH peut influencer de façon indirecte sa rétention en variant les propriétés d'échange de la phase solide (Cornell, 1993).

### **I.3.3. La force ionique**

La force ionique est un indicateur de la concentration totale des ions présents en solution. Une augmentation de cette force ionique indique que plus d'éléments sont disponibles pour être échangés. Cet échange se fait principalement par complexation en sphère externe régie par des forces électrostatiques (Audry, 2003). L'augmentation de la force ionique peut également engendrer une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique qui se forme à la surface de la phase solide suite à la liaison des ions libres présents en solution aux ions déjà adsorbés par la surface solide.

### **I.3.4. La compétition cationique**

Sachant que les réactions de sorption sur les argiles se font principalement par des échanges d'ions (échanges entre les ions présents en solution et ceux fixés sur le solide) et étant donné que le nombre de sites de sorption d'un sol est limité, des effets de compétition entre les ions peuvent avoir lieu quand ces derniers ont une affinité aux mêmes sites de rétention ou si leurs concentrations sont très importantes en solution. Par exemple, il a été démontré que la présence de  $\text{Ca}^{2+}$  en solution influence la capacité du sol à sorber le nickel et le cadmium (Wang et al., 1997). Similairement, la sorption du Cs est influencée par la concentration des cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  en solution (Cornell, 1993).

## **I.4. Les phases porteuses du Cs**

La sorption du césium se produit principalement sur les minéraux argileux (Brouwer et al., 1983; Comans et al., 1991; Fuller et al., 2015; Park et al., 2019; Poinssot et al., 1999) et, dans

une moindre mesure, sur la matière organique (Dumat et al., 1997; Rigol et al., 2002; Roussel-Debet and Colle, 2005; Staunton et al., 2002).

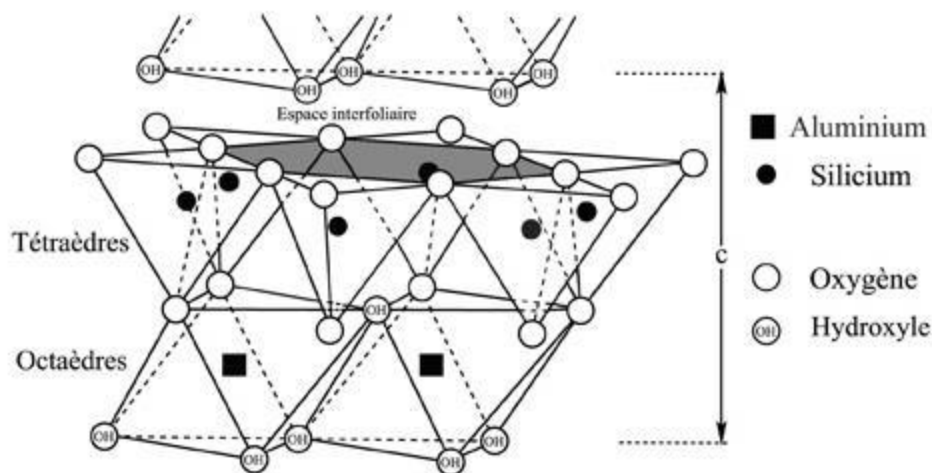
#### I.4.1. Les minéraux argileux

Afin de bien comprendre les mécanismes de rétention du césium par les minéraux argileux, il est d'abord important de décrire la structure de ces derniers.

Les minéraux argileux proviennent principalement de l'altération des roches siliceuses suite à plusieurs processus de désagrégation physique, mécanique ou chimique. Ils sont constitués d'un empilement de couches de tétraèdres siliceux et octaèdres formant des feuillets chargés négativement à leur surface (**Figure chap1 I-2 & Figure chap1 I-3**). En fonction de la structure de ces empilements, on peut distinguer plusieurs types de minéraux argileux.

##### I.4.1.1. Minéraux de type 1:1 (T-O)

Les argiles de type 1:1 (famille des kaolinites) sont constituées d'une succession de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O) d'une épaisseur caractéristique d'environ 7 Å (**Figure chap1 I-2**). Ces couches sont liées entre elles par des liaisons hydrogènes (O-H). Ces liaisons sont suffisamment solides pour rendre ces minéraux stables et difficilement pénétrables par les molécules d'eau. Les minéraux argileux de type (T-O) ne sont donc pas gonflants.



**Figure chap1 I-2** : Illustration schématique de la structure des minéraux argileux de type 1:1 (Liewig et al., 2010)

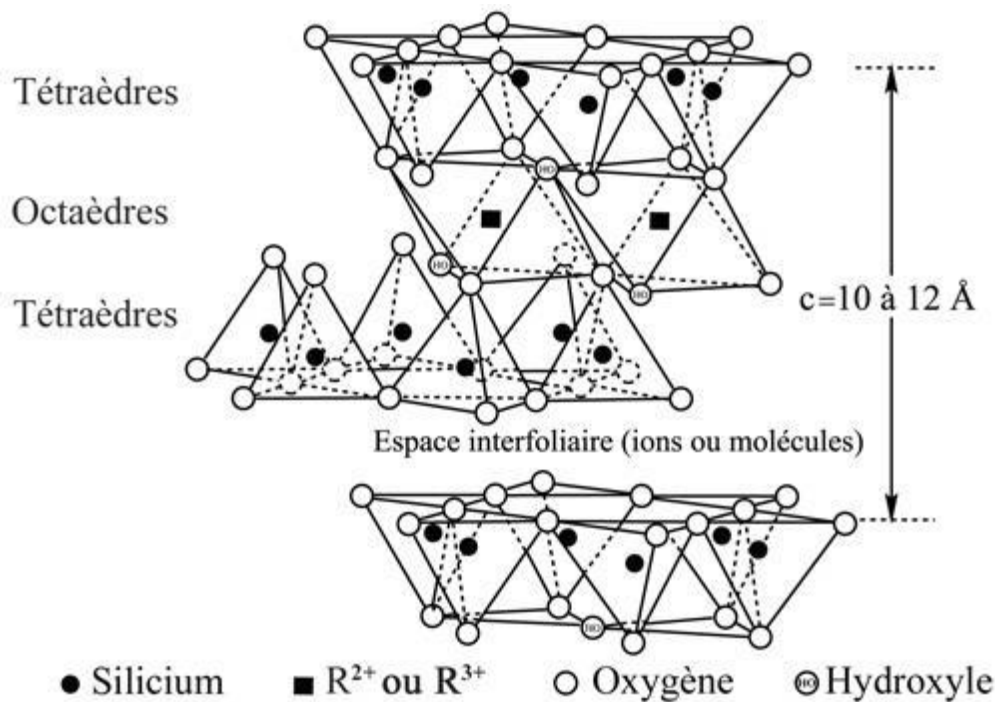
##### I.4.1.2. Minéraux de type 2:1 (T-O-T)

Les feuillets de cette famille de minéraux ont une épaisseur d'environ 10 Å et sont constitués d'une couche octaédrique (O) entre deux couches tétraédriques (T) (**Figure**

**chap1 I-3).** Cette famille comprend les illites, les montmorillonites et les micas différenciables par la nature des cations occupant le centre des couches tétraédriques et octaédriques ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ...).

Dans le cas des montmorillonites, la liaison entre les feuillets est assurée par des forces de van der Waals beaucoup plus faibles que les liaisons (H-O) caractéristiques des kaolinites. L'espace interfoliaire des montmorillonites est donc facilement accessible aux molécules d'eau et les rend beaucoup plus gonflantes que les autres familles de minéraux argileux. Au niveau de la couche octaédrique, les ions  $\text{Al}^{3+}$  peuvent être substitués essentiellement par des ions  $\text{Mg}^{2+}$  ce qui confère aux montmorillonites leur charge. On parle donc de substitution isomorphique.

Les illites sont formées par un empilement de feuillets similaire aux montmorillonites mais avec deux différences notables. D'une part, les ions  $\text{Si}^{4+}$  contenus dans la couche tétraédrique sont substitués par des ions  $\text{Al}^{3+}$ . D'autre part, la liaison entre les feuillets est assurée par des ions  $\text{K}^+$  caractérisés par une très faible capacité d'hydratation. Les illites sont donc non gonflantes.



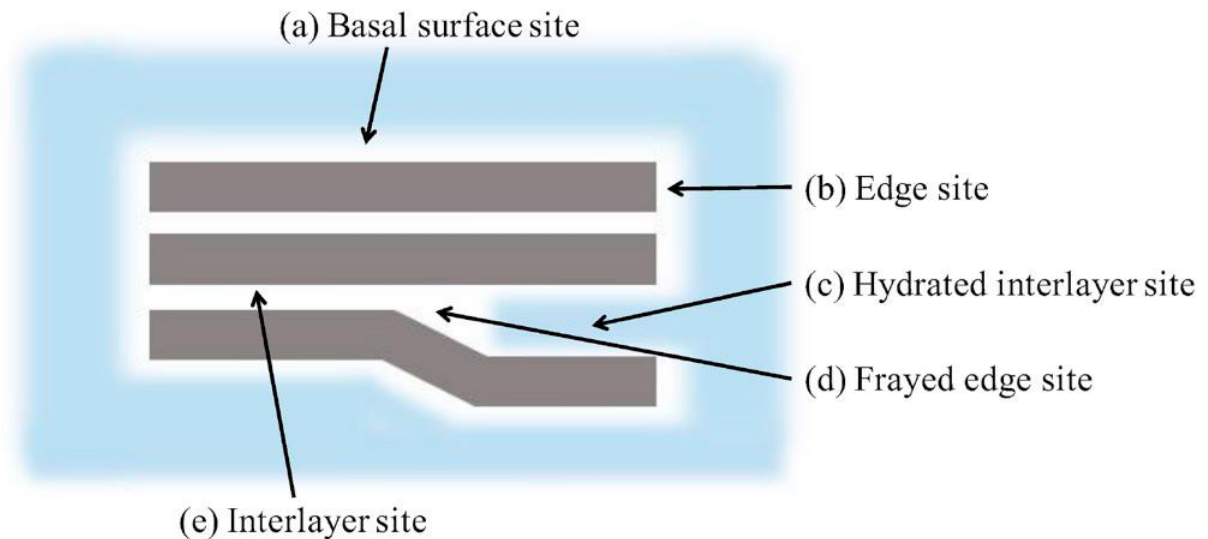
**Figure chap1 I-3 :** Illustration schématique de la structure des minéraux argileux de type 2:1 (Liewig et al., 2010)

#### I.4.2. Rétention du césium par les minéraux argileux

La rétention du césium par les minéraux argileux se fait généralement suite à un échange ionique. Un atome de césium hydraté peut s'associer à une surface négativement chargée formant ainsi un complexe de sphère externe. Il peut également perdre sa sphère d'hydratation

et former un complexe de sphère interne avec le solide. La nature de la complexation du césium influence donc son degré de réversibilité. En effet, les complexes de sphère externe représentent la partie réversible du césium adsorbé tandis que les complexes de sphère interne sont fixés de façon plus irréversible (Qin et al., 2012). La faible sphère d'hydratation du césium lui permet de pénétrer au niveau des espaces interfoliaires des minéraux argileux.

En général, cinq types de sites de sorption disponibles au niveau des minéraux argileux participent à la rétention du césium avec des degrés de réversibilité contrastés (Okumura et al., 2019).



**Figure chap1 I-4 :** Illustration des cinq types de sites de sorption présents sur les minéraux argileux (Okumura et al., 2019)

#### I.4.2.1. Les sites planaires

La sorption du césium par les sites planaires se fait par compensation de leurs charges négatives. Cette charge négative des surfaces planaires est due à une substitution isomorphique des cations  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Si}^{4+}$  présents sur les couches octaédriques et tétraédriques des argiles (Tournassat et al., 2016). La sorption du césium sur ces sites se fait suite à une complexation de sphère externe (Okumura et al., 2019) ce qui rend cette rétention facilement réversible.

#### I.4.2.2. Les sites de bordures

Les sites de bordures peuvent participer à la rétention du césium de deux façons différentes. D'une part, la variation du pH peut induire une protonation/déprotonation des groupes Si-OH et Al-OH présents sur ces sites et ainsi une création de charges négatives qui attirent le césium et permettent sa fixation par complexation de sphère interne (Tournassat et al., 2016). D'autre part, les sites de bordures contribuent à la formation d'autres sites de



sorption, notamment les FES et les sites interfoliaires hydratés (Fuller et al., 2015; Okumura et al., 2019).

#### **I.4.2.3. Les sites interfoliaires hydratés**

Les sites interfoliaires hydratés sont formés suite à la pénétration de l'eau porale entre les feuillets des minéraux argileux. Ces sites sont donc exclusivement présents dans les minéraux argileux gonflants (montmorillonite). La rétention du césium par ces sites se fait par complexation en sphère interne (Ikeda et al., 2015). Pourtant, la forte accessibilité de l'eau porale à ces sites rend la rétention plus réversible que sur d'autres sites interfoliaires non hydratés (Durrant et al., 2018).

#### **I.4.2.4. Les FES (Frayed Edge Sites)**

Les FES sont formés à la bordure des sites interfoliaires non hydratés suite à une désagrégation des sites de bordure (Cornell, 1993). Ils sont donc caractéristiques des minéraux argileux non gonflants (principalement l'illite). Les FES ont une très forte affinité au césium mais sont présents à très faible densité (Cherif et al., 2017; Cornell, 1993; Fuller et al., 2015). La désagrégation des sites de bordures induit une perte d'une partie des cations  $K^+$  assurant la liaison interfoliaire. Ces cations peuvent donc facilement être remplacés par  $Cs^+$  (dû à leurs comparables sphères d'hydratation). Suite à cette substitution, le césium perd sa sphère d'hydratation et forme une liaison avec les groupes (Si-OH) des couches tétraédriques des argiles (Cornell, 1993). La rétention du césium par les FES est donc difficilement réversible.

#### **I.4.2.5. Les sites interfoliaires non hydratés**

La fixation du césium par les sites interfoliaires non hydratés se fait souvent de façon irréversible à cause de l'absence d'eau porale et de la forte liaison entre les feuillets d'argiles (Fuller et al., 2015). Deux hypothèses ont été émises pour décrire la rétention du césium par les sites interfoliaires. D'une part, la substitution des cations  $K^+$  par  $Cs^+$  décrite précédemment au niveau des FES peut continuer au niveau des sites interfoliaires. Ce processus peut laisser supposer que la rétention du césium par ces sites suit une loi cinétique lente (Poinssot et al., 1999). D'autre part, la rétention par les sites interfoliaires non hydratés peut avoir lieu suite à un effondrement des FES et des sites interfoliaires hydratés (Cornell, 1993; Durrant et al., 2018; Ikeda et al., 2015)

### **I.4.3. La matière organique**

La matière organique naturelle (MON) englobe une large gamme de composés carbonés issus de la dégradation des végétaux, des animaux et des microorganismes. L'importance de ce compartiment dans les sols dépend d'un bilan de masse entre les entrées issues de la MON



fraichement déposée (chute de litière, racines et animaux morts,...) et les pertes suite à la lixiviation, lessivage, ou minéralisation (Lefèvre, 2015). De ce fait, la MON contient deux fractions majeures : la MO fraîche récemment déposée sur le sol et l'humus. Ce dernier représente la fraction minéralisée ou en cours de minéralisation. L'humus contient deux sous-catégories : les substances humiques (SH) qui représentent 40% à 60% du carbone organique du sol et les substances non-humique (acides aminés, particules non dégradables).

De façon opérationnelle, les SH sont classifiées en trois catégories en fonction de leurs conditions de précipitation (Marang, 2007) : (i) les acides fulviques (AF) qui représentent les éléments solubles quel que soit le pH (ii) les acides humiques (AH) qui englobent la fraction insoluble à pH très acide et (iii) l'humine qui représente les substances humiques insolubles quel que soit le pH.

Chimiquement, les SH sont généralement associés à deux groupes fonctionnels carboxyliques et phénoliques neutres (carboxyl, phénol et alcool). Pourtant, la dépendance de ces éléments aux conditions de pH peut induire une dissociation de ces éléments et ainsi une charge négative des surfaces des SH (Janot, 2011). Cette charge négative peut donc participer à la CEC du sol et ainsi à la rétention des cations présents en solution.

Pour le cas du césium, il a été démontré que la MON a une capacité faible de rétention de cet élément. En effet, le sol doit être constitué d'au moins 95% de MON et d'une fraction négligeable d'argiles minérales pour que la sorption du césium se fasse sur cette fraction organique (Rigol et al., 2002). Quand elle a lieu, cette sorption se fait par échange ionique et est donc facilement réversible. Cependant, la présence de MON dans le sol peut influencer de façon indirecte la rétention de césium. En effet, la MON peut se fixer sur des sites argileux (notamment les FES) et ainsi bloquer l'accès du césium à certains sites de fixation (Chang et al., 1993; Dumat and Staunton, 1999; Kornilovich et al., 2000). La présence de matière organique peut également augmenter la capacité globale du sol à désorber le césium (Maguire et al., 1992; Shaban and Mikulaj, 1996). En effet, la rétention réversible du  $Cs^+$  par la MON le rend plus disponible en solution (Hsu and Chang, 1994).

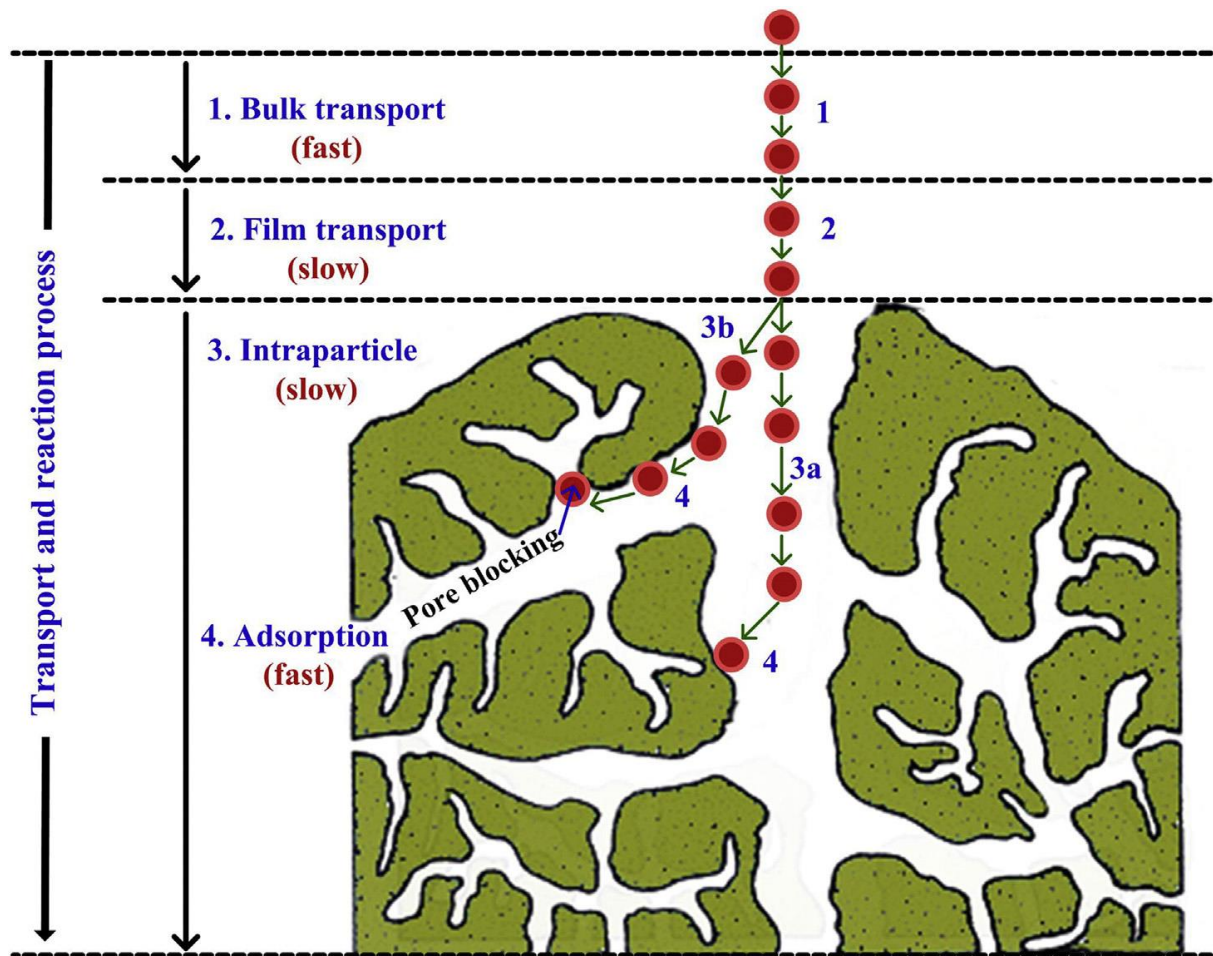
## **I.5. Influence des processus physiques sur la rétention du césium**

Un milieu poreux est un matériau constitué d'un assemblage d'une matrice solide qui représente l'ensemble des particules minérales et organiques présentes dans le sol et des pores qui englobent tout le volume du sol non occupé par la matrice solide. Les pores sont généralement occupés par une phase gazeuse (essentiellement air et vapeur d'eau) et une phase liquide qui représente l'eau du sol. La porosité totale du milieu est définie par le rapport entre le volume des pores et le volume total du milieu. Les pores du sol peuvent être connectés entre eux ou bien isolés. Les milieux poreux saturés représentent donc un cas particulier où tous les pores du sol sont occupés par la phase liquide. L'eau du sol se trouve généralement sous deux formes. Une eau mobile qui s'écoule dans les pores du sol et une eau immobile située dans les pores isolés ou liée aux particules solides par des forces d'adsorption moléculaire (Bond and Wierenga, 1990).

Les phénomènes chimiques de sorption régissent la rétention du césium dans des conditions idéales d'accès du soluté à la phase solide. En effet, cette idéalité exige une homogénéité des propriétés physiques du sol qui assure des conditions d'écoulement similaires dans toutes les zones du milieu poreux concernées par le transport. Cependant, plusieurs phénomènes de nature physique peuvent intervenir dans les milieux poreux et induire un écart des conditions idéales. Parmi eux, on peut citer les écoulements préférentiels, l'écoulement dans les macropores, les zones court-circuitées, le contournement (« bypassing ») et le déplacement de la phase solide. Généralement, ces phénomènes sont dus à une distribution non uni-modale de la taille des pores qui génère une hétérogénéité des champs de vitesse dans le milieu poreux (Brusseau and Rao, 1990). Dans ces conditions, la réaction de sorption est souvent précédée par des processus de transfert de matière de nature physique (**Figure chap1 I-5**) :

- Le transport diffusif de la zone mobile de la solution vers la couche limite immobile liée à la phase solide. Cette étape est souvent très rapide et peut être considérée comme instantanée dans un milieu bien agité.
- Le transport diffusif au sein de la couche limite (film diffusion) qui nécessite une durée de temps plus importante que l'étape précédente.
- Le transport diffusif au sein de la phase solide (diffusion intra-particulaire). Cette étape est souvent plus lente par rapport à la diffusion dans la couche limite (Boyd, 1947; Tran, 2017; Inglezakis et al., 2020).

Le contraste des temps caractéristiques (Villermaux, 1974) de chacune de ces étapes se traduit par un retard du transport des solutés. En effet, la diffusion dans la couche limite influence temporairement et de façon plus rapide le transport (Leenheer and Ahlrichs, 1971) tandis que la diffusion intra-particulaire participe au retard tout au long de la durée de la réaction de sorption (Furusawa and Smith, 1973; Khan, 1973). La diffusion intra-particulaire est considérée comme un processus cinétique. Ainsi, dans le cas du transport réactif, un retard supplémentaire d'origine physique peut être observé dans des conditions de sorption en milieux poreux structurés comparées à une sorption ayant lieu dans un milieu agité où une accessibilité directe à la phase solide est toujours assurée (Inglezakis et al., 2020).



**Figure chap1 I-5 :** Synthèse des processus physiques pouvant avoir lieu avant la réaction de sorption (Tran et al., 2017)

## II. Etude expérimentale de la sorption

Plusieurs protocoles expérimentaux ont été développés pour étudier la rétention des éléments par les sols. Ces protocoles offrent des degrés de complexité très contrastés et doivent être choisis en fonction de l'élément étudié et du niveau de description des processus considérés. Nous présenterons dans ce paragraphe les protocoles expérimentaux les plus utilisés selon un ordre de complexité croissant.

### II.1. Les réacteurs fermés

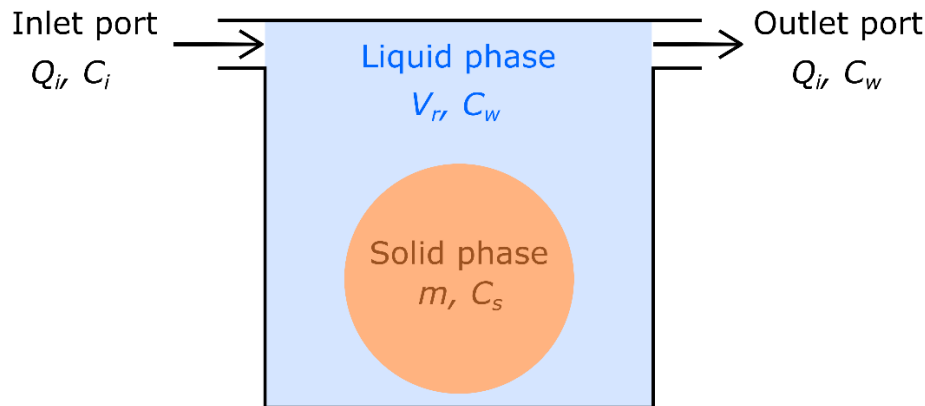
Le réacteur fermé, appelé également batch, représente l'outil d'étude de sorption le plus simple et le plus couramment utilisé (Durrant et al., 2018; Lee et al., 2013; McLaren et al., 1986). Il consiste à injecter dans un milieu fermé, contenant une masse connue du sol, une solution de concentration connue. Après une période d'agitation à température constante, les phases solides et liquides sont séparées et la mesure de la concentration restante en solution permet de quantifier la quantité sorbée par le sol. Une étude de la désorption est également

possible en mélangeant une solution non contaminée avec l'échantillon de sol contaminé (Teramage et al., 2018). Cependant, elle nécessite des rinçages et centrifugations successives ce qui peut engendrer des erreurs sur les bilans de masse et des pertes du volume de la phase solide suite aux filtrations.

Le principal avantage des réacteurs fermés est la simplicité et la rapidité de mise en œuvre. La capacité d'étudier plusieurs concentrations en même temps permet une construction facile de l'isotherme de sorption (ou de désorption). Cependant, les inconvénients sont nombreux. D'abord, le ratio solide liquide (S/L) n'est souvent pas représentatif des conditions réelles de sorption. Il est généralement supérieur à celui rencontré dans les milieux aquatiques (lacs, rivières et océans) et inférieur à celui des milieux poreux structurés. Théoriquement, ce ratio ne devrait pas influencer la capacité de rétention de la phase solide puisque l'agitation des particules et les temps de contact assez longs devraient garantir une accessibilité totale du soluté à l'ensemble des sites de sorption. Pourtant, des études ont montré, qu'à faible S/L, la capacité de rétention du sol décroît avec l'augmentation de ce ratio (Aston and Duursma, 1973; Boesten and Van der Pas, 1988; Bouzidi et al., 2010; Di Toro and Horzempa, 1982; Tan and Teo, 1987; Wang et al., 2009). Cela peut être expliqué par l'agrégation des particules solides qui pourraient limiter l'accès de la contamination à tous les sites de sorption (Celorie et al., 1989; Di Toro et al., 1986; Voice et al., 1983). Un autre inconvénient des réacteurs fermés est la destruction des particules suite à des agitations de longue durée ce qui empêche l'étude des réactions de sorption lentes (Limousin et al., 2007; Sposito, 1984). Enfin, l'absence de flux dans les réacteurs fermés reste l'inconvénient le plus conséquent. En effet, les éléments désorbés restent en solution et sont donc toujours disponibles pour une ré-adsorption par le sol. Cela s'éloigne des conditions réelles où le temps de séjour de la solution est limité. Ainsi, cette persistance d'éléments compétiteurs pourrait induire une sous-estimation des capacités de rétention de l'élément étudié en réacteurs fermés (Akratanakul et al., 1983; Gabriel et al., 1998; Limousin et al., 2007; Miller et al., 1989; Porro et al., 2000).

## II.2. Les réacteurs ouverts parfaitement agités

Les réacteurs ouverts parfaitement agités se composent d'une cellule contenant un mélange phase solide-solution avec un ratio S/L connu (Garcia-Sanchez et al., 2014; Martin-Garin et al., 2003; Sparks et al., 1980; Van Cappellen and Qiu, 1997). Ce réacteur est alimenté de façon continue par un flux de solution à débit constant et contenant une concentration connue du contaminant étudié (**Figure chap1 II-1**). Le suivi de la concentration à la sortie du réacteur permet de suivre l'évolution de la courbe d'élution. Les expériences en réacteurs ouverts sont souvent réalisées en deux étapes. Une première étape d'injection de la solution contaminée afin d'étudier la capacité de sorption du sol suivie d'une deuxième étape d'injection d'une solution non contaminée afin de quantifier la capacité de désorption du sol. L'agitation continue de la chambre du réacteur permet de supposer que la composition de la solution dans le réacteur est homogène et égale à la composition de la solution récupérée en sortie.



**Figure chap1 II-1 :** Présentation schématique d'un réacteur ouvert parfaitement agité.

Les réacteurs ouverts présentent plusieurs avantages. D'abord, la présence de flux, l'agitation et le suivi continu de la concentration en solution permettent d'étudier les cinétiques des réactions de sorption. En effet, la possibilité de varier le débit de l'écoulement permet de choisir un temps de séjour inférieur ou supérieur aux temps caractéristiques de sorption ou de désorption du contaminant étudié. Le renouvellement de la solution permet également de chasser les éléments désorbés de la chambre du réacteur et éviter ainsi les effets de compétition rencontrés en réacteurs fermés. Le suivi continu des concentrations en réacteurs ouverts permet d'enchaîner les étapes de sorption et de désorption sans perturber le système (pas de filtration ni centrifugation) et obtenir ainsi une meilleure caractérisation de ces réactions.

Les réacteurs ouverts présentent également quelques limites. Comme en réacteur fermé, le ratio S/L reste peu représentatif des conditions réelles. Le flux continu peut également engendrer un colmatage du filtre présent à la sortie de la chambre du réacteur. Cependant, un inversement périodique du sens de l'écoulement permet de remédier à ce problème. L'agitation continue de longue durée peut également induire une destruction des particules solides. Le recours à une agitation mécanique est donc préférable à l'utilisation d'un agitateur magnétique.

### II.3. Les colonnes de sol remanié

Ces expériences consistent à placer un échantillon de sol dans une colonne verticale et faire percoler une solution à travers les particules solides. La construction de la courbe de percée  $C_w(t)$  est assurée par la mesure de la concentration en solution  $C_w$  de l'élément étudié à la sortie de la colonne. Ce protocole expérimental permet de contrôler plusieurs paramètres pouvant influencer les réactions de sorption (concentration injectée, durée de l'injection, débit de l'écoulement, pH de la solution, teneur en eau, ...). Le principal avantage des expériences en colonne est le rapprochement des conditions réelles des milieux poreux structurés avec un ratio S/L plus important que celui utilisé en réacteurs fermés et ouverts. La présence d'écoulement dans un milieu poreux plus compact permet de prendre en compte, en plus des

conditions chimiques de la réaction, l'influence des conditions physiques. En effet, la diffusion de la contamination dans le milieu poreux, le degré de saturation des pores, la présence d'eau immobile et des écoulements préférentiels peuvent tous influencer la vitesse de migration. Afin de bien caractériser les conditions hydrodynamiques de l'écoulement, des expériences de traçage doivent être réalisées. Elles consistent en l'injection d'un traceur inerte (qui ne réagit pas avec le sol). L'analyse de la courbe de percée permet de détecter la présence de zones immobiles (courbe asymétrique) ou d'écoulements préférentiels (courbe multimodale). Comme en réacteurs ouverts, la présence de flux permet d'étudier non seulement les cinétiques de rétention mais également la lixiviation des contaminations fixées (Sparks et al., 1980).

L'inconvénient principal des expériences en colonnes est la durée très longue des expériences (pour un élément fortement sorbé comme le césium). En effet, en fonction du terme source injecté, l'élément étudié peut nécessiter plusieurs mois pour traverser toute la longueur de la colonne. Quand la capacité de rétention du sol est très forte, la totalité de la contamination injectée peut rester piégée dans la colonne et la courbe de percée ne peut donc pas être constituée. Il est donc nécessaire de bien dimensionner ces expériences en se basant sur des connaissances préalables de la capacité de rétention du sol du contaminant étudié. La réalisation préalable d'expériences en réacteurs fermés ou ouverts permettrait également d'anticiper le comportement du contaminant en colonne. Les expériences en colonnes peuvent également être difficilement reproductibles à cause de l'important jeu de paramètres d'entrée (caractéristiques hydrodynamiques, structure du milieu poreux, conditions d'injection du soluté) pouvant influencer la courbe de percée obtenue.

#### **II.4. Les colonnes à hauteur nulle (Zero length columns)**

Les colonnes à hauteur nulle (ZLC) ont été développées pour la première fois en 1988 (Eic and Ruthven, 1988). Elles représentent une version des colonnes de sol où la hauteur est négligeable. Cela permet de négliger les effets de transport unidimensionnel dans la colonne (diffusion, zones immobiles, écoulements préférentiels). Elles permettent donc d'étudier uniquement la rétention d'un élément tout en maintenant un ratio  $S/L$  proche des conditions réelles. Les ZLCs permettent donc de se passer de la caractérisation hydrodynamique des colonnes. Grâce à leurs faibles dimensions, elles permettent de réduire considérablement la durée des expériences. Elles sont donc particulièrement adaptées pour l'étude des éléments fortement retenus par le sol (Limousin et al., 2007). Cependant, afin de pouvoir négliger les effets dispersifs, le débit d'écoulement doit être suffisamment fort et la hauteur suffisamment faible. Ce dispositif est donc peu adapté à l'étude de l'adsorption des éléments à faible rétention. La faible hauteur de la colonne peut également rendre l'écoulement sensible aux effets de bords. En effet, la présence de filtres à l'entrée et à la sortie de la colonne participent à l'augmentation de la dispersion hydrodynamique dans la colonne qui ne peut pas être négligée même à fort débit (Li et al., 2009).



## II.5. Les lysimètres non remaniés

Les lysimètres de sol non remaniés sont constitués d'une carotte de sol prélevée sur le terrain dans laquelle on fait percoler une solution sans modifier la structure du sol (pas de tamisage ni homogénéisation du sol). Les lysimètres se rapprochent encore plus des conditions réelles que les colonnes de sol remanié et sont souvent utilisés pour étudier le transport des contaminations dans des conditions d'écoulement non saturé (Limousin, 2006) ainsi que l'influence de la structure du sol (hétérogénéité des couches) sur la migration du contaminant. Les carottes de sol sont généralement prélevées par enfouissement vertical d'un tube cylindrique dans le sol. Cette technique représente un inconvénient pour l'étude des écoulements dans les lysimètres. En effet, l'enfoncement du tube engendre souvent une perturbation de la structure du sol au niveau des bords de la carotte par tassement global ou par mouvement des cailloux situés sur les bords (Limousin, 2006). Ces perturbations peuvent induire la création de chemins préférentiels au niveau de la carotte qui n'étaient pas présents avant le prélèvement. En plus de cet inconvénient, les lysimètres présentent la majorité des limites associées aux expériences en colonnes de sol à savoir le coût élevé, la longue durée des expériences, et la nécessité d'une caractérisation précise des conditions hydrodynamiques de l'écoulement par traçage.

## II.6. Les profils de contamination *in situ*

Les profils *in situ* permettent une étude directe de l'évolution de la contamination par des mesures directes sur le terrain dans des zones déjà contaminées. Cette technique est particulièrement utilisée pour l'étude de l'évolution des contaminations radioactives (Coppin et al., 2016; Imamura et al., 2020; Jarvis et al., 2010; Takahashi et al., 2019). Le principal avantage de cette échelle expérimentale est la représentation fidèle du comportement du contaminant dans le sol. Elle présente toutefois plusieurs inconvénients. D'abord, le prélèvement des échantillons est souvent destructif. On ne peut donc pas avoir un suivi temporel de la contamination dans le même profil. On peut toutefois faire des prélèvements à différentes dates sur des zones très proches en supposant que l'hétérogénéité spatiale est négligeable. Un autre inconvénient des profils *in situ* est le grand nombre de paramètres qui peuvent influencer l'évolution du contaminant étudié. Ainsi, aux conditions hydrodynamiques s'ajoutent également les effets de prélèvements racinaires, de bioturbation, de l'hétérogénéité du sol, etc. La modélisation de ces profils nécessite donc de fortes hypothèses sur les paramètres pris en compte dans les modèles utilisés. Cette reproduction numérique est d'ailleurs souvent très limitée par le manque de données sur les conditions de transfert de la contamination et de son origine. En effet, il est particulièrement difficile de reconstruire le terme source qui a induit cette contamination. Les conditions d'écoulement sont également difficilement reproductibles même si le suivi pluviométrique peut fournir une idée générale du débit d'eau infiltré dans le sol.

## II.7. Influence de l'échelle expérimentale sur la caractérisation de la sorption

Comme nous l'avons vu, plusieurs approches expérimentales ont été proposées pour étudier le transport des contaminations dans les milieux poreux. La variabilité du degré de complexité et des processus intervenant à chaque échelle expérimentale peut donc induire des différences sur le comportement du contaminant dans un milieu poreux saturé. Ces différences sont généralement appelées « effets d'échelle ». Ces effets d'échelles peuvent se traduire de plusieurs façons. D'une part, ils peuvent être dus à une variation des conditions d'écoulement dans le temps (porosité, teneur en eau, conductivité hydraulique) (Parker and Albrecht, 1987). Ils peuvent également être dus à la participation de plusieurs processus qui ne sont pas nécessairement présents à toutes les échelles expérimentales. En effet, les expériences de transport réactif dans les milieux poreux peuvent être sujettes à divers processus qui ne sont pas observées en réacteurs fermés ou ouverts. C'est le cas notamment du non-équilibre physique (présence d'eau immobile) (Ma and Selim, 1996; Passioura, 1971; Passioura and Rose, 1971; Van Genuchten and Wierenga, 1976; Van Genuchten and Wierenga, 1977), des cinétiques très lentes d'adsorption ou de désorption (Rubin, 1983; Vereecken et al., 1999) et du transport colloïdal (Kretzschmar et al., 1999; Ryan and Elimelech, 1996). Ainsi, pour un même processus étudié, les paramètres obtenus peuvent varier en fonction de l'échelle expérimentale choisie (Maraqa, 2001).

De manière générale, les effets d'échelles peuvent être de nature spatiale ou temporelle. Les effets d'échelle spatiaux sont principalement dus à l'hétérogénéité du milieu étudié. En effet, l'hypothèse d'homogénéité du milieu nécessite l'atteinte du volume élémentaire représentatif (**Figure chap1 IV-1**). Ainsi, les paramètres de transfert deviennent indépendants du volume du milieu poreux traversé par la contamination. Cependant, ces milieux sont souvent caractérisés par des hétérogénéités dont la taille est du même ordre de grandeur que la taille du panache étudié (Gelhar, 1986). Ces hétérogénéités peuvent être physiques (présence de fracture dans le milieu poreux induisant une variation de la vitesse d'écoulement) ou chimiques (variation spatiale des minéraux du sol entraînant une hétérogénéité de la rétention du contaminant). Sachant que ces hétérogénéités chimiques influencent uniquement le transport des éléments réactifs, une étude de transfert d'un élément inerte permet de vérifier leur présence.

De leur côté, les effets d'échelle de nature temporelle interviennent quand la migration du contaminant est régie par plusieurs phénomènes dont les temps caractéristiques varient de plus ordres de grandeur d'une échelle à l'autre. C'est le cas par exemple de la vitesse d'écoulement de l'eau qui peut être de quelques mètres par an en zone non saturée ou de quelques mètres par jour dans les nappes. Similairement, les temps caractéristiques de sorption et de désorption peuvent varier drastiquement d'un élément à l'autre. En effet, le temps caractéristique de sorption par complexation en sphère externe est quasi-instantané (de l'ordre de la minute) tandis que celui de l'incorporation des contaminants minéraux dans les structures cristallines est de plusieurs années (Limousin, 2006).



Ainsi, afin de bien caractériser le transport réactif d'un contaminant en milieu poreux, il est nécessaire de caractériser le transfert inerte dans ce milieu afin de maîtriser au mieux les conditions d'écoulement (dispersion, non-équilibre physique, homogénéité des couches) et d'avoir une idée sur les temps caractéristiques de sorption et de désorption du contaminant étudié.

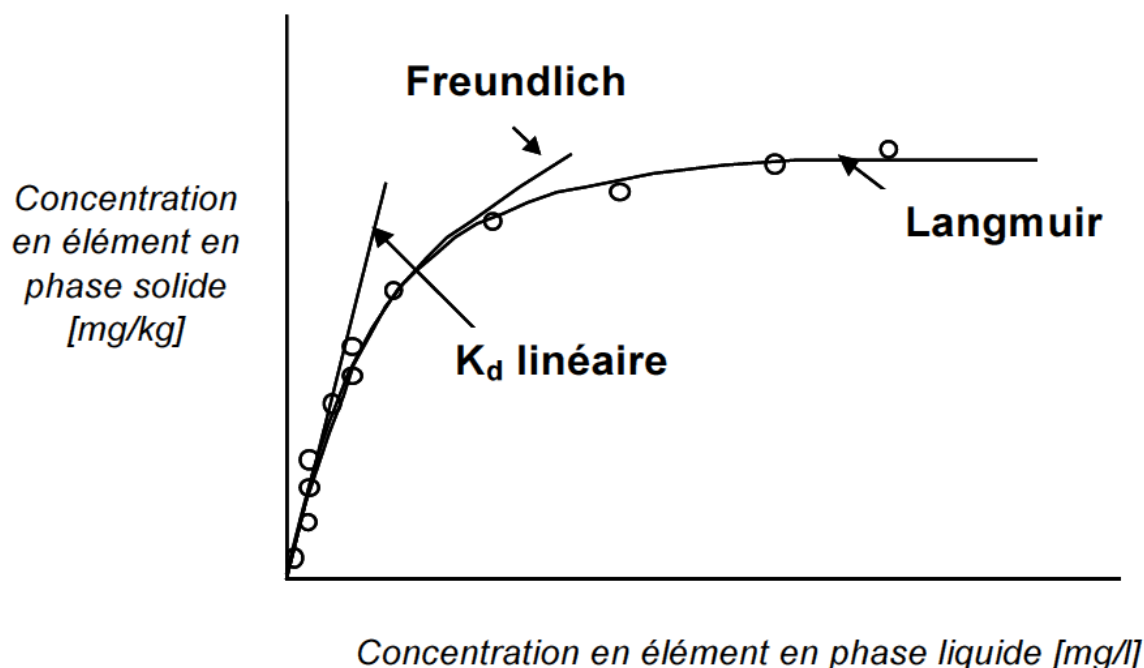
Une autre source des effets d'échelle trouve son origine dans le décalage entre les conditions expérimentales dans lesquelles les processus de rétention ont été identifiés et celles rencontrés sur le terrain. D'une part, les basses vitesses d'écoulement observées dans la zone non-saturée sont parfois difficiles à reproduire sur des expériences en colonnes de sol (expériences à très longues durées). D'autre part, les fortes vitesses d'écoulement dans les nappes peuvent impacter négativement la stabilité de la structure des colonnes de sol au laboratoire. Par ailleurs, dans le cas d'étude des éléments traces, les concentrations d'intérêt sont beaucoup trop basses pour pouvoir être quantifiées au laboratoire. Ces contraintes de représentativité de l'échelle imposent l'élaboration de méthodes d'extrapolation entre les échelles expérimentales et celles du terrain.

### **III. Modélisation de la sorption**

Plusieurs modèles à degrés de complexités variés ont été proposés pour décrire les phénomènes de sorption à l'interface liquide solide. Ces modèles peuvent être basés sur des approches empiriques supposant que la sorption est une réaction simple indépendante des conditions physico-chimiques dans lesquelles elle a lieu. D'autres modèles phénoménologiques prennent en compte uniquement les processus ayant le plus d'impact sur la réaction de sorption (cinétique de sorption, présence de plusieurs sites,...) tout en maintenant leur caractère opérationnel. Finalement, une autre famille de modèles mécanistes (modèles multi-constituants) est basée sur la description détaillée des réactions chimiques qui peuvent avoir lieu et des conditions physico-chimiques qui les influencent (conditions de pH, présence de cations compétiteurs, type de sites participant à la rétention,...).

#### **III.1. Les modèles empiriques d'isothermes**

Les modèles de sorption les plus simples et les plus courants décrivent empiriquement la relation, à température constante, entre les concentrations sorbées et en solution à l'équilibre, appelée aussi isotherme (Davis and Kent, 2018; Goldberg et al., 2007; Limousin et al., 2007; Stumm, 1992). Ces modèles supposent donc que la réaction de sorption est instantanée et réversible. Les plus courants sont l'isotherme linéaire, l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Freundlich.



**Figure chap1 III-1 :** Allure des trois familles d'isothermes de sorption les plus utilisés (Burnol, 2006)

### III.1.1. L'isotherme linéaire

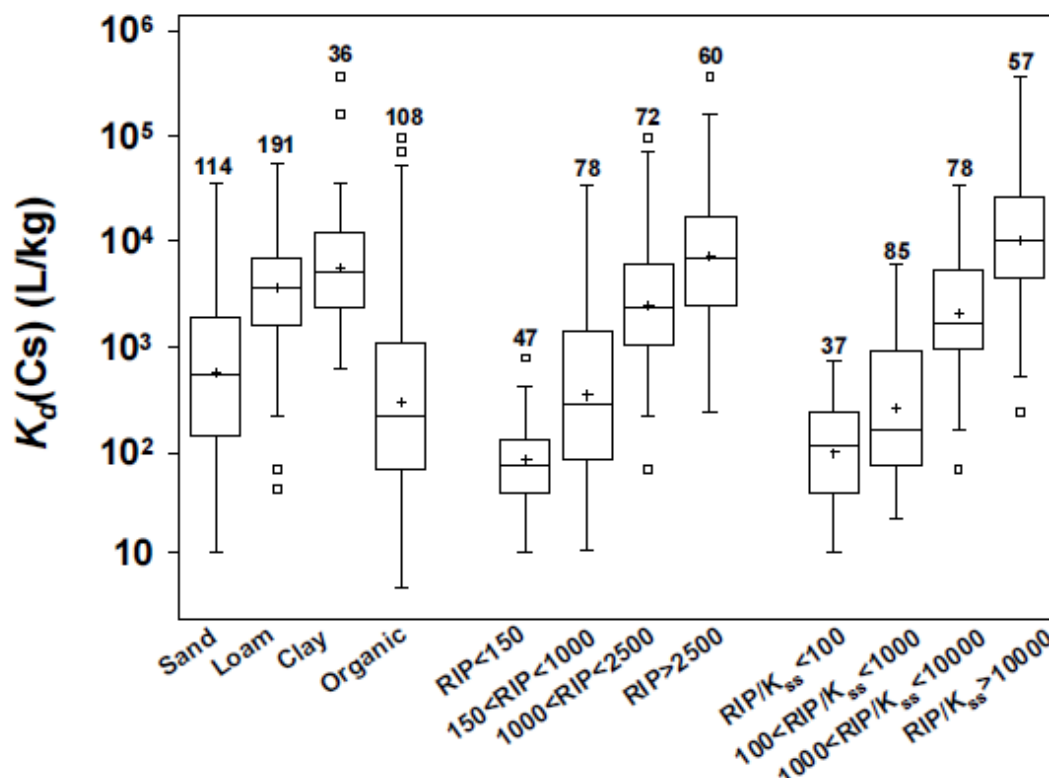
Ce modèle suppose que la concentration sorbée  $C_s$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) évolue linéairement en fonction de la concentration disponible en solution  $C_w$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ). La pente de cette fonction linéaire représente donc le seul paramètre de ce modèle et est souvent nommé coefficient de partage  $K_d$  ( $\text{L kg}^{-1}$ ) :

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad (1)$$

Ce modèle mono-constituant suppose que la réaction de sorption est linéaire, instantanée et réversible. Cela implique que la phase solide a une capacité infinie de rétention des éléments et que cette capacité est la même en sorption et en désorption.

Ainsi, suite à la simplicité de ce modèle, l'approche  $K_d$  est la plus utilisée et la plus documentée. En effet, l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) a compilé une base de données des valeurs de  $K_d$  pour plusieurs radionucléides pour plusieurs groupes de sols (sableux, limoneux-argileux, et organique) (IAEA, 2010). Pour le cas du Cs, l'analyse de cette base de données montre que le coefficient de distribution  $K_d$  augmente avec le taux d'argiles (au sens granulométrique) du sol et que la valeur moyenne la plus faible est associée aux sols organiques ( $\text{MO} > 20\%$ ) (**Figure chap1 III-2**). Cependant, pour un même groupe de sols, la variation du  $K_d$  reste très importante (environ 4 ordres de grandeur). Cela est dû à la grande variabilité des conditions expérimentales qui ont permis l'identification de ces paramètres (expériences au laboratoire ou in situ, réaction de sorption ou de désorption, concentrations étudiées, conditions physico-chimiques,...). Cette grande variabilité indique

que la classification granulométrique du sol ne suffit pas pour identifier un coefficient de distribution unique.



**Figure chap1 III-2 :** Distribution des valeurs  $K_d$  pour le césium en fonction des types des sols et des cofacteurs Rip et  $RIP/K_{ss}$  (IAEA, 2009)

Cependant, plusieurs études ont démontré que le transport des contaminations dans les milieux poreux se fait généralement dans des conditions qui rendent les hypothèses de l'approche  $K_d$  rarement vérifiées. Parmi elles on peut citer :

- Non-équilibre chimique : la sorption peut avoir lieu sur différents sites de la phase solide qui n'ont pas forcément la même réactivité vis-à-vis de l'élément étudié et dont certains ne sont pas en équilibre instantané avec la phase soluble, notamment en présence d'écoulement (Cameron and Klute, 1977; Sardin et al., 1991; Van Genuchten et al., 1974; van Genuchten and Wagenet, 1989; Wang et al., 1998).
- Irréversibilité ou pseudo-irréversibilité : une fraction de la contamination peut être si fortement retenue par la phase solide qu'on peut considérer que la remobilisation de la contamination est très lente voire impossible (Comans et al., 1991; Durrant et al., 2018; Park et al., 2019).
- Non-linéarité : des sites de sorption à affinités différentes au contaminant peuvent participer à la réaction de sorption selon la quantité du contaminant présente dans la solution (Cherif et al., 2017; Fesch et al., 1998; Wang et al., 1998).
- Compétition : plusieurs éléments présents en solution peuvent avoir des affinités équivalentes aux mêmes sites de rétention. Par exemple, la sorption du Cs est

influencée par les concentration des cations  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  présents en solution (Cornell, 1993).

### III.1.2. L'isotherme de Langmuir

Bien qu'utilisée de façon empirique, l'isotherme de Langmuir (Langmuir, 1918) résulte d'un modèle théorique (initialement développé pour décrire l'adsorption en phase gazeuse) supposant que : (i) la phase solide a une capacité de sorption limitée notée  $C_s^{max}$  (mol kg<sup>-1</sup>) ; (ii) chaque site de sorption ne peut retenir qu'une molécule de l'élément sorbé ; (iii) les sites de sorption sont homogènes et indépendants entre eux. Mathématiquement, la relation entre la concentration sorbée  $C_s$  (mol kg<sup>-1</sup>) et en solution  $C_w$  (mol L<sup>-1</sup>) s'écrit :

$$C_s = C_s^{max} \frac{K_L C_w}{1 + K_L C_w} \quad (2)$$

où  $K_L$  est la constante de Langmuir (L mol<sup>-1</sup>).

Le modèle mono-constituant de Langmuir suppose donc que la réaction de sorption n'est plus linéaire mais qu'elle reste toujours instantanée et réversible. L'isotherme linéaire est donc un cas particulier de l'isotherme de Langmuir quand  $C_s^{max}$  tend vers l'infini.

Dans la pratique, l'application du modèle de Langmuir exige la considération d'une série d'hypothèses qui ne sont pas toujours vérifiées. Il conserve d'une part toutes les limites associées aux hypothèses d'instantanéité et de réversibilité de la réaction présentées précédemment. De plus, il considère que la réaction a lieu sur un site de sorption ce qui mène à négliger les effets d'hétérogénéité des surfaces de rétention.

### III.1.3. L'isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich (Freundlich, 1909) suppose que la concentration sorbée croît quand la concentration en solution augmente mais sans atteindre un plateau. L'équation de l'isotherme s'écrit :

$$C_s = K C_w^n \quad (3)$$

où  $K$  (L<sup>n</sup> kg<sup>-1</sup> mol<sup>1-n</sup>) et  $n$  (sans dimension) sont les paramètres de Freundlich. L'isotherme linéaire correspond au cas particulier où  $n=1$ .

Dans la pratique, l'isotherme de Freundlich est utilisée quand les sites d'adsorption ont des énergies de liaisons hétérogènes et quand un site est capable de retenir plus d'une molécule de l'élément sorbé (Stumm, 1992). Cependant, vu sa formulation mathématique, le modèle de Freundlich suppose une capacité de sorption infinie de la phase solide. En effet, la formulation avec une fonction puissance ne permet pas de tendre vers une asymptote quand la concentration en solution tend vers l'infini. Cette hypothèse est donc en contradiction avec les propriétés des sols qui ont toujours une capacité de rétention limitée par la CEC du sol (dans le cas de sorption par échange d'ions). Cette limite de saturation peut même être beaucoup

plus faible que la CEC. C'est le cas par exemple quand la rétention d'un élément se fait uniquement sur un type de sites spécifique (minéraux argileux par exemple).

Dans le cas du césium, les modèles empiriques (linéaire, Langmuir et Freundlich) sont fréquemment utilisés dans la littérature pour décrire des expériences de sorption dans des milieux fermés (batches) où les conditions d'équilibre sont généralement satisfaites (**Table chap1 III-1**).

#### **III.1.4. Radiocesium Interception Potential (RIP)**

Ce modèle a été développé spécifiquement pour décrire la rétention du césium par le sol. Il considère que la réaction de sorption se fait principalement sur deux types de sites avec des affinités différentes pour le Cs (Cremers et al., 1990). D'une part, les sites à haute affinité sur lesquels le césium est fixé de façon quasi-irréversible. Ces sites correspondent principalement aux FES présents sur les illites. D'autre part, les « Regular Exchange Sites » (RES) qui englobent tous les sites non spécifiques de la matière organique et des surfaces planes des phases argileuses. La sorption sur ces sites se fait par échange ionique et est donc fortement réversible.

Le RIP ( $\text{mmol kg}^{-1}$ ) est une caractéristique du sol. Sa valeur est une estimation de la capacité du sol à retenir du Cs. Elle est de l'ordre de 100 pour les sols à faible capacité de rétention du césium et peut dépasser les 2500 pour les sols à très forte capacité de rétention (Gil-García et al., 2009). Le RIP ne permet donc pas d'estimer la quantité du césium susceptible d'être retenue par le sol mais sert uniquement d'indicateur de la capacité de rétention du sol afin d'ensuite bien choisir les paramètres empiriques de sorption (principalement un  $K_d$ ) dans des bases de données déjà établies (IAEA, 2010).

Le protocole le plus fréquemment utilisé pour la détermination du RIP consiste en la mise en équilibre du sol étudié avec une solution contenant  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  de Ca et  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  de K ( $m_K$ ). Cette solution est ensuite marquée par du césium radioactif et le coefficient de partage du césium  $K_d(\text{Cs})$  est déduit des activités mesurées avant et après mise en équilibre (Gil-García et al., 2009). Le RIP est donc calculé comme suit :

$$RIP = K_d(\text{Cs}) * m_K \quad (4)$$

**Table chap1 III-1 : Synthèse des travaux antérieurs utilisant les modèles empiriques de sorption pour décrire la rétention du césium**

| Référence                            | Dispositif expérimental | Isotherme           |
|--------------------------------------|-------------------------|---------------------|
| (Zhang et al., 2020)                 | Batch                   | Freundlich/Langmuir |
| (Tran et al., 2019)                  | Batch/réacteur ouvert   | Linéaire            |
| (Rajib and Oguchi, 2017)             | Batch                   | Linéaire            |
| (Khandaker et al., 2017)             | Batch                   | Freundlich/Langmuir |
| (Kim et al., 2014)                   | Batch                   | Freundlich/Langmuir |
| (Lee et al., 2013)                   | Batch                   | Langmuir            |
| (Ding et al., 2013)                  | Batch                   | Freundlich/Langmuir |
| (Yavari et al., 2011)                | Batch                   | Freundlich/Langmuir |
| (Bouzidi et al., 2010)               | Batch                   | Linéaire            |
| (Wang et al., 2009)                  | Batch/Colonne           | Linéaire            |
| (Li et al., 2009)                    | Colonne                 | Linéaire            |
| (Karamanis and Assimakopoulos, 2007) | Batch                   | Freundlich/Langmuir |
| (Mimura et al., 2001)                | Batch/Colonne           | Langmuir            |
| (Hakem et al., 2000)                 | Batch                   | Freundlich          |
| (Liang et al., 1993)                 | Batch                   | Freundlich          |
| (Comans and Hockley, 1992)           | Batch                   | Freundlich          |
| (Aksoyoglu, 1990)                    | Batch                   | Freundlich          |
| (Mimura and Kanno, 1985)             | Batch                   | Langmuir            |

### III.2. Les modèles empiriques à plusieurs sites

Afin de remédier aux lacunes des modèles empiriques, une famille de modèles phénoménologiques a été développée. Ces modèles visent à améliorer la modélisation de la rétention en allégeant les hypothèses fortes postulées par les modèles empiriques tout en maintenant leur caractère opérationnel (facilité d'utilisation et paramétrage réduit). En effet, l'instantanéité de la sorption est souvent allégée en considérant les cinétiques des réactions chimiques. La non-linéarité de la sorption peut également être prise en compte en considérant la présence d'au moins deux sites de sorption à réactivités différentes. La non-réversibilité de la sorption peut également être prise en compte en supposant que la restitution de l'élément sorbé par la phase solide se fait à une vitesse plus faible (voire nulle) comparée à la vitesse de sorption. On parle dans ce cas d'hystérèse cinétique (Strawn and Sparks, 1999).

Dans le cas du césium, ces modèles ont principalement été appliquées à des profils de contamination in-situ et plus rarement pour caractériser des cinétiques de sorption dans des conditions fermées (batches) (**Table chap1 III-2**).

### III.2.1. Les modèles Equilibrium – Kinetic (EK)

Une façon d'alléger les hypothèses de sorption imposées par les modèles empiriques est de considérer que les réactions de sorption font intervenir deux types de sites. Un premier site régi par une des isothermes de sorption présentées précédemment (linéaire, Langmuir, Freundlich,...) et un deuxième site de sorption soumis à une cinétique de sorption et/ou de désorption d'ordre  $n$ . La version la plus simple de cette famille de modèles considère une isotherme linéaire pour les premiers sites et une cinétique du premier ordre pour les deuxièmes. Dans ce cas, l'évolution des concentrations sorbées peut donc s'exprimer avec le système d'équations suivant :

$$C_{s1} = K_{d1} C_w \quad (5)$$

$$\frac{dC_{s2}}{dt} = k^+ C_w - k^- C_{s2} \quad (6)$$

où  $K_{d1}$  ( $L \text{ kg}^{-1}$ ),  $k^+$  ( $L \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et  $k^-$  ( $\text{s}^{-1}$ ) représentent respectivement les constantes d'équilibre, de sorption et de désorption.  $C_{s1}$  et  $C_{s2}$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) représentent respectivement les quantités sorbées sur les premiers et deuxièmes sites.

Plusieurs versions de ces modèles à deux sites ont été proposées. Ils ont d'abord été utilisés pour décrire la migration des pesticides (Cameron and Klute, 1977; Van Genuchten et al., 1974). Ces modèles ont également été appliqués à la modélisation de sorption de contaminants radioactifs à l'échelle du laboratoire (Garcia-Sanchez et al., 2014) mais également sur le terrain (Kurikami et al., 2017; Ota et al., 2016). D'autres études ont considéré des cas particuliers de modèles à deux sites où la sorption sur les sites cinétiques est irréversible ( $k^- = 0$ ) (Montes et al., 2013; Toso and Velasco, 2001) ou les sites à l'équilibre ne sont pas présents ( $K_{d1} = 0$ ) (Antonopoulos-Domis et al., 1995).

Ces modèles offrent donc l'avantage de prendre en compte quelques aspects de la complexité de la réaction de sorption (non-linéarité, non-équilibre) tout en ayant un nombre limité de paramètres. Cependant, ils présentent quelques limites en termes d'identification et de facilité d'exploitation. D'une part, ces modèles sont peu utilisés comparés aux modèles empiriques de sorption ce qui explique l'absence d'une base de données compilant les différents valeurs de paramètres associées utilisés comme pour le modèle  $K_d$  appliqué au transport des radionucléides (IAEA, 2010). D'autre part, l'inexistence d'un protocole expérimental simple et validé permettant une identification précise des paramètres de ces modèles rend leur utilisation plus compliqué. En effet, les paramètres des modèles empiriques sont généralement identifiés à partir d'expériences de sorption ou désorption en réacteurs fermés. Cette méthode a l'avantage d'être facile et rapide à mettre en place. Pourtant, afin d'identifier des paramètres cinétiques ou de non-linéarité, la réalisation de plusieurs expériences à différentes concentrations et différents temps de contact/débits s'avère nécessaire.

### III.2.2. Les modèles à double cinétique

Une autre façon de modéliser la réaction de sorption consiste à considérer la présence de deux sites régis par une cinétique du premier ordre. Elle permet donc de supposer que les réactions de sorption et de désorption peuvent avoir lieu à deux vitesses différentes pour le même élément sorbé par le même sol. Cette approche a été appliquée à la modélisation de la sorption du césium et du sélénium à partir d'expériences en batchs fermés (Lee et al., 2008; Lee et al., 2013)

### III.2.3. Les modèles multi-sites non-linéaires

Les modèles à plusieurs sites peuvent également être utilisés pour décrire la non-linéarité de la réaction de sorption. Cela consiste à considérer la présence d'au moins deux sites de sorption où chaque site est régi par sa propre isotherme de sorption non-linéaire (de type Langmuir, Freundlich ou autre). Cette non-linéarité peut également être associée à des sites cinétiques (Lee et al., 2013; Selim, 2016).

**Table chap1 III-2 :** Synthèse des travaux antérieurs utilisant les modèles de sorption empiriques multi-sites à l'équilibre ou cinétiques pour décrire la rétention du césium

| Référence                         | Dispositif          | Modèle                                        |
|-----------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------|
| (Kurikami et al., 2017)           | Terrain (Fukushima) | 2 sites cinétiques (Réversible/ Irréversible) |
| (Ota et al., 2016)                | Terrain (Fukushima) | 2 sites (équilibre/Cinétique réversible)      |
| (Montes et al., 2013)             | Terrain (Argentine) | 2 sites (équilibre/Cinétique irréversible)    |
| (Lee et al., 2013)                | Batch               | 2 sites cinétiques (Réversible/ Irréversible) |
| (El-Naggar et al., 2012)          | Batch               | 1 site (cinétique réversible)                 |
| (Toso and Velasco, 2001)          | Terrain (Italie)    | 2 sites (équilibre/Cinétique irréversible)    |
| (Antonopoulos-Domis et al., 1995) | Terrain (Grèce)     | 1 site (cinétique irréversible)               |
| (Comans and Hockley, 1992)        | Batch               | 2 sites (équilibre/Cinétique irréversible)    |

### III.3. Les modèles mécanistes

Les modèles mécanistes prennent en compte les différents paramètres pouvant impacter la réaction de sorption. Ils visent à décrire de façon plus ou moins détaillée les processus physico-chimiques impactant la rétention de l'élément étudié (compétition cationique, variation du pH, nature et nombre des sites participant à la rétention...). Il existe deux grandes familles de modèles mécanistes en fonction du type de sites de sorption considérés.

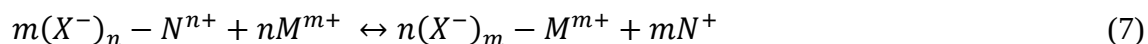


### III.3.1. Les modèles d'échange d'ions

Ces modèles se basent sur une considération thermodynamique et macroscopique des échanges ayant lieu à l'interface solide-liquide (Schweich, 1983; Schweich, 1981; Jacquier, 2004). Ils sont basés sur les hypothèses suivantes (Bolt, 1982) :

- Les surfaces de sorption ont une charge permanente négative ou positive ;
- Les sites de surface sont toujours occupés par des ions pouvant être échangés suite à un contact avec la solution ;
- Le nombre de sites disponibles pour cet échange est constant.

Plusieurs versions des modèles d'échange d'ions ont été proposées (Bolt, 1982; Gaines Jr and Thomas, 1953). Elles considèrent que la réaction de sorption se fait selon un phénomène de compétition entre les ions non complexés présents en solution pouvant neutraliser la charge des sites de fixation de la phase solide. La réaction d'échange entre deux ions  $N^{n+}$  et  $M^{m+}$  sur un site d'échange  $X^-$  obéit à la loi d'action de masse et s'écrit :



Dans le cas de la sorption du Cs par les minéraux argileux, les modèles d'échange d'ions ont été appliqués à plusieurs sites (FES, sites de surface et sites interfoliaires) (Siroux, 2018; Wissocq, 2018). En effet, des modèles à trois sites d'échanges d'ions ont été proposés pour modéliser la sorption de césium par l'illite (Bradbury and Baeyens, 2000; Brouwer et al., 1983) tandis que d'autres modèles se contentent de deux sites pour modéliser cette sorption (Poinssot et al., 1999).

### III.3.2. Les modèles de complexation de surface

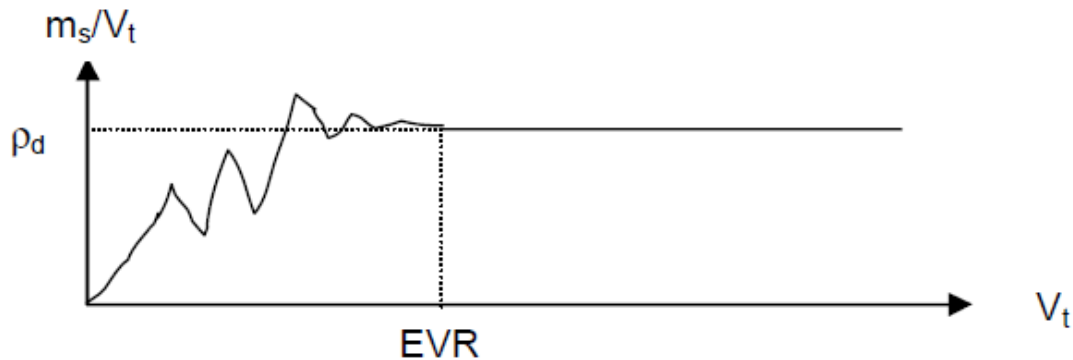
Les modèles de complexation de surface se basent sur une description microscopique des interactions liquide-solide. Ils se basent sur la théorie de la double couche électrique qui suppose l'existence de deux couches de charges opposées séparées par une distance. La première couche étant constituée par la surface chargée du solide (Wissocq, 2017). Dans le cas des minéraux argileux, les modèles de complexation de surface s'appliquent principalement aux sites FES en bordure des couches argileuses (McKinley et al., 1995; Zachara and McKinley, 1993). Ces sites sont considérés dotés de charges négatives qui suite à une substitution isomorphique au sein des minéraux ou des groupements hydroxyles chargés négativement à cause d'une protonation/déprotonation de ces sites. Contrairement aux échangeurs d'ions, ces charges sont donc variables et dépendent du degré d'hydrolyse des groupements hydroxyles (i.e. du pH de la solution).

Plusieurs modèles de complexation de surface ont été développés (Cherif et al., 2017; Dzombak and Morel, 1990; Goldberg et al., 2007; Hohl and Stumm, 1976; Stern, 1924). Ils diffèrent dans leur façon de décrire la distribution spatiale des ions absorbés au voisinage de la surface (la deuxième couche de la double couche électrique). On peut citer par exemple le

modèle de capacité constante (Hohl and Stumm, 1976; Schindler and Kamber, 1968), le modèle à couche diffuse (Dzombak and Morel, 1990), le modèle à double couche diffuse (Stern, 1924; Stumm and Morgan, 1970), le modèle à triple couche (Davis et al., 1978).

#### IV. Modélisation du transport dans les milieux poreux

Les milieux poreux sont généralement considérés comme un système continu dans lequel les propriétés varient de façon continue dans l'espace. Cela permet une modélisation des processus avec des équations différentielles. Toutefois, les équations de continuité qui représentent la base des lois de la mécanique de fluides s'appliquent à une échelle microscopique où le milieu poreux n'est pas continu et est très hétérogène. Il est donc important de définir une échelle suffisamment grande pour pouvoir supposer la continuité et l'homogénéité du milieu et assez petite pour pouvoir appliquer les équations de continuité. Cette échelle est nommée Volume Élémentaire Représentatif « VER » (Bear, 2013).



**Figure chap1 IV-1 :** Illustration de la notion du volume élémentaire représentatif « VER » (Gaudet, 1978)

Dans tout ce chapitre, nous présentons les équations de transport d'un fluide incompressible dans le cas unidimensionnel permanent dans un milieu poreux saturé et homogène (à l'échelle macroscopique).

##### IV.1. Loi de Darcy

L'écoulement d'un fluide incompressible dans un milieu poreux saturé isotrope est décrit par la loi de Darcy définie comme suit (Darcy, 1856) :

$$\vec{Q} = -KA \overrightarrow{\text{grad}}(H) \quad (8)$$

où  $Q$  ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ) représente le débit de l'écoulement,  $K$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) la conductivité hydraulique,  $A$  ( $\text{m}^2$ ) la surface perpendiculaire au sens de l'écoulement et  $H(\text{m})$  l'hauteur piézométrique.

La conductivité hydraulique  $K$  représente la capacité du milieu poreux à faire transiter le fluide. Elle dépend de la perméabilité du milieu  $k$  ( $\text{m}^2$ ) (propriété du milieu poreux), de la masse volumique du fluide  $\rho$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ), de sa viscosité dynamique  $\mu$  ( $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) et de l'accélération de la pesanteur  $g$  ( $\text{m s}^{-2}$ ) selon la formule :

$$K = k \frac{\rho g}{\mu} \quad (9)$$

La loi de Darcy est souvent écrite sous forme d'une vitesse macroscopique de l'eau, ou vitesse de Darcy  $q$  ( $\text{m s}^{-1}$ ), définie comme suit :

$$q = \frac{Q}{A} \quad (10)$$

On peut également définir une vitesse microscopique  $u$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) de l'écoulement dans les pores en divisant la vitesse de Darcy par la porosité du milieu  $\theta$  :

$$u = \frac{q}{\theta} \quad (11)$$

## IV.2. Transport d'éléments inertes dans les milieux poreux saturés

Le transport de solutés inertes (traceurs de l'eau) dans un milieu poreux inerte est régi principalement par deux phénomènes : l'advection et la dispersion hydrodynamique.

L'advection est le phénomène par lequel un soluté est transporté dans un milieu suite à l'écoulement moyen du fluide. C'est l'un des mécanismes prépondérants à l'origine du transport de la matière dans les milieux poreux. Le flux advectif  $f_C$  ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) est défini comme suit :

$$f_C = uC \quad (12)$$

La dispersion hydrodynamique englobe deux processus. D'une part la diffusion moléculaire au sein du milieu étudié et d'autre part la dispersion mécanique. Le flux monodimensionnel associé à la dispersion hydrodynamique  $f_D$  ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) est défini alors comme suit :

$$f_D = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (13)$$

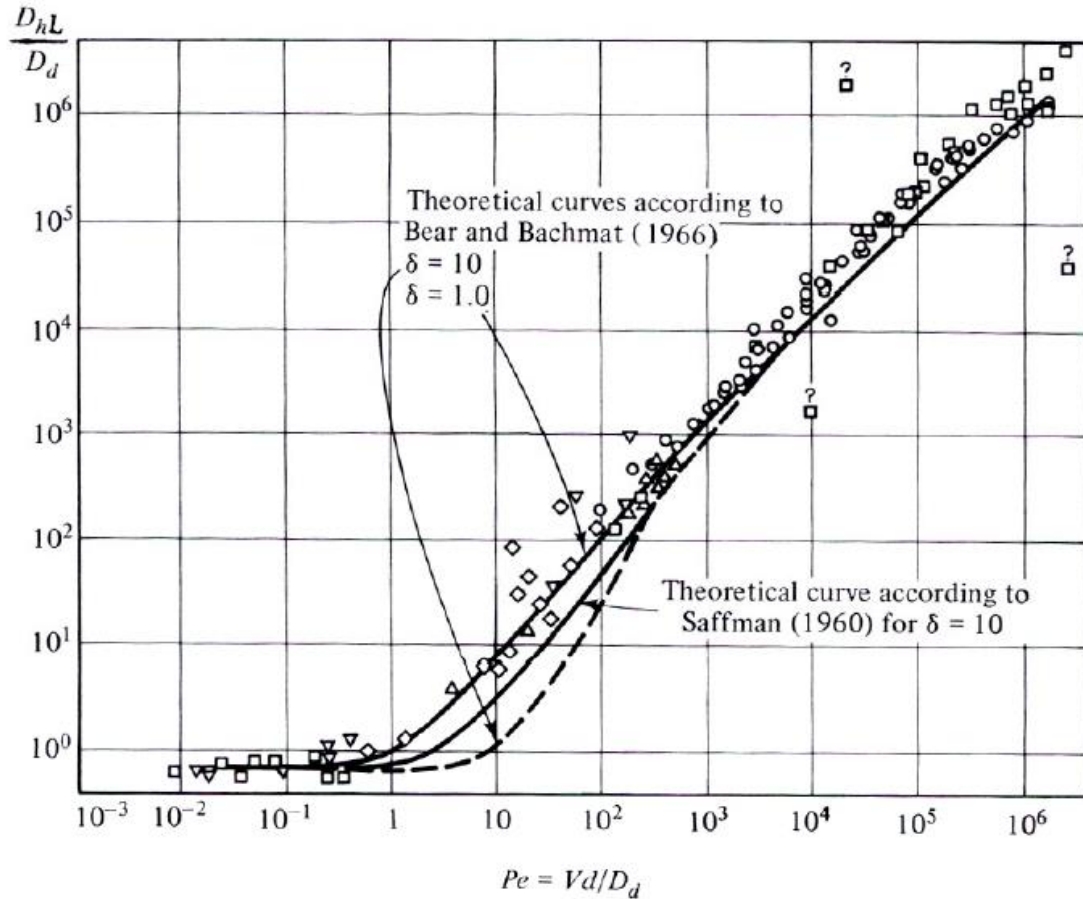
Où  $D$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) représente le coefficient de dispersion hydrodynamique.

La diffusion moléculaire est due à l'agitation moléculaire des éléments transportés qui tend à homogénéiser la concentration du soluté dans le milieu avec une migration des zones à forte concentrations vers celles à faible concentrations. Elle est donc indépendante de la vitesse de l'écoulement. La dispersion mécanique résulte de l'hétérogénéité des vitesses d'écoulement dans le milieu poreux. On parle de dispersion cinématique quand cette hétérogénéité provient des variations de longueur des lignes de courant qui traversent le milieu. Quand elle est due à des variations des vitesses d'une ligne de courant à l'autre, on parle de dispersion dynamique.

Il a été démontré expérimentalement que le coefficient de dispersion mécanique  $D_m$  évolue linéairement en fonction de la vitesse de l'écoulement quand le nombre de Péclet (eq 23) est supérieur à 1 (Bear, 2013) :

$$D_m = \alpha u \quad (14)$$

où  $\alpha$  (m) représente la dispersivité du milieu poreux.



**Figure chap1 IV-2 :** Variation du coefficient de dispersion hydrodynamique en fonction du nombre de Péclet (Bear, 1979)

Le coefficient de dispersion hydrodynamique  $D$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) est donc défini comme la somme du coefficient de dispersion mécanique  $D_m$  et celui de diffusion moléculaire  $D_p$  (appelée également diffusion de pore)

$$D = D_m + D_p \quad (15)$$

Dans le cas d'un écoulement monodimensionnel avec un nombre de Péclet supérieur à 1, la diffusion moléculaire est souvent négligeable par rapport à la dispersion mécanique (Bear, 2013). On peut donc tout simplement écrire :

$$D = D_m = \alpha u \quad (16)$$

### IV.3. Modèles de transport inerte

Plusieurs modèles ont été développés pour d'écrire le transport d'éléments inertes en milieux poreux. Les modèles présentées dans cette partie supposent tous que l'écoulement est permanent et monodimensionnel, la teneur en eau est uniforme et que le milieu poreux est uniforme.

#### IV.3.1. Modèle d'advection dispersion (ADE)

Comme son nom l'indique, le modèle ADE suppose que l'écoulement en milieu poreux est dû uniquement aux deux processus d'advection et de dispersion. L'application de l'équation de continuité à ces deux processus permet de formuler ce modèle de la façon suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (17)$$

où  $C$  ( $\text{mol m}^{-3}$ ) représente la concentration de l'élément transporté en solution,  $u$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) la vitesse « microscopique » de l'écoulement et  $D$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) le coefficient de dispersion hydrodynamique.

On rappelle que la vitesse  $u$  dépend de la vitesse de Darcy et de la teneur en eau du milieu poreux saturé selon la formule suivante :

$$u = \frac{q}{\theta} \quad (18)$$

On peut écrire l'équation d'advection dispersion sous forme adimensionnelle en appliquant les transformations suivantes :

$$x^* = \frac{x}{L} \quad (19)$$

$$t^* = \frac{ut}{L} \quad (20)$$

$$C^* = \frac{C}{C_i} \quad (21)$$

où  $L$  et  $C_i$  représentent respectivement une longueur et une concentration caractéristique. On obtient donc :

$$\frac{\partial C^*}{\partial t^*} = -\frac{\partial C^*}{\partial x^*} + \frac{D}{uL} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} \quad (22)$$

La forme adimensionnelle de l'équation d'advection-dispersion permet de définir le nombre adimensionnel de Péclet. Ce nombre permet de comparer les effets advectifs et dispersifs et déduire lequel domine l'écoulement étudié. Il est défini comme suit :

$$Pe = \frac{uL}{D_p} \quad (23)$$

où  $L$  (m) représente une longueur caractéristique du milieu,  $u$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) la vitesse « microscopique » de l'écoulement et  $D$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) le coefficient de dispersion hydrodynamique.

En fonction de la valeur du Peclet, cinq régimes d'écoulement ont été définis (De Marsily, 1981; Delgado, 2007; Wissocq, 2017) :

- $Pe < 1$  : la vitesse d'écoulement est faible et la dispersion hydrodynamique est dominée par la diffusion moléculaire.
- $1 < Pe < 5$  : les participations de la diffusion moléculaire et de la dispersion mécanique sont équivalentes.
- $5 < Pe < 300$  : la dispersion mécanique est dominante.
- $300 < Pe < 10^5$  : la diffusion moléculaire est négligeable.
- $Pe > 10^5$  : l'écoulement est purement advectif mais la loi de Darcy ne s'applique plus (écoulement turbulent).

#### IV.3.2. Modèle mobile immobile (MIM)

Ce modèle a la particularité de considérer qu'une partie de l'eau présente dans le milieu poreux ne participe pas à l'écoulement (soit parce qu'elle est piégée dans des micropores isolés ou parce qu'elle est fortement liée aux particules du sol). Cela revient à définir une teneur en eau mobile  $\theta_m$  et une teneur en eau immobile  $\theta_{im}$  :

$$\theta = \theta_m + \theta_{im} \quad (24)$$

L'équation de continuité s'écrit donc :

$$\frac{\partial \theta_m C_m}{\partial t} + \frac{\partial \theta_{im} C_{im}}{\partial t} = -u_m \frac{\partial C_m}{\partial x} + D_m \theta_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} \quad (25)$$

Où  $D_m$  et  $u_m = \frac{q}{\theta_m}$  représentent respectivement la dispersion hydrodynamique et la vitesse de l'écoulement dans l'eau mobile.

Le transfert de masse entre les zones mobiles et immobiles est décrit par une cinétique du premier ordre selon la formule suivante :

$$\frac{\partial \theta_{im} C_{im}}{\partial t} = k_M (C_m - C_{im}) \quad (26)$$

où  $k_M$  ( $\text{s}^{-1}$ ) est le coefficient d'échange entre les fractions mobiles et immobiles.

Même si le modèle MIM a déjà été utilisé pour décrire les écoulements en milieux poreux saturés (Nkedi-Kizza et al., 1983), il trouve tout son intérêt dans la description des écoulements en milieux insaturés où la fraction immobile ne peut pas être considérée négligeable par rapport à la fraction mobile (Ardois and Szenknect, 2005; Van Genuchten and Wierenga, 1977). Il permet donc de décrire une arrivée précoce d'un traceur inerte et une asymétrie de la courbe de percée caractérisée par une trainée longue « Tailing effect ».

### IV.3.3. Modèle double porosité – double perméabilité

Cette famille de modèles suppose également la présence de deux fractions de l'eau porale. Mais contrairement au MIM, les deux fractions participent à l'écoulement à deux vitesses différentes. Comme pour le MIM, ces échanges entre les deux fractions sont décrits par une cinétique du premier ordre et les écoulements sont régis par les phénomènes d'advection et de dispersion. Ces modèles peuvent être utiles quand la courbe de percée du traceur est bimodale, signe d'un écoulement à deux vitesses hétérogènes.

Plusieurs versions des modèles à double porosité ont été proposées (Gerke and Köhne, 2004; Gerke and Van Genuchten, 1993; Jarvis, 1994). Des modèles multi-porosité ont même été proposés (Bai and Roegiers, 1997). Cependant, l'inconvénient principal de ces modèles reste, comme pour le cas du MIM, le nombre important des paramètres difficilement mesurables et qui nécessitent donc impérativement un ajustement numérique sur une courbe de traçage.

### IV.4. Modélisation du transport réactif

Dans les conditions naturelles de l'écoulement, les éléments présents en solution dans le milieu poreux ne sont généralement pas inertes. En effet, ils interagissent avec la matrice solide du solide selon plusieurs processus décrits précédemment (complexation de surface, échange d'ions, précipitation,...). Ces interactions peuvent agir fortement sur le transport de ces éléments dans les milieux poreux. Afin de prendre en compte la réactivité des contaminants dans la modélisation du transfert dans les milieux poreux, deux approches sont souvent utilisées. Une approche dite globale, qui consiste à coupler un modèle de transport inerte (ADE, MIM, etc.) avec un modèle empirique de rétention (isotherme de sorption ou lois cinétiques). Une autre approche consiste à coupler les modèles de transport inertes à des modèles géochimiques (modèles d'échange d'ions ou de complexation de surface).

Dans le cas d'un couplage d'un modèle de transport (on choisit ici le modèle ADE) avec une isotherme de sorption, le système couplé s'écrit :

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} + \frac{\partial C_s}{\partial t} = -u \frac{\partial C_w}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C_w}{\partial x^2} \quad (27)$$

$$C_s = f(C_w) \quad (28)$$

où  $C_w$  (mol L<sup>-1</sup>) et  $C_s$  (mol kg<sup>-1</sup>) représentent les concentrations des solutés dans les phases liquide et solide et  $f(C_w)$  représente une loi empirique de rétention parmi celles présentées précédemment (linéaire, Langmuir, Freundlich, etc.).

Quand il s'agit d'un couplage avec une loi de rétention cinétique, on obtient un système d'équations différentielles comme suit :

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} = -k(C_w, C_s) - u \frac{\partial C_w}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C_w}{\partial x^2} \quad (29)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = k(C_w, C_s) \quad (30)$$

où  $k(C_w, C_s)$  représente la loi d'échange cinétique.

L'approche globale repose sur une description mathématique des réactions de rétention sans prendre en compte les variations spatio-temporelles des conditions physico-chimiques dans lesquelles le transport réactif a lieu. Cette approche nécessite donc la résolution d'un système d'équations différentielles. En fonction de la complexité du modèle de rétention choisi, des solutions analytiques peuvent être proposées. C'est le cas quand la rétention est définie par une isotherme de sorption linéaire (modèle  $K_d$ ). Quand une solution analytique du système différentielle ne peut pas être proposée, une résolution numérique par discrétisation spatio-temporelle est nécessaire.

L'approche couplée transport-géochimie repose sur une discrétisation du milieu poreux en plusieurs cellules successives (Szenknect, 2003; Wissocq, 2017). Dans chaque cellule, la réaction de rétention est décrite par un modèle mécaniste de complexation de surface ou d'échange d'ions. Cette approche permet donc de prendre en compte la variation des conditions physico chimiques du milieu étudié. Cependant, elle nécessite la définition d'un nombre très important de paramètres difficile à obtenir expérimentalement (concentrations de sites de rétention, surfaces spécifiques, concentration de l'ensemble des éléments présents en solution, potentiels électriques de surface...).



## Partie 2 : Problématique

### scientifique et objectifs

Sur le plan modélisation, cette synthèse bibliographique a démontré que la majorité des évaluations du transport réactif du césium dans les milieux poreux reposent sur le modèle empirique Kd. Cette approche a l'avantage d'être facile à implémenter et utiliser. Cependant, elle n'arrive pas à prendre en compte les spécificités de la rétention du césium par le sol. D'une part, le transport du césium peut être sujet à un non-équilibre chimique qui peut induire une pseudo-irréversibilité voire une irréversibilité totale de la rétention du césium. Ce non-équilibre peut également être de nature physique due à une accessibilité limitée à tous les sites de sorption présents dans la phase solide du sol. D'autre part, la sorption du césium peut également être sujette à une capacité limitée des sites à retenir le césium (suite au nombre limité de sites présents ou à la compétition avec d'autres cations) ce qui induit une non-linéarité de l'isotherme de sorption.

Sur le plan expérimental, cette synthèse bibliographique a montré que la majorité des études de sorption du césium se font sur des petites échelles qui s'éloignent dans la majorité des cas des conditions réelles dans lesquelles la réaction de sorption a lieu. Elle a également montré que les paramètres de sorption identifiés expérimentalement peuvent varier en fonction du dispositif expérimental sur lequel on les identifie (réacteurs fermés, réacteurs ouverts, colonnes de sol etc.). Pourtant, les explications de ces effets d'échelle sur les paramètres de sorption restent très limitées dans la littérature. La notion d'identifiabilité des paramètres des modèles restent également peu abordée. En effet, en fonction du design expérimental choisi (nombre d'expériences et conditions choisies), il est parfois difficile de prouver que les paramètres identifiés sont uniques. Cette identifiabilité peut également s'exprimer par une grande incertitude associée aux paramètres du modèle notamment sur les grandes échelles expérimentales (colonnes, lysimètres ou profils de sol) qui peuvent combiner plusieurs processus outre la réaction de sorption dans le transport du césium.

Dans ce contexte, le travail de recherche mené durant cette thèse a donc pour objectif général de contribuer à améliorer la caractérisation du transport du césium dans les milieux poreux en répondant aux questions suivantes :

- 1) Quel est le degré d'importance et d'influence du non-équilibre sur la migration du césium dans les milieux poreux en conditions réelles ?
- 2) Peut-on identifier de façon précise les paramètres de non-équilibre directement à l'échelle du terrain ?
- 3) Peut-on proposer un protocole expérimental simplifié capable de décrire la réaction de sorption du césium dans des conditions de non-équilibre et de non-linéarité ?
- 4) Les paramètres identifiés sont-ils applicables sur toutes les échelles expérimentales ? Le cas échéant, sait-on expliquer ces effets d'échelles ?

Pour répondre à ces questions, ce travail de recherche s'est articulé autour de trois axes complémentaires.

Le premier axe (**Chapitre 2**) se focalise sur l'influence du non-équilibre sur la migration du  $^{137}\text{Cs}$  dans des sols minéraux forestiers de la préfecture de Fukushima. L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'impact de la prise de compte du non-équilibre sur l'évolution (à court et long termes) des contaminations dans des conditions réelles post-accidentelles et d'étudier l'identifiabilité des paramètres de non-équilibre à partir de données de contamination réelle issues du terrain. Le deuxième axe (**Chapitre 3**) concerne l'étude du non-équilibre et de la non-linéarité de la réaction de sorption dans des conditions expérimentales contrôlées de transport réactif. L'objectif de ce chapitre est de quantifier l'influence de la concentration et du temps de séjour du césium sur sa sorption et de proposer un modèle simplifié capable de les reproduire. Ce chapitre vise également à définir les domaines de validité de ce modèle et d'estimer ses paramètres de façon précise. Le troisième axe (**Chapitre 4**) étudie l'applicabilité des paramètres obtenus à différentes échelles expérimentales. L'objectif de ce chapitre est de vérifier si les paramètres effectifs de sorption estimés à partir des expériences en réacteurs ouverts peuvent s'appliquer à d'autres échelles expérimentales (notamment des réacteurs fermés et des colonnes de sol) et de proposer le cas échéant des explications des effets d'échelles sur les paramètres de sorption.

CHAPITRE 2 : Influence du non-  
équilibre sur la migration du  
 $^{137}\text{Cs}$  dans des sols minéraux  
forestiers de la préfecture de  
Fukushima

## I. Introduction

La quantification de la migration verticale du radiocésium est un élément clé dans l'étude des sols impactés par des contaminations radioactives suite à des accidents nucléaires (Tchernobyl 1986 ou Fukushima 2011) et/ou essais d'armes nucléaires. D'une part, elle permet la détermination de la persistance de la contamination près de la surface. Celle-ci peut avoir un impact direct sur la présence de ces contaminations dans les sols transportés par érosion et sur leur rétention par les végétaux et leur propagation par la suite dans la chaîne alimentaire. D'autre part, elle permet d'évaluer la migration des contaminations vers les nappes souterraines et ainsi le degré de contamination des eaux potables ou d'irrigation. Parmi les éléments radioactifs rejetés dans l'environnement suite aux accidents, le  $^{137}\text{Cs}$  a l'impact radiologique le plus important à cause de sa demi-vie relativement longue (30,2 années). En modélisation opérationnelle, la migration du  $^{137}\text{Cs}$  dans les milieux poreux est souvent décrite par un couplage d'un modèle de transport inerte (de type équation d'advection dispersion) et d'un modèle simple de sorption de type  $K_d$ . Ce modèle suppose que la réaction de sorption est linéaire instantanée et réversible. Pourtant, cette approche ne permet pas de reproduire la décroissance de la vitesse de migration du  $^{137}\text{Cs}$  en fonction du temps généralement observée sur le terrain. Plusieurs approches alternatives ont été proposées pour alléger les hypothèses considérées par le modèle  $K_d$ . Parmi elles, la prise en compte du non-équilibre chimique de la réaction de sorption. Ainsi les modèles de type EK, supposent l'existence de deux types de sites de sorption : un premier type de sites en équilibre avec la solution (i.e. isotherme linéaire) et un deuxième type de sites régis par des cinétiques de sorption/désorption (i.e. cinétique du premier ordre).

Ce chapitre traite de l'influence et de l'ampleur du non-équilibre de la sorption du  $^{137}\text{Cs}$  en conditions réelles *in situ*. Nous avons étudié les profils de  $^{137}\text{Cs}$  mesurés dans des sols minéraux forestiers contaminés suite à l'accident nucléaire de Fukushima en 2011. Le site étudié est situé à environ 40 km nord-ouest de la centrale nucléaire de Fukushima Dai-ichi. Quatre parcelles ont été étudiées sur une période allant de 2013 à 2018 pour un total de quatre prélèvements par parcelles. Les objectifs de cette étude étaient de : (i) tester statistiquement l'hypothèse de non-équilibre de sorption du  $^{137}\text{Cs}$  dans des conditions réelles, (ii) de quantifier l'importance du non-équilibre chimique et (iii) d'étudier son influence sur la prédiction de l'évolution des profils de contamination à court et à long terme. Pour ceci, des équations couplant le modèle de convection dispersion aux modèles de sorption  $K_d$ /EK ont été implémentées pour reproduire les profils de  $^{137}\text{Cs}$  mesurées. Une approche de régression non-linéaire a été utilisée pour estimer les paramètres des modèles  $K_d$  et EK.

## II. Article 1 “Influence of non-equilibrium sorption on the vertical migration of $^{137}\text{Cs}$ in forest mineral soils of Fukushima Prefecture”

### Résumé en français :

Des hypothèses et des modèles de sorption sont nécessaires pour la prédiction de la migration du  $^{137}\text{Cs}$  dans les sols contaminés suite aux accidents de réacteurs nucléaires et essais d'armes nucléaires. En évaluation, le coefficient de distribution  $K_d$ , qui suppose que la sorption est instantanée, linéaire et réversible, reste l'hypothèse de la sorption la plus souvent couplée à l'équation de convection-diffusion (CDE) pour modéliser la migration du  $^{137}\text{Cs}$ . Cependant, ce modèle ne parvient pas à décrire les vitesses de migration du  $^{137}\text{Cs}$  qui diminuent souvent avec le temps. Des hypothèses alternatives de sorption équilibrée et/ou cinétique d'équilibre (EK)  $^{137}\text{Cs}$  ont été suggérées par le laboratoire mais n'ont pas été entièrement validées dans des conditions de terrain. Ce travail a porté sur l'influence et l'ampleur de la sorption non-équilibrée du  $^{137}\text{Cs}$  dans des conditions de terrain en réinterprétant, avec une approche inverse, des séries de profils  $^{137}\text{Cs}$  mesurés dans des sols minéraux forestiers situés dans la préfecture de Fukushima (2013-2018). Nos résultats montrent que l'inclusion du non-équilibre chimique améliore significativement, par rapport à l'hypothèse d'équilibre, le réalisme des profils  $^{137}\text{Cs}$  simulés. Les paramètres de sorption ajustés suggèrent une cinétique de sorption rapide (temps caractéristique de sorption de 1 à 7 h) et une désorption pseudo-irréversible (temps caractéristique de  $3,2 \times 10^0$  à  $3,4 \times 10^6$  ans), alors que la sorption à l'équilibre ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ L kg}^{-1}$  en moyenne) n'affecte qu'une partie négligeable de l'inventaire de  $^{137}\text{Cs}$ . En juin 2011, les paramètres EK ajustés sur nos profils reproduisent de façon réaliste un autre profil mesuré sur le même site forestier étudié (Takahashi et al., 2015). Des simulations prédictives suggèrent une forte persistance de la contamination à la surface d'ici 2030, avec des profils exponentiels similaires à ceux rapportés suite à l'accident de Tchernobyl. Cette étude démontre que les hypothèses et les paramètres de la sorption du  $^{137}\text{Cs}$  peuvent être partiellement déduits des mesures *in situ*. Pourtant, d'autres expériences dans des conditions contrôlées sont nécessaires pour mieux estimer les paramètres de sorption et pour identifier les processus derrière le non-équilibre chimique de la réaction de sorption.

Chaif H, Coppin F, Bahi A, Garcia-Sanchez L. Influence of non-equilibrium sorption on the vertical migration of  $^{137}\text{Cs}$  in forest mineral soils of Fukushima Prefecture. *Journal of Environmental Radioactivity* 2021; 232: 106567. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2021.106567>.

**Influence of non-equilibrium sorption on the vertical migration of  $^{137}\text{Cs}$  in forest  
mineral soils of Fukushima Prefecture**

Hamza Chaif<sup>(a)</sup>, Frederic Coppin<sup>(a)</sup>, Aya Bahi<sup>(a)</sup>, and Laurent Garcia-Sanchez<sup>(a)\*</sup>

<sup>(a)</sup> : *Institute of Radiological Protection and Nuclear Safety (IRSN), PSE-ENV, SRTE, LR2T, CE Cadarache, 13115, Saint Paul les Durance Cedex, France (E-mail addresses : [hamza.chaif@irsn.fr](mailto:hamza.chaif@irsn.fr); [frederic.coppin@irsn.fr](mailto:frederic.coppin@irsn.fr); [ayabahi@hotmail.com](mailto:ayabahi@hotmail.com); [laurent.garcia-sanchez@irsn.fr](mailto:laurent.garcia-sanchez@irsn.fr))*

\* *Corresponding author at: Institute of Radiological Protection and Nuclear Safety (IRSN), PSE-ENV, SRTE, LR2T, CE Cadarache, 13115, Saint Paul les Durance Cedex, France.*

*E-mail address: [laurent.garcia-sanchez@irsn.fr](mailto:laurent.garcia-sanchez@irsn.fr) (Laurent Garcia-Sanchez)*

## Abstract

Sorption hypotheses and models are required for the prediction of  $^{137}\text{Cs}$  migration in soils contaminated after nuclear reactor accidents and nuclear weapons tests. In assessment models, the  $K_d$  (distribution coefficient) hypothesis for sorption, which assumes that sorption is instantaneous, linear and reversible, has often been coupled with the convection-diffusion equation (CDE) to model  $^{137}\text{Cs}$  migration. However, it fails to describe  $^{137}\text{Cs}$  migration velocities which often decrease with time. Alternative equilibrium-kinetic (EK) hypotheses of  $^{137}\text{Cs}$  sorption/desorption have been suggested by laboratory experiments but have not been fully validated in field conditions. This work addressed the influence and magnitude of non-equilibrium  $^{137}\text{Cs}$  sorption in field conditions by reinterpreting, with an inverse approach, series of  $^{137}\text{Cs}$  profiles measured in mineral soils of forest plots located in Fukushima Prefecture (2013-2018). Our results show that the inclusion of non-equilibrium sorption significantly improves, compared to the equilibrium hypothesis, the realism of simulated  $^{137}\text{Cs}$  profiles. Fitted sorption parameters suggest a fast sorption kinetic (half-time of 1–7 hours) and a pseudo-irreversible desorption rate (half-time of  $3.2 \times 10^0$ – $3.4 \times 10^6$  years), whereas equilibrium sorption ( $4.0 \times 10^{-3} \text{ L kg}^{-1}$  on average) only affects a negligible portion of  $^{137}\text{Cs}$  inventory. By June 2011, such EK parameters fitted on our plots realistically reproduced profiles measured in the same forest study site (Takahashi et al., 2015). Predictive modeling of  $^{137}\text{Cs}$  profiles in soil suggests a strong persistence of the surface  $^{137}\text{Cs}$  contamination by 2030, with exponential profiles consistent with those reported after the Chernobyl accident. This study demonstrates that hypotheses and parameters of  $^{137}\text{Cs}$  sorption can be partially inferred from *in situ* measurements. However, further experiments in controlled conditions are required to better estimate the sorption parameters and to identify the processes behind non-equilibrium sorption.

**Keywords:** Kinetics, Inverse problem, Soil profile, modeling, Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident, Cesium.

## II.1. Introduction

Vertical migration of radiocesium is a key issue in soils impacted by Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant (FDNPP) accident. Among radioactive substances deposited on terrestrial ecosystems,  $^{134}\text{Cs}$  (with half-life 2.07 years) and  $^{137}\text{Cs}$  (with half-life 30.2 years) were dominant and have by far the most radiological significance (Saito et al., 2015). Contaminated territories extend north-west of FDNPP and their most contaminated area, where initial  $^{137}\text{Cs}$  density exceeded 100 kBq/m<sup>2</sup>, covers approximately 3000 km<sup>2</sup> of essentially forested mountainous environments (MEXT, 2013). Vertical migration of radiocesium determines its vertical distribution in the soil, and thus controls its long-term environmental availability (e.g. to erosion, root uptake by plant, etc.) (Evrard et al., 2015; Konopleva et al., 2009; Rai and Kawabata, 2020), its radiological impact by external radiation (Andersson and Roed, 1994), and the efficiency of countermeasures (e.g. decontamination works) (Matsuda et al., 2015).

After accidental release in the atmosphere, vertical migration of radiocesium is forced initially by direct deposition and later by fluxes from contaminated canopy, and involves very distinct processes in the upper litter layer and in the underlying mineral soil (Kruijts and Delvaux, 2002; Thiry et al., 2000; Thiry and Myttenaere, 1993). Radiocesium, initially intercepted by the canopy, later reaches the ground by the action of precipitation (throughfall, stemflow) and the fall of leaves (litterfall) (Goor and Thiry, 2004; Kato et al., 2017; Owen Hoffman et al., 1995; Pröhl, 2009). In the litter layer, radiocesium is partly absorbed by organic matter (dead leaves and branches) and is continuously transformed into mobile dissolved form by organic matter degradation (Shcheglov, 1999). In the mineral soil, radiocesium sorbs strongly and specifically on clay minerals (Fuller et al., 2015; Okumura et al., 2013) but also less intensely on iron oxides and organic matter which often represent large sorption capacities (Rigol et al., 1998; Schwertmann and Taylor, 1989). Radiocesium can be transported in dissolved form by liquid advection with infiltrating water (Kurikami et al., 2017). It can also be transported in particulate form by solid advection (e.g. by colloid and particle migration, bioturbation, soil tillage) (Jagercikova et al., 2015; Jarvis et al., 2010).

Numerous  $^{137}\text{Cs}$  depth profiles measured by soil sampling have documented the vertical migration of  $^{137}\text{Cs}$  originating from nuclear weapon fallout and Chernobyl and FDNPP accident (Koarashi et al., 2012; Matisoff et al., 2011; Matsuda et al., 2015; Matsunaga et al., 2013; Rosén et al., 1999; Takahashi et al., 2019). In undisturbed mineral soils, these authors indicate that most of  $^{137}\text{Cs}$  activity remains near the surface (e.g. 72% in 0-8 mm after 4 years reported by (Andersson and Roed, 1994)) and then rapidly decreases with depth (Walling and He, 1999). At a single date, in the first years after an accidental fallout, the depth variations of  $^{137}\text{Cs}$  activity are frequently reproduced empirically by a single exponential function (Matsuda et al., 2015; Takahashi et al., 2019) that allows the calculation of the relaxation depth and the estimation of dose conversion factors (Andersson and Roed, 1994; Likar et al., 1998; Saito et al., 2012). After longer time periods,  $^{137}\text{Cs}$  migration profiles are usually better described by



Gaussian (Konshin, 1992; van Genuchten and Cleary, 1979), double exponential (Zombori et al., 1992), and polynomial (Van Sichen, 2011) functions.

In mineral soils, the vertical migration of  $^{137}\text{Cs}$  (and the dynamics of its depth profiles) has often been modelled by the convection-diffusion equation (CDE) coupled with the  $K_d$  (distribution coefficient) hypothesis for sorption (Kirchner et al., 2009). This approach assumes that  $^{137}\text{Cs}$  transport occurs only in dissolved form and is governed by convection (infiltration) and diffusion (molecular diffusion and hydrodynamic dispersion). It also assumes that  $^{137}\text{Cs}$  interactions with the solid phase can be described by instantaneous, linear and reversible sorption processes, with an equilibrium coefficient noted  $K_d$  (IAEA, 2010). When fitted to measured  $^{137}\text{Cs}$  profiles with constant convection velocity and diffusion coefficient, this approach leads to apparent migration velocities in the range 0.85 - 3.5 cm year<sup>-1</sup> for forest soils impacted by the FDNPP accident (Mishra et al., 2018).

However, this approach is not fully predictive because  $K_d$  hypothesis fails to describe  $^{137}\text{Cs}$  migration velocities decreasing with time. Fast migration rates of  $^{137}\text{Cs}$  have been reported in the early phase after Chernobyl and Fukushima accidents (Bossew and Kirchner, 2004; Schimmack et al., 1989; Shiozawa, 2013). On the contrary, an immobilization of  $^{137}\text{Cs}$  in the soil has been reported on the long term for fallout originating from nuclear weapon and Chernobyl accident fallout (Andersson and Roed, 1994; Rosén et al., 1999; Toso and Velasco, 2001). These observations invalidate the time-independent sorption isotherm implied by the  $K_d$  hypothesis.

Alternative equilibrium-kinetic (EK) hypotheses of  $^{137}\text{Cs}$  sorption/desorption have been suggested by laboratory experiments but have not been fully validated in field conditions. Long term laboratory experiments show that, although  $^{137}\text{Cs}$  sorption is initially rapid (minutes), it continues for months from non-selective to highly selective sorption sites (Konoplev et al., 1997). They also indicate that desorption of  $^{137}\text{Cs}$  is very slow (e.g. ~2 years of half-life for Fukushima soils reported by (Murota et al., 2016)) particularly on clay minerals (Durrant et al., 2018).

Other various multi-site equilibrium and/or kinetic models have been proposed (Antonopoulos-Domis et al., 1995; Montes et al., 2013; Nicoulaud-Gouin et al., 2016; Ota et al., 2016; Toso and Velasco, 2001), similarly to early formulations existing for agrochemicals (Cameron and Klute, 1977; Selim and Mansell, 1976; van Genuchten and Wagenet, 1989). These empirical models mitigate the  $K_d$  hypothesis by assuming that sorption occurs on 2–3 different types of solid sites, governed by equilibrium and/or kinetic rates. In the laboratory, the EK approaches better describe non-equilibrium  $^{137}\text{Cs}$  sorption observed in batch sorption experiments (Lee et al., 2013; Valcke and Cremers, 1994), stirred flow-through reactors, and soil columns (Ardois and Szenknect, 2005; Szenknect et al., 2003). However, in field conditions, evidences that equilibrium-kinetic sorption explain observed  $^{137}\text{Cs}$  migration are still limited. After Chernobyl accident,  $^{137}\text{Cs}$  depth profiles measured in 5 cm thick layers the first 6 years have been reproduced by the convection-diffusion coupled with an EK sorption model (Toso and Velasco, 2001). After FDNPP accident,  $^{137}\text{Cs}$  depth profiles measured in a

bare soil over a 4.5 years period have been convincingly simulated with sorption parameters derived from the literature (Kurikami et al., 2017).

This work aimed at studying the importance of non-equilibrium sorption on the vertical migration of  $^{137}\text{Cs}$  in field conditions. Our objectives were to: (1) test its statistical significance, (2) estimate its magnitude and (3) evaluate its influence on migration predictions. For these purposes, the vertical distribution of  $^{137}\text{Cs}$  was monitored at four dates (November 2013, 2014, 2016 and 2018) in four mineral soils from young cedar stands impacted by the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident in 2011, where  $^{137}\text{Cs}$  input flux was not a pulse but was affected by Cs cycling in the forest ecosystem. Equations coupling solute transport and  $K_d/\text{EK}$  sorption were implemented to model the observed  $^{137}\text{Cs}$  profiles. A nonlinear regression approach was adopted to estimate  $K_d$  and EK parameters and test  $K_d$  vs EK hypotheses.

## II.2. Materials and Methods

### II.2.1. Modeling $^{137}\text{Cs}$ transport in the soil

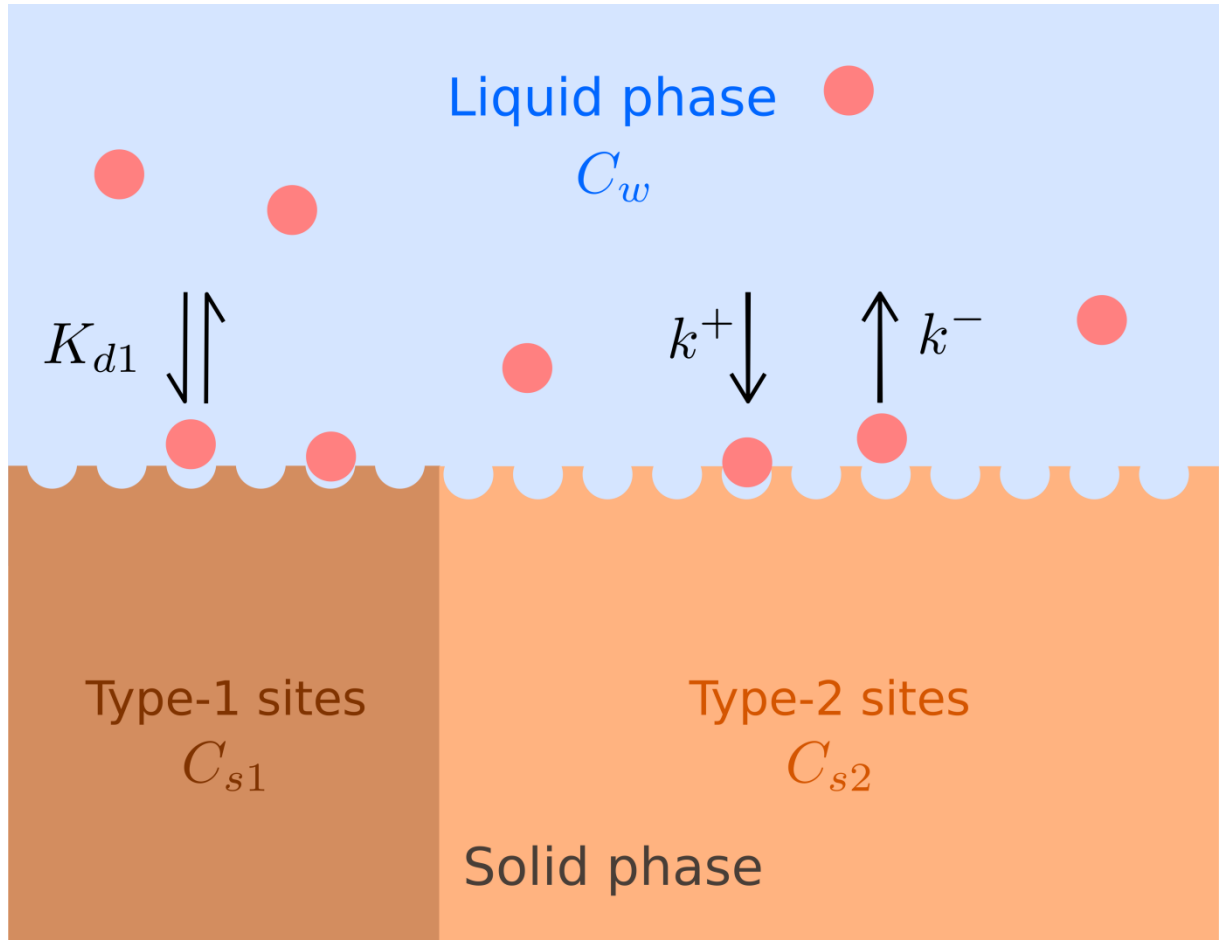
Vertical distribution of  $^{137}\text{Cs}$  in the mineral soil was considered to result from solute transport and was modelled by a one-dimensional convection-dispersion equation coupled with an Equilibrium-Kinetic model of sorption (EK).

The sorption model considered here is a modified version of the original EK model (Van Genuchten et al., 1974; van Genuchten and Wagenet, 1989) that can cover not only equilibrium sorption, but also kinetic reversible/irreversible sorption (Garcia-Sanchez et al., 2014). Following this two-site concept (**Figure chap2 II-1**), sorbed concentrations ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) are distributed between type-1 ‘fast’ sites that are at equilibrium with the aqueous phase ( $C_{s1}$ ) – with an equilibrium constant noted  $K_{d1}$  ( $\text{L kg}^{-1}$ ) – and type-2 ‘slow’ sites that experience first-order mass transfer ( $C_{s2}$ ) with sorption and desorption rates noted  $k^+$  ( $\text{L kg}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) and  $k^-$  ( $\text{s}^{-1}$ ). Their governing equations are:

$$C_{s1} = K_{d1} C_w \quad (1)$$

$$\frac{dC_{s2}}{dt} = k^+ C_w - k^- C_{s2} \quad (2)$$

where  $C_w$  ( $\text{Bq L}^{-1}$ ) is the soluble contaminant concentration in water. The EK sorption model encompasses the classical  $K_d$  approach, which only considers type-1 sites, and corresponds to the particular case where  $k^+=0$  and  $k^-=0$ .



**Figure chap2 II-1 :** Compartment representation of the Equilibrium-Kinetic (EK) model (Garcia-Sanchez et al., 2014) applied to  $^{137}\text{Cs}$  sorption in the mineral soil. This model introduces type-1 sites with instantaneous sorption (with equilibrium parameter  $K_{d1}$ ), and type-2 sites with kinetically controlled sorption (with first-order sorption and desorption rates  $k^+$  and  $k^-$ ). Cesium-137 concentrations are denoted  $C_w$  ( $\text{Bq L}^{-1}$ ) in water, and  $C_{s1}$ ,  $C_{s2}$  ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) in the solid phase.

The transient convective-dispersive transport of soluble  $^{137}\text{Cs}$  in the soil system was modelled by the following one-dimensional mass-balance equations:

$$\frac{\partial(\theta(z)C_w + \rho(z)C_{s1})}{\partial t} = -k^+ \rho(z) \cdot C_w + k^- \rho(z) \cdot C_{s2} - \frac{\partial}{\partial z}(f_c + f_D) \quad (3)$$

$$\frac{\partial(\rho(z)C_{s2})}{\partial t} = k^+ \rho(z) \cdot C_w - k^- \rho(z) \cdot C_{s2} \quad (4)$$

where  $z$  (m) is depth in the soil,  $\theta$  ( $\text{L L}^{-1}$ ) is the volumetric water content and  $\rho$  ( $\text{kg L}^{-1}$ ) is the soil bulk density. In Eq. (3),  $f_c$  and  $f_D$  correspond to the advection and dispersion flux densities ( $\text{Bq m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ), defined as:

$$f_c(z, t) = q(t) \cdot C_w \quad (5)$$

$$f_D(z, t) = -D\theta(z) \cdot \frac{\partial C_w}{\partial z} \quad (6)$$

where  $q$  ( $\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) is the infiltration flux density and  $D$  ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) is the dispersion coefficient.

Half-times of sorption and desorption reactions  $T^+$  (s) and  $T^-$  (s) can be deduced from sorption parameters  $k^+$  and  $k^-$  respectively as follows:

$$T^+ = \frac{\log(2) \cdot \theta}{\rho \cdot k^+} \quad (7)$$

$$T^- = \frac{\log(2)}{k^-} \quad (8)$$

In the model equations (1)-(2), sorption ( $K_{dl}$ ,  $k^+$ , and  $k^-$ ) and dispersion ( $D$ ) parameters are considered constant in space ( $z$ ) and time ( $t$ ). However, in order to account for the complexity of the conditions of  $^{137}\text{Cs}$  migration, the infiltration density  $q(t)$  was supposed transient. Moreover, volumetric water content  $\theta$  and bulk density  $\rho$  were supposed to vary with depth ( $z$ ).

The soil system was considered uncontaminated at initial time:

$$C_w(z, 0) = 0 \quad \text{and} \quad C_{s1}(z, 0) = C_{s2}(z, 0) = 0 \quad (9)$$

and submitted to a total input  $I_0(t)$  ( $\text{Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) of dissolved  $^{137}\text{Cs}$  at its top ( $z=0$ ):

$$f_c(0, t) + f_d(0, t) = I_0(t) \quad (10)$$

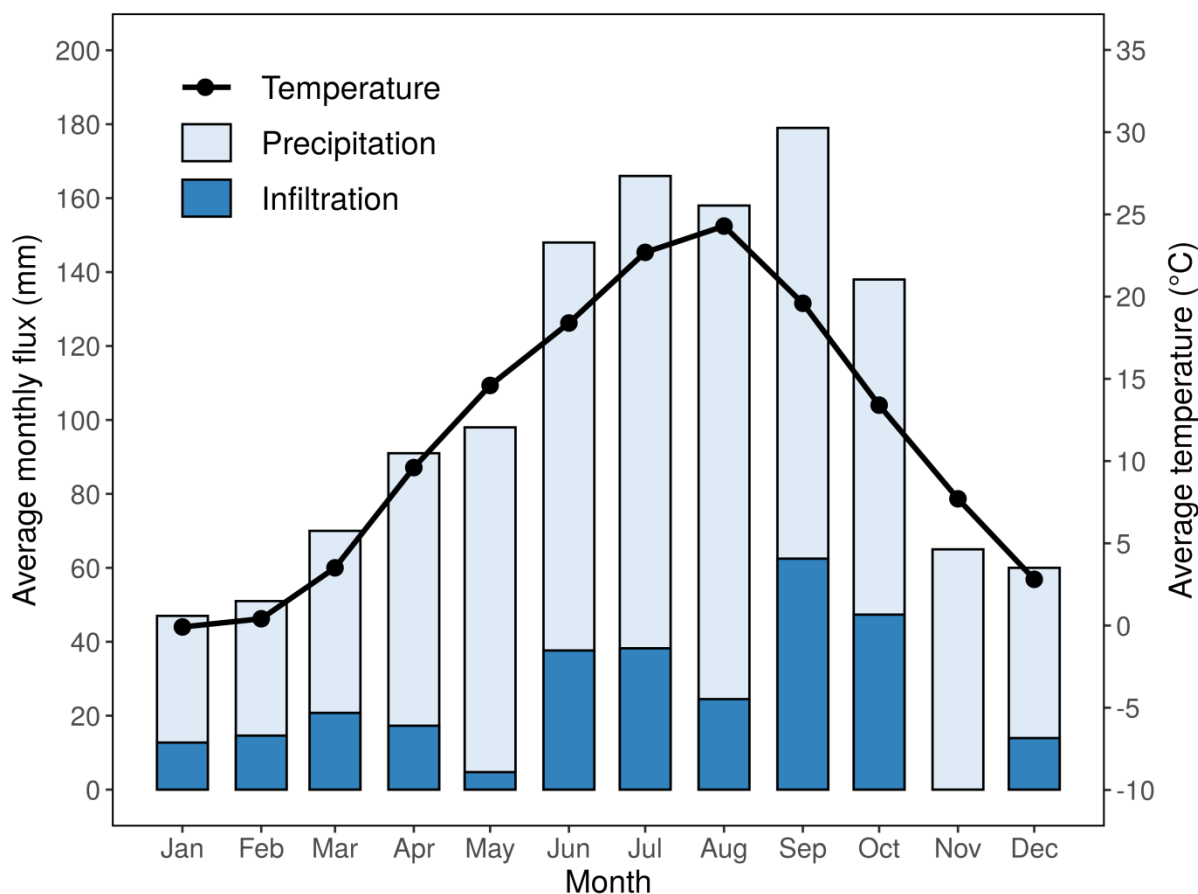
and a no-diffusion condition at its bottom ( $z = L = 1\text{m}$ ) (van Genuchten and Parker, 1984):

$$\left. \frac{\partial C_w(z, t)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (11)$$

The system was solved numerically from March 15th, 2011 to November 1<sup>st</sup>, 2018 with variable time steps by an implicit finite-differences scheme. The soil was discretized into layers of depth 1 mm. Convection and dispersion terms  $f_c$  and  $f_d$  were spatially discretized with a first order centered scheme and second order centered scheme. The implicit Radau IIA scheme, available in the R package “deSolve” (Soetaert et al., 2010), was chosen for its stability, 5<sup>th</sup> order accuracy and tolerance to stiff equations.

### II.2.2. Study sites

Four mineral andosols plots of around 1  $\text{m}^2$  each, from a young cedar forest stand (noted YC1, YC2, YC3 and YC4) impacted by the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident in 2011, were selected for application of our model. This monitoring site is located in Kawamata Town (Yamakiya District) in the northern part of Fukushima Prefecture (e.g. Kato et al., 2019; Takahashi et al., 2019), approximately 40 km northwest from FDNPP, where the total  $^{137}\text{Cs}$  fallout density was estimated to  $442 \pm 30 \text{ kBq m}^{-2}$  (Loffredo et al., 2014) and the average annual precipitation is  $1271 \text{ mm year}^{-1}$  (**Figure chap2 II-2**).



**Figure chap2 II-2 :** Average monthly hydro-climatic conditions of the studied plots. Light blue bars correspond to precipitation rates  $P$  (mm), and solid lines correspond to average monthly temperatures  $T$  (°C) measured at Kawamata during the period 1982-2012 (Climate-data.org). Dark blue bars represent the estimated monthly infiltration rates  $q$  (mm) by application of Eq. (10).

The fluxes of  $^{137}\text{Cs}$  to the forest floor were monitored monthly from 2011 to 2016 on this forest stand (Kato et al., 2017; Loffredo et al., 2015; Loffredo et al., 2014).

Mineral soils of all plots had similar geochemical properties, with a fine silt texture,  $\text{pH}=5.7$  and 10% of organic carbon (Teramage et al., 2018). Their main minerals were quartz, anorthite, magnetite and kaolinite.

In each plot, soil cores (or profiles) were sampled in November of 2013, 2014, 2016 and 2018 from dug pits with open plastic boxes placed onto the undisturbed profile (Coppin et al., 2016). At each sampling date, a new pit was dug close to previous ones (i.e. within a surface of  $1 \text{ m}^2$ ). Sampling depth was 8 cm in 2013 and was 20 cm thereafter. Samples were subdivided into layers of 1 cm (0–6 cm depth range), 2 cm (6–20 cm depth range, except in 2014 where the layers were 5 cm deep in 10–20 cm depth range) (**Table chap2 SII-7**). For each layer,  $^{137}\text{Cs}$  activity, water content and bulk density were measured with the same protocol, as detailed by (Coppin et al., 2016). Early measurements of  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratios were

very close to 1 (reference date 2011/03/11) and supported the dominant contribution of FDNPP accidental fallout to the measured  $^{137}\text{Cs}$  activities.

### II.2.3. Transport parameters for the convection-dispersion model

Each sampled soil profile was modelled as a specific one dimensional soil system. Their transport parameters (Eq. (3)-(4)) were determined from site-specific information. As an exception, the dispersion coefficient  $D$  was fixed to  $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  as a midway value between lower end value of  $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  for cesium diffusion in water (Sato et al., 1996) and higher end value of  $5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  for effective dispersion coefficient proposed for Fukushima Prefecture soils (Kurikami et al., 2017). This constant dispersion coefficient value  $D$  was justified by preliminary simulations showing that simulated  $^{137}\text{Cs}$  inventory profiles were not sensitive to diffusion uncertainty within this range.

#### II.2.3.1. Solid and liquid volumetric content of the bulk mineral soil ( $\rho$ , $\theta$ )

For each soil system, the profiles of humidity  $\theta(z)$  and density  $\rho(z)$  were supposed constant from initial time to measurement date (*Appendix B*). These values correspond to liquid/solid ratios ranging from 0.6 to  $13.1 \text{ L kg}^{-1}$  depending on the depth and the plot.

#### II.2.3.2. Infiltration rate

The infiltration flux density  $q(t)$  ( $\text{mm s}^{-1}$ ) was constructed as a monthly periodic step function derived from the simplified mass-balance:

$$q = P - R - ETP_m \quad (12)$$

where  $P$  represented the monthly average precipitation of Kawamata region (**Figure chap2 II-2**). The runoff rate  $R$  was fixed at 5% of the precipitation rate (Mutreja, 1990; Subramanya, 2013), and monthly evapotranspiration  $ETP_m$  was calculated using a formula specific to Japanese forests (Komatsu et al., 2010) :

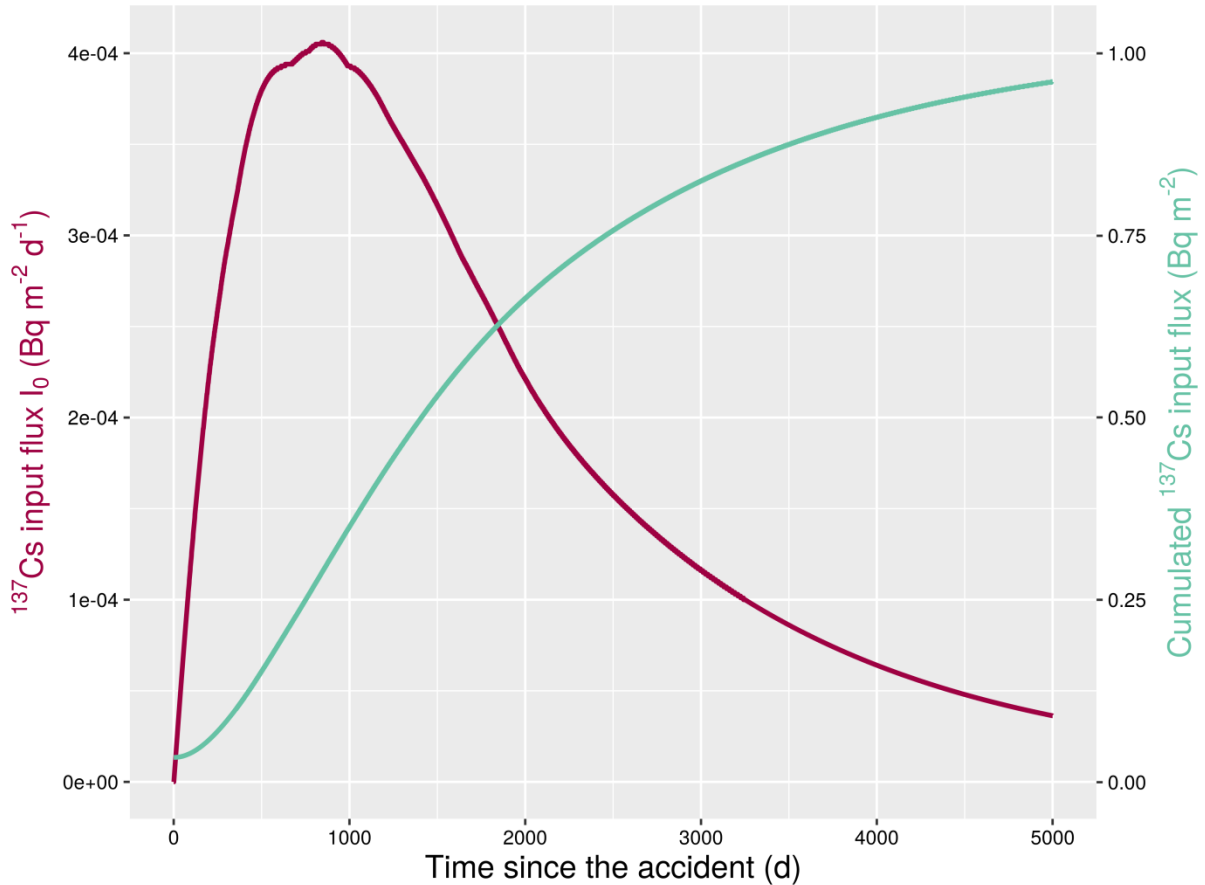
$$ETP_m = 3.84T + 32.3 \quad (13)$$

with  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) corresponding to the mean monthly temperature. These approximate calculations lead to an annual infiltration of  $294 \text{ mm year}^{-1}$  with maximum infiltration happening between June and October.

#### II.2.3.3. $^{137}\text{Cs}$ contamination input $I_0(t)$

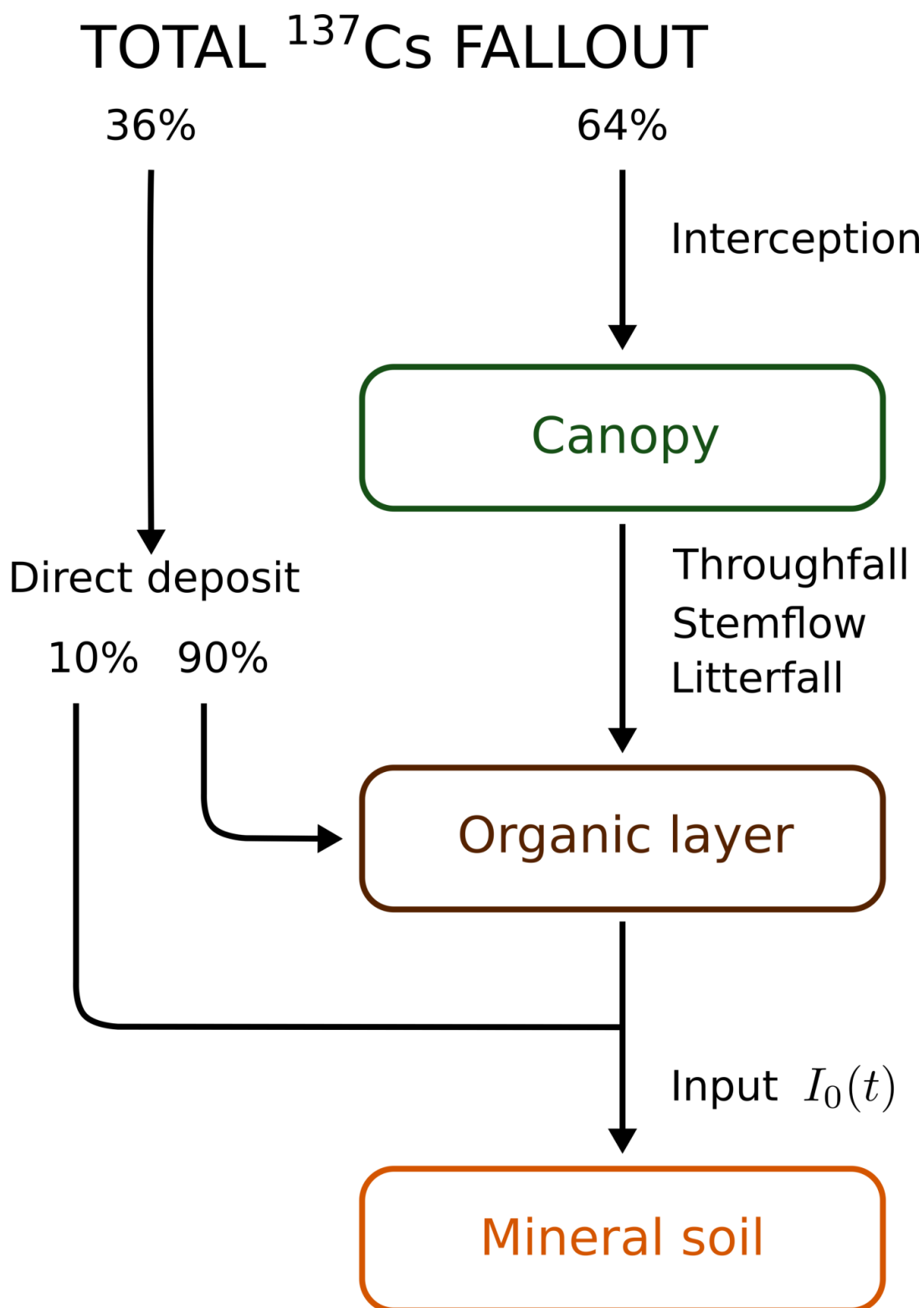
Total  $^{137}\text{Cs}$  input  $I_0(t)$  ( $\text{Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) at the top of the mineral soil (**Figure chap2 II-3**) was derived from global monitoring data from the forest stand (**Figure chap2 SII-7**) and a first-order compartment model for the organic layer (**Figure chap2 II-3**). The estimated  $^{137}\text{Cs}$

input flux was a continuous term for these forest mineral soils and reached a peak about 2 years after FDNPP accident. Total  $^{137}\text{Cs}$  input was supposed to have the same temporal pattern for all the plots, but it was rescaled for each soil profile in order to make cumulated inputs equal to the total  $^{137}\text{Cs}$  inventory ( $\text{Bq m}^{-2}$ ) measured in the mineral soil at each sampling date. Total input  $I_0$  was rescaled by a factor ranging from 0.17 to 2.34 compared to the average signal due to an initial fallout density of  $442 \text{ kBq m}^{-2}$  in our young cedar stand. The variability of this scaling factor stresses the spatial variability of initial fallout and fluxes of  $^{137}\text{Cs}$  to forest floor in this young cedar stand, as already reported by Kato et al. (2018).



**Figure chap2 II-3 :** Instantaneous and cumulated  $^{137}\text{Cs}$  input flux at the top of the mineral soil. This signal, resulting from a compartment model of the organic layer fitted to monitoring data, is here represented in the case of a unit contamination of  $^{137}\text{Cs}$  ( $1 \text{ Bq m}^{-2}$ ) at the date of the accident.

Total  $^{137}\text{Cs}$  input  $I_0(t)$  was considered to result from a direct deposit shortly after the accident and a slower input from the organic layer degradation. The calculations are briefly described here.



**Figure chap2 II-4 :** Total  $^{137}\text{Cs}$  input  $I_0$  ( $\text{Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) at the top of the mineral soil was reconstructed as a direct deposit shortly after the accident and a slower input from the organic layer degradation. The initial deposit on the forest floor was supposed to last for one day on March 15th 2011, and to be instantaneously partitioned between the mineral soil (10%) and the organic layer (90%). The release flux of  $^{137}\text{Cs}$  from the organic layer was modelled by a first-order rate constant.



Cesium-137 fluxes of throughfall (TF), stemflow (SF) and litterfall (LF) were monitored in the young cedar stand since July 2011 and were modelled by double exponential equations (Kato et al., 2019). An initial deposit of 157 kBq m<sup>-2</sup> on the forest floor in March 2011 was calculated as the measured deposit on July 2011 (Kato et al., 2019) minus the extrapolated TF, SF and LF fluxes during the period March–July 2011. This value corresponds to an interception factor of 0.64 similar to the value 0.7 estimated by (Kato et al., 2017).

The <sup>137</sup>Cs inventory of the organic layer was measured in November of 2013, 2014, 2016, and 2018. It was modelled by a single compartment submitted to initial deposit, SF, LF and TF inputs and releasing a <sup>137</sup>Cs flux to the underlying mineral soil with a first-order rate constant, estimated by the least squares method (**Figure chap2 II-4**). Cesium-137 root uptake was not considered in this compartment approach because it had little influence on the dynamics of soil inventories in Japanese cedar stands over the period 2011-2017 (Gonze et al., 2021).

The initial deposit on the forest floor was supposed to result from a constant flux density lasting for one day on March 15<sup>th</sup>, 2011, which was supposed to be instantaneously partitioned between the mineral soil (10%) and the organic layer (90%). This configuration was one of many tested (20–80%, 30–70%) and was selected because it allowed the best reproduction of independent measurements of <sup>137</sup>Cs inventories of the organic layer and the mineral soil reported by (Takahashi et al., 2019) just after the accident on the same forest site (**Figure chap2 SII-7**).

#### II.2.4. Statistical inference of sorption parameters ( $K_{dl}$ , $k^+$ , $k^-$ )

Sorption parameters were fitted on each plot (YC1 for example) at the four sampling dates simultaneously (2013, 2014, 2016 and 2018). This allowed the extraction of the set of parameters ( $K_d$  or EK) that best reproduced the contamination evolution from 2013 to 2018. An additional fitting was performed on all the plots at once.

##### II.2.4.1. Parameter estimation

Cesium-137 sorption parameters of Kd and EK models, noted here ( $\vartheta$ ), were estimated by the ordinary least-squares method (Seber and Wild, 1989), which consists in retaining the parameter values  $\hat{\vartheta}$  that minimize the sum  $S(\vartheta)$  of squared differences between the  $n$  observations  $y_i$  and predictions  $f(x_i, \vartheta)$  of a variable  $y$ :

$$S(\vartheta) = \sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i, \vartheta))^2 \quad (14)$$

where  $x_i$  denotes the experimental conditions (i.e. plot, time and depth of observation).

The normalized <sup>137</sup>Cs inventory was selected as the fitted variable  $y$  in the sum of squares  $S$  (Eq. (14)) in order to balance the influence of years 2013, 2014, 2016, and 2018 in the fitting procedure. For each layer (e.g. 0–5 cm) of a given profile (e.g. November 2016), this

variable was defined as the inventory of  $^{137}\text{Cs}$  (Bq) in the layer divided by the total  $^{137}\text{Cs}$  inventory (Bq) in this profile.

The minimization of  $S$  was performed numerically with gradient-free algorithms from a large set of starting points (1728) in the parameters' space with the R routine “*optim*” (R core Team, 2019). The algorithm of (Brent, 1971) was adopted for one-dimensional optimization (e.g.  $K_d$  model) and the algorithm of (Nelder and Mead, 1965) was adopted otherwise (e.g. EK model).

#### II.2.4.2. Testing sorption hypotheses

The likelihood ratio statistic (Huet et al., 2004) was used to test if supplementary non-equilibrium hypotheses can improve the classical  $K_d$  approach (e.g.  $K_d$  vs EK). If  $\hat{\vartheta}_{K_d}$  and  $\hat{\vartheta}_{EK}$  denote the sorption parameters estimated under the null hypothesis  $K_d$  ( $p_1=1$  parameter) and the alternative hypothesis EK ( $p_2=3$  parameters) respectively, where  $K_d$  corresponds to a particular case of EK, then the likelihood ratio statistic  $LR$  (Eq. (15)) converges to a chi-squared distribution with  $(p_2-p_1)$  degrees of freedom.

$$LR = n \log S(\hat{\vartheta}_{K_d}) - n \log S(\hat{\vartheta}_{EK}) \quad (15)$$

The p-value of the  $LR$  statistic was used as a goodness-of-fit measure in replacement of the coefficient of determination  $R^2$  which is inadequate for nonlinear models (e.g. Spiess and Neumeyer, 2010).

#### II.2.4.3. Confidence Regions

Confidence regions of estimated  $^{137}\text{Cs}$  sorption parameters  $\hat{\vartheta}$  for  $K_d$  and EK models were approximated, at the level  $100 \cdot (1 - \alpha) \%$ , by the points  $\vartheta$  satisfying the Beale's condition (Beale, 1960; Seber and Wild, 1989):

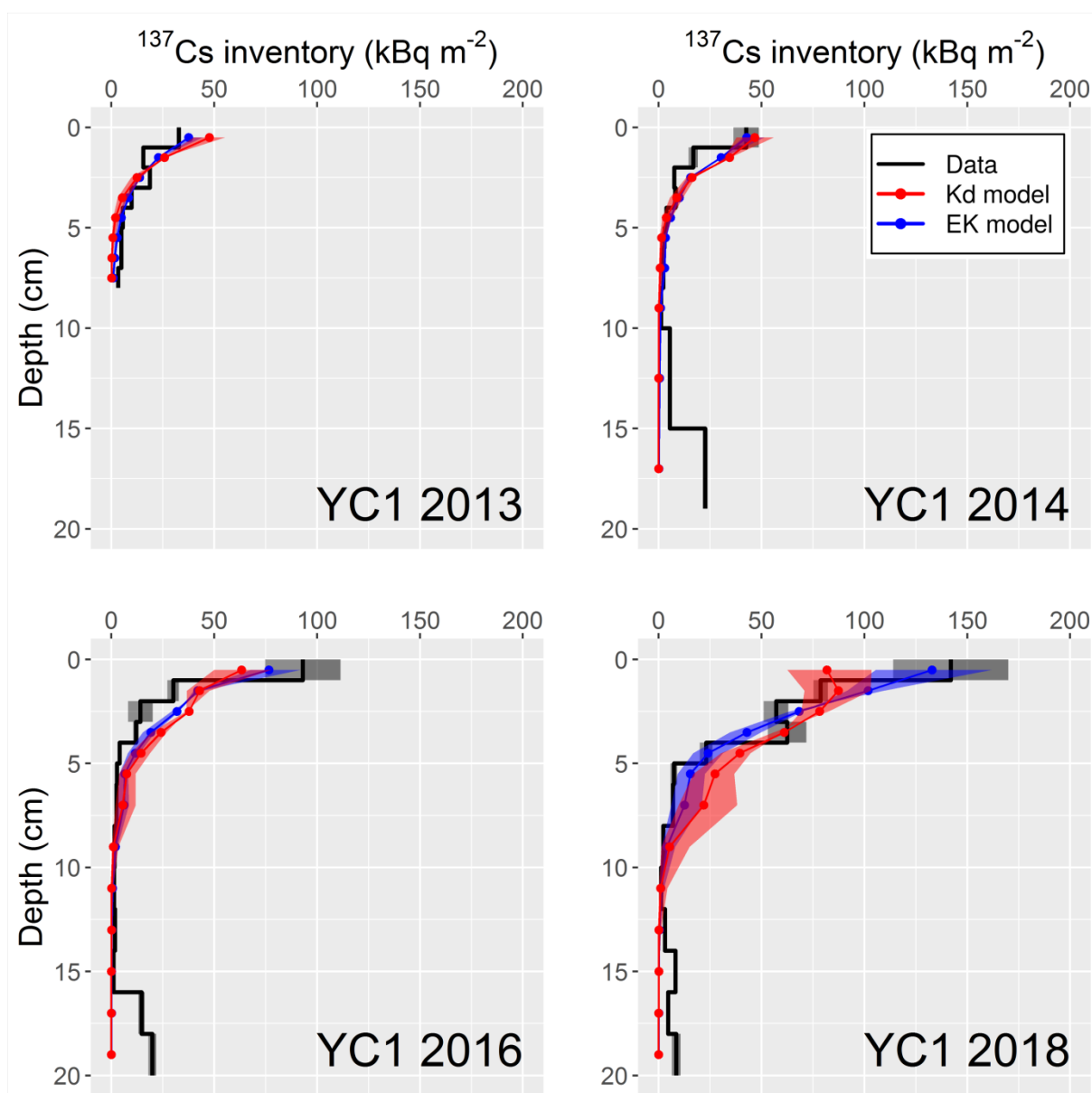
$$S(\vartheta) \leq \left(1 + \frac{p}{n-p} F_{\alpha}(p, n-p)\right) S(\hat{\vartheta}) \quad (16)$$

where  $p$  is the number of parameters and  $F_{\alpha}(p, n-p)$  is the quantile of level  $\alpha$  of the Fisher distribution with  $p$  and  $n-p$  degrees of freedom. This region was constructed numerically, for  $\alpha = 0.05$ , by randomly sampling points  $\vartheta$  in the neighborhood of  $\hat{\vartheta}$  and keeping the first 1000 satisfying the condition (Eq. (16)). For each estimated parameter  $\hat{\vartheta}_i$ , conservative confidence intervals were then defined as the upper/lower bounds for  $\vartheta_i$  in this region.

## II.3. Results

### II.3.1. Temporal change in measured vertical distribution of $^{137}\text{Cs}$

At all sampling dates, the total  $^{137}\text{Cs}$  activity ( $\text{kBq m}^{-2}$ ) in the mineral soil was mostly fixed in the upper layers and rapidly decreased with depth (**Figure chap2 II-5** for YC1 plot). For instance, 90% of the contamination was contained in the first 5 cm of the YC1 profile in 2018. The  $^{137}\text{Cs}$  depth distribution seemed to mostly follow the exponential trend typically observed (Chamard et al., 1993; Kurikami et al., 2017; Matsuda et al., 2015).



**Figure chap2 II-5 :** Profiles of  $^{137}\text{Cs}$  total inventory ( $\text{kBq m}^{-2}$ ) observed (grey) and simulated with the fitted sorption parameters of  $K_d$  model (red) and EK model (blue) for plot YC1. Zero depth corresponds by convention to the organic layer/mineral soil interface. Activities are decay-corrected to the accident date (March 15<sup>th</sup>, 2011). Each measurement is represented by a vertical line that indicates the thickness of the sampled layer. Areas shaded in grey correspond to the 95% confidence intervals of the measurements. Red and blue shaded bands correspond to the uncertainty of simulated profiles resulting from the 95% uncertainty of fitted parameters of  $K_d$  and EK models respectively.

In each layer, the total  $^{137}\text{Cs}$  activity increased with time as a result of the continuous migration of the contamination from the organic layer to the mineral soil. In the case of the YC1 plot, the activity in the top layer (0-1 cm) increased from  $32.8 \pm 1.1 \text{ kBq m}^{-2}$  in 2013 to  $142 \pm 28 \text{ kBq m}^{-2}$  in 2018.

### II.3.2. Kinetic vs equilibrium modeling of $^{137}\text{Cs}$ transfer in mineral soil

The EK model fitted the measured contamination profiles slightly better than the  $K_d$  model (**Figure chap2 II-5** for plot YC1 and **Figure chap2 SII-8** to **Figure chap2 SII-10** for the remaining plots). While both models globally reproduced the decrease of contamination with depth for all the profiles, the EK model better reproduced the contamination persistence at the soil surface. For instance, for the first layer (0–1 cm) in 2013, EK and  $K_d$  estimated an inventory of  $38 \pm 6 \text{ kBq m}^{-2}$  and  $48 \pm 8 \text{ kBq m}^{-2}$ , respectively, whereas the measured value was  $33 \pm 1 \text{ kBq m}^{-2}$ . On the contrary, the  $K_d$  model underestimated the contamination remaining at the soil surface, and particularly significantly starting from 2016 where it estimated  $63 \pm 15 \text{ kBq m}^{-2}$  in the first layer ( $93 \pm 18 \text{ kBq m}^{-2}$  measured and  $77 \pm 15 \text{ kBq m}^{-2}$  with EK). In 2018, the gap became clearer with  $K_d$  estimating a surface inventory of  $82 \pm 21 \text{ kBq m}^{-2}$  compared to the measured value of  $142 \pm 28 \text{ kBq m}^{-2}$  and  $133 \pm 28 \text{ kBq m}^{-2}$  estimated with EK. As a consequence, the  $K_d$  model also overestimated the contamination into deeper layers and thus overestimated the migration velocity of  $^{137}\text{Cs}$ . For example, the relaxation mass depth  $\beta$  ( $\text{g cm}^{-2}$ ), which quantifies the mass depth at which the  $^{137}\text{Cs}$  concentration reduces to  $1/e$  of the concentration at the ground surface (Matsuda et al., 2015), calculated with the  $K_d$  model in 2018 ( $1.1 \pm 0.2 \text{ g cm}^{-2}$ ) was more than two times higher than the measured value ( $0.44 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-2}$ ), while the EK derived value was considerably closer to it ( $0.59 \pm 0.08 \text{ g cm}^{-2}$ ) (**Table chap2 SII-4**).

Quantitatively, the better performance of EK model vs  $K_d$  model was confirmed statistically for all plots YC1-YC4 by the analysis of the sum of squares (**Table chap2 II-1**). For the fits conducted separately on each plot, but also simultaneously on all plots, EK model fits had significantly lower sum of squares, as indicated by p-values ranging from  $1.8 \times 10^{-13}$  to  $8.1 \times 10^{-3}$  (the highest value corresponding to YC4 plot) for the likelihood ratio test of model  $K_d$  vs model EK. Varying p-values between plots resulted from the spatial variability of  $^{137}\text{Cs}$  migration observed in the 4 plots belonging to the same forest stand. These results show that, all other hypotheses being equal, the inclusion of rate-limited sorption sites significantly improve the realism of simulated  $^{137}\text{Cs}$  profiles.

**Table chap2 II-1 :** Statistics summary of  $K_d$  and EK model fitted on normalized profiles of  $^{137}\text{Cs}$  inventory. Fits were conducted either separately on each plot (columns YC1, YC2, YC3 and YC4) or simultaneously on all plots (column YC). Sum of squares denotes the sum of squared errors between model predictions and observations (Eq. (14)). Likelihood ratio (LR) statistic was calculated with Eq. (15). Its associated p-value was derived from the approximate chi-squared distribution for LR as described in section II.2.4.2.

| Quantity               |                              | Dataset              |                      |                      |                      |                       |
|------------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
|                        |                              | YC1                  | YC2                  | YC3                  | YC4                  | YC                    |
| Sum of squares         | $K_d$ model<br>(1 parameter) | 0.22                 | 0.30                 | 0.10                 | 0.44                 | 1.21                  |
|                        | EK model<br>(3 parameters)   | 0.12                 | 0.21                 | 0.053                | 0.35                 | 0.86                  |
| Number of observations |                              | 44                   | 44                   | 44                   | 44                   | 176                   |
| Likelihood ratio (LR)  |                              | 26                   | 15                   | 28                   | 9.6                  | 59                    |
| Approx. p-value        |                              | $2.4 \times 10^{-6}$ | $5.4 \times 10^{-4}$ | $6.5 \times 10^{-7}$ | $8.1 \times 10^{-3}$ | $1.8 \times 10^{-13}$ |

### II.3.3. Fitted parameters

For the  $K_d$  model, fitted values of partition coefficient of  $^{137}\text{Cs}$  were physically sound but in the high range for loamy soils (**Table chap2 II-2**). Fitted values of the partition coefficient (corresponding here to  $K_d$ ) varied between  $8.8 \times 10^2 \text{ L kg}^{-1}$  and  $4.1 \times 10^3 \text{ L kg}^{-1}$  depending on the plot. As expected, fitted  $K_d$  values were highest in parcels YC1 ( $2.4 \times 10^3 \text{ L kg}^{-1}$ ) and YC3 ( $4.1 \times 10^3 \text{ L kg}^{-1}$ ) where observed vertical migration rates of  $^{137}\text{Cs}$  were slower (**Table chap2 SII-7**), and thus observed  $^{137}\text{Cs}$  retention was higher.

**Table chap2 II-2 :** Parameter values of  $K_d$  and EK model fitted on normalized profiles of  $^{137}\text{Cs}$  inventory. Fits were conducted either separately on each plot separately (YC1, YC2, YC3 and YC4) or simultaneously on all plots (YC). Min and Max represent the limits of the 95% confidence interval, as defined by the Beale method (described in section II.2.4.3).  $T^+$  and  $T^-$  respectively denote the half-times of sorption and desorption reactions and SS denotes the sum of squares.

| Dataset | Quantity | EK model                       |                                             |                          |           |                      |                      | K <sub>d</sub> model        |                      |
|---------|----------|--------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------|-----------|----------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------|
|         |          | $K_{dl}$ (L kg <sup>-1</sup> ) | $k^+$ (L kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | $k^-$ (s <sup>-1</sup> ) | $T^+$ (h) | $T^-$ (y)            | SS                   | $K_d$ (L kg <sup>-1</sup> ) | SS                   |
| YC1     | Value    | $8.1 \times 10^{-4}$           | $2.4 \times 10^{-5}$                        | $3.1 \times 10^{-15}$    | 2.5       | $3.1 \times 10^6$    | $1.2 \times 10^{-1}$ | $2.4 \times 10^3$           | $2.2 \times 10^{-1}$ |
|         | Min      | $1.0 \times 10^{-6}$           | $1.4 \times 10^{-5}$                        | $1.0 \times 10^{-17}$    | 1.1       | 1.2                  |                      | $1.6 \times 10^3$           |                      |
|         | Max      | $1.4 \times 10^3$              | $5.3 \times 10^{-5}$                        | $8.0 \times 10^{-9}$     | 4.6       | $9.5 \times 10^8$    |                      | $3.7 \times 10^3$           |                      |
| YC2     | Value    | $8.8 \times 10^{-4}$           | $1.6 \times 10^{-5}$                        | $2.8 \times 10^{-15}$    | 3.7       | $3.4 \times 10^6$    | $2.1 \times 10^{-1}$ | $1.5 \times 10^3$           | $3.0 \times 10^{-1}$ |
|         | Min      | $1.0 \times 10^{-6}$           | $6.7 \times 10^{-6}$                        | $1.0 \times 10^{-17}$    | 0.9       | $4.9 \times 10^{-1}$ |                      | $8.5 \times 10^2$           |                      |
|         | Max      | $1.5 \times 10^3$              | $6.7 \times 10^{-5}$                        | $2.0 \times 10^{-8}$     | 9.1       | $9.4 \times 10^8$    |                      | $2.7 \times 10^3$           |                      |
| YC3     | Value    | $9.6 \times 10^{-3}$           | $4.8 \times 10^{-5}$                        | $3.0 \times 10^{-9}$     | 1.3       | 3.2                  | $5.3 \times 10^{-2}$ | $4.1 \times 10^3$           | $1.0 \times 10^{-1}$ |
|         | Min      | $1.0 \times 10^{-6}$           | $2.1 \times 10^{-5}$                        | $1.0 \times 10^{-17}$    | 0.6       | $6.3 \times 10^{-1}$ |                      | $3.1 \times 10^3$           |                      |
|         | Max      | $2.4 \times 10^3$              | $1.0 \times 10^{-4}$                        | $1.5 \times 10^{-8}$     | 2.9       | $9.5 \times 10^8$    |                      | $5.2 \times 10^3$           |                      |
| YC4     | Value    | $6.8 \times 10^{-3}$           | $8.9 \times 10^{-6}$                        | $5.0 \times 10^{-14}$    | 6.9       | $1.9 \times 10^5$    | $3.5 \times 10^{-1}$ | $8.8 \times 10^2$           | $4.4 \times 10^{-1}$ |
|         | Min      | $1.0 \times 10^{-6}$           | $1.1 \times 10^{-6}$                        | $1.0 \times 10^{-17}$    | 0.3       | $6.1 \times 10^{-2}$ |                      | $4.2 \times 10^2$           |                      |
|         | Max      | $1.2 \times 10^3$              | $2.1 \times 10^{-4}$                        | $1.6 \times 10^{-7}$     | 0.6       | $9.4 \times 10^8$    |                      | $1.6 \times 10^3$           |                      |
| YC      | Value    | $2.0 \times 10^{-3}$           | $1.9 \times 10^{-5}$                        | $1.1 \times 10^{-15}$    | 3.3       | $8.5 \times 10^6$    | $8.7 \times 10^{-1}$ | $1.9 \times 10^3$           | 1.2                  |
|         | Min      | $1.0 \times 10^{-5}$           | $1.4 \times 10^{-5}$                        | $1.0 \times 10^{-17}$    | 1.8       | 1.6                  |                      | $1.5 \times 10^3$           |                      |
|         | Max      | $5.6 \times 10^2$              | $3.3 \times 10^{-5}$                        | $6.1 \times 10^{-9}$     | 4.5       | $9.4 \times 10^8$    |                      | $2.5 \times 10^3$           |                      |

For the EK model, fitted parameter values suggested a limited influence of equilibrium sorption and a dominant role of rate-limited sorption sites with poorly reversible sorption due to short sorption times (half-time of 1–7 hours) and very long desorption times (half-time of  $3.2 \times 10^0$ – $3.4 \times 10^6$  years) (**Table chap2 II-2**). Simulated profiles of type-1 and type-2 sites inventories for the period 2013-2018 indicated that, for all dates and depths, the contribution of the equilibrium sites to the sorption of  $^{137}\text{Cs}$  is practically negligible compared to the kinetic sites with more than 99.9% of the contamination sorbed on the kinetic sites in YC1.

Fitted values of partition coefficient  $K_{dl}$  were almost equal to zero for all parcels ( $4.0 \times 10^{-3} \text{ L kg}^{-1}$  on average) and their associated confidence regions were below  $2400 \text{ L kg}^{-1}$ , which suggest a negligible contribution of equilibrium sorption sites to the retention of  $^{137}\text{Cs}$  in the soil.

Fitted values of kinetic desorption rate  $k^-$  had wide confidence intervals between  $1.0 \times 10^{-17}$  and  $2.0 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ , which corresponded to desorption half-time  $T^-$  of  $6.1 \times 10^{-2}$  –  $9.5 \times 10^8$  years. These results suggest pseudo-irreversible sorption of  $^{137}\text{Cs}$  in the studied soil. Fitted values of kinetic sorption rate  $k^+$  were around  $10^{-5} \text{ L kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and corresponded to sorption half-time  $T^+$  ranging from 1 to 7 hours, which suggest short sorption times compared to residence time of infiltrating water (around 12 days  $\text{cm}^{-1}$  on average).

## II.4. Discussion

### II.4.1. Kinetic vs equilibrium modeling of $^{137}\text{Cs}$ transfer in mineral soil

Our results show that the inclusion of rate-limited sorption sites significantly improve the realism of simulated  $^{137}\text{Cs}$  profiles. They suggest that  $^{137}\text{Cs}$  persistence at the soil surface may result from non-equilibrium sorption. However, for both approaches, our simulated profiles did not fully reproduce the observed inventories in deeper layers (**Figure chap2 II-5**). This also suggests that our modeling hypotheses, and notably that  $^{137}\text{Cs}$  migration in the soil is solely governed by transient convective-dispersive transport of soluble  $^{137}\text{Cs}$ , may ignore other processes including but not limited to colloid migration, bioturbation, preferential flows, and root uptake (Jagercikova et al., 2015; Jarvis et al., 2010; Konoplev et al., 2015; Miyahara et al., 2015).

This conclusion confirms the simulations of *in situ* observations made on bare soils impacted by the FDNPP accident with a two-site equilibrium-kinetic model of sorption (Kurikami et al., 2017). Our elements of evidence are here based on a more extensive dataset (four dates, four plots, and a reconstructed continuous supply of  $^{137}\text{Cs}$  to the mineral soil) and on a non-regression analysis including parameter estimation and hypothesis testing.

The EK hypothesis better reproduced the observed profiles than the  $K_d$  hypothesis because non-equilibrium-kinetic sorption allows the advection velocity  $v$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) (Eq. (17)) of  $^{137}\text{Cs}$  contamination, not only to increase with water flux density  $q$  ( $\text{m s}^{-1}$ ), but also to decrease with sorption onto type-2 sites.



$$v = q \frac{C_w}{\theta C_w + \rho C_{s1} + \rho C_{s2}} \quad (17)$$

This behavior is consistent with migration velocities reported in the literature. Two months after the FDNPP accident, the recorded migration rates were two to three orders of magnitude greater than those calculated using a  $K_d$  value derived from soils of Japanese paddy fields (Shiozawa et al., 2011). Similarly, 11–24% of the total  $^{137}\text{Cs}$  inventory was already beyond the first 5 cm layer just three months after the FDNPP accident (Koarashi et al., 2012). This fast migration of  $^{137}\text{Cs}$  seems to only take place in the first months after the deposition and the migration rates quickly start to decrease. This phenomenon is mainly due to the high content of organic matter in the firsts cm of soil that inhibits sorption on mineral surface by coating, leading to a deeper migration due to the weak and highly reversible  $^{137}\text{Cs}$  retention on organic matter (Koarashi et al., 2012). For instance, the migration rates measured two months after the accident dropped by a factor of 10 to 20 after 6 to 12 months (Shiozawa, 2013). Similar trends were observed after the Chernobyl accident with a clear distinction between a faster short term migration rate and a slower long term one (Chibowski et al., 1999; Schimmack et al., 1989). For instance, migration rates dropped from 0.5–1.0 cm year<sup>-1</sup> in the first year to 0.2–0.6 cm year<sup>-1</sup> thereafter (Kirchner et al., 2009; Rosén et al., 1999).

This analysis prompts the rejection of the  $K_d$  hypothesis but does not fully validate the compartments (type-1 and type-2 sites) and processes introduced by the EK hypothesis.

Primarily because our statistical tests only indicate that the EK hypothesis is more plausible but do not prove that it is the only possible explanation. Several models have focused instead on the nonlinearity of sorption reactions. It is the case, for instance, of the mechanistic models that describe the interactions of  $^{137}\text{Cs}$  with the different soil reactive components taking place in one or multiple sites (Bradbury and Baeyens, 2000; Cherif et al., 2017; Poinssot et al., 1999; Tournassat et al., 2013).

Secondly, because our nonlinear regressions were performed on observed total inventory (Bq m<sup>-2</sup>) where the nature of type-1 and type-2 sites were neither known nor measured. Our hypothesis states that type-2 sites correspond to sorption sites fully in contact with water but in chemical non-equilibrium. They can, however, also correspond to regions of the soil where water is less mobile and is therefore in physical non-equilibrium with the mobile water (Brusseau et al., 1989). The chemical non-equilibrium interpretation of type-2 sites seems to be supported by batch observations in Fukushima soils, where non-exchangeable  $^{137}\text{Cs}$  has been reported to increase with time (Murota et al., 2016), but needs to be confirmed in real porous media where immobile regions may also exist.

#### II.4.2. Fitted parameters

For the  $K_d$  model, fitted values of partition coefficient of  $^{137}\text{Cs}$  were mostly in the range of values found in the literature. For instance, the IAEA reports a range of [39–55 000 L kg<sup>-1</sup>] for loamy soils with a mean value of 3500 L kg<sup>-1</sup> (Barnett et al., 2009).  $K_d$  values for Japanese

andosol soils were also reported [217–8490 L kg<sup>-1</sup>] with a mean value of 1560 L kg<sup>-1</sup> extracted from 7-day sorption experiments (Nakamaru et al., 2007).

For the EK model, the contribution of the kinetic sites to the sorption was dominant and seemed to be governed by a fast sorption (half-time of 1–7 hours) and an almost irreversible desorption (half-time of  $3.2 \times 10^0$ – $3.4 \times 10^6$  years) whereas the contribution of the equilibrium sites was negligible. Qualitatively, contrasted characteristic times of sorption have already been qualitatively evidenced in batch experiments (Comans and Hockley, 1992; Durrant et al., 2018; Konoplev et al., 1997; Murota et al., 2016). Quantitatively, our confidence regions for  $K_{dl}$  ( $1.0 \times 10^{-6}$ – $2.4 \times 10^3$  L kg<sup>-1</sup>),  $k^+$  ( $1.0 \times 10^{-6}$ – $2 \times 10^{-4}$  L kg<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) and  $k^-$  ( $1.0 \times 10^{-17}$ – $1.6 \times 10^{-7}$  s<sup>-1</sup>) were mostly consistent with values derived from other equilibrium-kinetic models proposed in the literature (**Table chap2 II-3**). However, our *in situ* values are not directly comparable to the literature due to differences in the studied sites, the origin of the contamination (weapon tests, Chernobyl accident or FDNPP fallout) and the formulation of the model (e.g. lack of equilibrium sites and/or desorption kinetics).

**Table chap2 II-3 :** Equilibrium and kinetic sorption parameters of  $^{137}\text{Cs}$  derived from the literature. Values were recalculated using site specific parameters of this study ( $D$ ,  $\theta$ ,  $\rho$ ,...) to follow the model formulation adopted in this study.

| Reference                         | Sorption parameters                 |                                             |                                           |                                     |                                     |
|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|                                   | $K_{dl}$ (L kg <sup>-1</sup> )      | $k^+$ (L kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | $k^-$ (s <sup>-1</sup> )                  | $T^+$ (h)                           | $T^-$ (d)                           |
| (Toso and Velasco, 2001)          | $7.9 \times 10^2 - 1.5 \times 10^3$ | $6.3 \times 10^{-6} - 8.7 \times 10^{-8}$   | -                                         | 27 – 38                             | -                                   |
| (Montes et al., 2013)             | $2.1 \times 10^4 - 4.4 \times 10^4$ | $7.2 \times 10^{-6} - 7.3 \times 10^{-5}$   | -                                         | 3 – 33                              | -                                   |
| (Antonopoulos-Domis et al., 1995) | -                                   | $1.6 \times 10^{-5}$                        | -                                         | 15                                  | -                                   |
| (Ota et al., 2016)                | $1.8 \times 10^2 - 2.3 \times 10^3$ | $3.2 \times 10^{-8} - 1.5 \times 10^{-7}$   | $4.2 \times 10^{-9} - 1.8 \times 10^{-8}$ | $1.6 \times 10^3 - 7.4 \times 10^3$ | $1.9 \times 10^2 - 8.3 \times 10^2$ |
| (Barnett et al., 2009)            | -                                   | $8.8 \times 10^{-7} - 4.2 \times 10^{-6}$   | $2.4 \times 10^{-8} - 9.8 \times 10^{-8}$ | 17–80                               | 11 – 43                             |

Half-times of sorption and desorption reactions  $T^+$  and  $T^-$  need to be interpreted with care since their confidence intervals covered 2 and 10 orders of magnitude respectively and their values lied outside the time scales of observations ( $\sim 2-7$  years after the accident). Their large variability, illustrated in **Table chap2 II-2**, may result from their non-identifiability with our set of observations. Their values may also be biased by our uniformity hypotheses concerning sorption parameter and water transit times in the mineral soil. The contribution of equilibrium constant  $K_{d1}$  and desorption kinetic rate  $k^-$  on observed total inventory was not statistically significant (**Table chap2 SII-5** and

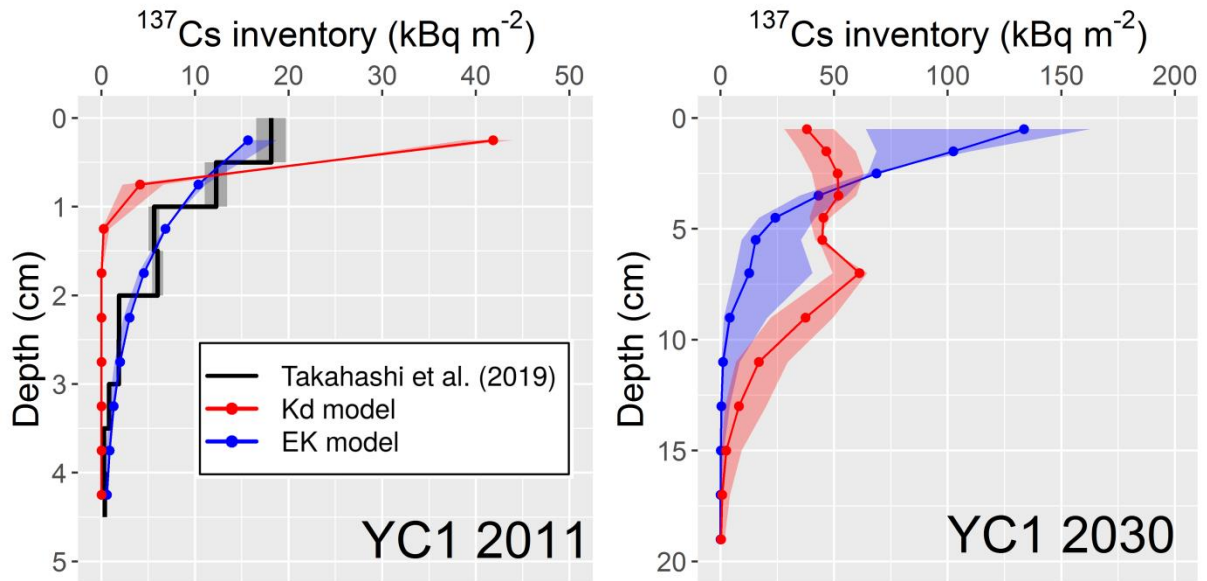
**Table chap2 SII-6).** Thus, the distribution of  $^{137}\text{Cs}$  in the studies site seems to be mainly governed by a fast kinetic sorption. Moreover, with almost identical sum of squared errors than the EK model, the sorption model based only on an irreversible kinetic sorption rate ( $k^+$ ) appears as the optimal formulation for this study. However, these parameters and their associated compartment and processes need to be confirmed and refined in controlled conditions such as stirred flow-through reactors (for chemical non-equilibrium sorption) (Martin-Garin et al., 2003) and in soil columns (for chemical and physical non-equilibrium sorption) where dissolved and sorbed inventories are distinguished.

Water available  $^{137}\text{Cs}$  fractions predicted with fitted EK parameters seemed consistent with the low values of extractable fractions reported on andosols of Japanese cedar stands, although these quantities are not exactly equivalent. Indeed, simulated profiles at all dates and depths indicated that 99.9% of  $^{137}\text{Cs}$  inventory was on type-2 sites, which corresponds to an available fraction with water of 0.1% on type-1 sites. In the laboratory for the same mineral soil, extractable  $^{137}\text{Cs}$  fraction with water was less than 1% and reached 0.2% one year after contamination when  $^{137}\text{Cs}$  was added to the soil in soluble form, and was below detection limit when  $^{137}\text{Cs}$  was added in solid litter form (Teramage et al., 2018). In the same laboratory study, the extractable  $^{137}\text{Cs}$  fraction with ammonium acetate varied from 36 to 55% when  $^{137}\text{Cs}$  was added in soluble form, whereas it was only around 3 % when the contamination was added in solid litter form. In a similar mineral soil of Japanese cedar stand, extracted  $^{137}\text{Cs}$  fraction with ammonium acetate from *in situ* samples decreased from 6.1% to 3% during the period 2011-2015 (Manaka et al., 2019).

#### II.4.3. Implications for the assessment of $^{137}\text{Cs}$ profiles

Even if EK is statistically preferable to  $K_d$ , the choice of  $K_d$  vs EK hypothesis seems visually to have a minor influence on  $^{137}\text{Cs}$  vertical migration during the period 2013-2018 (**Figure chap2 II-5**). However, deviations from the equilibrium hypothesis (fast sorption, slow desorption) appear much critical for environmental impact assessments at shorter and longer time scales.

On the short term, the EK hypothesis induced a faster migration of  $^{137}\text{Cs}$  with simulated profiles analog to those reported early after the Fukushima accident (**Figure chap2 II-6**, YC2011). In June 2011, EK parameters fitted on plot YC1 realistically reproduced the profiles measured in the forest study site (Takahashi et al., 2015) and notably the early progression of  $^{137}\text{Cs}$  to the 3–4 cm layer. On the other hand,  $K_d$  parameter fitted on plot YC1 predicted that  $^{137}\text{Cs}$  was almost exclusively retained in the 0–1 cm layer.  $L_{1/10}$ , which indicates the depth (cm) at which the soil contains 90% of the contamination inventory (Matsuda et al., 2015), was around 0.5 cm for  $K_d$  simulations whereas it was equal to 2.5 cm for observations and EK simulations. A fast establishment of extended  $^{137}\text{Cs}$  profiles, which is in line with the EK hypothesis, was also observed in similar forest soils of Fukushima Prefecture in June-July 2011, where up to 90% of the  $^{137}\text{Cs}$  was retained in the first 5 cm layer (Koarashi et al., 2012; Matsunaga et al., 2013).



**Figure chap2 II-6 :** Profiles of  $^{137}\text{Cs}$  total inventory (kBq m<sup>-2</sup>) simulated with the fitted sorption parameters of  $K_d$  model (red) and EK model (blue) in June 2011 (YC2011) and November 2030 (YC2030). Profiles are presented with the same conventions as in Fig. 5. Data for June 2011 were reported by (Takahashi et al., 2015).

On the long term, the EK hypothesis induced a stronger persistence of the surface  $^{137}\text{Cs}$  contamination with exponential profiles consistent with those reported after the Chernobyl accident (**Figure chap2 II-6**, YC2030). In November 2030, simulated  $L_{1/10}$  was around 4.5 cm with EK hypothesis and 8 cm with  $K_d$  hypothesis. The EK parameterization simulated exponential profiles similar to those observed from 2013 to 2018 due to the dominant pseudo-irreversible sorption of  $^{137}\text{Cs}$  on type-2 sites. On the other hand, the  $K_d$  parameterization predicted Gaussian-shaped profiles due to continuous desorption of  $^{137}\text{Cs}$  from equilibrium type-1 sites. The exponential shape predicted by EK hypothesis seems to be in line with the long term behavior of radiocesium observed following the Chernobyl accident. For instance, measurements conducted in Sweden from 1987 to 2007 showed that the profiles conserve the exponential form (Jarvis et al., 2010). A similar profile shape was measured in German forest soils with more than 50% of the  $^{137}\text{Cs}$  activity still remaining in the upper 10 cm soil layer 19 years after the accident and a peak of the activity concentration in the first soil horizon (Konopleva et al., 2009).

## II.5. Conclusions

Our study demonstrated that an equilibrium-kinetic parameterization of sorption may improve the assessment of  $^{137}\text{Cs}$  migration in post-accidental situations. From an extensive dataset covering 4 plots over 5 years (2013-2018), an inverse analysis of the vertical migration of  $^{137}\text{Cs}$  in the mineral layers of Japanese cedar soils allowed us to reach several conclusions. Firstly,  $^{137}\text{Cs}$  dissolved transfer may take place in chemical non-equilibrium conditions. Secondly, fitted sorption parameters suggest a fast sorption kinetic (half-time of

1–7 hours) and pseudo-irreversible desorption rate (half-time of  $3.2 \times 10^0 - 3.4 \times 10^6$  years). Equilibrium sites ( $K_{dl} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ L kg}^{-1}$  on average) only describe a negligible portion of  $^{137}\text{Cs}$  sorption. Finally, predictive short term (June 2011) and long term (November 2030) simulations are coherent with literature with a fast initial migration (3 months after the deposition) and a long term persistence of the contamination near the surface (at least 20 years after the deposition).

From a methodological standpoint, this study also demonstrated that hypotheses and parameters of  $^{137}\text{Cs}$  sorption can be partially inferred from profiles measured *in situ*. The EK hypotheses and parameters could be tested on other  $^{137}\text{Cs}$  profiles datasets. However, the monitoring strategy has to cover short ( $< 1$  year) and long ( $> 5$  years) term periods, and provide enough information about hydrology and  $^{137}\text{Cs}$  source term.

Some questions concerning the EK hypothesis/model still need to be addressed. Further complementary experiments in controlled conditions of water flow,  $^{137}\text{Cs}$  input and solute transport (such as continuously stirred flow through reactors and soil columns) are necessary to more accurately identify the sorption parameters. These experiments could also allow a clearer distinction between type-1 and type-2 sorption sites and the identification of the processes of non-equilibrium sorption (e.g. chemical vs physical non-equilibrium).

## Acknowledgments

Soil profile data were provided by the AMORAD program financed by the Agence Nationale de la Recherche with funds allocated in the ‘Investissements d’Avenir’ framework under reference ANR-11-RSNR-0002. This work was financed by a joint program between the French Institute for Radioprotection and Nuclear Safety (IRSN) and Electricité de France (EDF).

## References

- Andersson KG, Roed J. The behaviour of Chernobyl  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{106}\text{Ru}$  in undisturbed soil: implications for external radiation. *Journal of Environmental Radioactivity* 1994; 22: 183-196.
- Antonopoulos-Domis M, Clouvas A, Hiladakis A, Kadi S. Radiocesium distribution in undisturbed soil: measurements and diffusion-advection model. *Health physics* 1995; 69: 949-953.
- Ardois C, Szenknect S. Capability of the  $K_d$  model to predict radionuclides behaviour and transport in unsaturated columns under steady flow conditions. Vol 40, 2005.
- Barnett C, Belli M, Beresford N, Bossew P, Boyer P, Brittain J, et al. Quantification of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments for Radiological Assessments. IAEA-TECDOC-1616. IAEA, 2009.
- Beale EML. Confidence Regions in Non-Linear Estimation. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)* 1960; 22: 41-88.
- Bossew P, Kirchner G. Modelling the vertical distribution of radionuclides in soil. Part 1: the convection–dispersion equation revisited. *Journal of Environmental Radioactivity* 2004; 73: 127-150.

- Bradbury MH, Baeyens B. A generalised sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *Journal of Contaminant Hydrology* 2000; 42: 141-163.
- Brent RP. An algorithm with guaranteed convergence for finding a zero of a function. *The Computer Journal* 1971; 14: 422-425.
- Brusseau ML, Jessup RE, Rao PSC. Modeling the transport of solutes influenced by multiprocess nonequilibrium. *Water Resources Research* 1989; 25: 1971-1988.
- Cameron D, Klute A. Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. *Water Resources Research* 1977; 13: 183-188.
- Chamard P, Velasco RH, Belli M, Di Silvestro G, Ingrao G, Sansone U. Caesium-137 and strontium-90 distribution in a soil profile. *Science of The Total Environment* 1993; 136: 251-258.
- Cherif MA, Martin-Garin A, Gérard F, Bildstein O. A robust and parsimonious model for caesium sorption on clay minerals and natural clay materials. *Applied Geochemistry* 2017; 87: 22-37.
- Chibowski S, Zygmunt J, Klimowicz Z. Investigation of adsorption and vertical migration of  $^{137}\text{Cs}$  in three kinds of soil at Lublin vicinity. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1999; 242: 287-295.
- Climate-data.org. Kawamata climate: Average Temperature, weather by month, Kawamata weather averages - Climate-Data.org. 2020.
- Comans RNJ, Hockley DE. Kinetics of cesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1992; 56: 1157-1164.
- Coppin F, Hurtevent P, Loffredo N, Simonucci C, Julien A, Gonze M-A, et al. Radiocaesium partitioning in Japanese cedar forests following the “early” phase of Fukushima fallout redistribution. *Scientific Reports* 2016; 6: 37618.
- Durrant CB, Begg JD, Kersting AB, Zavarin M. Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite. *Science of The Total Environment* 2018; 610-611: 511-520.
- Evrard O, Laceby JP, Lepage H, Onda Y, Cerdan O, Ayrault S. Radiocesium transfer from hillslopes to the Pacific Ocean after the Fukushima Nuclear Power Plant accident: A review. *Journal of Environmental Radioactivity* 2015; 148: 92-110.
- Fuller AJ, Shaw S, Ward MB, Haigh SJ, Mosselmans JFW, Peacock CL, et al. Caesium incorporation and retention in illite interlayers. *Applied Clay Science* 2015; 108: 128-134.
- Garcia-Sanchez L, Loffredo N, Mounier S, Martin-Garin A, Coppin F. Kinetics of selenate sorption in soil as influenced by biotic and abiotic conditions: a stirred flow-through reactor study. *Journal of Environmental Radioactivity* 2014; 138: 38-49.
- Gonze MA, Calmon P, Hurtevent P, Coppin F. Meta-analysis of radiocesium contamination data in Japanese cedar and cypress forests over the period 2011–2017. *Science of the Total Environment* 2021; 750: 142311.
- Goor F, Thiry Y. Processes, dynamics and modelling of radiocaesium cycling in a chronosequence of Chernobyl-contaminated Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) plantations. *Science of The Total Environment* 2004; 325: 163-180.
- Huet S, Bouvier A, Poursat M-A, Jolivet E. Accuracy of estimators, confidence intervals and tests. *Statistical Tools for Nonlinear Regression: A Practical Guide With S-PLUS and R Examples* 2004: 29-60.



- IAEA. Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2010.
- Jagercikova M, Cornu S, Le Bas C, Evrard O. Vertical distributions of  $^{137}\text{Cs}$  in soils: a meta-analysis. *Journal of Soils and Sediments* 2015; 15: 81-95.
- Jarvis NJ, Taylor A, Larsbo M, Etana A, Rosén K. Modelling the effects of bioturbation on the re-distribution of  $^{137}\text{Cs}$  in an undisturbed grassland soil. *European Journal of Soil Science* 2010; 61: 24-34.
- Kato H, Onda Y, Hisadome K, Loffredo N, Kawamori A. Temporal changes in radiocesium deposition in various forest stands following the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 2017; 166: 449-457.
- Kato H, Onda Y, Saidin ZH, Sakashita W, Hisadome K, Loffredo N. Six-year monitoring study of radiocesium transfer in forest environments following the Fukushima nuclear power plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 2019; 210: 105817.
- Kirchner G, Strebl F, Bossew P, Ehlken S, Gerzabek MH. Vertical migration of radionuclides in undisturbed grassland soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 2009; 100: 716-720.
- Koarashi J, Atarashi-Andoh M, Matsunaga T, Sato T, Nagao S, Nagai H. Factors affecting vertical distribution of Fukushima accident-derived radiocesium in soil under different land-use conditions. *Science of The Total Environment* 2012; 431: 392-401.
- Komatsu H, Kume T, Otsuki K. A simple model to estimate monthly forest evapotranspiration in Japan from monthly temperature. *Hydrological Processes* 2010; 24: 1896-1911.
- Konoplev A, Bulgakov A, Hilton J, Comans R, popov v. Long-term kinetics of radiocesium fixation by soils. In: Desmet G, Blust RJ, Comans RNJ, Fernandez JA, Hilton J, de Bettencourt A, editors. *Studies in Environmental Science*. 68. Elsevier, 1997, pp. 173-182.
- Konoplev A, Golosov V, Laptev G, Nanba K, Onda Y, Takase T, et al. Behavior of accidentally released radiocesium in soil–water environment: Looking at Fukushima from a Chernobyl perspective. *Journal of Environmental Radioactivity* 2015; 151P3.
- Konopleva I, Klemm E, Konoplev A, Zibold G. Migration and bioavailability of  $^{137}\text{Cs}$  in forest soil of southern Germany. *Journal of Environmental Radioactivity* 2009; 100: 315-321.
- Konshin O. Applicability of the Convection-diffusion Mechanism For Modeling Migration of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  in the Soil. *Health physics* 1992; 63: 291-300.
- Kruyts N, Delvaux B. Soil organic horizons as a major source for radiocesium biorecycling in forest ecosystems. *Journal of Environmental Radioactivity* 2002; 58: 175-190.
- Kurikami H, Malins A, Takeishi M, Saito K, Iijima K. Coupling the advection-dispersion equation with fully kinetic reversible/irreversible sorption terms to model radiocesium soil profiles in Fukushima Prefecture. *Journal of Environmental Radioactivity* 2017; 171: 99-109.
- Lee C-P, Liu C-Y, Wu M-C, Pan C-H, Tsai T-L, Wei H-J, et al. Simulation of a 2-site Langmuir model for characterizing the sorption capacity of Cs and Se in crushed mudrock under various ionic strength effects. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2013; 296: 1119-1125.
- Likar A, Vidmar T, Pucelj B. Monte Carlo Determination of Gamma-Ray Dose Rate with the Geant System. *Health physics* 1998; 75.

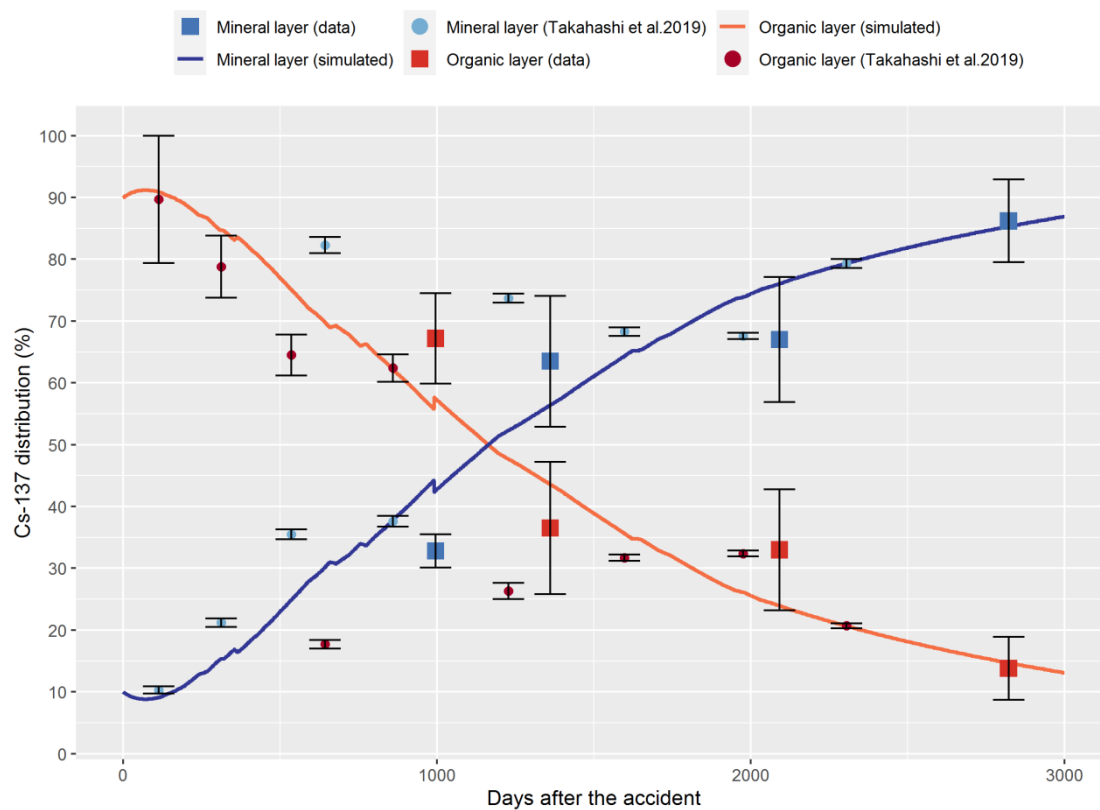
- Loffredo N, Onda Y, Hurtevent P, Coppin F. Equation to predict the  $^{137}\text{Cs}$  leaching dynamic from evergreen canopies after a radio-caesium deposit. *Journal of Environmental Radioactivity* 2015; 147: 100-107.
- Loffredo N, Onda Y, Kawamori A, Kato H. Modeling of leachable  $^{137}\text{Cs}$  in throughfall and stemflow for Japanese forest canopies after Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *Science of The Total Environment* 2014; 493: 701-707.
- Manaka T, Imamura N, Kaneko S, Miura S, Furusawa H, Kanasashi T. Six-year trends in exchangeable radiocesium in Fukushima forest soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 2019; 203: 84-92.
- Martin-Garin A, Van Cappellen P, Charlet L. Aqueous cadmium uptake by calcite: a stirred flow-through reactor study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2003; 67: 2763-2774.
- Matisoff G, Ketterer ME, Rosén K, Mietelski JW, Vitko LF, Persson H, et al. Downward migration of Chernobyl-derived radionuclides in soils in Poland and Sweden. *Applied Geochemistry* 2011; 26: 105-115.
- Matsuda N, Mikami S, Shimoura S, Takahashi J, Nakano M, Shimada K, et al. Depth profiles of radioactive cesium in soil using a scraper plate over a wide area surrounding the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant, Japan. *Journal of Environmental Radioactivity* 2015; 139: 427-434.
- Matsunaga T, Koarashi J, Atarashi-Andoh M, Nagao S, Sato T, Nagai H. Comparison of the vertical distributions of Fukushima nuclear accident radiocesium in soil before and after the first rainy season, with physicochemical and mineralogical interpretations. *Science of The Total Environment* 2013; 447: 301-314.
- MEXT. Airborne Monitoring in the Distribution Survey of Radioactive Substances. The Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, the U.S. Department of Energy, and the Secretariat of the Nuclear Regulation Authority Japan Atomic Energy Agency, 2013.
- Mishra S, Sahoo SK, Bossew P, Sorimachi A, Tokonami S. Reprint of "Vertical migration of radio-caesium derived from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident in undisturbed soils of grassland and forest". *Journal of Geochemical Exploration* 2018; 184: 271-295.
- Miyahara K, McKinley I, Saito K, Hardie S, Iijima K. Use of Knowledge and Experience Gained from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station Accident to Establish the Technical Basis for Strategic Off-site Response, 2015.
- Montes ML, Silva LMS, Sá CSA, Runco J, Taylor MA, Desimoni J. Inventories and concentration profiles of  $^{137}\text{Cs}$  in undisturbed soils in the northeast of Buenos Aires Province, Argentina. *Journal of Environmental Radioactivity* 2013; 116: 133-140.
- Murota K, Saito T, Tanaka S. Desorption kinetics of cesium from Fukushima soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 2016; 153: 134-140.
- Mutreja KN. *Applied hydrology*: Tata McGraw-Hill, 1990.
- Nakamaru Y, Ishikawa N, Tagami K, Uchida S. Role of soil organic matter in the mobility of radiocesium in agricultural soils common in Japan. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2007; 306: 111-117.
- Nelder JA, Mead R. A simplex method for function minimization. *The Computer Journal* 1965; 7: 308-313.
- Nicoulaud-Gouin V, Garcia-Sanchez L, Giacalone M, Attard JC, Martin-Garin A, Bois FY. Identifiability of sorption parameters in stirred flow-through reactor experiments and

- their identification with a Bayesian approach. *Journal of Environmental Radioactivity* 2016; 162-163: 328-339.
- Okumura M, Nakamura H, Machida M. Mechanism of Strong Affinity of Clay Minerals to Radioactive Cesium: First-Principles Calculation Study for Adsorption of Cesium at Frayed Edge Sites in Muscovite. *Journal of the Physical Society of Japan* 2013; 82: 033802.
- Ota M, Nagai H, Koarashi J. Modeling dynamics of <sup>137</sup>Cs in forest surface environments: Application to a contaminated forest site near Fukushima and assessment of potential impacts of soil organic matter interactions. *Science of The Total Environment* 2016; 551-552: 590-604.
- Owen Hoffman F, Thiessen KM, Rael RM. Comparison of interception and initial retention of wet-deposited contaminants on leaves of different vegetation types. *Atmospheric Environment* 1995; 29: 1771-1775.
- Poinssot C, Baeyens B, Bradbury MH. Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1999; 63: 3217-3227.
- Pröhl G. Interception of dry and wet deposited radionuclides by vegetation. *Journal of Environmental Radioactivity* 2009; 100: 675-682.
- R core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2019.
- Rai H, Kawabata M. The Dynamics of Radio-Cesium in Soils and Mechanism of Cesium Uptake Into Higher Plants: Newly Elucidated Mechanism of Cesium Uptake Into Rice Plants. *Frontiers in Plant Science* 2020; 11.
- Rigol A, Vidal M, Rauret G, Shand CA, Cheshire MV. Competition of Organic and Mineral Phases in Radiocesium Partitioning in Organic Soils of Scotland and the Area near Chernobyl. *Environmental Science & Technology* 1998; 32: 663-669.
- Rosén K, Öborn I, Lönsjö H. Migration of radiocaesium in Swedish soil profiles after the Chernobyl accident, 1987–1995. *Journal of Environmental Radioactivity* 1999; 46: 45-66.
- Saito K, Ishigure N, Petoussi-Henss N, Schlattl H. Effective dose conversion coefficients for radionuclides exponentially distributed in the ground. *Radiation and Environmental Biophysics* 2012; 51: 411-423.
- Saito K, Tanihata I, Fujiwara M, Saito T, Shimoura S, Otsuka T, et al. Detailed deposition density maps constructed by large-scale soil sampling for gamma-ray emitting radioactive nuclides from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 2015; 139: 308-319.
- Sato H, Yui M, Yoshikawa H. Ionic diffusion coefficients of Cs<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, SeO<sub>2</sub>-4 and TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> in free water determined from conductivity measurements. *Journal of Nuclear Science and Technology* 1996; 33: 950-955.
- Schimmack W, Bunzl K, Zelles L. Initial rates of migration of radionuclides from the chernobyl fallout in undisturbed soils. *Geoderma* 1989; 44: 211-218.
- Schwertmann U, Taylor RM. Iron oxides. *Minerals in soil environments* 1989; 1: 379-438.
- Seber G, Wild C. Nonlinear regression. 1989. Search PubMed 1989: 325-365.
- Selim H, Mansell R. Analytical solution of the equation for transport of reactive solutes through soils. *Water Resources Research* 1976; 12: 528-532.
- Shcheglov AI. Dynamics of Radionuclide Redistribution and Pathways in Forest Environments: Long-Term Field Research in Different Landscapes. In: Linkov I, Schell

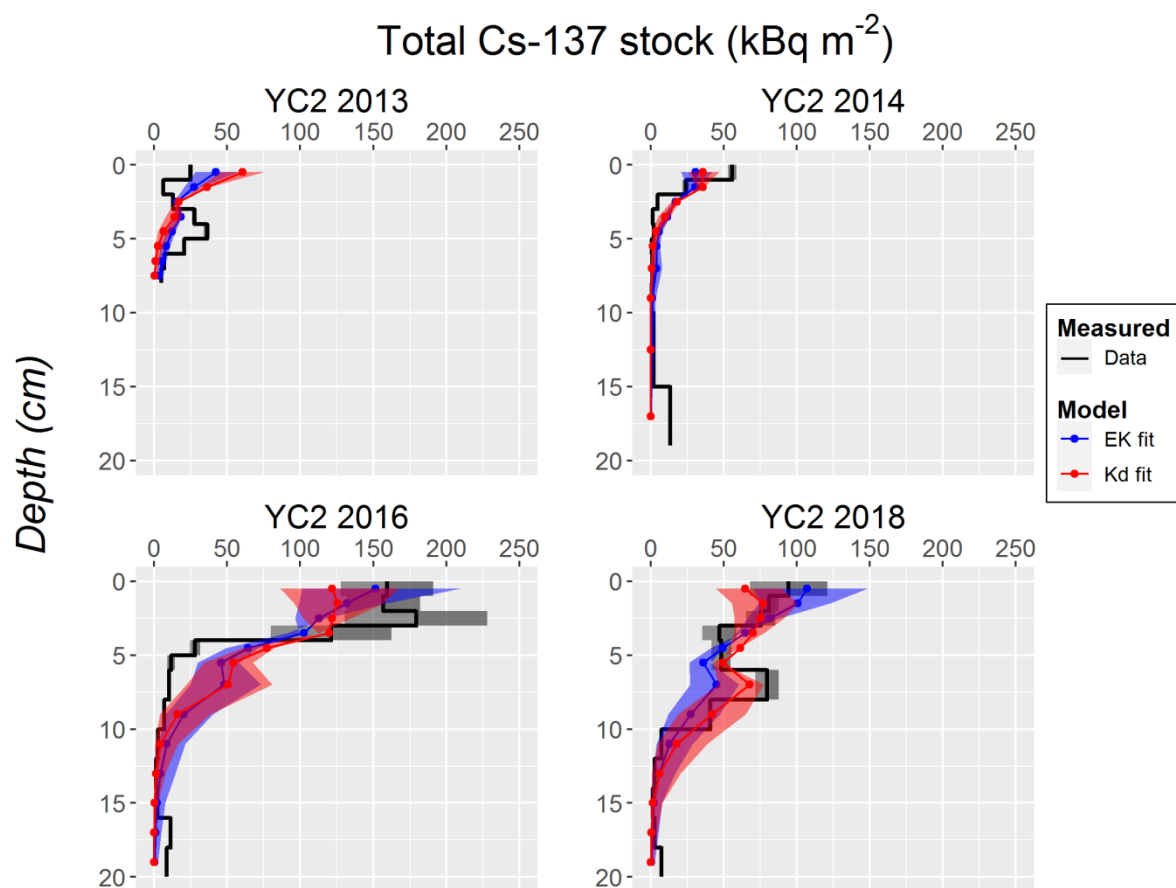
- WR, editors. Contaminated Forests: Recent Developments in Risk Identification and Future Perspectives. Springer Netherlands, Dordrecht, 1999, pp. 23-39.
- Shiozawa S. Vertical Migration of Radiocesium Fallout in Soil in Fukushima, 2013, pp. 49-60.
- Shiozawa S, Tanoi K, Nemoto K, Yoshida S, Nishida K, Hashimoto K, et al. Vertical Concentration Profiles of Radioactive Caesium and Convective Velocity in Soil in a Paddy Field in Fukushima. *RADIOISOTOPES* 2011; 60: 323-328.
- Soetaert K, Petzoldt T, Setzer RW. Solving Differential Equations in R: Package deSolve. 2010 2010; 33: 25.
- Subramanya K. Engineering Hydrology, 4e: Tata McGraw-Hill Education, 2013.
- Szenknect S, Gaudet J-P, Dewiere L. Evaluation of distribution coefficients for the prediction of strontium and cesium migration in a natural sand at different water contents. Vol 107, 2003.
- Takahashi J, Onda Y, Hihara D, Tamura K. Six-year monitoring of the vertical distribution of radiocesium in three forest soils after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 2019; 210: 105811.
- Takahashi J, Tamura K, Suda T, Matsumura R, Onda Y. Vertical distribution and temporal changes of  $^{137}\text{Cs}$  in soil profiles under various land uses after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 2015; 139: 351-361.
- Teramage MT, Carasco L, Orjollet D, Coppin F. The impact of radiocesium input forms on its extractability in Fukushima forest soils. *Journal of Hazardous materials* 2018; 349: 205-214.
- Thiry Y, Kruyts N, Delvaux B. Respective Horizon Contributions to Cesium-137 Soil-to-Plant Transfer: A Pot Experiment Approach. *Journal of Environmental Quality* 2000; 29: 1194-1199.
- Thiry Y, Myttenaere C. Behaviour of radiocaesium in forest multilayered soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 1993; 18: 247-257.
- Toso J, Velasco R. Describing the observed vertical transport of radiocesium in specific soils with three time-dependent models. *Journal of Environmental Radioactivity* 2001; 53: 133-144.
- Tournassat C, Grangeon S, Leroy P, Giffaut E. Modeling specific pH dependent sorption of divalent metals on montmorillonite surfaces. A review of pitfalls, recent achievements and current challenges. *American Journal of Science* 2013; 313: 395-451.
- Valcke E, Cremers A. Sorption-desorption dynamics of radiocaesium in organic matter soils. *Science of The Total Environment* 1994; 157: 275-283.
- Van Genuchten M, Davidson J, Wierenga PJ. An Evaluation of Kinetic and Equilibrium Equations for the Prediction of Pesticide Movement Through Porous Media 1. *Soil Science Society of America Journal* 1974; 38: 29-35.
- van Genuchten M, Parker JC. Boundary Conditions for Displacement Experiments through Short Laboratory Soil Columns. Vol 48, 1984.
- van Genuchten MT, Cleary RW. Chapter 10: Movement of Solutes in Soil: Computer-Simulated and Laboratory Results. In: Bolt GH, editor. *Developments in Soil Science*. 5. Elsevier, 1979, pp. 349-386.
- van Genuchten MT, Wagenet RJ. Two-Site/Two-Region Models for Pesticide Transport and Degradation: Theoretical Development and Analytical Solutions. *Soil Science Society of America Journal* 1989; 53: 1303-1310.

- Van Siclen CD. Exact method for determining subsurface radioactivity depth profiles from gamma spectroscopy measurements. arXiv preprint arXiv:1112.3597 2011.
- Walling DE, He Q. Improved Models for Estimating Soil Erosion Rates from Cesium-137 Measurements. Journal of Environmental Quality 1999; 28: 611-622.
- Zombori P, Andrasi A, Nemeth I. A new method for the determination of radionuclide distribution in the soil by in situ gamma-ray spectrometry. Hungarian Academy of Sciences, 1992.

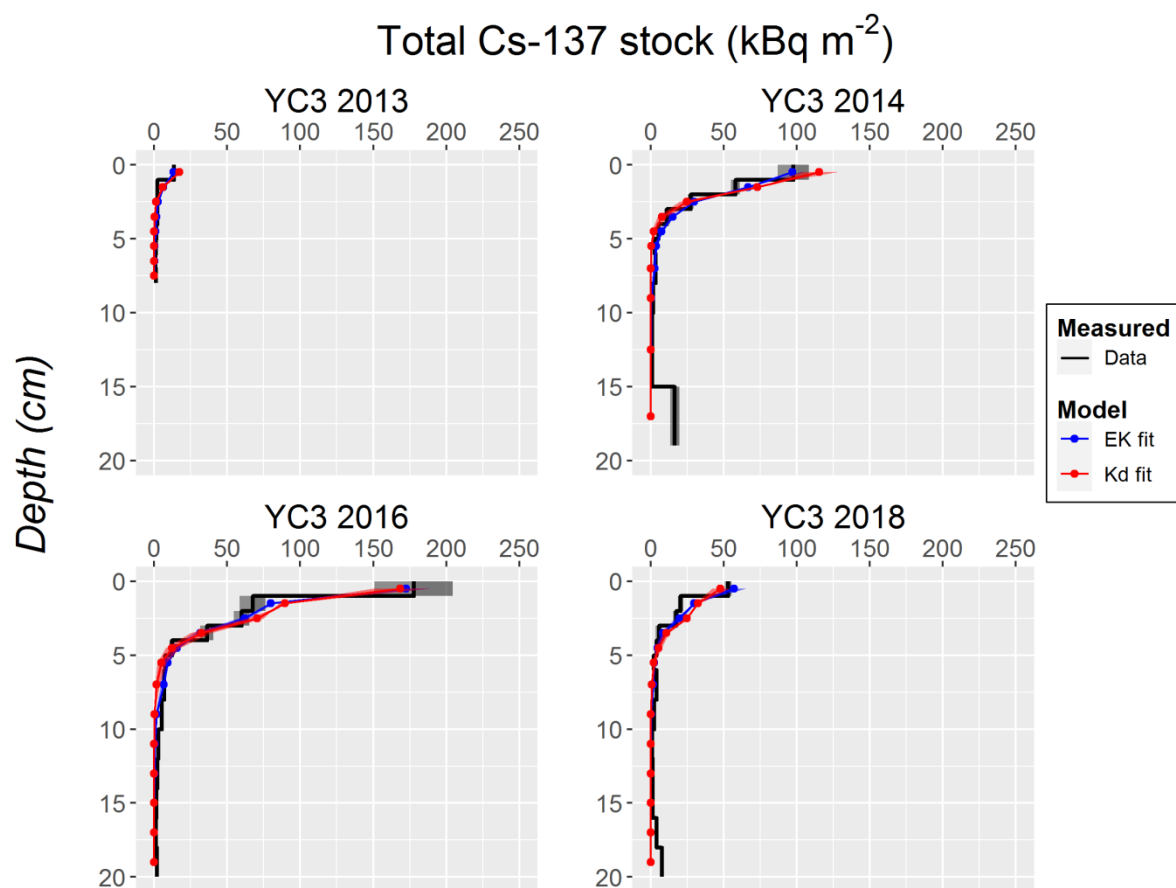
## II.6. Supplementary data



**Figure chap2 SII-7 :** Evolution of  $^{137}\text{Cs}$  distribution between the organic and mineral compartments of the soil simulated by considering that 10% of  $^{137}\text{Cs}$  total fallout reached the mineral soil in the first day after the accident.

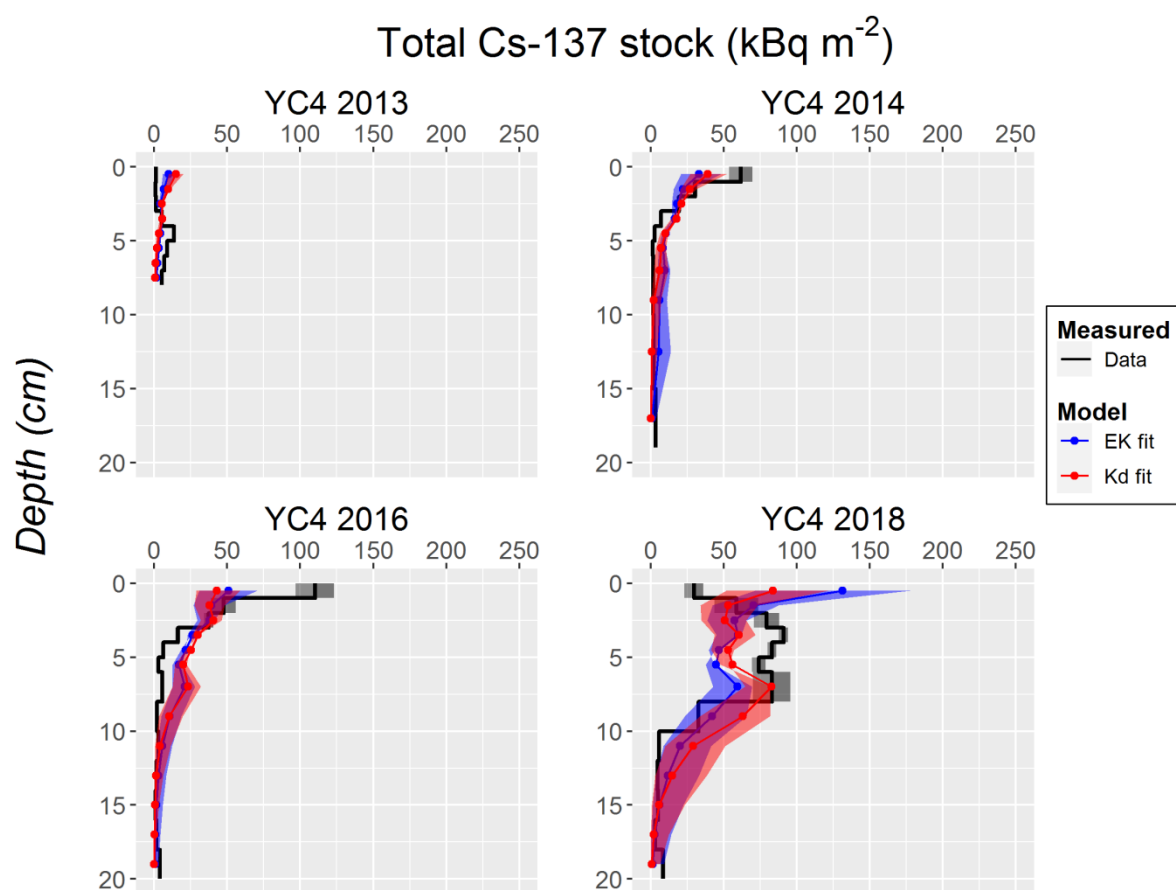


**Figure chap2 SII-8 :** Profiles of  $^{137}\text{Cs}$  total stock (kBq/m<sup>2</sup>) simulated with the fitted sorption parameters of  $K_d$  model (red) and EK model (blue) for plot YC2.



**Figure chap2 SII-9 :** Profiles of  $^{137}\text{Cs}$  total stock (kBq/m<sup>2</sup>) simulated with the fitted sorption parameters of  $K_d$  model (red) and EK model (blue) for plot YC3.





**Figure chap2 SII-10 :** Profiles of  $^{137}\text{Cs}$  total stock (kBq/m<sup>2</sup>) simulated with the fitted sorption parameters of  $K_d$  model (red) and EK model (blue) for plot YC4.

**Table chap2 SII-4 :** Relaxation mass depth  $\beta$  ( $\text{g cm}^{-2}$ ) calculated on the profiles of  $^{137}\text{Cs}$  total inventory ( $\text{kBq m}^{-2}$ ) in the sampled layers of each plot.  $\beta$  was derived either from measured profiles (column Data) or from profiles simulated with the fitted parameters of  $K_d$  and EK models (columns  $K_d$  and EK).

| Plot - Campaign | Relaxation mass depth $\beta$ ( $\text{g cm}^{-2}$ ) |                 |                 |
|-----------------|------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|
|                 | Data                                                 | $K_d$           | EK              |
| YC1 - 2013      | $1.05 \pm 0.00$                                      | $0.69 \pm 0.11$ | $0.86 \pm 0.16$ |
| YC1 - 2014      | $0.46 \pm 0.00$                                      | $0.76 \pm 0.12$ | $0.76 \pm 0.12$ |
| YC1 - 2016      | $0.52 \pm 0.01$                                      | $1.19 \pm 0.26$ | $0.87 \pm 0.12$ |
| YC1 - 2018      | $0.44 \pm 0.10$                                      | $1.11 \pm 0.23$ | $0.59 \pm 0.08$ |
| YC2 - 2013      | $1.78 \pm 0.00$                                      | $0.50 \pm 0.09$ | $0.53 \pm 0.08$ |
| YC2 - 2014      | $0.50 \pm 0.00$                                      | $1.04 \pm 0.37$ | $0.96 \pm 0.27$ |
| YC2 - 2016      | $1.10 \pm 0.06$                                      | $1.59 \pm 0.61$ | $0.94 \pm 0.28$ |
| YC2 - 2018      | $0.58 \pm 0.02$                                      | $1.46 \pm 0.56$ | $0.64 \pm 0.17$ |
| YC3 - 2013      | $0.36 \pm 0.00$                                      | $0.46 \pm 0.06$ | $0.54 \pm 0.07$ |
| YC3 - 2014      | $0.58 \pm 0.08$                                      | $0.68 \pm 0.17$ | $0.69 \pm 0.05$ |
| YC3 - 2016      | $0.59 \pm 0.02$                                      | $0.79 \pm 0.11$ | $0.68 \pm 0.05$ |
| YC3 - 2018      | $0.51 \pm 0.04$                                      | $0.99 \pm 0.20$ | $0.70 \pm 0.11$ |
| YC4 - 2013      | $3.05 \pm 0.00$                                      | $0.59 \pm 0.14$ | $0.67 \pm 0.19$ |
| YC4 - 2014      | $0.67 \pm 0.03$                                      | $1.22 \pm 0.44$ | $1.14 \pm 0.36$ |
| YC4 - 2016      | $0.56 \pm 0.03$                                      | $2.09 \pm 0.76$ | $1.34 \pm 0.34$ |
| YC4 - 2018      | $2.47 \pm 0.05$                                      | $1.90 \pm 0.86$ | $0.80 \pm 0.19$ |

**Table chap2 SII-5:** Statistics summary of kinetic only and EK model fitted on normalized profiles of  $^{137}\text{Cs}$  stock. Fits were conducted either separately on each plot (columns YC1, YC2, YC3, and YC4) or simultaneously on all plots (column YC). Sum of squares denotes the sum of squared errors between model predictions and observations (eq 12). p-value was derived from the approximate chi-squared distribution for LR as described in section II.2.4.2

|                                      | YC1    | YC2    | YC3    | YC4    | YC     |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <b>Kinetic only</b>                  |        |        |        |        |        |
| <b>Sum of squares</b> (2 parameters) | 0.1243 | 0.2137 | 0.0526 | 0.3524 | 0.8643 |
| <b>EK</b>                            |        |        |        |        |        |
| (3 parameters)                       | 0.1243 | 0.2137 | 0.0529 | 0.3524 | 0.8643 |
| <b>Number of observations</b>        | 44     | 44     | 44     | 44     | 176    |
| <b>Approx. p-value</b>               | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   |

**Table chap2 SII-6:** Statistics summary of no kinetic desorption ( $k = 0$ ) and EK model fitted on normalized profiles of  $^{137}\text{Cs}$  stock. Fits were conducted either separately on each plot (columns YC1, YC2, YC3, and YC4) or simultaneously on all plots (column YC). Sum of squares denotes the sum of squared errors between model predictions and observations (eq 12). p-value was derived from the approximate chi-squared distribution for LR as described in section II.2.4.2

|                                                                  | YC1    | YC2    | YC3    | YC4    | YC     |
|------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <b>Sum of squares</b>                                            |        |        |        |        |        |
| <b>No kinetic desorption (<math>k = 0</math>) (2 parameters)</b> | 0.1243 | 0.2137 | 0.0541 | 0.3524 | 0.8643 |
| <b>EK (3 parameters)</b>                                         | 0.1243 | 0.2137 | 0.0529 | 0.3524 | 0.8643 |
| <b>Number of observations</b>                                    | 44     | 44     | 44     | 44     | 176    |
| <b>Approx. p-value</b>                                           | 1.00   | 1.00   | 0.32   | 1.00   | 1.00   |

**Table chap2 SII-7:** Measured depth profiles of dry density, water content and Cs-137 inventory on plots YC1-YC4 (2013-2018)

| Site                      | Depth (cm)       | Dry weight density (kg L <sup>-1</sup> ) |      |      |      | Water content, w (%) |        |        |        | <sup>137</sup> Cs concentration (kBq m <sup>-2</sup> ) |        |        |        |        |        |        |        | <sup>137</sup> Cs concentration (kBq kg <sup>-1</sup> ) |        |        |        |       |        |        |        |
|---------------------------|------------------|------------------------------------------|------|------|------|----------------------|--------|--------|--------|--------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------------------------------------------------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
|                           |                  | YC1                                      | YC2  | YC3  | YC4  | YC1                  | YC2    | YC3    | YC4    | YC1                                                    | ±error | YC2    | ±error | YC3    | ±error | YC4    | ±error | YC1                                                     | ±error | YC2    | ±error | YC3   | ±error | YC4    | ±error |
| Young cedar November 2013 | Litter layer     |                                          |      |      |      | 91,38                | 113,15 | 104,23 | 140,03 | 39,33                                                  | 2,36   | 57,69  | 3,57   | 61,34  | 3,79   | 36,84  | 2,28   | 43,84                                                   | 2,63   | 45,02  | 2,79   | 50,36 | 3,12   | 55,41  | 3,43   |
|                           | Fragmented layer |                                          |      |      |      | 179,50               | 158,41 | 197,86 | 287,70 | 223,88                                                 | 13,83  | 170,53 | 10,54  | 120,44 | 7,45   | 379,18 | 23,46  | 132,53                                                  | 8,19   | 118,87 | 7,35   | 86,00 | 5,32   | 148,49 | 9,19   |
|                           | 0-1              | 0,32                                     | 0,21 | 0,29 | 0,21 | 89,75                | 105,08 | 72,68  | 82,74  | 32,78                                                  | 1,10   | 25,02  | 1,67   | 13,52  | 0,78   | 1,10   | 0,08   | 10,13                                                   | 0,34   | 11,84  | 0,79   | 4,71  | 0,27   | 0,52   | 0,04   |
|                           | 1-2              | 0,32                                     | 0,21 | 0,29 | 0,21 | 85,89                | 86,42  | 64,91  | 83,09  | 15,46                                                  | 0,52   | 6,36   | 0,41   | 2,31   | 0,15   | 0,86   | 0,06   | 4,78                                                    | 0,16   | 3,01   | 0,20   | 0,80  | 0,05   | 0,40   | 0,03   |
|                           | 2-3              | 0,32                                     | 0,21 | 0,29 | 0,21 | 85,35                | 89,23  | 66,44  | 87,62  | 18,67                                                  | 0,62   | 13,02  | 0,87   | 2,23   | 0,15   | 1,36   | 0,09   | 5,77                                                    | 0,19   | 6,16   | 0,41   | 0,78  | 0,05   | 0,64   | 0,04   |
|                           | 3-4              | 0,32                                     | 0,44 | 0,47 | 0,45 | 81,47                | 88,20  | 64,99  | 86,66  | 9,75                                                   | 0,32   | 27,55  | 1,59   | 2,14   | 0,15   | 5,08   | 0,34   | 3,04                                                    | 0,10   | 6,23   | 0,36   | 0,45  | 0,03   | 1,13   | 0,08   |
|                           | 4-5              | 0,32                                     | 0,44 | 0,47 | 0,45 | 77,02                | 88,99  | 64,32  | 93,09  | 5,56                                                   | 0,18   | 36,12  | 2,08   | 1,54   | 0,11   | 13,63  | 0,90   | 1,74                                                    | 0,06   | 8,17   | 0,47   | 0,33  | 0,02   | 3,02   | 0,20   |
|                           | 5-6              | 0,32                                     | 0,44 | 0,47 | 0,45 | 75,25                | 86,96  | 62,77  | 89,77  | 4,80                                                   | 0,16   | 20,55  | 1,18   | 1,23   | 0,11   | 8,73   | 0,58   | 1,50                                                    | 0,05   | 4,65   | 0,27   | 0,26  | 0,02   | 1,94   | 0,13   |
|                           | 6-7              | 0,32                                     | 0,44 | 0,47 | 0,45 | 74,48                | 79,47  | 56,28  | 90,65  | 4,81                                                   | 0,16   | 6,78   | 0,41   | 0,98   | 0,10   | 6,97   | 0,47   | 1,50                                                    | 0,05   | 1,53   | 0,09   | 0,21  | 0,02   | 1,55   | 0,10   |
|                           | 7-8              | 0,32                                     | 0,44 | 0,47 | 0,45 | 72,63                | 74,58  | 62,03  | 91,46  | 3,22                                                   | 0,11   | 4,74   | 0,29   | 1,19   | 0,10   | 5,35   | 0,36   | 1,01                                                    | 0,03   | 1,07   | 0,07   | 0,25  | 0,02   | 1,19   | 0,08   |
| Young cedar November 2014 | Litter layer     |                                          |      |      |      | 34,10                | 29,14  | 46,67  | 43,87  | 13,92                                                  | 0,73   | 5,96   | 0,31   | 17,15  | 0,90   | 6,68   | 0,35   | 48,42                                                   | 2,55   | 25,40  | 1,34   | 44,10 | 2,33   | 35,17  | 1,85   |
|                           | Fragmented layer |                                          |      |      |      | 97,06                | 49,77  | 146,25 | 113,00 | 85,46                                                  | 4,51   | 21,02  | 1,11   | 88,67  | 4,67   | 21,72  | 1,14   | 62,21                                                   | 3,28   | 29,14  | 1,54   | 74,14 | 3,91   | 35,99  | 1,90   |
|                           | 0-1              | 0,30                                     | 0,30 | 0,29 | 0,31 | 72,59                | 60,11  | 83,60  | 92,67  | 42,51                                                  | 6,23   | 55,84  | 2,95   | 97,61  | 10,72  | 61,57  | 8,03   | 14,23                                                   | 0,75   | 18,70  | 0,99   | 33,26 | 1,75   | 19,50  | 1,03   |
|                           | 1-2              | 0,39                                     | 0,56 | 0,43 | 0,29 | 69,38                | 56,47  | 77,82  | 85,88  | 16,78                                                  | 2,21   | 23,92  | 2,30   | 58,08  | 3,07   | 30,41  | 1,62   | 4,29                                                    | 0,23   | 4,24   | 0,22   | 13,46 | 0,71   | 10,39  | 0,55   |
|                           | 2-3              | 0,36                                     | 0,53 | 0,39 | 0,34 | 71,71                | 54,27  | 72,78  | 81,97  | 7,52                                                   | 0,40   | 4,87   | 0,47   | 27,38  | 1,92   | 19,34  | 1,71   | 2,10                                                    | 0,11   | 0,90   | 0,05   | 7,04  | 0,37   | 5,66   | 0,30   |
|                           | 3-4              | 0,42                                     | 0,62 | 0,43 | 0,43 | 72,61                | 53,61  | 70,89  | 81,42  | 8,18                                                   | 1,44   | 1,49   | 0,20   | 11,10  | 1,86   | 7,11   | 0,39   | 1,93                                                    | 0,10   | 0,24   | 0,02   | 2,56  | 0,13   | 1,64   | 0,09   |
|                           | 4-5              | 0,42                                     | 0,53 | 0,46 | 0,38 | 71,46                | 51,81  | 70,47  | 78,02  | 3,70                                                   | 0,32   | 2,19   | 0,28   | 5,51   | 0,34   | 2,64   | 0,68   | 0,89                                                    | 0,05   | 0,41   | 0,02   | 1,20  | 0,06   | 0,70   | 0,04   |
|                           | 5-6              | 0,42                                     | 0,67 | 0,49 | 0,44 | 69,18                | 50,48  | 68,90  | 76,64  | 2,84                                                   | 0,22   | 0,60   | 0,07   | 2,80   | 0,50   | 1,54   | 0,37   | 0,68                                                    | 0,04   | 0,09   | 0,01   | 0,57  | 0,03   | 0,35   | 0,02   |
|                           | 6-8              | 0,43                                     | 0,69 | 0,53 | 0,43 | 65,03                | 48,84  | 66,14  | 75,77  | 2,21                                                   | 0,39   | 0,93   | 0,12   | 3,48   | 0,22   | 1,86   | 0,22   | 0,26                                                    | 0,02   | 0,07   | 0,01   | 0,33  | 0,02   | 0,22   | 0,01   |
|                           | 8-10             | 0,46                                     | 0,64 | 0,50 | 0,55 | 61,44                | 47,84  | 66,98  | 73,14  | 1,13                                                   | 0,10   | 0,60   | 0,22   | 1,62   | 0,16   | 1,59   | 0,12   | 0,12                                                    | 0,01   | 0,05   | 0,01   | 0,16  | 0,01   | 0,14   | 0,01   |
|                           | 10-15            | 0,50                                     | 0,75 | 0,51 | 0,55 | 62,43                | 46,94  | 65,57  | 71,11  | 5,37                                                   | 0,38   | 1,92   | 0,21   | 1,17   | 0,16   | 2,21   | 0,23   | 0,21                                                    | 0,01   | 0,05   | 0,01   | 0,05  | 0,01   | 0,08   | 0,01   |
|                           | 15-19            | 0,48                                     | 0,56 | 0,47 | 0,51 | 65,96                | 53,56  | 62,36  | 71,80  | 22,60                                                  | 1,23   | 13,29  | 1,30   | 16,51  | 3,12   | 3,36   | 0,36   | 1,09                                                    | 0,06   | 0,55   | 0,03   | 0,81  | 0,04   | 0,15   | 0,01   |
| Young cedar November 2016 | Litter layer     |                                          |      |      |      | 47,08                | 52,15  | 91,72  | 54,24  | 5,23                                                   | 0,56   | 6,20   | 0,67   | 10,56  | 1,13   | 10,15  | 1,09   | 10,31                                                   | 1,11   | 8,32   | 0,89   | 12,04 | 1,29   | 10,65  | 1,14   |
|                           | Fragmented layer |                                          |      |      |      | 215,29               | 195,15 | 216,40 | 183,81 | 74,72                                                  | 8,06   | 49,60  | 5,33   | 147,73 | 15,89  | 90,65  | 9,78   | 73,50                                                   | 7,93   | 35,86  | 3,85   | 70,98 | 7,64   | 52,18  | 5,63   |

# Extraction des paramètres de sorption dans un référentiel de modélisation alternatif au Kd

|                              |                  |      |      |      |      |        |        |        |        |        |       |        |       |        |       |        |       |       |      |       |      |       |      |       |      |
|------------------------------|------------------|------|------|------|------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
|                              | 0-1              | 0,36 | 0,22 | 0,32 | 0,31 | 91,84  | 155,41 | 106,32 | 112,88 | 93,06  | 18,33 | 159,45 | 31,75 | 177,65 | 26,78 | 110,07 | 13,21 | 25,64 | 2,25 | 71,47 | 6,26 | 55,96 | 4,92 | 36,01 | 3,15 |
|                              | 1-2              | 0,34 | 0,29 | 0,27 | 0,32 | 85,96  | 137,61 | 94,10  | 103,98 | 30,00  | 2,75  | 156,83 | 25,15 | 67,39  | 8,89  | 47,48  | 8,53  | 8,73  | 0,77 | 54,15 | 4,68 | 24,66 | 2,16 | 14,76 | 1,29 |
|                              | 2-3              | 0,47 | 0,37 | 0,43 | 0,42 | 80,03  | 120,65 | 88,78  | 98,48  | 14,07  | 6,01  | 179,40 | 48,74 | 59,96  | 5,28  | 37,37  | 3,30  | 2,97  | 0,26 | 48,38 | 4,19 | 13,88 | 1,21 | 8,84  | 0,77 |
|                              | 3-4              | 0,49 | 0,50 | 0,41 | 0,39 | 78,14  | 101,56 | 82,07  | 91,84  | 11,97  | 1,43  | 121,18 | 41,27 | 36,13  | 4,46  | 16,22  | 1,63  | 2,43  | 0,22 | 24,43 | 2,12 | 8,81  | 0,77 | 4,12  | 0,36 |
|                              | 4-5              | 0,52 | 0,46 | 0,40 | 0,44 | 75,40  | 91,51  | 78,79  | 88,10  | 4,04   | 0,46  | 28,04  | 3,45  | 12,32  | 1,79  | 6,32   | 0,58  | 0,78  | 0,07 | 6,12  | 0,53 | 3,11  | 0,27 | 1,43  | 0,13 |
|                              | 5-6              | 0,51 | 0,49 | 0,49 | 0,47 | 71,85  | 91,42  | 72,26  | 85,02  | 2,62   | 0,27  | 11,55  | 2,60  | 7,46   | 0,87  | 2,76   | 0,57  | 0,52  | 0,05 | 2,34  | 0,20 | 1,53  | 0,14 | 0,59  | 0,06 |
|                              | 6-8              | 0,55 | 0,45 | 0,48 | 0,44 | 70,39  | 93,93  | 76,99  | 82,89  | 2,48   | 0,29  | 10,35  | 0,93  | 6,87   | 0,70  | 5,66   | 0,57  | 0,23  | 0,02 | 1,14  | 0,10 | 0,71  | 0,07 | 0,64  | 0,06 |
|                              | 8-10             | 0,52 | 0,42 | 0,49 | 0,42 | 70,40  | 94,22  | 74,13  | 80,97  | 1,47   | 0,29  | 6,99   | 0,93  | 5,15   | 0,68  | 1,88   | 0,26  | 0,14  | 0,02 | 0,83  | 0,08 | 0,52  | 0,05 | 0,22  | 0,02 |
|                              | 10-12            | 0,47 | 0,40 | 0,49 | 0,41 | 74,00  | 94,41  | 73,30  | 81,18  | 1,29   | 0,20  | 2,64   | 0,27  | 2,87   | 0,61  | 2,79   | 0,49  | 0,14  | 0,02 | 0,33  | 0,03 | 0,29  | 0,03 | 0,34  | 0,03 |
|                              | 12-14            | 0,39 | 0,48 | 0,47 | 0,40 | 72,51  | 93,70  | 71,54  | 80,59  | 1,70   | 0,19  | 1,22   | 0,18  | 2,34   | 0,26  | 1,66   | 0,37  | 0,22  | 0,02 | 0,13  | 0,02 | 0,25  | 0,03 | 0,21  | 0,02 |
|                              | 14-16            | 0,43 | 0,42 | 0,49 | 0,43 | 69,18  | 93,52  | 71,84  | 78,18  | 1,02   | 0,25  | 2,34   | 0,34  | 1,66   | 0,28  | 0,78   | 0,13  | 0,12  | 0,02 | 0,28  | 0,03 | 0,17  | 0,02 | 0,09  | 0,01 |
|                              | 16-18            | 0,41 | 0,47 | 0,47 | 0,44 | 67,18  | 91,89  | 72,28  | 76,96  | 14,66  | 1,46  | 11,13  | 1,18  | 1,36   | 0,17  | 1,43   | 0,32  | 1,79  | 0,16 | 1,18  | 0,11 | 0,14  | 0,02 | 0,16  | 0,02 |
|                              | 18-20            | 0,54 | 0,42 | 0,49 | 0,44 | 67,62  | 91,58  | 72,56  | 77,45  | 19,83  | 1,94  | 8,61   | 0,79  | 1,91   | 0,20  | 3,91   | 0,39  | 2,84  | 0,25 | 1,57  | 0,14 | 0,30  | 0,03 | 0,68  | 0,06 |
| Young cedar<br>November 2018 | Litter layer     |      |      |      |      | 34,00  | 45,00  | 33,00  | 29,00  | 3,32   | 0,11  | 1,45   | 0,05  | 1,72   | 0,06  | 3,54   | 0,12  | 4,67  | 0,15 | 2,23  | 0,08 | 1,85  | 0,06 | 3,91  | 0,13 |
|                              | Fragmented layer |      |      |      |      | 140,00 | 217,00 | 171,00 | 135,00 | 32,12  | 1,05  | 23,71  | 0,77  | 49,19  | 1,60  | 42,45  | 1,38  | 34,41 | 1,12 | 15,86 | 0,52 | 30,76 | 1,00 | 20,44 | 0,67 |
|                              | 0-1              | 0,21 | 0,14 | 0,32 | 0,22 | 112,36 | 181,88 | 76,17  | 123,82 | 141,98 | 28,04 | 94,51  | 26,43 | 52,98  | 2,30  | 29,57  | 6,51  | 67,80 | 2,50 | 66,73 | 2,46 | 16,21 | 0,60 | 13,20 | 0,45 |
|                              | 1-2              | 0,27 | 0,19 | 0,32 | 0,15 | 80,45  | 166,16 | 72,47  | 148,82 | 78,72  | 3,47  | 80,89  | 6,75  | 20,53  | 1,68  | 58,63  | 15,06 | 28,50 | 1,05 | 42,73 | 1,58 | 6,13  | 0,23 | 37,83 | 1,30 |
|                              | 2-3              | 0,33 | 0,21 | 0,43 | 0,17 | 72,63  | 156,57 | 67,60  | 156,16 | 57,07  | 6,02  | 75,34  | 9,85  | 17,43  | 2,05  | 79,34  | 8,75  | 17,04 | 0,63 | 35,35 | 1,30 | 3,92  | 0,14 | 47,30 | 1,63 |
|                              | 3-4              | 0,38 | 0,24 | 0,37 | 0,23 | 71,88  | 136,91 | 66,53  | 128,52 | 62,41  | 9,35  | 46,99  | 11,69 | 5,57   | 2,22  | 90,86  | 3,14  | 16,47 | 0,61 | 19,65 | 0,72 | 1,52  | 0,05 | 38,54 | 1,33 |
|                              | 4-5              | 0,38 | 0,26 | 0,44 | 0,24 | 65,76  | 130,39 | 62,79  | 116,71 | 23,06  | 3,06  | 48,47  | 6,85  | 4,08   | 0,41  | 83,06  | 3,02  | 5,98  | 0,22 | 18,47 | 0,60 | 0,92  | 0,03 | 34,30 | 1,18 |
|                              | 5-6              | 0,45 | 0,27 | 0,43 | 0,31 | 63,32  | 126,17 | 61,29  | 103,30 | 7,38   | 1,59  | 48,29  | 6,55  | 2,03   | 0,24  | 73,93  | 4,71  | 1,61  | 0,06 | 17,43 | 0,57 | 0,47  | 0,02 | 23,68 | 0,82 |
|                              | 6-8              | 0,43 | 0,30 | 0,46 | 0,33 | 61,18  | 120,79 | 61,61  | 90,26  | 6,89   | 1,14  | 79,67  | 7,85  | 3,92   | 0,41  | 82,86  | 12,95 | 0,79  | 0,03 | 13,41 | 0,44 | 0,42  | 0,02 | 12,66 | 0,44 |
|                              | 8-10             | 0,48 | 0,39 | 0,49 | 0,45 | 57,84  | 104,59 | 62,52  | 80,28  | 2,24   | 0,23  | 40,87  | 1,45  | 2,36   | 0,12  | 32,69  | 1,32  | 0,23  | 0,01 | 5,21  | 0,17 | 0,24  | 0,01 | 3,65  | 0,13 |
|                              | 10-12            | 0,46 | 0,39 | 0,36 | 0,40 | 56,00  | 92,57  | 63,60  | 73,80  | 1,11   | 0,15  | 7,41   | 0,94  | 1,18   | 0,21  | 5,74   | 0,43  | 0,12  | 0,01 | 0,95  | 0,03 | 0,16  | 0,01 | 0,71  | 0,03 |
|                              | 12-14            | 0,54 | 0,37 | 0,38 | 0,48 | 55,43  | 96,23  | 62,88  | 73,30  | 3,08   | 0,26  | 2,63   | 0,35  | 1,25   | 0,08  | 4,72   | 1,37  | 0,28  | 0,01 | 0,35  | 0,02 | 0,16  | 0,01 | 0,49  | 0,02 |
|                              | 14-16            | 0,46 | 0,28 | 0,39 | 0,46 | 51,57  | 96,46  | 62,47  | 72,82  | 8,16   | 0,52  | 1,42   | 0,21  | 1,49   | 0,18  | 5,05   | 0,31  | 0,89  | 0,03 | 0,25  | 0,01 | 0,19  | 0,01 | 0,55  | 0,02 |
|                              | 16-18            | 0,44 | 0,35 | 0,43 | 0,40 | 52,26  | 93,40  | 62,04  | 71,08  | 4,62   | 0,81  | 2,74   | 0,12  | 4,03   | 0,47  | 2,99   | 0,64  | 0,53  | 0,02 | 0,39  | 0,02 | 0,47  | 0,02 | 0,37  | 0,02 |
|                              | 18-20            | 0,43 | 0,28 | 0,37 | 0,38 | 57,70  | 92,17  | 61,24  | 72,13  | 8,48   | 2,11  | 7,30   | 0,57  | 7,72   | 0,78  | 8,44   | 1,52  | 1,51  | 0,05 | 1,97  | 0,07 | 1,60  | 0,05 | 1,72  | 0,06 |

### III. Conclusions du chapitre

Cette étude a démontré que l'inclusion du non-équilibre chimique pourrait améliorer la modélisation du transport verticale du  $^{137}\text{Cs}$  dans des conditions post-accidentelles. A l'aide d'un jeu de données composées de profils de contamination en  $^{137}\text{Cs}$  mesurées *in situ* sur une période de 5 ans (2013-2018), une analyse inverse du transport vertical de la contamination en  $^{137}\text{Cs}$  dans les sols minéraux forestiers japonais a permis de tirer plusieurs conclusions. D'abord, la rétention du  $^{137}\text{Cs}$  par les sols peut avoir lieu dans des conditions de non-équilibre chimique. Ensuite, les paramètres EK ajustés suggèrent une rétention rapide du  $^{137}\text{Cs}$  par les sites cinétiques (demi-vie de 1 -7 heures) et une désorption quasi-irréversible (demi-vie de  $3.2$  à  $3.4 \times 10^6$  années). La part de césium retenu par des réactions instantanées et réversibles est très négligeable (avec un coefficient de distribution de  $0.004 \text{ L kg}^{-1}$  en moyenne). Enfin, les simulations prédictives du transport du  $^{137}\text{Cs}$  avec le modèle EK ont suggéré un établissement rapide du profil exponentiel de contamination sur les 5 premiers centimètres du sol en cohérence avec des mesures effectuées sur le même site étudié en juin 2011 (soit trois mois après l'accident). Elles ont suggéré également une persistance à long terme de cette contamination en surface similairement à ce qui a été observé suite à l'accident de Tchernobyl.

D'un point de vue méthodologique, cette étude a montré que les paramètres de sorption peuvent être partiellement extraits de profils de contamination mesurés *in situ*. Cependant, les données utilisées doivent couvrir une période assez longue avec des prélèvements à court terme (quelques mois après la contamination) et à long terme (au moins 5 ans après le dépôt initial) afin de bien caractériser la rétention cinétique du  $^{137}\text{Cs}$ . Par ailleurs, une bonne caractérisation du terme source et de l'hydrologie du milieu étudié sont nécessaires afin de bien reproduire les conditions d'écoulement.

Compte tenu de la complexité associée à l'acquisition de toutes les données nécessaires pour une bonne extraction des paramètres de sorption dans des conditions réelles, une identification de ces paramètres en conditions contrôlées peut s'avérer nécessaire. En effet, l'étude de la rétention du césium au laboratoire permettra de maîtriser les conditions d'écoulement grâce à des dispositifs expérimentaux comme les réacteurs parfaitement agités ou les colonnes de sol. Ces dispositifs permettent également de maîtriser le terme source de la contamination en variant la concentration du contaminant et sa durée d'injection. Ainsi, ces expérimentations permettront une meilleure caractérisation des sites de sorption (à l'équilibre ou cinétiques) et une identification des processus permettant d'expliquer la dynamique de rétention du césium (i.e. non-équilibre chimique ou physique).

CHAPITRE 3 : Influence du non-  
équilibre et de la non-linéarité  
sur la sorption du césium :  
étude sur réacteurs ouverts  
parfaitement agités

## I. Introduction

L'étude de la migration verticale du  $^{137}\text{Cs}$  dans des sols issus de la préfecture de Fukushima (**Chapitre 2**) a montré que l'inclusion du non-équilibre pourrait améliorer la modélisation du transport de ce contaminant dans des situations post-accidentelles. En effet, le paramétrage obtenu du modèle EK suggère que, dans les conditions considérées, la sorption du césium se fait principalement sur les sites cinétiques avec une rétention rapide de l'ordre de quelques heures et une remobilisation très lente voire irréversible de l'ordre de plusieurs années. Néanmoins, l'identification des paramètres de sorption à partir de profils de contamination issus du terrain nécessite la disponibilité d'un nombre important de données. En effet, le chapitre précédent a démontré qu'il est primordial de disposer d'un jeu de données couvrant plusieurs années avec des prélèvements à court terme afin de bien caractériser l'établissement rapide des profils de contaminations et d'autres prélèvements à long terme afin de bien suivre la cinétique de désorption.

La complexité d'acquisition d'un jeu de données aussi exhaustif nous mène à favoriser une identification des paramètres de sorption dans des conditions contrôlées à partir de données issues du laboratoire. En effet, l'étude expérimentale de la réaction de sorption offre une meilleure maîtrise des conditions physico-chimiques dans lesquelles cette réaction a lieu (débit d'écoulement, terme source, etc.) permettant ainsi une meilleure caractérisation des sites de sorption et une identification précise des paramètres et des processus expliquant la rétention du césium.

Les objectifs des travaux présentés dans ce chapitre sont donc d'étudier les hypothèses de non-équilibre et de non-linéarité de la sorption du césium dans des conditions de transport réactif au laboratoire en répondant aux questions spécifiques suivantes :

- Quels sont les effets de la concentration du césium et de son temps de résidence sur son degré de sorption par le sol ?
- Peut-on proposer un modèle opérationnel de sorption capable de prendre en compte ces effets ? Et peut-on identifier précisément ses paramètres et son domaine de validité ?
- Peut-on associer le modèle proposé et son paramétrage à des propriétés physico-chimiques du sol étudié ?

Afin de répondre à ces questions, une série d'expériences de sorption/désorption en réacteur ouvert parfaitement agité a été réalisée sur deux sols contrastés sous différentes conditions d'écoulement et de concentration injectée. Un modèle de sorption à 5 paramètres (EK5) couplant non-équilibre et non-linéarité de la réaction de sorption a été utilisé pour reproduire les données expérimentales. Après identification de ces paramètres, une approche de régression non-linéaire a été adoptée pour comparer la performance de notre modèle à une approche linéaire cinétique (EK3) et à une approche classique de type  $K_d$ . Enfin, une interprétation du sens physique des paramètres obtenus ainsi que des domaines de validité de chaque version du modèle (équilibre linéaire, non-équilibre linéaire, ou non-équilibre non-linéaire) a été proposée.



## **II. Article 2 “Influence of non-equilibrium and nonlinear sorption of $^{137}\text{Cs}$ in soils. Study with stirred flow-through reactor experiments and quantification with a nonlinear equilibrium-kinetic model”**

**Article à soumettre dans le journal « Geoderma ».**

### **Résumé en français :**

Les modèles de sorption sont essentiels pour une bonne prédiction du transfert du  $^{137}\text{Cs}$  dans les sols contaminés suite à des rejets dans l'environnement. En modélisation opérationnelle, le modèle  $K_d$  qui suppose que la réaction de sorption est linéaire, instantanée et réversible, reste le plus utilisé grâce à sa simplicité. Cependant, ce modèle ne décrit pas bien les réactions de sorption hors équilibre et/ou non-linéaires. Des approches alternatives considérant à la fois des réactions de sorption à l'équilibre et cinétique (EK) ont permis d'améliorer la prédiction de la migration du  $^{137}\text{Cs}$  dans des conditions de terrain mais les paramètres de ces modèles n'ont pas été précisément identifiés. Ce chapitre vise à étudier l'influence et l'importance du non-équilibre ainsi que la non-linéarité de la sorption du  $^{137}\text{Cs}$  dans des milieux contrôlés en réinterprétant, par approche inverse, une série d'expériences en réacteur ouvert parfaitement agité effectuées sur deux sols de caractéristiques physico-chimiques contrastés. Les résultats obtenus suggèrent que la prise en compte du non-équilibre et la non-linéarité de la réaction est nécessaire pour reproduire les observations. Les paramètres ajustés du modèle suggèrent que la sorption a lieu sur deux types de sites contrastés. D'une part, des sites à l'équilibre caractérisés par une faible affinité au césium mais d'une grande capacité de sorption équivalant à la capacité d'échange cationique du sol. D'autre part, les sites cinétiques sont caractérisés par une rapide sorption du césium (temps caractéristique de sorption de 0,2 à 0,3 heures) et une lente désorption (temps caractéristique de désorption de 3 à 9 jours) mais offrent une très faible capacité de rétention équivalente à 0,02-0,04% de la CEC. Une comparaison avec un modèle mécaniste de sorption du césium suggère que les sites à l'équilibre et cinétiques supposés par le modèle EK correspondent respectivement aux sites d'échangeurs d'ions et de complexation de surface présents sur les trois minéraux argileux dominant dans les sols (illite, montmorillonite et kaolinite). Ce travail a démontré les limites du modèle  $K_d$  pour la prédiction de la mobilité du Cs et a démontré qu'une alternative prenant en compte le non-équilibre et la non-linéarité de la sorption présente des résultats plus satisfaisant. Cependant, cette approche alternative doit être appliquée à d'autres dispositifs expérimentaux afin de déterminer si l'échelle expérimentale influence la paramétrisation du modèle EK.

**Influence of non-equilibrium and nonlinear sorption of  $^{137}\text{Cs}$  in soils.  
Study with stirred flow-through reactor experiments and quantification  
with a nonlinear equilibrium-kinetic model.**

Hamza Chaïf<sup>(a)</sup>, Arnaud Martin-Garin<sup>(a)</sup>, Sylvie Pierrisnard<sup>(a)</sup>, Daniel Orjollet<sup>(a)</sup>, Vanessa Tormos<sup>(a)</sup>, and Laurent Garcia-Sanchez<sup>(a)\*</sup>

<sup>(a)</sup> : *Institute of Radiological Protection and Nuclear Safety (IRSN), PSE-ENV, SRTE, LR2T, CE Cadarache, 13115, Saint Paul les Durance Cedex, France (E-mail addresses :*  
[hamza.chaif@irsn.fr](mailto:hamza.chaif@irsn.fr); [arnaud.martin-garin@irsn.fr](mailto:arnaud.martin-garin@irsn.fr); [sylvie.pierrisnard@irsn.fr](mailto:sylvie.pierrisnard@irsn.fr);  
[daniel.orjollet@irsn.fr](mailto:daniel.orjollet@irsn.fr); [laurent.garcia-sanchez@irsn.fr](mailto:laurent.garcia-sanchez@irsn.fr))

*\* Corresponding author at: Institute of Radiological Protection and Nuclear Safety (IRSN), PSE-ENV, SRTE, LR2T, CE Cadarache, 13115, Saint Paul les Durance Cedex, France.*

*E-mail address: [laurent.garcia-sanchez@irsn.fr](mailto:laurent.garcia-sanchez@irsn.fr) (Laurent Garcia-Sanchez)*

## Abstract

Sorption models are essential for the prediction of  $^{137}\text{Cs}$  transfer in soils contaminated following release in the environment. In assessment models, the  $K_d$  model, which supposes that sorption is linear, reversible and instantaneous, remains the most widely used due to its simplicity. However, it fails to describe sorption reactions that take place in nonlinear and/or non-equilibrium conditions. Alternative equilibrium-kinetic (EK) hypotheses of  $^{137}\text{Cs}$  sorption/desorption were shown to better predict  $^{137}\text{Cs}$  migration field conditions but parameters have not been fully identified. This work addressed the influence and magnitude of non-equilibrium and nonlinearity of  $^{137}\text{Cs}$  sorption in laboratory conditions by reinterpreting, with an inverse approach, a series of breakthrough curves measures following continuously stirred flow-through reactor (CSTR) experiments conducted on two contrasted soils. Our results show that the inclusion of both non-equilibrium and sites saturation is necessarily to accurately reproduce the experimental curves. Fitted parameters suggest that sorption can take place on two contrasted sites. Equilibrium sites are characterized by a low affinity to cesium and a high sorption capacity comparable to cation exchange capacity of the soil. Non-equilibrium sites are characterized by a fast sorption kinetic (half time of 0.2-0.3 hours) and slow desorption rate (half time of 3-9 days) and a very low sorption capacity (0.02-0.04% of the CEC). Comparison with a mechanistic model suggests that these sites correspond to ion exchange and surface complexation sites present in three clay minerals (Illite, montmorillonite and kaolinite). This work stresses the limits of the  $K_d$  model to predict  $^{137}\text{Cs}$  sorption in reactive transport conditions and supports an alternative non-equilibrium nonlinear approach. However, this approach requires to be tested on different experimental scales to study its applicability in more complex conditions.

## II.1. Introduction

The various processes of solute retention on solid phases –referred to as *sorption* (Sposito, 1984)– strongly govern the mobility, bioavailability and remediation of substances in the environment, and, in the case of radioactive substances, their radiological impact. They notably control the conditions of reactive transport of solutes occurring in solid-liquid systems such as rivers, soils and groundwater (Bouzidi et al., 2010; Fiengo Perez et al., 2015; Ilina et al., 2020; Limousin et al., 2007).

A critical issue when assessing the reactive transport of solutes (such as radionuclides) in solid-liquid systems such as soils concerns the hypotheses and parameters modelling the rate of solute transfer between the solution and solid phases (Ardois and Szenknect, 2005; Chaif et al., 2021; Cherif et al., 2017; Limousin et al., 2007).

In assessment level models, sorption is most commonly represented for a wide range of contaminants (including radionuclides) by an instantaneous, concentration-independent and completely reversible reaction, using an equilibrium coefficient also called distribution coefficient and noted  $K_d$  (IAEA, 2009). This model simply assumes a constant proportion ( $K_d$ ) between concentrations in sorbed and soluble phases and, as a result, a constant proportion (called retardation factor) between water and solute fluxes (Bossew and Kirchner, 2004; Mishra et al., 2018; Szenknect et al., 2003).

However, the  $K_d$  sorption model is not fully predictive. Deviations from its simplifying hypotheses have been reported for many solutes (including pesticides, radionuclides and notably Cesium-137) and may result notably in earlier solute arrival in groundwater and longer residence time in soils than the ideal  $K_d$  model (Bahr and Rubin, 1987; Schnaar and Brusseau, 2014). These deviations essentially result from:

1) Chemical non-equilibrium: sorption sites may differ in their reactivity with the solute, some reacting instantaneously and other slower than contact times with water (Chaif et al., 2021; Kurikami et al., 2017; Ota et al., 2016; Sardin et al., 1991).

2) Physical non-equilibrium: some sorption sites may not be instantaneously accessible to the solute due to a heterogeneous flow regime (e.g. access to micro porosity limited by diffusion) (Chen et al., 2020; van Genuchten and Wagenet, 1989).

3) Sorption irreversibility or pseudo-irreversibility: for a fraction of adsorbed solutes, the remobilization back into solution may be impossible or so slow that it can be considered as irreversible (Antonopoulos-Domis et al., 1995; Comans and Hockley, 1992; Montes et al., 2013; Toso and Velasco, 2001).

4) Sorption nonlinearity: the affinity of solute to sorption sites may vary with solute concentration. It can be high at trace levels when selective sorption sites are concerned, and much lower when non-selective sorption sites also participate to solid-liquid exchanges (Cherif et al., 2017; Fesch et al., 1998; Wang et al., 1998).

For a better description of sorption, various multi-site equilibrium and/or kinetic (EK) models have been proposed. These empirical models, initially introduced for agrochemicals and heavy metals (Cameron and Klute, 1977; Selim and Mansell, 1976; van Genuchten and Wagenet, 1989), mitigate the  $K_d$  hypotheses by assuming that sorption occurs on 2–3 different types of solid sites, governed by equilibrium and/or kinetic rates. The existing variants consist in different parameterizations for equilibrium (e.g. linear, Langmuir, Freundlich isotherms), non-equilibrium (first order, second order), non-linear and irreversible sorption. More recently, promising applications of EK models for radionuclide have been reported (Antonopoulos-Domis et al., 1995; Chaif et al., 2021; Garcia-Sanchez et al., 2014; Ota et al., 2016; Toso and Velasco, 2001; Wang et al., 1998).

However, the benefits of adopting equilibrium kinetic models of sorption have not been fully demonstrated. The process-based validation of these approaches still requires the interpretation of the different types of sorption sites in terms of real contamination pools and not hidden virtual compartments. Moreover, the scenarios of reactive transport for which EK hypotheses significantly improve the realism of predictions, compared to the simple  $K_d$  hypotheses, must be clarified.

Sorption reactions in soils have been studied both in the laboratory and in the field by complementary types of experiments that achieve different levels of representativity and bring different levels of information on the reaction kinetics.

Batch experiments consist in placing a solid phase and a liquid phase in well-stirred conditions in a closed reaction chamber, and measuring solute concentration after a chosen contact time (Limousin et al., 2007; Porro et al., 2000; Siroux, 2017). This protocol is essentially adapted to quantify equilibrium sorption in disperse solid phases in the absence of flow. For radionuclides, the vast majority of published sorption isotherms (Benedicto et al., 2014; Brouwer et al., 1983; Poinssot et al., 1999; Staunton and Roubaud, 1997) and  $K_d$  values (Gil-García et al., 2009; IAEA, 2009) have been derived from this protocol (generally after a contact time of 48 hours). In some cases, the batch technique also has been employed to examine the kinetics of radionuclide sorption as a function of substrate mineralogy and water composition (Missana et al., 2004; Valcke and Cremers, 1994).

Stirred flow-through reactor experiments, also known as continuous flow stirred-tank reactor (CSTR) experiments, consist in injecting by an inlet port a solute through a stirred cell, containing a known mass of solid and a known volume of solution, and monitoring at the outlet port the solute concentration (Garcia-Sanchez et al., 2014; Martin-Garin et al., 2003; Sparks et al., 1980; Van Cappellen and Qiu, 1997) (**Figure chap3 II-1**). During a classical reactor experiment, the injection flowrate is generally held constant ( $Q_i$ ) while the injected solute concentration consists in a finite step function (with value  $C_i$ ) (**Figure chap3 II-2**). Different reactor tests are then required to test if solute reactions depend on solute-concentration ( $C_i$ ) and flowrate ( $Q$ ), and are thus nonlinear and not instantaneous (Bar-Tal et al., 1990). This protocol is therefore well adapted to study rate-limited sorption under flowing conditions in disperse solid phases.

Soil column experiments consist in injecting solute and water through a column containing a solid phase, and measuring at the outlet port its solution-concentration dynamics with time, also called breakthrough curve (Szenknect et al., 2005). Compared to batch and flow-through reactor experiments, this protocol studies sorption in the complex flow conditions existing in porous media (advection, diffusion, high solid –liquid ratio, ...), but it requires much longer experiment durations for strongly sorbed contaminants. This protocol is adapted to study the combined effect of flow and sorption, and to determine if physical non-equilibrium conditions are significant (Sardin et al., 1991).

Contamination profiles consist in measuring, at different times, the depth-distribution of a solute. This protocol has been applied in the laboratory on soil columns experiments with non-destructive gamma-spectrometry techniques (Mazet, 2008; Szenknect, 2003). It has also been very widely applied in situ on soils impacted by radioactive fallout using destructive gamma-spectrometry on soil samples collected at different depths directly in the field (Jagercikova et al., 2015; Jarvis et al., 2010; Rosén et al., 1999; Takahashi et al., 2019). This protocol allows the quantification of the effective contamination velocity at scales that are more representative of real contaminated sites that may need to be managed. However, their analysis is delicate due to a larger uncertainty in the solid-water system, and notably its properties (density, humidity), its hydrological forcing (net infiltration at the top profile) and its solute source terms (Chaif et al., 2021; Jagercikova et al., 2015; Kurikami et al., 2017).

All these protocols require an inverse approach consisting in selecting a sorption model and estimating its parameters from observations by frequentist or bayesian calibration (Nicoulaud-Gouin et al., 2016; Toro and Padilla, 2017; Van Genuchten et al., 2012). For model selection, varying contact times and influent concentrations have been recommended to test linearity and equilibrium hypotheses and reject improper models (Bar-Tal et al., 1990; Nicoulaud-Gouin et al., 2016). For parameter identification, the unicity of the sorption parameters derived from observations, also termed identifiability, must also be examined attentively to ensure that obtained parameter values are physically interpretable (Belsley et al., 1980; Brun and Reichert, 2001; Stewart, 1987).

Large amounts of radionuclide have been released in the environment after the multiple nuclear weapons tests that took place from the 1950s to 1980 and the nuclear accidents of Chernobyl (1986) and Fukushima (2011) (Castrillejo et al., 2016; Klement Jr, 1965; Steinhauser et al., 2015). Among these elements,  $^{137}\text{Cs}$  – due to its relatively long half-life ( $t_{1/2} = 30.2$  years) - is considered the main source of radioactive soil contamination (Avery, 1996; Strebl et al., 1999) and the first source of nuclear waste in the first one hundred years after release.

Cesium sorption in soils is primarily governed by clay minerals (Bostick et al., 2002; Chorover et al., 2003; Missana et al., 2014a; Savoye et al., 2012; Shenber and Eriksson, 1993; Wendling et al., 2005). In fact, radiocesium sorbs strongly and specifically on clay minerals (Cornell, 1993; Fuller et al., 2015; Okumura et al., 2019) but also less intensely on iron oxides and organic matter which often represent large sorption capacities (Rigol et al., 2002; Schwertmann and Taylor, 1989).

On clay minerals, surface adsorption sites are very heterogeneous (Bradbury and Baeyens, 2000; Cornell, 1993; Eliason, 1966; Missana et al., 2004; Poinssot et al., 1999; Staunton and Roubaud, 1997; Wahlberg and Fishman, 1962). Five types of sorption sites are generally distinguished: basal surface sites, edge sites, hydrated interlayer sites, frayed edge sites (FES), and interlayer sites (Okumura et al., 2019). These sites have contrasted densities and affinities to cesium. Interlayer sites have strong affinity to Cesium but low density and correspond to hydrated interlayer, FES, and interlayer sites (Brouwer et al., 1983; Eberl, 1980; Francis and Brinkley, 1976; Jackson, 1962; Maes and Cremers, 1986; Poinssot et al., 1999; Rich and Black, 1964; Sawhney, 1972; Zachara et al., 2002). Planar sites have much lower affinity to cesium but represent most of the cation exchange capacity “CEC” and correspond to the basal surface and edge sites (Cornell, 1993; Rigol et al., 2002; Staunton and Roubaud, 1997; Zachara et al., 2002).

Numerous laboratory studies indicate that Cs sorption is both time-dependent and concentration-dependent. Sorption experiments show that, although  $^{137}\text{Cs}$  sorption is initially rapid (minutes), it continues for months from non-selective to highly selective sorption sites (Konoplev et al., 1997). Desorption experiments also indicate that desorption of  $^{137}\text{Cs}$  is very slow (e.g.  $\sim 2$  years of half-life for Fukushima soils reported by (Murota et al., 2016)) particularly on clay minerals (Durrant et al., 2018). Moreover, many sorption isotherms indicate that affinity to cesium decrease when the concentration of soluble cesium ( $\text{Cs}^+$ ) and its competitors (mainly  $\text{K}^+$ ) increase in solution (Cherif, 2017; Siroux, 2017).

This work aimed at studying the hypotheses of non-equilibrium and non-linearity of cesium sorption in reactive transport conditions. Our specific objectives were to: (1) quantify the influence of cesium concentration and water transit time on sorption, (2) propose a simple sorption model taking into account these effects, (3) study the validity of this model and estimate its parameters, (4) relate the model compartments and parameters to measurable soil properties. For these purposes, flow-through reactor experiments were conducted on two contrasted soils under different conditions of injection concentration and flow rate. A 5-parameter equilibrium-kinetic model (EK5) including both sorption non-equilibrium and non-linearity was proposed to model cesium sorption. A nonlinear regression approach was adopted to estimate  $K_d$  and EK5 parameters and to test EK5 vs  $K_d$  hypotheses.

## II.2. Material and Methods

### II.2.1. Studied Soils

Two soils, noted “Soil H” and “Soil S”, were selected for their contrasted physico-chemical and mineralogical properties (**Table chap3 II-1**). Soil S was a calcareous sandy soil with  $\text{pH} = 9.32$ , 1.44% of organic matter, and  $\text{CEC} = 1.11 \text{ cmol+/kg}$ . Soil H, on the other hand, had a loamy texture with  $\text{pH} = 5.5$ , 49.4% of organic matter, and  $\text{CEC} = 7.64 \text{ cmol+/kg}$ . Soil samples were air dried and sieved ( $< 2 \text{ mm}$ ) before use. For soil S, mineralogy of the fraction below  $2 \mu\text{m}$  was determined by ERM laboratory (Poitiers, France) using powder X-ray diffractometer (Bruker D8 Advance A25) with  $\text{CuK}\alpha$  radiation at 40kV and 40 mA on

oriented mounts. The same technique was used for soil H and the results were already published in a previous study (Siroux, 2017).

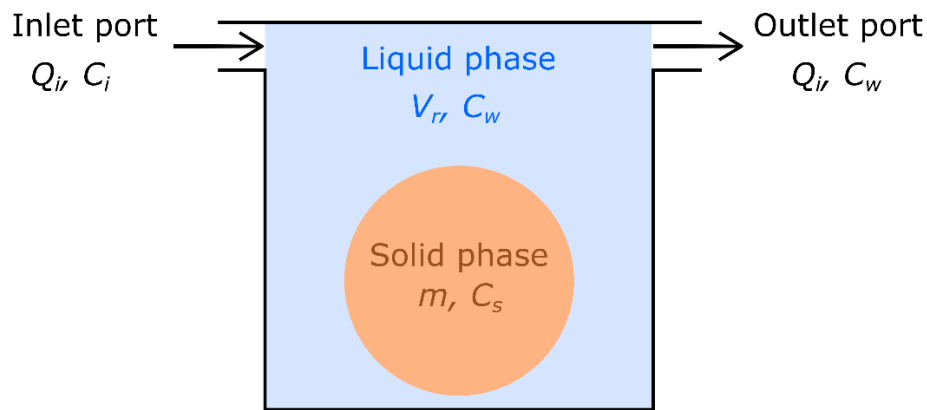
**Table chap3 II-1:** Physico-chemical and mineralogical characteristics of soils H and S. Clay, silt and sand percentages correspond to the granulometric classes of the international scale. Illite, Montmorillonite and kaolinite percentages correspond to mineralogical composition, as determined by the X-Ray Diffractometry (XRD) technique.

|                                        | Soil H  | Soil S  |
|----------------------------------------|---------|---------|
| Clay (%)                               | 13.13   | 3.10    |
| Silt (%)                               | 54.05   | 0.70    |
| Sand (%)                               | 32.82   | 96.20   |
| pH (H <sub>2</sub> O)                  | 5.5     | 9.3     |
| Organic matter (g/kg)                  | 49.40   | 1.44    |
| N (g/kg)                               | 2.64    | 0.04    |
| CaCO <sub>3</sub> (g/kg)               | 14      | 118     |
| <b>Exchangeable cations (cmol+/kg)</b> |         |         |
| CEC                                    | 7.64    | 1.11    |
| K <sup>+</sup>                         | 0.32    | 0.23    |
| Na <sup>+</sup>                        | 0.20    | 0.14    |
| Ca <sup>2+</sup>                       | 3.23    | 31.20   |
| Mg <sup>2+</sup>                       | 0.60    | 0.72    |
| <b>Mineralogy</b>                      |         |         |
| CEC <2µm (cmol+/kg)                    | 20.0    | 18.7    |
| Illite (%)                             | 11 - 22 | 0 - 2   |
| Montmorillonite (%)                    | 43 - 56 | 23 - 27 |
| Kaolinite (%)                          | 14 - 23 | 4 - 9   |



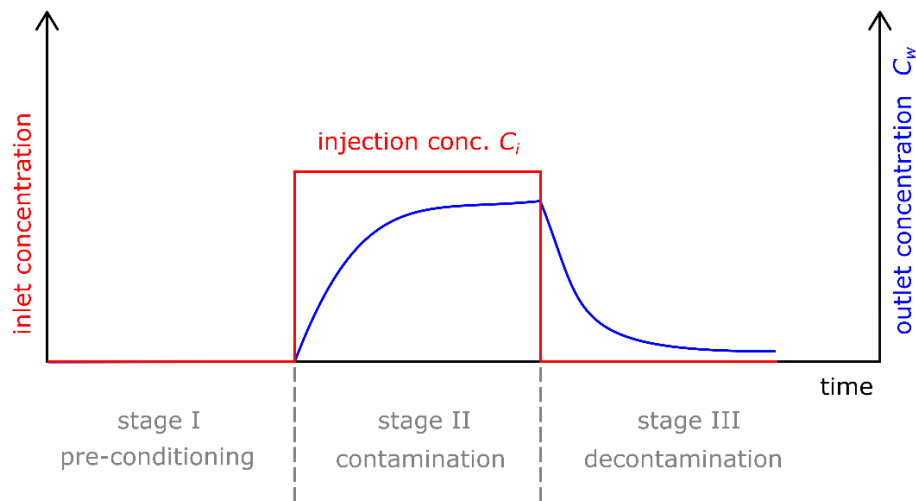
### II.2.2. Stirred flow-through reactor experiments

Principles of stirred flow-through reactor experiments are presented in introduction. Each CSTR experiment consisted in injecting an input solution into a chamber of volume  $V_r$  containing a known mass of soil  $m$ , and measuring  $^{137}\text{Cs}$  concentration ( $C_w$ ) at the output port of the chamber (Garcia-Sanchez et al., 2014; Martin-Garin et al., 2003; Van Cappellen, 1997; Van Cappellen and Qiu, 1997) (**Figure chap3 II-1**). The input and output ports were equipped with 0.45  $\mu\text{m}$  pore size hydrofoil Teflon membranes (HVLP, Millipore). The input solution was injected at a constant flow rate in the reactor cell by a chromatography system (ÄKTA™ pure 25), and the direction of the flow was periodically reversed to avoid filter clogging. The continuous stirring was ensured by attaching the reactor to an external shaker. This method was preferred to a magnetic stir bar inside the cell to avoid destroying the solid particles. Samples were collected using a fraction collector and analyzed for  $^{137}\text{Cs}$  activity using a pure germanium gamma spectrometer (Cambera EGPC 42.190.R).



**Figure chap3 II-1:** Principle of the continuously stirred flow-through tank reactor (CSTR) experiments conducted in this study. A solution is injected into the reactor chamber (of volume  $V_r$ ) by its inlet port. The solution is injected at a constant flow rate  $Q_i$  and is only contaminated during contamination stage (with concentration  $C_i$ ). Contaminant dilutes and interacts with the solid phase (with mass  $m$  and contamination concentration  $C_s$ ) inside the chamber. The reactor chamber is well-mixed and has a homogenous contaminant concentration in solution  $C_w$  that is monitored at the outlet port.

Each experiment consisted in a constant injection flow rate with three stages of contaminant injection (**Figure chap3 II-2**): (1) a pre-contamination stage (noted stage I) during which a cesium-free solution was injected for at least 48 hours to allow the soil particles to reach a chemical equilibrium with the input solution; (2) A contamination stage (noted stage II), during which a cesium solution at a known concentration ( $C_i$ ) was injected until the normalized cesium concentration  $C_w/C_i$  either stabilized or reached 1; (3) A decontamination stage (noted stage III) during which the cesium-free solution was again injected until the normalized cesium concentration ( $C_w/C_i$ ) was below 4%.



**Figure chap3 II-2:** The three stages of continuously stirred flow-through tank reactor (CSTR) experiments conducted in this study. During each experiment, input solution was injected at a constant flow rate  $Q_i$  ( $\text{mL h}^{-1}$ ). During pre-conditioning (I) and decontamination (III) stages, input solution was a cesium-free solution. During contamination (II), input solution had a constant cesium concentration  $C_i$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

### II.2.3. Input solutions

Cesium-free input solutions were designed to mimic the soil solution in equilibrium with the soil (**Table chap3 II-2**). They were injected during the stages I and III of the experiments. For soil S, Ultrapure water ( $18 \text{ M}\Omega$  resistivity) was equilibrated with excessive amounts of calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) and agitated in an open recipient to allow equilibrium with ambient air for at least 15 days. The solution was then filtered and spiked with sodium chloride. For soil H, Ultrapure pure water was directly spiked by a mixture of sodium chloride ( $\text{NaCl}$ ), calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ ), calcium nitrate ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) and potassium chloride ( $\text{KCl}$ ).

Cesium input solutions were prepared by spiking cesium-free input solutions with approximate cesium concentrations of  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , and  $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  depending on the experiments (**Table chap3 II-3**). These contaminated solutions were injected during the stages II of the experiments. This spiking was achieved by adding a mixture of stable ( $\text{CsCl}$ ) and radioactive ( $^{137}\text{Cs}$ ) cesium and then solution pH was adjusted by adding a sodium hydroxide solution ( $\text{NaOH}$ ).

**Table chap3 II-2:** Composition of the input solutions used for the stirred flow-through reactor experiments with the soils S and H. All concentrations are presented in mol L<sup>-1</sup>

| Property            | Soil S   | Soil H   |
|---------------------|----------|----------|
| [Ca <sup>2+</sup> ] | 5.00E-04 | 3.00E-04 |
| [Na <sup>+</sup> ]  | 5.00E-03 | 1.40E-04 |
| [Cl <sup>-</sup> ]  | 5.00E-03 | 3.43E-04 |
| [NO <sup>3-</sup> ] | -        | 4.60E-04 |
| [K <sup>+</sup> ]   | -        | 6.30E-05 |
| pH                  | 8.3      | 5.1      |

#### II.2.4. Experimental design

In order to study the influence of non-equilibrium and non-linearity of cesium sorption, four stirred flow-through reactor experiments were conducted, for each soil, under different cesium input concentrations ( $C_i$ ) and flowrate ( $Q_i$ ) conditions (**Table chap3 II-3**). In total, our experimental design combined three levels of cesium concentrations ( $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>,  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, and  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>) and two levels of flowrates (10 ml h<sup>-1</sup> and 35 ml h<sup>-1</sup>).

**Table chap3 II-3:** Experimental conditions of the 4 stirred flow-through reactor experiments conducted for soils S and H. The name of each experimental condition (e.g. “S8-10”) indicates the combination of soil name (i.e. S or H), approximate cesium input concentration  $C_i$  (i.e.  $10^{-3}$ ,  $10^{-5}$  or  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>) and approximate flowrate  $Q_i$  (i.e. 10 or 35 mL h<sup>-1</sup>).

| Properties                                        | Experiments |          |          |          |          |          |          |          |
|---------------------------------------------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                                                   | S3-10       | S5-35    | S8-10    | S8-35    | H3-10    | H5-35    | H8-10    | H8-35    |
| Soil                                              | S           | S        | S        | S        | H        | H        | H        | H        |
| $Q_i$ Average flow rate (mL h <sup>-1</sup> )     | 10.62       | 33.48    | 9.66     | 34.38    | 9.72     | 34.02    | 9.36     | 31.98    |
| $C_i$ Cesium concentration (mol L <sup>-1</sup> ) | 9.97E-04    | 9.71E-06 | 6.57E-09 | 6.92E-09 | 1.04E-03 | 9.97E-06 | 1.21E-08 | 1.00E-08 |
| $T_i$ Stage II duration (h)                       | 141         | 92       | 262      | 194      | 140      | 71       | 671      | 294      |
| Stage III duration (h)                            | 263         | 192      | 938      | 602      | 338      | 195      | 1967     | 992      |
| Stages II+III duration (h)                        | 404         | 284      | 1200     | 796      | 478      | 266      | 2638     | 1286     |
| m Soil mass (g)                                   | 3.70        | 3.78     | 3.78     | 3.57     | 2.83     | 3.12     | 3.06     | 3.09     |
| $V_r$ Reactor water volume (mL)                   | 33.5        | 33.5     | 33.5     | 33.5     | 33.5     | 33.5     | 33.5     | 33.5     |

### II.2.5. Modelling cesium sorption in stirred flow-through reactors

The 5-parameter sorption model EK5 considered here is a generalized version of an EK model (Chaif et al., 2021; Garcia-Sanchez et al., 2014; Nicoulaud-Gouin et al., 2016)) that can include sorption nonlinearity (**Figure chap3 II-3**). Sorbed concentrations are distributed between ‘fast’ sites ( $C_{s1}$ ) noted type-1 sites that are instantaneously in equilibrium with the aqueous phase –with an equilibrium constant noted  $K_{d1}$  ( $L\ kg^{-1}$ )– and ‘slow’ sites ( $C_{s2}$ ) noted type-2 sites that are governed by kinetic first order mass transfer –with sorption and desorption rates noted  $k^+$  ( $L\ kg^{-1}\ s^{-1}$ ) and  $k^-$  ( $s^{-1}$ ) –. Type-1 and type-2 sites are supposed to have maximum sorption capacities  $C_{s1}^{max}$  ( $mol\ kg^{-1}$ ) and  $C_{s2}^{max}$  ( $mol\ kg^{-1}$ ) and their sorbed concentrations are modelled by:

$$C_{s1} = \frac{K_{d1}}{1 + \frac{K_{d1}}{C_{s1}^{max}}} C_w \quad (1)$$

$$\frac{dC_{s2}}{dt} = k^+ \left(1 - \frac{C_{s2}}{C_{s2}^{max}}\right) C_w - k^- C_{s2} \quad (2)$$

This formulation encompasses the 3-parameter linear EK model (noted EK3), which corresponds to the particular case of infinite sorption capacities  $C_{s1}^{max}$  and  $C_{s2}^{max}$ . It also encompasses the classical 1-parameter  $K_d$  approach, which only considers type-1 sites, and corresponds to the particular case where  $k^+ = 0$  and  $k^- = 0$  and infinite  $C_{s1}^{max}$ .

In a stirred flow-through reactor with solid-liquid exchanges governed by the EK5 model, conservation equations for the exchangeable stock  $S_{ex}$  (mol) in solution and on type-1 sites, and for the fixed stock  $S_{fix}$  (mol) on type-2 sites, are then given by:

$$\frac{dS_{ex}}{dt} = -k^+ m \left(1 - \frac{C_{s2}}{C_{s2}^{max}}\right) C_w + k^- S_{fix} + Q_i [C_i \delta(t) - C_w] \quad (3)$$

$$\frac{dS_{fix}}{dt} = k^+ m \left(1 - \frac{C_{s2}}{C_{s2}^{max}}\right) C_w - k^- S_{fix} \quad (4)$$

where  $C_w$  ( $mol\ L^{-1}$ ) is the dissolved cesium concentration,  $Q_i$  ( $L\ s^{-1}$ ) is the flowrate,  $\delta(t)$  is equal to 1 during contamination stage II and 0 otherwise,  $m$  is the soil mass. Exchangeable ( $S_{ex}$ ) and fixed ( $S_{fix}$ ) stocks are related to sorbed concentrations as follows:

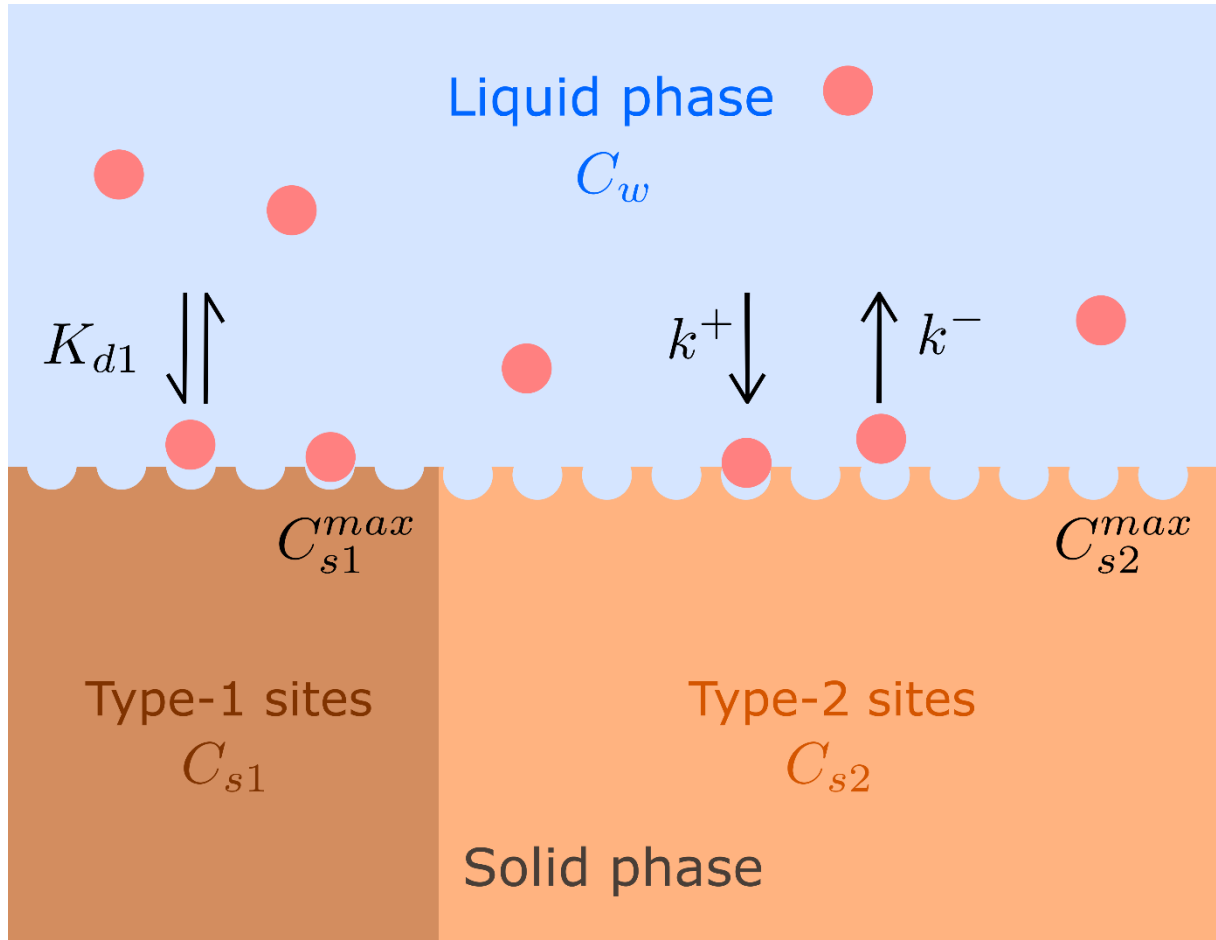
$$S_{ex} = V_r C_w + m C_{s1} \quad (5)$$

$$S_{fix} = m C_{s2} \quad (6)$$

As a consequence of the mass-balance equations (3)-(4) above, half-times of sorption and desorption reactions  $T^+$  (s) and  $T^-$  (s) in a stirred flow-through reactor can be defined as follows:

$$T^+ = \frac{\log(2)V_r}{mk^+} \quad (7)$$

$$T^- = \frac{\log(2)}{k^-} \quad (8)$$



**Figure chap3 II-3:** Compartment representation of the 5-parameter Equilibrium-Kinetic model EK5 applied to Cs sorption in this study. The model considers two types of solid sites for sorption: type-1 sites with instantaneous sorption (with equilibrium parameter  $K_{d1}$  [ $\text{L kg}^{-1}$ ]), and type-2 sites with kinetically controlled sorption (with first-order sorption and desorption constants  $k^+$  [ $\text{L kg}^{-1} \text{s}^{-1}$ ] and  $k^-$  [ $\text{s}^{-1}$ ]).  $C_{s1}^{\max}$  [ $\text{mol kg}^{-1}$ ] and  $C_{s2}^{\max}$  [ $\text{mol kg}^{-1}$ ] denote the sorption capacities of type-1 and type-2 sites. Contaminant concentrations are denoted  $C_w$  [ $\text{mol L}^{-1}$ ] in water, and  $C_{s1}$ ,  $C_{s2}$  [ $\text{mol kg}^{-1}$ ] in the solid phase.

### II.2.6. Estimation of sorbed cesium stocks

Sorbed cesium stocks  $Q_s$  (mol) were estimated at the end of contamination and decontamination stages II and III of each experiment in order to quantify cesium retention for the different experimental conditions. Calculations were derived from a mass-balance approach, and were based on the surface area separating breakthrough curves of cesium  $C(t)$  and of an inert tracer  $C_{tr}(t)$  submitted to the same experimental conditions (Limousin et al., 2007; Martin-Garin et al., 2003). At any time  $t$  during the experiment, the sorbed cesium stock  $Q_s$  (mol) is governed by:

$$Q_s(t) = V_r (C^{tr}(t) - C(t)) + \int_0^t Q(C^{tr}(\tau) - C(\tau)) d\tau \quad (9)$$

This formula was solved by numerical integration with the experimental concentrations  $C_w(t)$  for cesium (eq(3)) and the analytical solution  $C_{tr}(t)$  for the inert tracer, which is given by:

$$C^{tr}(t) = C_i \left( 1 - e^{-\frac{Q}{V_r}t} \right) \quad \text{if } t \leq T_i \quad (10)$$

$$C^{tr}(t) = C^{tr}(T_i) e^{-\frac{Q}{V_r}(t-T_i)} \quad \text{if } t > T_i \quad (11)$$

with the convention that  $t=0$  at the beginning of contamination stage II.

In equation (9),  $C_w/C_i$  values that were superior to 1 during stage II (and have no physical significance) were considered to be equal to 1 in order to avoid the underestimation of sorbed stocks.

### II.2.7. Statistical inference on sorption parameters

The identification of sorption parameters of models  $K_d$ , EK3 and EK5 – noted here  $\vartheta$  – consisted in solving the inverse problem:

$$y_j = f(x_j, \vartheta) + \epsilon_j \quad (12)$$

with minimal error  $\epsilon_j$  between observations  $y_j$  and predictions  $f(x_j, \vartheta)$  associated to experimental conditions  $x_j$  (i.e. time of observation, reactor volume, solid mass, flowrate, injection concentration).

For each soil, sorption parameters  $\vartheta$  were fitted simultaneously on the four experiments by the ordinary least-squares method (Seber and Wild, 1989) which consists in retaining the parameter values  $\hat{\vartheta}$  that minimize the sum of squares  $S(\theta)$  :

$$S(\vartheta) = \sum_{j=1}^n (y_j - f(x_j, \vartheta))^2 \quad (13)$$

The normalized dissolved concentration  $y_j = C_w/C_i$  was chosen as the observed variable in order to balance the weight of each experiment. To ensure the convergence to an absolute optimum, the sum of squares was minimized numerically from ten starting points by using the R routine “*optim*” (R core Team, 2019). These starting points had the least sum of square among a large set of candidate points evaluated in the parameters space (1000 for  $K_d$  model,  $12^3$  for EK3 model, and  $12^5$  for EK5 model).

The likelihood ratio statistic was used to test hypotheses about sorption models (e.g.  $K_d$  vs EK3) (Huet et al., 2004). If  $\hat{\vartheta}_H$  and  $\hat{\vartheta}_A$  denote the sorption parameters estimated under the null hypothesis H ( $p_1$  parameters) and the alternative hypothesis A ( $p_2$  parameters), where H corresponds to a particular case of A, then the likelihood ratio statistic LR (eq(14)) has approximately a chi-squared distribution with  $(p_2 - p_1)$  degrees of freedom.

$$LR = n * \log S(\hat{\vartheta}_H) - n * \log S(\hat{\vartheta}_A) \quad (14)$$

Confidence regions of estimated Cs sorption parameters  $\hat{\vartheta}$  for K<sub>d</sub>, EK3 and EK5 models were approximated, at the level 100\*(1 -  $\alpha$ )%, by the points  $\vartheta$  satisfying the Beale's condition (Beale, 1960; Seber and Wild, 1989):

$$S(\vartheta) \leq \left(1 + \frac{p}{n-p} F_{\alpha}(p, n-p)\right) S(\hat{\vartheta}) \quad (15)$$

where  $p$  is the number of parameters and  $F_{\alpha}$  is the quantile of the Fisher distribution. This region was constructed numerically, for  $\alpha=5\%$ , by randomly sampling points  $\vartheta$  in the neighborhood of  $\hat{\vartheta}$  and keeping the first 1000 satisfying the condition defined in eq (15). For each individual parameter  $\hat{\vartheta}_i$ , conservative confidence intervals were then defined as the upper/lower bounds for  $\vartheta_i$  in this region.

### II.2.8. Local identifiability

The unicity of the solution  $\vartheta$  to the inverse problem eq (12), also termed identifiability, was diagnosed locally by analyzing the conditioning of the sensitivity matrix  $X$  of general term (Belsley et al., 1980; Brun and Reichert, 2001; Stewart, 1987):

$$X_{ij} = \frac{\partial f(x_i, \vartheta)}{\partial \vartheta_j} \quad (16)$$

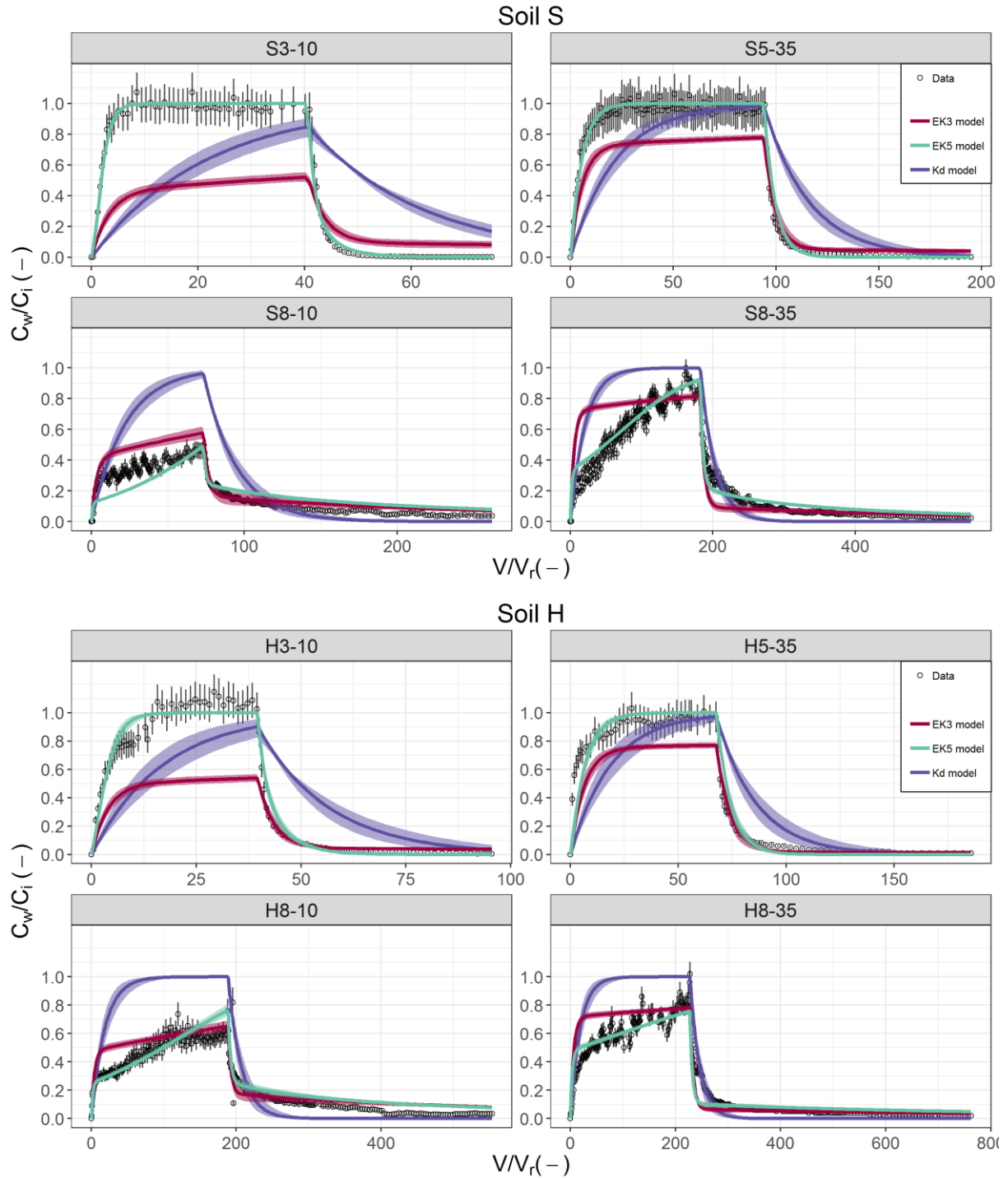
The sensitivity matrix was calculated numerically at fitted parameters values  $\hat{\vartheta}$  and rescaled (Brun et al., 2001; Nicoulaud-Gouin et al., 2016). The global conditioning index  $\kappa$  was calculated as follows:

$$\kappa = \sqrt{\frac{\max_i(\lambda_i)}{\min_i(\lambda_i)}} \quad (17)$$

where the terms  $\lambda_i$  denote the eigenvalues of the matrix  ${}^tXX$ . Conditioning indexes  $\kappa$  above 5 (resp. 10) were interpreted as moderately (resp. strongly) non identifiable parameters (Belsley et al., 1980).

## II.3. Results

### II.3.1. Experimental breakthrough curves



**Figure chap3 II-4:** Curves of normalized concentrations  $C_w/C_i$  at reactor outlets as a function of normalized volume passing through the reactor  $V/V_r$  (breakthrough curves, also noted BTC). Dots correspond to observations and color lines correspond to least squares fits with the  $K_d$  (purple), EK3 (red) and EK5 (green) models. Vertical bars correspond to the



confidence intervals of the observations. Purple, red, and green shaded bands correspond to the 95% parametric uncertainty of fitted curves.

For both soils, our observations evidenced influences of flowrate and input concentrations on cesium sorption and thus support the non-equilibrium and nonlinear hypotheses (**Figure chap3 II-4**).

Cesium outlet concentrations  $C_w/C_i$  during contamination stage II systematically increased with flowrate. For instance, the input concentration was completely transmitted to the outlet ( $C_w/C_i = 1$ ) after a cumulated flowed volume  $V$  of around 200 reactor volumes ( $V_r$ ) at 35 mL  $h^{-1}$  (experiments S8-35 and H8-35), whereas the breakthrough was still uncomplete at 10 mL  $h^{-1}$  at the end of contamination stage II ( $C_w/C_i$  below 0.6 for experiments S8-10 and H8-10). This trend indicates a smaller sorption when contact time with cesium decreases. These observations prove the influence of non-equilibrium in cesium sorption processes for the studied soils.

Cesium outlet concentrations  $C_w/C_i$  during contamination stage II systematically increased when input concentration increased. For high input concentrations ( $10^{-3}$  mol  $L^{-1}$ ), the equilibrium state, corresponding to  $C_w/C_i = 1$ , was reached after the injection of 10-25 reactor volumes  $V_r$  (S3-10 and H3-10) whereas for low concentrations ( $10^{-8}$  mol  $L^{-1}$ ) it was not achieved even after 80-200  $V_r$  ( $C_w/C_i = 0.46$  and  $C_w/C_i = 0.63$  for S8-10 and H8-10 respectively). This trend indicates less affinity to cesium at higher dissolved concentrations. These observations prove the influence of nonlinearity on cesium sorption processes for the studied soils.

Cesium sorption was also affected by the nature of the soils. While similar input conditions provided similar BTC shapes for both soils, some differences in the equilibrium time were observed between the two soils. Convergence to equilibrium state was always faster for soil S than for H. For instance, outlet concentration was stabilized after the injection of 30  $V_r$  for S5-35 compared to 50  $V_r$  for H5-35.

### II.3.2. Sorbed concentrations and restitution

Estimated sorbed stocks during contamination and decontamination stages II and III also revealed influences of flowrate and input concentrations on the reversibility of cesium sorption (**Table chap3 II-4**).

Cesium desorption during decontamination stage III (termed here restitution) increased with injection concentration and indicated more reversible processes. For high injection concentration experiments (above  $10^{-5}$  mol  $L^{-1}$ ), restitution was always over 65% for both soils. At low injection concentrations ( $10^{-8}$  mol  $L^{-1}$ ), restitution did not exceed 50% and was around 34% (S8-10) at low flowrate and reached around 47% at high flowrate (S8-35).

Cesium restitution also increased with flowrate. For instance, restitution was around 35% for low flowrate experiments (S8-10 and H8-10) and reached around 45% with higher flowrate (S8-35 and H8-35).

**Table chap3 II-4:** Experimental and EK5 simulated stocks of Cs at the end of contamination and decontamination stages II and III as defined in equation (9). Restitution is defined at the ratio of the desorbed and sorbed stocks of Cs.

| Conditions | Calculation | Stock at end of stage II<br>(mol) | Stock at end of stage III<br>(mol) | Restitution<br>(%) |
|------------|-------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| S3-10      | Experiment  | 6.38E-05                          | 2.51E-05                           | 61                 |
|            | EK5         | 7.13E-05                          | 7.46E-08                           | 100                |
| S5-35      | Experiment  | 2.17E-06                          | 7.70E-07                           | 64                 |
|            | EK5         | 1.77E-06                          | 1.43E-08                           | 99                 |
| S8-10      | Experiment  | 1.02E-08                          | 6.74E-09                           | 34                 |
|            | EK5         | 1.16E-08                          | 6.66E-09                           | 43                 |
| S8-35      | Experiment  | 1.62E-08                          | 8.54E-09                           | 47                 |
|            | EK5         | 1.47E-08                          | 5.33E-09                           | 64                 |
| H3-10      | Experiment  | 1.32E-04                          | 4.28E-05                           | 68                 |
|            | EK5         | 1.32E-04                          | 5.76E-08                           | 100                |
| H5-35      | Experiment  | 2.15E-06                          | 4.49E-08                           | 98                 |
|            | EK5         | 2.24E-06                          | 4.82E-08                           | 98                 |
| H8-10      | Experiment  | 3.95E-08                          | 2.63E-08                           | 33                 |
|            | EK5         | 3.88E-08                          | 1.79E-08                           | 54                 |
| H8-35      | Experiment  | 2.92E-08                          | 1.70E-08                           | 42                 |
|            | EK5         | 2.93E-08                          | 1.69E-08                           | 42                 |

### II.3.3. Cesium sorption modelling

For both soils, EK5 model described significantly better the observed non-equilibrium and nonlinear effects than EK3 and  $K_d$  models.

Qualitatively, the model EK5, with 5 degrees of freedom, better fitted the breakthrough curves than EK3 and  $K_d$  models (3 and 1 degrees of freedom) (**Figure chap3 II-4**). With a constant retardation factor  $R = 1 + \frac{m}{V_r} K_d$  for all conditions, the  $K_d$  model underestimated  $C_w/C_i$  at high input concentration values and overestimated them at low concentration values ( $C_w/C_i=1$  at the end of stage II of all experiments). With kinetic rates of sorption and desorption allowing asymmetry in the curves between stages II and III, EK3 model better fitted  $C_w/C_i$  during stage III whereas it was still unrealistic during stage II (S5-35, H3-10, and H5-35 for example). With sorption capacities potentially limiting the sorption on type-1 and type-2 sites, EK5 model better described the strong inflexions of  $C_w/C_i$  during stage II for all

experiments with one exception being S8-10 where sorption was slightly overestimated at the start of stage II.

Sorbed stocks predicted by the EK5 model showed two distinct behaviors depending on the input concentrations (**Table chap3 II-4**). At high concentration, sorption was completely reversible with restitution rates superior to 98% for both soils. At low concentrations, sorption was irreversible and restitution did not 64%. These results suggest that EK5 model can reproduce both reversible and irreversible behaviors depending on the experimental conditions using the same set of parameters.

Quantitatively, the better performance of EK5 model vs EK3 and  $K_d$  was confirmed statistically for both soils by the likelihood ratio tests (**Table chap3 II-5**). Even though the inclusion of non-equilibrium sorption significantly improved the fit (EK3 vs  $K_d$ ), the addition of nonlinear sorption made it even better, as indicated by p-values always under  $10^{-16}$  for the likelihood ratio test of model EK3 vs model EK5. These results prove that the formulation of sorption nonlinearity and non-equilibrium proposed by model EK5, although still very simple, brings a significant improvement to EK3 and  $K_d$  alternatives and suggest its applicability to various soils.

**Table chap3 II-5:** Statistics summary of the fits of sorption models ( $K_d$ , EK3 and EK5). For each soil, sorption models were fitted simultaneously on the 4 stirred flow-through reactor experiments. Sum of squares S denotes the sum of squared errors between model predictions and observations (Eq. (13)). Likelihood ratio (LR) statistic was calculated with Eq. (14). Its associated p-value was derived from the approximate chi-squared distribution for LR as described in section II.2.4.2.

| Quantity         |             | Soil S | Soil H |
|------------------|-------------|--------|--------|
| Sum of squares S | $K_d$ model | 65.4   | 51.7   |
|                  | EK3 model   | 29.6   | 17.4   |
|                  | EK5 model   | 3.50   | 4.43   |
| $K_d$ vs EK3     | LR          | 665    | 786    |
|                  | p-value     | <1e-16 | <1e-16 |
| $K_d$ vs EK5     | LR          | 2455   | 1771   |
|                  | p-value     | <1e-16 | <1e-16 |
| EK3 vs EK5       | LR          | 1790   | 985    |
|                  | p-value     | <1e-16 | <1e-16 |

#### II.3.4. Fitted parameters

For both soils, fitted EK5 parameters suggested very contrasted conditions of cesium sorption between equilibrium and non-equilibrium sites in terms of characteristic sorption times, affinity and sorption capacity (**Table chap3 II-6**).

The equilibrium sites had a very high sorption capacity, as indicated by  $C_{s1}^{\max}$  values comparable to soil CEC (**Table chap3 II-1**), but had a non-specific affinity to cesium, as indicated by low  $K_{d1}$  values (40 - 60 L kg<sup>-1</sup> depending on the soil).

The type-2 non-equilibrium sites had a fast sorption rate  $k^+$  and a slow desorption rate  $k^-$ . Sorption half-times  $T^+$  of less than one hour for both soils (0.2 and 0.3 hours on average for soils S and H respectively) were shorter than mean residence time of solution in the reactors (0.96 to 3.35 hours depending on the flowrate) and indicated a fast cesium sorption. Desorption half-times  $T^-$  were much longer (3 and 9 days on average for soils S and H respectively) and suggested a pseudo-irreversible cesium sorption.

The type-2 non-equilibrium sites had a very strong affinity to cesium but with a very limited sorption capacity. They had a specific affinity to cesium, as indicated by large values of their theoretical equilibrium ratio  $K_{d2} = k^+/k^-$  (3489 to 6171 L kg<sup>-1</sup> for soils S and H respectively). Their sorption capacity  $C_{s2}^{\max}$  was very small (0.04% and 0.02% of the CEC of soils S and H respectively) and indicated a very limited number of type-2 sites.

Soil H had a higher cesium sorption capacity than Soil S. Distribution coefficient of both equilibrium and kinetic sites  $K_{d1}$  and  $K_{d2}$  were respectively 51% and 77% higher in soil H than in S. Similarly, equilibrium and kinetics sites saturations  $C_{s1}^{\max}$  and  $C_{s2}^{\max}$  were 456% and 260% higher in H than S. These values are in line with the contrasted physiochemical and mineralogical properties of the two soils, notably the higher CEC and clay and organic matter content of soil H compared to S (**Table chap3 II-1**).

**Table chap3 II-6:** Fitted parameter values of the EK5 model. Values correspond to ordinary least-squares estimations, and intervals correspond to conservative 95% confidence intervals.

| Parameter       | Unit                               | Soil S                            | Soil H                            |
|-----------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $K_{d1}$        | L kg <sup>-1</sup>                 | 40<br>[34 ; 46]                   | 60<br>[49 ; 74]                   |
| $k^+$           | L kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> | 4.71E-03<br>[4.27E-03 ; 5.24E-03] | 2.45E-03<br>[2.20E-03 ; 2.73E-03] |
| $k^-$           | s <sup>-1</sup>                    | 1.35E-06<br>[1.15E-06 ; 1.59E-06] | 3.98E-07<br>[3.07E-07 ; 5.01E-07] |
| $C_{s1}^{\max}$ | mol kg <sup>-1</sup>               | 1.38E-02<br>[1.01E-02 ; 1.92E-02] | 7.67E-02<br>[4.94E-02 ; 1.39E-01] |
| $C_{s2}^{\max}$ | mol kg <sup>-1</sup>               | 4.83E-06<br>[4.49E-06 ; 5.21E-06] | 1.74E-05<br>[1.55E-05 ; 2.01E-05] |

## II.4. Discussion

### II.4.1. Experimental design

Our experimental design (combining 3 concentration levels and 2 flowrate levels in 4 experiments) allowed to identify uniquely and accurately the EK5 parameters for both soils. The conditioning numbers  $\kappa$  (2.291 and 2.505) well below 5 indicated *a posteriori* that our experimental design constrained the fitted equations (3)-(4) to a unique set of parameter values (**Table chap3 II-7**). The good identifiability of EK5 parameters was also confirmed numerically by the narrow confidence intervals of parameters, whose half-width did not exceed 16% for Soil S and 26% for Soil H (**Table chap3 II-6**).

These numerical results suggest the adoption of our 4 reactor design for future CSTR experiments aiming at identifying EK5 parameters for other soils/radionuclides. They are complementary to more formal analyses recommending at least 2 experiments for the identification of the EK3 model (Nicoulaud-Gouin et al., 2016).

Considering that EK5 model well fitted the BTC curves, the EK5 parameters obtained in this study can be seen as simple but accurate indicators of sorption processes, and, as such, deserve further discussion about their physical interpretation.

**Table chap3 II-7:** Local identifiability of EK5 parameters for soils S and H

|                            | Notation                    | Soil S |       |       |       |       | Soil H |       |       |       |       |
|----------------------------|-----------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Eigenvalues</b>         | <b><math>\Lambda</math></b> | 2.079  | 1.155 | 0.862 | 0.508 | 0.396 | 2.025  | 1.398 | 0.724 | 0.530 | 0.323 |
| <b>Conditioning number</b> | <b>K</b>                    | 2.291  |       |       |       |       | 2.505  |       |       |       |       |

### II.4.2. Physical nature of type-1 and type-2 sites

Since cesium sorption in soils is primarily governed by clay minerals (Bostick et al., 2002; Chorover et al., 2003; Missana et al., 2014a; Savoye et al., 2012; Shenber and Eriksson, 1993; Wendling et al., 2005), it seems plausible that the equilibrium and kinetic sites postulated by the EK5 model are an empirical typology of the various clay sorption sites.

The non-linearity of Cs sorption is mainly due to the heterogeneity of the surface adsorption sites (Bradbury and Baeyens, 2000; Cornell, 1993; Eliason, 1966; Missana et al., 2004; Poinssot et al., 1999; Staunton and Roubaud, 1997; Wahlberg and Fishman, 1962). These sites have contrasted densities and affinities to cesium. Interlayer sites have strong affinity to Cesium but low density and correspond to hydrated interlayer, FES, and interlayer sites (Brouwer et al., 1983; Eberl, 1980; Francis and Brinkley, 1976; Jackson, 1962; Maes and Cremers, 1986; Poinssot et al., 1999; Rich and Black, 1964; Sawhney, 1972; Zachara et al., 2002). *Planar sites* have much lower affinity to cesium but represent most of the cation

exchange capacity “CEC” and correspond to the basal surface and edge sites (Cornell, 1993; Rigol et al., 2002; Staunton and Roubaud, 1997; Zachara et al., 2002).

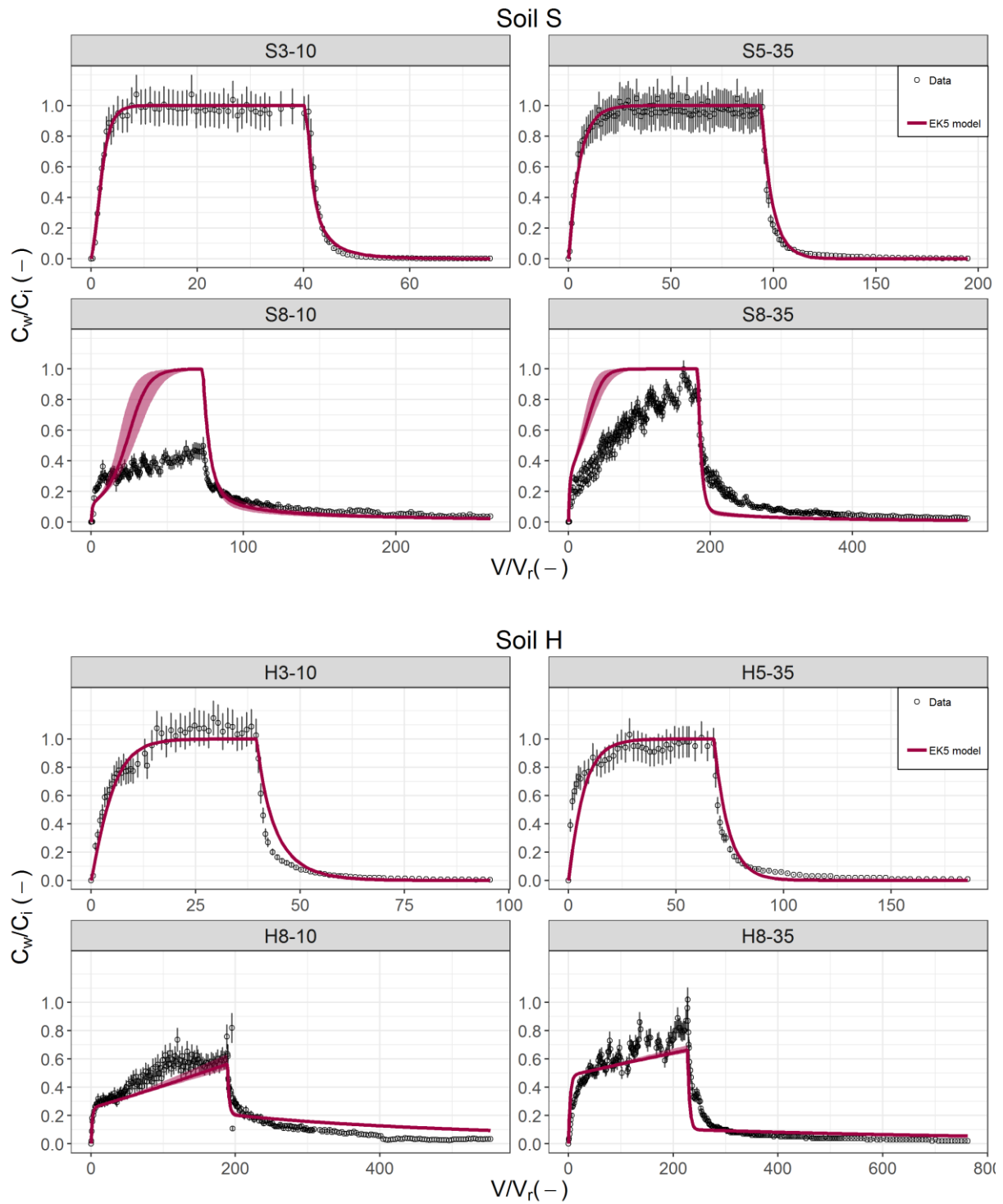
These observations have been summarized quantitatively with a simplified two-site thermodynamic model of Cs sorption on clay noted 1-pK DL/IE (Cherif et al., 2017). The first sites are governed by an ion exchange (IE) model which simulates the adsorption of Cs on negatively charged sites of planar surface of clay minerals, including outer-basal and interlayers sites ( $\equiv X^-$ ). The second sites are governed by a surface complexation model used to describe the adsorption of cations on a single FES site ( $\equiv SO^{-0.5}$ ). A database of these sites densities is available for illite, montmorillonite and kaolinite minerals. Therefore, for a given soil, knowing its mineralogical composition allows the estimation of IE and surface complexation sites densities.

The type-1 (equilibrium) and type-2 (kinetic) sites of EK5 model seem to correspond to IE and surface complexation Sites of clay minerals respectively (**Table chap3 II-8**). In fact, the estimated sorption capacities of type-1 (equilibrium) and type-2 (kinetic) sites were consistent with thermodynamic database of the 1-pK DL/IE model. The results show that the fitted  $C_{s1}^{max}$  and  $C_{s2}^{max}$  are in the range of the exchange and surface complexation sites densities respectively. On one hand, IE sites densities were almost identical to  $C_{s1}^{max}$  for soil S (relative error of 5%) and around two times higher for soil H. On the other hand, the offset between  $C_{s2}^{max}$  and surface complexation sites densities was of a similar magnitude for both soils (relative error of 80% and 52% for S and H respectively). These differences can be explained by : (1) the presence of other sites, mainly organic matter, that can contribute to cesium sorption (Nakamaru et al., 2007; Rigol et al., 2002; Valcke and Cremers, 1994); (2) The uncertainty related to the estimation of portions of the clay minerals (illite, montmorillonite and kaolinite available in the soils). In fact, the methods used to estimate these portions are semi-quantitative and only provide a gross estimation of these portions.

The sorption capacity  $C_{s1}^{max}$  and  $C_{s2}^{max}$  derived from soil properties and the thermodynamic database of the 1-pK DL/IE model yielded satisfactory predictions of BTC (**Figure chap3 II-5**). The model satisfactorily reproduced all the experimental breakthrough curves except for experiment S8-10. This is mainly due to the surface complexation sites density being slightly lower than  $C_{s2}^{max}$  which lead to a premature saturation of kinetic sites at the end of stage II of experiment S8-10. The exchange and surface complexation sites densities seem to provide a good first indicator of the sorption capacities of equilibrium and kinetic sites and will help lighten the number of adjustable parameters for the EK5 model without drastically deteriorating the EK5 model capacity to predict Cs sorption.

**Table chap3 II-8:** Exchange and surface complexation sites densities derived from the mineralogical properties of the studied soils.

|                                                                 | Soil S   |          |          | Soil H   |          |          |
|-----------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                                                                 | Min      | Mean     | Max      | Min      | Mean     | Max      |
| <b>Ion Exchange “IE” sites density (mol kg<sup>-1</sup>)</b>    | 1.19E-02 | 1.31E-02 | 1.43E-02 | 1.53E-01 | 1.80E-01 | 2.07E-01 |
| <b>CEC (mol kg<sup>-1</sup>)</b>                                | 1.11E-02 |          |          | 7.64E-02 |          |          |
| <b>C<sub>s1</sub><sup>max</sup> (mol kg<sup>-1</sup>)</b>       | 1.01E-02 | 1.38E-02 | 1.92E-02 | 4.94E-02 | 7.67E-02 | 1.39E-01 |
| <b>Surface complexation sites density (mol kg<sup>-1</sup>)</b> | 6.59E-07 | 9.77E-07 | 1.30E-06 | 2.63E-05 | 3.66E-05 | 4.70E-05 |
| <b>C<sub>s2</sub><sup>max</sup> (mol kg<sup>-1</sup>)</b>       | 4.49E-06 | 4.83E-06 | 5.21E-06 | 1.55E-05 | 1.74E-05 | 2.01E-05 |



**Figure chap3 II-5:** Cs breakthrough curves simulated by the EK5 model with  $C_{s1}^{\max}$  (resp.  $C_{s2}^{\max}$ ) equal to the ion exchange (resp. Surface complexation) sites densities (**Table chap3 II-8**). Other parameters ( $K_{d1}$ ,  $k^+$ , and  $k^-$ ) were at fitted values (**Table chap3 II-6**).



### II.4.3. Cesium affinity and reversibility on equilibrium and kinetic sites

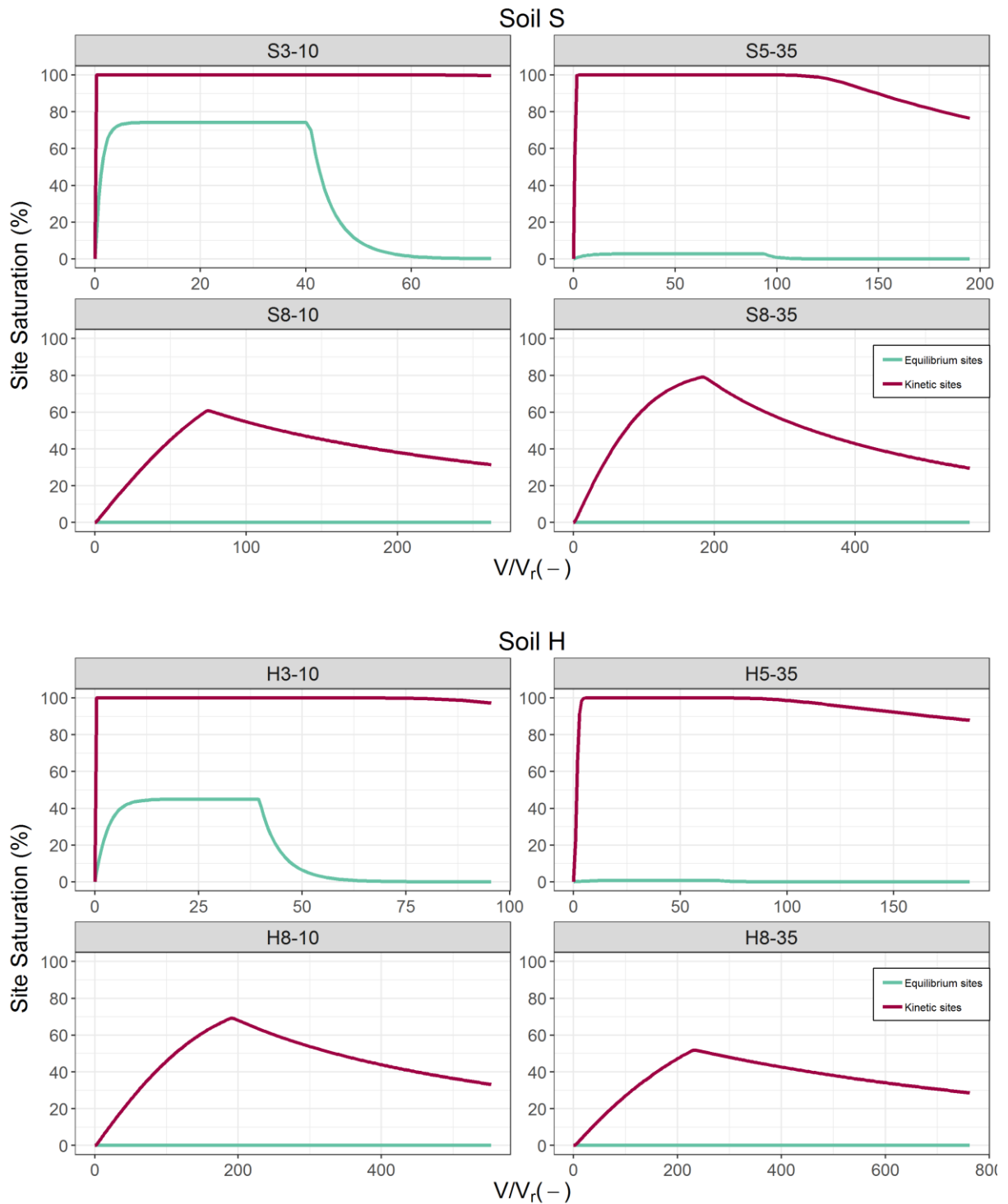
The EK5 hypothesis better reproduced the experimental results by considering that sorption sites act differently at low, intermediate and high concentrations of cesium (**Figure chap3 II-6**).

At low input concentrations ( $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>), simulated Cs sorbed on type-2 sites without saturation of sorption capacity at the end of contamination stage II (e.g. 60% for S8-10 and 80% for S8-35). Simulated Cs sorption on type-1 sites was virtually inexistent (with saturation index almost at 0%) due to their much lower affinity to Cs.

At high input concentration ( $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>), simulated Cs also initially sorbed on type-2 sites. However, type-2 sites rapidly reached saturation (less than one hour), and simulated Cs continued to sorb on type-1 sites without saturation at the end of contamination stage II (e.g. around 75% for S3-10 and 45% H3-10).

At intermediate input concentrations ( $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>), simulated desorption during decontamination stage III combined processes on type-1 and type-2 sites. Indeed, simulated Cs initially desorbed exclusively from type-1 sites. After type-1 sites were rapidly decontaminated (less than 6 hours), simulated Cs continued to desorb from type-2 sites and this process was much slower.

This behavior of the EK5 model is consistent with studies evidencing specific and non-specific cesium sorption in soils. In fact, several studies conducted on clay minerals (illite, montmorillonite, and kaolinite) have shown that cesium sorption takes place on two distinct sites with different affinities (Benedicto et al., 2014; Brouwer et al., 1983; Missana et al., 2014b; Poinssot et al., 1999; Staunton and Roubaud, 1997). The sorption isotherms obtained in these studies showed that cesium affinity depended on the cesium concentration in the solution. At low concentrations, cesium affinity was the highest and decreased when cesium concentrations increased.



**Figure chap3 II-6:** Percentage of occupied sites for type-1 equilibrium (green) and type-2 kinetic (red) sites, as simulated by the EK5 model with fitted parameters (**Table chap3 II-6**). Cumulated flowed volume at the reactor outlet  $V$  is normalized by the volume  $V_r$  of the reactor chamber.

#### II.4.4. Domains of sorption nonlinearity and non-equilibrium

The equations of reactive transport (3)-(4) reveal when nonlinear and non-equilibrium effects are significant (and the full EK5 model is required) and when linearity or equilibrium hypotheses are sufficient (and  $K_d$  or EK3 models can be used).

In the case of the EK3 model, the reactive transport equations (3) and (4) have been rewritten in a simplified form by introducing the following transformations (Nicoulaud-Gouin et al., 2016):

$$C_w^* = \frac{C_w}{C_i}; \quad C_{s2}^* = \frac{m}{V_r} \frac{C_{s2}}{C_i}; \quad t^* = \frac{Q_i t}{V_r}; \quad D_{a1} = \frac{mk^+}{Q_i}; \quad D_{a2} = \frac{V_r k^-}{Q_i}; \quad K_{d1}^* = \frac{m}{V_r} K_{d1}$$

where  $C_w^*$  and  $C_{s2}^*$  are dimensionless concentrations in solution and on type-2 sites,  $t^*$  is dimensionless time,  $D_{a1}$  and  $D_{a2}$  are ratios of sorption and desorption times to solution residence time, also known as Damköhler numbers (Bahr and Rubin, 1987). In the case of the full EK5 model, reactor equations (3) and (4) here write:

$$\frac{dC_w^*}{dt^*} = -\frac{1+D_{a1}(1-\tau_2)}{R(C_w^*)} C_w^* + \frac{D_{a2}}{R(C_w^*)} C_{s2}^* + \frac{\delta}{R(C_w^*)} \quad (18)$$

$$\frac{dC_{s2}^*}{dt^*} = D_{a1}(1-\tau_2)C_w^* - D_{a2}C_{s2}^* \quad (19)$$

$$R(C_w^*) = 1 + \frac{K_{d1}^*}{(1 + \frac{K_{d1}^*}{C_{s1}^{max*}} C_w^*)^2} \quad (20)$$

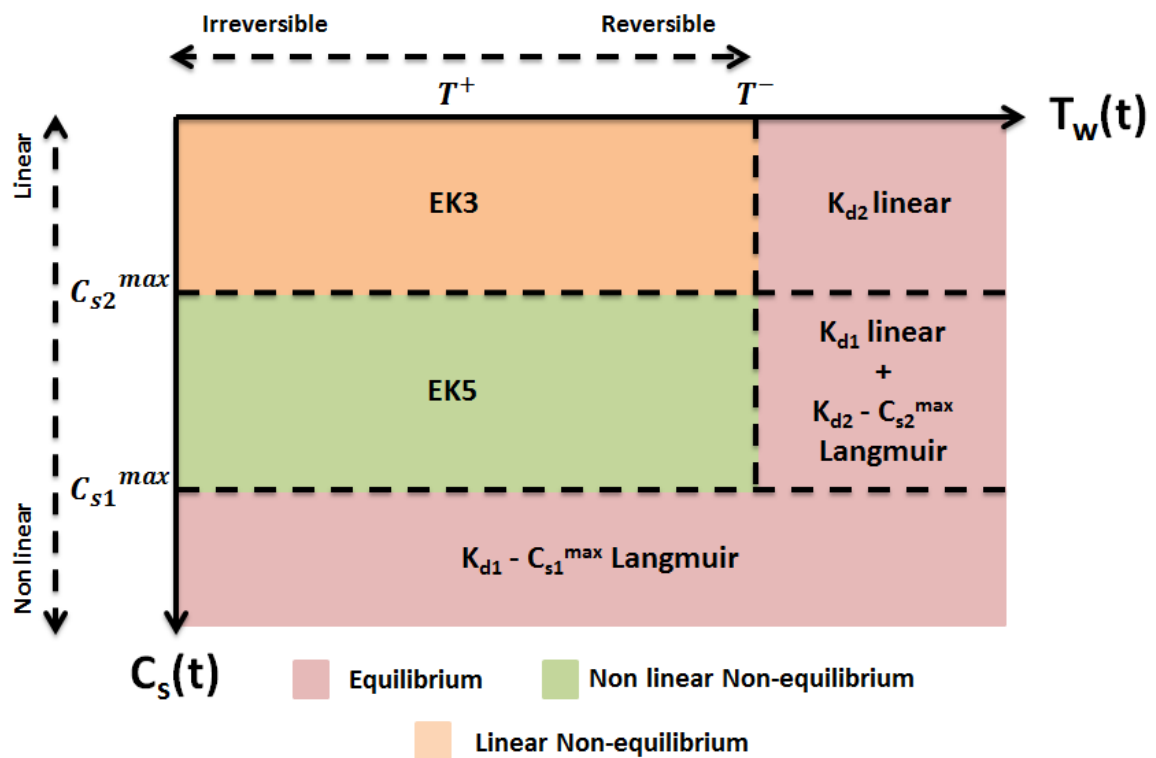
where  $R$  is the retardation factor due to type-1 sites. The dimensionless sorption capacity  $C_{s1}^{max*}$  of type-1 sites and the rate of occupied type-2 sites  $\tau_2$  are defined by:

$$C_{s1}^{max*} = \frac{m}{V_r} \frac{C_{s1}^{max}}{C_i}; \quad \tau_2 = \frac{C_{s2}}{C_{s2}^{max}}$$

In equation (19), type-2 sorption of a contaminant is significant if  $D_{a1} > 1$ , or equivalently if the half-time of the sorption reaction  $T^+$  is shorter than water residence time ( $T^+ < T_w$ ). Similarly, type-2 desorption of a contaminant can occur significantly if  $D_{a2} > 1$ , or equivalently if the half-time of the desorption reaction  $T^-$  is shorter than water residence time ( $T^- < T_w$ ). As a consequence, the conditions ( $T_w < T^+$ ) and ( $T_w < T^-$ ) correspond to the non-equilibrium sorption domain, and in particular, the domain  $T_w \ll T^-$  corresponds to pseudo-irreversible sorption (**Figure chap3 II-7**).

From equation (20), type-1 sorption tends to saturate when  $K_{d1}^* C_w^* / C_{s1}^{max*}$  is no longer negligible compared to 1, which corresponds to  $C_{s1}$  reaching  $C_{s1}^{max}$ . Similarly, from equation (19), type-2 sorption tends to saturate when  $\tau_2$  approaches 1, which corresponds to  $C_{s2}$  approaching  $C_{s2}^{max}$ . As a consequence, sorbed concentrations  $C_s$  in the neighborhood of  $C_{s1}^{max}$  or  $C_{s2}^{max}$  correspond to the domain of nonlinear sorption (**Figure chap3 II-7**).

The non-equilibrium and nonlinear domains indicate the reactive transport scenarios for which the EK5 model can improve the realism of predictions (**Figure chap3 II-7**). The EK3 model applies to the non-equilibrium linear domain, whereas the  $K_d$  model applies in the linear equilibrium domain. For long water residence times and water concentrations far from saturation thresholds, the equilibrium model  $K_d$  may be sufficient. These situations may correspond to slow water flows as observed in underground or deep geological nuclear waste repositories (Grigaliūnienė et al., 2020; Medved' and Černý, 2019; Yim and Simonson, 2000). However, EK3 and EK5 models seem better appropriate for the fast transient contamination and infiltration conditions occurring in the unsaturated zone (Ardois and Szenknect, 2005; Brusseau et al., 1989; Maraqa et al., 1999; Testoni et al., 2017). For *in situ* applications, these diagnostics need to use EK5 sorption parameters valid at the scale of the soil profile.



**Figure chap3 II-7:** Applicability domains of the models  $K_d$ , EK3 and EK5 at a given time  $t$  of a reactive transport scenario with mean residence time of water  $T_w(t)$  and soil sorbed concentration  $C_s(t)$ . This representation is specific to this study, where it was observed that type-2 sorption time  $T^+$  was shorter than desorption time  $T^-$ , and that the number of type-2 sorption sites ( $C_{s2}^{\max}$ ) was much lower than the number of type-1 sites ( $C_{s1}^{\max}$ ).

## II.5. Conclusions

This work demonstrated that non-equilibrium and non-linear processes can influence cesium sorption in conditions of reactive transport.

For each studied soil, the 4 stirred flow-through reactor experiments indicated that cesium was less retarded when injected concentrations and/or flow rate increased.

The proposed sorption model EK5 reproduced significantly better the experimental observations compared to simpler sorption models ( $K_d$  and EK3). It could well reproduce, with a single set of parameters, the four breakthrough curves of cesium observed for both soils in the range 10-35 mL h<sup>-1</sup> for flow rate and 10<sup>-8</sup> - 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> for injection concentration.

For both soils, the fitted EK5 parameters suggested contrasted conditions of cesium sorption between equilibrium and non-equilibrium sites. The equilibrium sites had a sorption capacity comparable to soil CEC, but had a low affinity to cesium (40 - 60 L kg<sup>-1</sup>). The non-equilibrium sites had a much shorter sorption half-time (0.2-0.3 hours) compared to half-time of desorption (3-9 days), which allows pseudo-irreversible cesium sorption at high flow rates. The non-equilibrium sites had a strong affinity to cesium (3489 to 6171 L kg<sup>-1</sup>) but their sorption capacity only represented 0.02-0.04% of the CEC.

The type-1 equilibrium and type-2 kinetic sites postulated by the EK5 model are an empirical representation of soil sorption sites that seems physically sound. They seem to correspond respectively to ion-exchange and surface complexation sites of mineralogical clays, as suggested by the similarity between their fitted and measured sorption capacities.

From a methodological standpoint, this study also showed that an experimental design combining four flow-through reactor experiments with different conditions of flow rate and injection concentration allows a precise identification of the 5 parameters of the proposed EK5 model.

This study also suggested the conditions of Cs reactive transport for which non-equilibrium and nonlinear effects are important and thus variants of the EK5 model may be more realistic than the  $K_d$  model. Non-equilibrium sorption effects increase when water residence time decreases and becomes comparable to the half times of sorption and desorption reactions (respectively 1 hour and 6-20 days for the studied soils). Non-linear sorption effects emerge when sorbed Cs concentration is close to sorption capacity limits of type-2 and type-1 sites (approximately 1% and 99% of CEC for the studied soils).

However, the applicability of proposed EK model calibrated in the laboratory for predicting the reactor transport of Cs *in situ* on contaminated soils has not been fully demonstrated yet. The validity and parameter values of the EK5 model derived here from stirred flow-through reactor experiments concern small representative elementary volumes and may no longer apply for complex flows in porous media where other processes of nonlinear and non-equilibrium sorption may emerge. Further experiments on systems of

different levels of complexity (from batch reactors to soil columns) are necessary to generalize the findings of this work.

## References

- Antonopoulos-Domis M, Clouvas A, Hiladakis A, Kadi S. Radiocesium distribution in undisturbed soil: measurements and diffusion-advection model. *Health physics* 1995; 69: 949-953.
- Ardois C, Szenknect S. Capability of the  $K_d$  model to predict radionuclides behaviour and transport in unsaturated columns under steady flow conditions. Vol 40, 2005.
- Avery SV. Fate of caesium in the environment: distribution between the abiotic and biotic components of aquatic and terrestrial ecosystems. *Journal of Environmental Radioactivity* 1996; 30: 139-171.
- Bahr JM, Rubin J. Direct comparison of kinetic and local equilibrium formulations for solute transport affected by surface reactions. *Water Resources Research* 1987; 23: 438-452.
- Bar-Tal A, Feigenbaum S, Sparks DL, Pesek JD. Analyses of Adsorption Kinetics Using a Stirred-Flow Chamber: I. Theory and Critical Tests. *Soil Science Society of America Journal* 1990; 54: 1273-1278.
- Beale EML. Confidence Regions in Non-Linear Estimation. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)* 1960; 22: 41-88.
- Belsley DA, Kuh E, Welsch RE. *Regression diagnostics : identifying influential data and sources of collinearity*: New York (N.Y.) : Wiley, 1980.
- Benedicto A, Missana T, Fernández AM. Interlayer collapse affects on cesium adsorption onto illite. *Environmental Science & Technology* 2014; 48: 4909-4915.
- Bossew P, Kirchner G. Modelling the vertical distribution of radionuclides in soil. Part 1: the convection–dispersion equation revisited. *Journal of Environmental Radioactivity* 2004; 73: 127-150.
- Bostick BC, Vairavamurthy MA, Karthikeyan K, Chorover J. Cesium adsorption on clay minerals: An EXAFS spectroscopic investigation. *Environmental Science & Technology* 2002; 36: 2670-2676.
- Bouzidi A, Souahi F, Hanini S. Sorption behavior of cesium on Ain Oussera soil under different physicochemical conditions. *Journal of Hazardous Materials* 2010; 184: 640-646.
- Bradbury MH, Baeyens B. A generalised sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *Journal of Contaminant Hydrology* 2000; 42: 141-163.
- Brouwer E, Baeyens B, Maes A, Cremers A. Cesium and rubidium ion equilibriums in illite clay. *The Journal of Physical Chemistry* 1983; 87: 1213-1219.
- Brun R, Reichert P. Practical identifiability analysis of large environmental simulation models. *Water Resources Research* 2001; 37: 1015-1030.
- Brun R, Reichert P, Künsch HR. Practical identifiability analysis of large environmental simulation models. *Water Resources Research* 2001; 37: 1015-1030.
- Brusseau ML, Jessup RE, Rao PSC. Modeling the transport of solutes influenced by multiprocess nonequilibrium. *Water Resources Research* 1989; 25: 1971-1988.
- Cameron D, Klute A. Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. *Water Resources Research* 1977; 13: 183-188.

- Castrillejo M, Casacuberta N, Breier CF, Pike SM, Masqué P, Buessler KO. Reassessment of  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , and  $^{134}\text{Cs}$  in the coast off Japan derived from the Fukushima Dai-ichi nuclear accident. *Environmental Science & Technology* 2016; 50: 173-180.
- Chaif H, Coppin F, Bahi A, Garcia-Sanchez L. Influence of non-equilibrium sorption on the vertical migration of  $^{137}\text{Cs}$  in forest mineral soils of Fukushima Prefecture. *Journal of Environmental Radioactivity* 2021; 232: 106567.
- Chen G-N, Li Y-C, Zuo X-R, Ke H, Chen Y-M. Comparison of Adsorption Behaviors of Kaolin from Column and Batch Tests: Concept of Dual Porosity. *Journal of Environmental Engineering* 2020; 146: 04020102.
- Cherif MA. Modélisation dynamique de la (bio)disponibilité des radionucléides dans les sols : approche comparative modèles-expériences appliquée au transfert de césium dans la rhizosphère, 2017.
- Cherif MA, Martin-Garin A, Gérard F, Bildstein O. A robust and parsimonious model for caesium sorption on clay minerals and natural clay materials. *Applied Geochemistry* 2017; 87: 22-37.
- Chorover J, Choi S, Amistadi MK, Karthikeyan K, Crosson G, Mueller KT. Linking cesium and strontium uptake to kaolinite weathering in simulated tank waste leachate. *Environmental Science & Technology* 2003; 37: 2200-2208.
- Comans RNJ, Hockley DE. Kinetics of cesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1992; 56: 1157-1164.
- Cornell RM. Adsorption of cesium on minerals: A review. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1993; 171: 483-500.
- Durrant CB, Begg JD, Kersting AB, Zavarin M. Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite. *Science of The Total Environment* 2018; 610-611: 511-520.
- Eberl DD. Alkali cation selectivity and fixation by clay minerals. *Clays and clay minerals* 1980; 28: 161-172.
- Eliason J. Montmorillonite exchange equilibria with strontium-sodium-cesium. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* 1966; 51: 324-335.
- Fesch C, Simon W, Haderlein SB, Reichert P, Schwarzenbach RP. Nonlinear sorption and nonequilibrium solute transport in aggregated porous media: Experiments, process identification and modeling. *Journal of Contaminant Hydrology* 1998; 31: 373-407.
- Fiengo Perez F, Sweeck L, Bauwens W, Van Hees M, Elskens M. Adsorption and desorption kinetics of  $^{60}\text{Co}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in fresh water rivers. Vol 149, 2015.
- Francis C, Brinkley F. Preferential adsorption of  $^{137}\text{Cs}$  to micaceous minerals in contaminated freshwater sediment. *Nature* 1976; 260: 511-513.
- Fuller AJ, Shaw S, Ward MB, Haigh SJ, Mosselmans JFW, Peacock CL, et al. Caesium incorporation and retention in illite interlayers. *Applied Clay Science* 2015; 108: 128-134.
- Garcia-Sanchez L, Loffredo N, Mounier S, Martin-Garin A, Coppin F. Kinetics of selenate sorption in soil as influenced by biotic and abiotic conditions: a stirred flow-through reactor study. *Journal of Environmental Radioactivity* 2014; 138: 38-49.
- Gil-García C, Rigol A, Vidal M. New best estimates for radionuclide solid-liquid distribution coefficients in soils, Part 1: radiostrontium and radiocaesium. *Journal of Environmental Radioactivity* 2009; 100: 690-696.



- Grigaliūnienė D, Poškas R, Kilda R, Jouhara H, Poškas P. Modeling radionuclide migration from activated metallic waste disposal in a generic geological repository in Lithuania. *Nuclear Engineering and Design* 2020; 370: 110885.
- Huet S, Bouvier A, Poursat M-A, Jolivet E. Accuracy of estimators, confidence intervals and tests. *Statistical Tools for Nonlinear Regression: A Practical Guide With S-PLUS and R Examples* 2004: 29-60.
- IAEA. Quantification of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments for Radiological Assessments. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2009.
- Ilina SM, Marang L, Lourino-Cabana B, Eyrolle F, Boyer P, Coppin F, et al. Solid/liquid ratios of trace elements and radionuclides during a Nuclear Power Plant liquid discharge in the Seine River: Field measurements vs geochemical modeling. *Journal of Environmental Radioactivity* 2020; 220-221: 106317.
- Jackson M. Interlayering of expansible layer silicates in soils by chemical weathering. *Clays and clay minerals* 1962; 11: 29-46.
- Jagercikova M, Cornu S, Le Bas C, Evrard O. Vertical distributions of  $^{137}\text{Cs}$  in soils: a meta-analysis. *Journal of Soils and Sediments* 2015; 15: 81-95.
- Jarvis NJ, Taylor A, Larsbo M, Etana A, Rosén K. Modelling the effects of bioturbation on the re-distribution of  $^{137}\text{Cs}$  in an undisturbed grassland soil. *European Journal of Soil Science* 2010; 61: 24-34.
- Klement Jr AW. Radioactive fallout phenomena and mechanisms. *Health Physics* 1965; 11: 1265-1274.
- Konoplev A, Bulgakov A, Hilton J, Comans R, Popov V. Long-term kinetics of radiocesium fixation by soils. In: Desmet G, Blust RJ, Comans RNJ, Fernandez JA, Hilton J, de Bettencourt A, editors. *Studies in Environmental Science*. 68. Elsevier, 1997, pp. 173-182.
- Kurikami H, Malins A, Takeishi M, Saito K, Iijima K. Coupling the advection-dispersion equation with fully kinetic reversible/irreversible sorption terms to model radiocesium soil profiles in Fukushima Prefecture. *Journal of Environmental Radioactivity* 2017; 171: 99-109.
- Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, Szenknect S, Barthès V, Krimissa M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 2007; 22: 249-275.
- Maes A, Cremers A. Highly selective ion exchange in clay minerals and zeolites. ACS Publications, 1986.
- Maraqqa MA, Wallace RB, Voice TC. Effects of residence time and degree of water saturation on sorption nonequilibrium parameters. *Journal of Contaminant Hydrology* 1999; 36: 53-72.
- Martin-Garin A, Van Cappellen P, Charlet L. Aqueous cadmium uptake by calcite: a stirred flow-through reactor study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2003; 67: 2763-2774.
- Mazet P. Influence des écoulements transitoires sur la mobilité du strontium dans les sols partiellement saturés en eau, 2008, pp. 1 vol. (269 p.).
- Medved' I, Černý R. Modeling of radionuclide transport in porous media: A review of recent studies. *Journal of Nuclear Materials* 2019; 526: 151765.
- Mishra S, Sahoo SK, Bossew P, Sorimachi A, Tokonami S. Reprint of "Vertical migration of radio-caesium derived from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident in undisturbed soils of grassland and forest". *Journal of Geochemical Exploration* 2018; 184: 271-295.



- Missana T, Benedicto A, García-Gutiérrez M, Alonso U. Modeling cesium retention onto Na-, K- and Ca-smectite: Effects of ionic strength, exchange and competing cations on the determination of selectivity coefficients. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2014a; 128: 266-277.
- Missana T, Garcia-Gutiérrez M, Alonso U. Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. *Applied Clay Science* 2004; 26: 137-150.
- Missana T, García-Gutiérrez M, Benedicto A, Ayora C, De-Pourcq K. Modelling of Cs sorption in natural mixed-clays and the effects of ion competition. *Applied Geochemistry* 2014b; 49: 95-102.
- Montes ML, Silva LMS, Sá CSA, Runco J, Taylor MA, Desimoni J. Inventories and concentration profiles of  $^{137}\text{Cs}$  in undisturbed soils in the northeast of Buenos Aires Province, Argentina. *Journal of Environmental Radioactivity* 2013; 116: 133-140.
- Murota K, Saito T, Tanaka S. Desorption kinetics of cesium from Fukushima soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 2016; 153: 134-140.
- Nakamaru Y, Ishikawa N, Tagami K, Uchida S. Role of soil organic matter in the mobility of radiocesium in agricultural soils common in Japan. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2007; 306: 111-117.
- Nicoulaud-Gouin V, Garcia-Sanchez L, Giacalone M, Attard JC, Martin-Garin A, Bois FY. Identifiability of sorption parameters in stirred flow-through reactor experiments and their identification with a Bayesian approach. *Journal of Environmental Radioactivity* 2016; 162-163: 328-339.
- Okumura M, Kerisit S, Bourg IC, Lammers LN, Ikeda T, Sassi M, et al. Radiocesium interaction with clay minerals: Theory and simulation advances Post-Fukushima. *Journal of Environmental Radioactivity* 2019; 189: 135-145.
- Ota M, Nagai H, Koarashi J. Modeling dynamics of  $^{137}\text{Cs}$  in forest surface environments: Application to a contaminated forest site near Fukushima and assessment of potential impacts of soil organic matter interactions. *Science of The Total Environment* 2016; 551-552: 590-604.
- Poinssot C, Baeyens B, Bradbury MH. Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1999; 63: 3217-3227.
- Porro I, Newman ME, Dunnivant FM. Comparison of batch and column methods for determining strontium distribution coefficients for unsaturated transport in basalt. *Environmental Science & Technology* 2000; 34: 1679-1686.
- R core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2019.
- Rich C, Black W. Potassium exchange as affected by cation size, pH, and mineral structure. *Soil Science* 1964; 97: 384-390.
- Rigol A, Vidal M, Rauret G. An overview of the effect of organic matter on soil-radiocaesium interaction: implications in root uptake. *Journal of Environmental Radioactivity* 2002; 58: 191-216.
- Rosén K, Öborn I, Lönsjö H. Migration of radiocaesium in Swedish soil profiles after the Chernobyl accident, 1987–1995. *Journal of Environmental Radioactivity* 1999; 46: 45-66.
- Sardin M, Schweich D, Leij FJ, van Genuchten MT. Modeling the Nonequilibrium Transport of Linearly Interacting Solutes in Porous Media: A Review. *Water Resources Research* 1991; 27: 2287-2307.

- Savoye S, Beaucaire C, Fayette A, Herbette M, Coelho D. Mobility of cesium through the callovo-oxfordian claystones under partially saturated conditions. *Environmental Science & Technology* 2012; 46: 2633-2641.
- Sawhney B. Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: a review. *Clays and clay minerals* 1972; 20: 93-100.
- Schnaar G, Brusseau ML. Nonideal Transport of Contaminants in Heterogeneous Porous Media: 11. Testing the Experiment Condition Dependency of the Continuous-Distribution Rate Model for Sorption-Desorption. *Water, air, and soil pollution* 2014; 225: 2136.
- Schwertmann U, Taylor RM. Iron oxides. *Minerals in soil environments* 1989; 1: 379-438.
- Seber G, Wild C. Nonlinear regression. 1989. Search PubMed 1989: 325-365.
- Selim H, Mansell R. Analytical solution of the equation for transport of reactive solutes through soils. *Water Resources Research* 1976; 12: 528-532.
- Shenber M, Eriksson Å. Sorption behaviour of caesium in various soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 1993; 19: 41-51.
- Siroux B. Interactions dans un système césium, strontium/matière organique naturelle/argiles des sols. De la décontamination à la remédiation, 2017.
- Sparks D, Zelazny L, Martens D. Kinetics of potassium desorption in soil using miscible displacement. *Soil Science Society of America Journal* 1980; 44: 1205-1208.
- Sposito G. The surface chemistry of soils: Oxford university press, 1984.
- Staunton S, Roubaud M. Adsorption of  $^{137}\text{Cs}$  on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clays and clay minerals* 1997; 45: 251-260.
- Steinhauser G, Niisoe T, Harada KH, Shozugawa K, Schneider S, Synal H-A, et al. Post-accident sporadic releases of airborne radionuclides from the Fukushima Daiichi nuclear power plant site. *Environmental Science & Technology* 2015; 49: 14028-14035.
- Stewart GW. Collinearity and least squares regression. *Statistical Science* 1987: 68-84.
- Strebl F, Gerzabek M, Bossew P, Kienzl K. Distribution of radiocaesium in an Austrian forest stand. *Science of The Total Environment* 1999; 226: 75-83.
- Szenknect S. Transfert de radioéléments en zone non saturée : étude expérimentale et modélisation appliquée au site pilote de Tchernobyl, 2003, pp. XVI-286 f.
- Szenknect S, Gaudet J-P, Dewiere L. Evaluation of distribution coefficients for the prediction of strontium and cesium migration in a natural sand at different water contents. Vol 107, 2003.
- Takahashi J, Onda Y, Hihara D, Tamura K. Six-year monitoring of the vertical distribution of radiocesium in three forest soils after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 2019; 210: 105811.
- Testoni R, Levizzari R, De Salve M. Coupling of unsaturated zone and saturated zone in radionuclide transport simulations. *Progress in Nuclear Energy* 2017; 95: 84-95.
- Toro J, Padilla IY. Spatial Distribution of Fate and Transport Parameters Using Cxtfit in a Karstified Limestone Model. AGU Fall Meeting Abstracts. 2017, 2017, pp. H51C-1288.
- Toso J, Velasco R. Describing the observed vertical transport of radiocesium in specific soils with three time-dependent models. *Journal of Environmental Radioactivity* 2001; 53: 133-144.
- Valcke E, Cremers A. Sorption-desorption dynamics of radiocaesium in organic matter soils. *Science of The Total Environment* 1994; 157: 275-283.
- Van Cappellen P. Deep-Sea Res. II 1997; 44: 1,109-1,128.

- Van Cappellen P, Qiu L. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. II. Kinetics. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 1997; 44: 1129-1149.
- Van Genuchten M, Simunek JJ, J. Leij F, Toride N, Šejna M. STANMOD: Model Use, Calibration, and Validation. Vol 55, 2012.
- van Genuchten MT, Wagenet RJ. Two-Site/Two-Region Models for Pesticide Transport and Degradation: Theoretical Development and Analytical Solutions. *Soil Science Society of America Journal* 1989; 53: 1303-1310.
- Wahlberg J, Fishman MJ. Adsorption of cesium on clay minerals: US Government Printing Office, 1962.
- Wang W-Z, Brusseau ML, Artiola JF. Nonequilibrium and nonlinear sorption during transport of cadmium, nickel, and strontium through subsurface soils. *Adsorption of Metals by Geomedia*. Elsevier, 1998, pp. 427-443.
- Wendling LA, Harsh JB, Ward TE, Palmer CD, Hamilton MA, Boyle JS, et al. Cesium desorption from illite as affected by exudates from rhizosphere bacteria. *Environmental Science & Technology* 2005; 39: 4505-4512.
- Yim M-S, Simonson SA. Performance assessment models for low level radioactive waste disposal facilities: A review. *Progress in Nuclear Energy* 2000; 36: 1-38.
- Zachara JM, Smith SC, Liu C, McKinley JP, Serne RJ, Gassman PL. Sorption of  $Cs^+$  to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2002; 66: 193-211.

### III. Conclusions du chapitre

Cette étude a permis de démontrer que le transport réactif du césium peut avoir lieu dans des conditions de non-équilibre chimique et de non-linéarité. A l'aide d'une série d'expériences de sorption/désorption en réacteurs ouverts parfaitement agités réalisées sur deux sols de propriétés physico-chimiques contrastées, une analyse inverse des courbes de percée obtenues à l'aide d'un modèle de sorption prenant en compte le non-équilibre et la non-linéarité de la réaction de sorption (EK5) a permis de tirer plusieurs conclusions. D'abord, le modèle EK5, avec un jeu de paramètres unique, a permis de reproduire les courbes expérimentales mieux que d'autres versions simplifiées de modèles de sorption équilibrée ( $K_d$ ) ou cinétique (EK3). Ensuite, les paramètres EK5 ajustés ont montré que la réaction de sorption peut avoir lieu sur des sites de sorption à l'équilibre et hors équilibre caractérisées par des affinités et des capacités de rétention du Cs contrastées. D'une part, les sites à l'équilibre ont une faible affinité vis-à-vis du césium mais une capacité de rétention équivalente à l'ensemble de la capacité d'échange cationique du sol. D'autre part, les sites cinétiques ont une faible capacité de rétention du césium (0,02 à 0,04% de la CEC) mais une très forte affinité caractérisée par une rapide rétention (temps caractéristique de sorption de 0,2 à 0,3 heures) et une lente remobilisation en solution (temps caractéristique de désorption de 3 à 9 jours). Enfin, les sites de sorption postulés par notre modèle semblent correspondre aux sites de sorption du césium par les minéraux argileux suggérés dans la littérature. En effet, les densités des sites à l'équilibre et cinétiques ajustés par le modèle EK5 sont respectivement du même ordre de grandeur que les densités de sites d'échanges d'ions et de complexation de surface présents sur les trois minéraux argileux dominants dans les sols étudiés (illite, montmorillonite et kaolinite).

D'un point de vue pratique, cette étude a montré que l'identification précise des paramètres du modèle EK5 nécessite la combinaison de plusieurs expériences en réacteurs ouverts parfaitement agités avec des débits et des concentrations contrastés. Cette étude a également permis de suggérer les domaines où le non-équilibre chimique et la non-linéarité peuvent influencer le transport réactif du césium. En effet, les effets du non-équilibre chimique sont plus marqués quand le temps de séjour de la solution est du même ordre de grandeur que les temps caractéristiques de sorption et de désorption du césium. Les effets de non-linéarité émergent de leur part quand les concentrations sorbées sont proches des capacités de rétention des sites équilibrés et cinétiques.

Plusieurs questions se posent pourtant vis-à-vis de l'applicabilité des paramètres de sorption obtenus dans cette étude à d'autres échelles expérimentales. En effet, le transport réactif du césium dans les milieux poreux rencontrés sur le terrain se fait dans des conditions qui s'éloignent de celles rencontrées au laboratoire. Par exemple, l'agitation continue des réacteurs ouverts permet une accessibilité optimale du césium à la totalité des sites de sorption présents dans le sol. Cette accessibilité totale n'est pas nécessairement assurée en milieux poreux structurés. Ainsi, il est primordial d'étudier l'influence de l'échelle expérimentale sur les paramètres de sorption du modèle EK5. Des expériences complémentaires en réacteurs fermés et en colonnes de sol permettront d'étudier la capacité du modèle à reproduire des

conditions de sorption statiques ou qui se rapprochent plus des conditions réelles de transport réactif et une identification des processus qui peuvent justifier l'influence des échelles expérimentales sur la rétention du césium.

CHAPITRE 4 : Influence de  
l'échelle expérimentale sur les  
paramètres effectifs de sorption  
du césium

## I. Introduction

L'étude de la sorption du césium dans des conditions contrôlées en utilisant des réacteurs ouverts parfaitement agités (**Chapitre 3**) a montré que la rétention du césium peut avoir lieu dans des conditions de non-équilibre et de non-linéarité. En effet, à l'aide d'un modèle de sorption prenant en compte le non-équilibre chimique et la non-linéarité (EK5), nous avons démontré que la sorption du césium peut être décrite par des lois d'équilibre instantané réversible et des lois cinétiques avec une rétention rapide et une désorption assez lente en fonction de la disponibilité du césium en solution et du débit d'injection.

Néanmoins, la validité spatio-temporelle des paramètres du modèle EK5 obtenus à partir des expériences en réacteurs ouverts parfaitement agités n'a pas été étudiée. En effet, l'utilisation de ces paramètres à des conditions réelles de transport réactif exige d'abord de vérifier l'effet de l'échelle expérimentale sur les paramètres du modèle.

Les objectifs des travaux présentés dans ce chapitre sont donc d'étudier l'influence des conditions expérimentales sur les paramètres de sorption et d'analyser les processus qui peuvent expliquer les effets de l'échelle expérimentale sur les paramètres EK5. Dans ce cadre, une série d'expériences de sorption de césium a été réalisée sur le même sol en conditions statiques agitées (batchs fermés) et dynamiques non agitées (colonnes de sol saturées). Ces expériences complètent les résultats obtenus en réacteurs ouverts présentés précédemment (**Chapitre 3**). Les paramètres du modèle EK5 ont été identifiés sur chaque échelle expérimentale suivant une approche de régression non-linéaire. Enfin, une comparaison des paramètres obtenus sur chaque échelle a permis de discuter de l'influence des conditions expérimentales sur la caractérisation de la sorption du césium.

## **II. Article 3 “Influence of the experimental device on effective parameters of cesium sorption in laboratory conditions. Study with a nonlinear equilibrium-kinetic model”**

**Article à soumettre dans le journal « Geoderma ».**

### **Résumé en français:**

Les modèles de sorption représentent un élément essentiel dans la prédiction du transfert des radionucléides dans les milieux poreux suite à un rejet de ce contaminant dans l'environnement. En modélisation opérationnelle, des approches alternatives (EK) prenant en compte le non-équilibre et la non-linéarité de la réaction de sorption ont été proposées afin de s'affranchir des hypothèses requises par les modèles empiriques de type  $K_d$  fréquemment utilisés. Ces modèles alternatifs ont permis une meilleure description de la sorption du  $^{137}\text{Cs}$  dans des conditions contrôlés. Cependant, l'applicabilité à grande échelle des paramètres effectifs de sorption obtenus au laboratoire reste peu étudiée. L'objectif de ce travail était donc d'explorer les effets de l'échelle expérimentale en comparant, à l'aide du modèle EK5, les paramètres effectifs de sorption obtenus sur trois échelles expérimentales (réacteurs fermés, réacteurs ouverts et colonnes de sol). Les résultats obtenus ont montré que les paramètres du modèle EK5 varient entre les conditions statiques et dynamiques et selon la structuration du milieu (conditions agitées vs colonnes de sol). En conditions agitées, les sites cinétiques ont une faible affinité mais la même capacité de sorption du césium qu'en absence d'écoulement (réacteurs fermés) tandis que les sites à l'équilibre ont la même affinité mais une plus faible capacité de sorption. Ces différences ont été expliquées par l'influence du dispositif expérimental et notamment aux différents niveaux d'information sur l'équilibre de sorption et à la persistance des cations compétiteurs en solution en conditions statiques. En colonnes de sol, la plus forte rétention du césium a suggéré que des processus physiques supplémentaires ont influencé significativement les paramètres effectifs de sorption dans des conditions de transport réactif. Dans ces milieux, les sites à l'équilibre du modèle EK ne peuvent plus donc être interprétés uniquement comme des sites (dans le sens chimique du terme) de sorption à faible affinité et forte capacité. Ils semblent également agréger une zone de transition de la contamination entre la solution et les sites de sorption suites à des processus de diffusion intra-particulaire et au sein de la couche limite autour les particules de sol. L'existence de ces processus de nature physique doit être vérifiée expérimentalement et par la suite prise en compte dans la modélisation du transport réactif du césium.



**Influence of the experimental device on effective parameters of cesium sorption in laboratory conditions. Study with a nonlinear equilibrium-kinetic model.**

Hamza Chaïf<sup>(a)</sup>, Arnaud Martin-Garin<sup>(a)</sup>, Sylvie Pierrisnard<sup>(a)</sup>, Daniel Orjollet<sup>(a)</sup>, Vanessa Tormos<sup>(a)</sup>, and Laurent Garcia-Sanchez<sup>(a)\*</sup>

<sup>(a)</sup> : *Institute of Radiological Protection and Nuclear Safety (IRSN), PSE-ENV, SRTE, LR2T, CE Cadarache, 13115, Saint Paul les Durance Cedex, France (E-mail addresses : [hamza.chaif@irsn.fr](mailto:hamza.chaif@irsn.fr); [arnaud.martin-garin@irsn.fr](mailto:arnaud.martin-garin@irsn.fr); [sylvie.pierrisnard@irsn.fr](mailto:sylvie.pierrisnard@irsn.fr); [daniel.orjollet@irsn.fr](mailto:daniel.orjollet@irsn.fr); [laurent.garcia-sanchez@irsn.fr](mailto:laurent.garcia-sanchez@irsn.fr))*

\* *Corresponding author at: Institute of Radiological Protection and Nuclear Safety (IRSN), PSE-ENV, SRTE, LR2T, CE Cadarache, 13115, Saint Paul les Durance Cedex, France.*

*E-mail address: [laurent.garcia-sanchez@irsn.fr](mailto:laurent.garcia-sanchez@irsn.fr) (Laurent Garcia-Sanchez)*

## Abstract

Sorption models are an essential part in the prediction of radionuclides transfer in porous media following accidental release in the environment. In assessment level modelling, alternative equilibrium-kinetic (EK) models for sorption/desorption have been suggested in order to relax the hypotheses of simple empirical models, such as the  $K_d$  model. These alternative models were shown to better predict  $^{137}\text{Cs}$  sorption in controlled and ideal laboratory conditions. However, the applicability at larger scales of effective sorption parameters estimated in small scale laboratory conditions is still unknown. This work addressed the effects of the experimental scale on effective parameters of cesium sorption by comparing - using a nonlinear equilibrium-kinetic model (EK5) - parameters obtained at three different experimental scales (batch, stirred flow through reactor and soil column experiments). Our results show that EK5 parameters vary between static and dynamic conditions and depending on the structure of the porous medium (well stirred conditions vs soil columns). In well stirred conditions, kinetic sites had a lower affinity but the same sorption capacity in the absence of flow compared to flow conditions whereas equilibrium sites had the same affinity but a lower sorption capacity. These differences were attributed to differences in the experimental devices and notably different levels of information about equilibrium sorption and the persistence of competing cations in the solution in closed conditions. In soil columns, the larger cesium retention indicated that additional physical processes significantly affected effective parameters of cesium sorption in conditions of reactive transport. In these media, equilibrium sites of the EK model can no longer be interpreted only as low affinity high capacity sorption sites, but could also represent a fast but limited transient storage zone associated to physical processes such as external film and intraparticle diffusion. The magnitude of these processes should be investigated experimentally and eventually taken into account in the modelling of  $^{137}\text{Cs}$  transport in porous media.

## II.1. Introduction

Solute retention onto solid phases - also referred to as sorption (Sposito, 1984) – plays an important role in the behavior of reactive contaminants in soils. In fact, it significantly influences their mobility, bioavailability and in the case of radionuclides, their radiological impact. This radiological impact became particularly relevant after the nuclear revolution of the 20<sup>th</sup> century which resulted in unprecedented amounts of radioactive substances released into the environment. These radioactive contaminants originated from two main sources. On one hand, the multiple nuclear weapons tests conducted in the 1950s and 1960s. On the other hand, the accidental releases following the nuclear catastrophes of Chernobyl (1986) and Fukushima (2011). Along the released elements, <sup>137</sup>Cs remains the main source of soil radioactivity (Avery, 1996; Strebl et al., 1999) due to its relatively long half-life ( $t_{1/2} = 30.2$  years).

Sorption hypotheses and models are required for the prediction of reactive transport of radioactive substances in soils (Champion et al., 2013; Renaud et al., 2013; Sy et al., 2016). In assessment level modeling, the liquid-solid exchange is often reproduced using a single parameter called distribution coefficient and named  $K_d$  (IAEA, 2009). This model is widely used thanks to its simplicity and well documented parameters especially for radionuclides (IAEA, 2010). However, it fails to take into account the complex conditions under which the sorption reaction takes place. In fact, it assumes that sorption equilibrium is always guaranteed and that the reaction is linear, reversible, and instantaneous. Deviations from these hypotheses can therefore result in contaminants reaching the groundwater more quickly or longer persistence of contamination near the soil surface (Bahr and Rubin, 1987; Schnaar and Brusseau, 2014).

Multiple alternative models have been proposed to better describe sorption reactions. For instance, equilibrium-kinetic models (EK) consider that sorption can take place on two or more types of sites governed by equilibrium and/or kinetic reactions. These empirical models, were initially developed to describe sorption of pesticides and heavy metals (Cameron and Klute, 1977; Van Genuchten et al., 1974) but were later modified and applied for radionuclides (Antonopoulos-Domis et al., 1995; Chaif et al., 2021; Garcia-Sanchez et al., 2014; Nicoulaud-Gouin et al., 2016; Toso and Velasco, 2001). Multiple variants of these models have been proposed. In fact, sorption on sites at equilibrium can be modelled using a linear, Langmuir or Freundlich isotherms whereas non-equilibrium sorption can follow first or second order kinetics, and be irreversible and/or non-linear.

The benefits of adopting equilibrium-kinetic models have been highlighted in previous studies. In fact, they were first introduced to describe vertical migration of pesticides in soils (Cameron and Klute, 1977; Van Genuchten et al., 1974). They were later applied for the modelling of radionuclide sorption both in laboratory (**Chapter 3**; (Garcia-Sanchez et al., 2014)) and field conditions (Chaif et al., 2021; Kurikami et al., 2017; Ota et al., 2016). Others studies used specific versions of these models with for instance irreversible kinetic sorption

(Montes et al., 2013; Toso and Velasco, 2001) or exclusively kinetic sorption (no equilibrium) (Antonopoulos-Domis et al., 1995).

Multiple experimental devices were previously proposed to study sorption reaction. These experiments have different levels of representativeness and therefore provide different levels of information on sorption reactions.

Batch experiments are the most commonly used due to their simplicity and low cost. They consist in placing solid and liquid phases in a closed reactor and studying the transfer of the contamination between these two phases after a certain duration of contact (Bouzidi et al., 2010; Limousin et al., 2007; Porro et al., 2000; Siroux, 2017). This protocol is well suited to study sorption equilibrium and is therefore the main source behind  $K_d$  values available in the literature (Benedicto et al., 2014; Brouwer et al., 1983; Gil-García et al., 2009; IAEA, 2009; Poinssot et al., 1999). In some cases, this technique was also used to quantify sorption kinetics of radionuclides (Comans et al., 1991; Lee et al., 2013; Missana et al., 2004; Valcke and Cremers, 1994).

Stirred flow-through reactor experiments consist in placing a solid phase in contact with a renewed solution flowing through an open reactor and measuring the contaminant concentration at its output (**Chapter 3**) (Bermúdez-Couso et al., 2012; Garcia-Sanchez et al., 2014; López-Periago et al., 2008; Martin-Garin et al., 2003). Contrary to batch experiments, the open flow conditions allow a continuous study of sorption and desorption kinetics with minimal disturbance to the system. It is therefore better suited to study non-equilibrium sorption.

Column experiments are also widely used to study reactive transport through porous media (Ardois and Szenknect, 2005; Chen et al., 2020; Maraqa et al., 1998; Martin-Garin et al., 2002). They consists in injecting a contaminant through a packed column and measuring at the outlet the temporal evolution of its concentration also known as the breakthrough curve (BTC). This approach allows the study of sorption reactions under complex porous media conditions (advection, diffusion, high solid-liquid ratio, etc.) and is therefore adequate for studying the combination of flow and sorption effects on reactive transport (Sardin et al., 1991).

Contamination profiles consist in measuring, at different times, the distribution of the concentration as a function of soil depth. Even though this protocol can sometimes be applied to experimental columns high enough to measure concentrations at different depths (Mazet, 2008; Szenknect, 2003), it is widely used to study contaminant evolution directly in the field (Coppin et al., 2016; Jagercikova et al., 2015; Jarvis et al., 2010; Takahashi et al., 2019). Contaminant profiles provide real time information on the state of a contaminated site and are a valuable tool for their management. However, their use to study specific processes such as sorption remains complicated since they provide a global picture of how a contaminant – which is subject to the combined effects of multiple processes (sorption, physical non equilibrium, root uptake bioturbation, etc.) – behaves.

All these protocols provide different levels of detail concerning the study of reactive transport which can lead to a dependence of sorption parameters on the level at which they were identified (Bermúdez-Couso et al., 2012; Bouzidi et al., 2010; Wang et al., 2009). These effects raise questions on the applicability of sorption parameters obtained using laboratory-scale systems to describe reactive transport at the field-scale. In fact, several factors can make the transition between experimental scales not straightforward. For instance, sorption parameters are often extracted from short term experiments which do not challenge their temporal change. This assumption was questioned by previous studies that suggested a correlation between mass transfer coefficients and pore water velocity (Brusseau, 1992; Kookana et al., 1993; Maraqa et al., 1999; Zimmerman, 1998). The difference of scale between field and laboratory conditions can also result in different transfer coefficients. For instance, kinetic transfer parameters obtained in field conditions (Quinodoz and Valocchi, 1993) were more than one order of magnitude lower than those obtained during long term laboratory experiments using the same soil and contaminant (Ball and Roberts, 1991). Solid-liquid ratio used in laboratory studies was always suggested to have an effect on sorption parameters. For instance, Wang et al. (2009) suggested that the distribution coefficient  $K_d$  was dependent on the solid-liquid ratio only when  $S/L$  was inferior to  $0.25 \text{ kg mL}^{-1}$ . This difference can also be due to physical processes that can take place in porous media (film transport, intraparticle diffusion) in addition to chemical processes. These processes are therefore not taken into account when studying sorption using small scale laboratory experiments such as batch or flow through reactors (Brusseau and Rao, 1990; Inglezakis et al., 2020; Tran et al., 2017; Weber Jr, 1984). The heterogeneity of soil properties (clay content, porosity, organic matter content, etc.) and flow conditions (preferential flow paths, immobile water zones) in the field can also be behind the scale effects when laboratory studies are conducted under homogenous conditions.

This work aimed at studying the effects of the experimental scale on cesium sorption parameters. Our specific objectives were to: (1) compare fitted parameters of a simple sorption model obtained from different experimental scales; and (2) investigate the experimental conditions that may explain the scale effects on sorption parameters. For these purposes, batch and saturated column experiments were conducted on the same soil under different conditions of input concentration and flow rate. They complete the flow through reactor experiments already presented in **Chapter 3**, and also used here for the interpretation of the results. A 5-parameter equilibrium kinetic model (EK5) was used to model cesium sorption and its parameters were identified for each scale using a nonlinear regression approach.

## II.2. Material and methods

### II.2.1. Studied Soil

The soil used in this study (referred to as Soil S) was a calcareous sandy soil with a pH of 9.3, 1.44% of organic matter, and a CEC of  $1.11 \text{ cmol}^+/\text{kg}$  (**Table chap3 II-1**). In the

fraction inferior to 2  $\mu\text{m}$ , main clay minerals were montmorillonite (23 - 27%), kaolinite (4 - 9%) and illite (0 - 2%). Soil samples were air dried and sieved (<2 mm) before use.

**Table chap4 II-1:** Physico-chemical and mineralogical characteristics of the studied soil. Clay, silt and sand percentages correspond to the granulometric classes of the international scale. Illite, Montmorillonite and kaolinite percentages correspond to mineralogical composition, as determined by the X-Ray Diffractometry (XRD) technique.

| <b>Soil S</b>                          |         |
|----------------------------------------|---------|
| Clay (%)                               | 3.10    |
| Silt (%)                               | 0.70    |
| Sand (%)                               | 96.20   |
| pH (H <sub>2</sub> O)                  | 9.3     |
| Organic matter (g/kg)                  | 1.44    |
| N (g/kg)                               | 0.04    |
| CaCO <sub>3</sub> (g/kg)               | 118     |
| <b>Exchangeable cations (cmol+/kg)</b> |         |
| CEC                                    | 1.11    |
| K <sup>+</sup>                         | 0.23    |
| Na <sup>+</sup>                        | 0.14    |
| Ca <sup>2+</sup>                       | 31.20   |
| Mg <sup>2+</sup>                       | 0.72    |
| <b>Mineralogy</b>                      |         |
| CEC <2 $\mu\text{m}$ (cmol+/kg)        | 18.7    |
| Illite (%)                             | 0 – 2   |
| Montmorillonite (%)                    | 23 – 27 |
| Kaolinite (%)                          | 4 – 9   |

### II.2.2. Input Solution

All experiments presented in this study were conducted using an input solution designed to mimic the soil solution in equilibrium with the soil. Ultrapure water (18 MΩ resistivity) was put in contact with excessive amounts of calcite (CaCO<sub>3</sub>) and agitated in an open recipient to allow equilibrium with ambient air for at least 15 days. The solution was then filtered and spiked with 0.005 M of sodium chloride (NaCl). The solution was then spiked with the desired concentration of cesium by adding a mixture of stable (CsCl) and radioactive (<sup>137</sup>Cs) cesium. Finally, the input solution pH was adjusted to that of the soil solution by adding a sodium hydroxide solution (NaOH).

### II.2.3. Batch experiments

Batch sorption experiments were conducted with solid-liquid ratio of 0.2 kg L<sup>-1</sup> and 9 initial concentrations varying between 10<sup>-3</sup> M and 10<sup>-9</sup> M (**Table chap4 II-2**). In each tube, a mass *m* (around 3 g) of soil was added into a volume *V* (approximately 15 mL) of the input solution spiked with a known concentration of cesium. The soil solution was shaken for 48 hours at a constant temperature (20 °C) and away from sunlight, centrifuged at 10 000 g then filtered through a 0.2 µm filter to separate the liquid and solid phases. The contact time of 48 hours was chosen because batch experimentations (at 1h, 3h, 24 h, 48h and 168h) were previously conducted on a similar soil (extracted from the same site) and showed that sorption equilibrium was reached at 24 hours (Martin-Garin, Unpublished). Each experiment was replicated three times and blank experiments (without mixing with the soil) were performed to make sure no sorption occurred on the tube walls. The <sup>137</sup>Cs activity of the solutions was measured before (*A<sub>i</sub>*, Bq L<sup>-1</sup>) and after (*A<sub>f</sub>*, Bq L<sup>-1</sup>) mixing using a pure germanium gamma spectrometer (Camberra EGPC 42.190.R). The distribution ratio *R<sub>d</sub>* (L kg<sup>-1</sup>) after 48 h was calculated as follows:

$$R_d = \frac{C_s}{C_w} = \frac{A_i - A_f}{A_f} \frac{V}{m} \quad (1)$$

where *C<sub>s</sub>* (mol kg<sup>-1</sup>) represents the sorbed cesium concentration by the soil, *C<sub>w</sub>* (mol L<sup>-1</sup>) the remaining cesium concentration in the solution at the end of the experiment.

**Table chap4 II-2:** Experimental conditions of the 9 batch reactor experiments conducted on soil S.

| Properties |         | Input concentration          | Soil mass | Solution volume |
|------------|---------|------------------------------|-----------|-----------------|
| Experiment | Replica | $C_i$ (mol L <sup>-1</sup> ) | m (g)     | V (mL)          |
| S1         | A       | 1.03E-03                     | 3.575     | 14.732          |
|            | B       |                              | 3.246     | 15.016          |
|            | C       |                              | 3.140     | 14.672          |
| S2         | A       | 1.13E-04                     | 3.246     | 14.805          |
|            | B       |                              | 3.169     | 15.205          |
|            | C       |                              | 3.275     | 14.787          |
| S3         | A       | 4.42E-05                     | 3.159     | 15.049          |
|            | B       |                              | 3.227     | 14.568          |
|            | C       |                              | 3.208     | 14.746          |
| S4         | A       | 2.94E-05                     | 3.005     | 15.024          |
|            | B       |                              | 3.159     | 15.045          |
|            | C       |                              | 3.150     | 14.787          |
| S5         | A       | 5.87E-06                     | 3.169     | 14.874          |
|            | B       |                              | 3.169     | 14.936          |
|            | C       |                              | 3.150     | 14.821          |
| S6         | A       | 1.03E-06                     | 3.024     | 15.281          |
|            | B       |                              | 3.005     | 15.140          |
|            | C       |                              | 3.179     | 14.953          |
| S7         | A       | 1.38E-07                     | 3.188     | 14.605          |
|            | B       |                              | 3.063     | 14.836          |
|            | C       |                              | 3.121     | 14.895          |
| S8         | A       | 1.32E-08                     | 3.044     | 15.079          |
|            | B       |                              | 3.179     | 14.853          |
|            | C       |                              | 3.092     | 15.013          |
| S9         | A       | 1.42E-09                     | 3.073     | 14.884          |
|            | B       |                              | 3.140     | 15.045          |
|            | C       |                              | 3.140     | 15.059          |

#### II.2.4. Column experiments

Three saturated packed soil columns experiments were conducted in different conditions of flow rate ( $Q$ ) and pulse injection concentration ( $C_i$ ) (**Table chap4 II-3**). Once packed with the studied soil to a bulk density  $\rho$  of around 1.63 g cm<sup>-3</sup>, the soil columns, with 4.6 cm height and 1 cm of internal diameter, were saturated with the input solution and conditioned for at least one week before contamination. Pore volumes were deduced by weighing the columns before and after saturation. A constant flow rate was imposed for each column using a pump



and controlled by weighing the collected solution. Cesium was injected with an injection loop with a known volume  $V_i$  (around 2.3 mL). Conductivity and pressure in the column were continuously monitored throughout the experiments. Solution samples of 10 mL for experiments C4-Q6 and C6-Q6 and 20 mL for C6-Q20 were collected with a fraction collector. Their  $^{137}\text{Cs}$  activity was measured with a pure germanium gamma spectrometer (Camberra EGPC 42.190.R).

Tracing experiments were conducted regularly to make sure the hydrodynamic properties of the columns remained stable throughout the experiment. They consisted in injecting an inert tracer in the column and measuring its breakthrough curve. In this study, a 0.02 M sodium chloride NaCl solution was chosen and the output curve was reconstructed from the conductivity monitoring.

**Table chap4 II-3:** Experimental conditions of the three column experiments. The name of each experimental condition (e.g. “C4-Q6”) indicates the combination of approximate cesium input concentration  $C_i$  (i.e.  $10^{-4}$  or  $10^{-6}$  mol L $^{-1}$ ) and approximate flowrate  $Q_i$  (i.e. 6 or 20 mL h $^{-1}$ ).

| Properties |                                           | Experiments |          |          |
|------------|-------------------------------------------|-------------|----------|----------|
|            |                                           | C4-Q6       | C6-Q6    | C6-Q20   |
| $C_i$      | Cesium concentration (mol L $^{-1}$ )     | 1,66E-04    | 2,38E-06 | 1,80E-06 |
| $Q$        | Average flow rate (mL h $^{-1}$ )         | 5,70        | 5,72     | 19,45    |
| $L$        | Column height (cm)                        | 4,67        | 4,66     | 4,62     |
| $d$        | Column diameter (cm)                      | 1           | 1        | 1        |
| $V_i$      | Cesium injected volume (mL)               | 2,3150      | 2,3150   | 2,3150   |
| $\theta$   | Porosity (-)                              | 0,55        | 0,60     | 0,75     |
| $T$        | Experiment duration (d)                   | 59          | 287      | 149      |
| $\rho$     | Dry density (g cm $^{-3}$ )               | 1,630       | 1,658    | 1,632    |
| $V_p$      | Pore volume (mL)                          | 2,02        | 2,20     | 2,72     |
| $D$        | Diffusion coefficient (m $^2$ s $^{-1}$ ) | 1.91E-08    | 9.19E-09 | 4.78E-08 |
| MR         | Mass recovery (%)                         | 86          | 49       | 87       |
| R          | Retardation factor (-)                    | 489         | 11999    | 11931    |

## II.2.5. Breakthrough curves analysis

The zero and first order moments  $M_0$  and  $M_1$  were derived from breakthrough curves of the inert tracer and cesium  $C(t)$ . The  $n^{\text{th}}$  order moment is defined as follows (e.g. Martin-Garin, 2000; Szenknect, 2003):

$$M_n = \int_0^\infty t^n C(t) dt \quad (2)$$

Integration was performed using the trapezoidal rule on the experimental breakthrough curve with time steps varying from 1 to 14 hours depending on the stage of the experiment.

The zero order moment  $M_0$  provides information about the solute mass balance at the end of each experiment. It allows calculating the mass recovery ( $MR$ ) rate at the column outlets by:

$$MR = \frac{M_0}{C_i T_0} \quad (3)$$

where  $T_0$  (s) defines the duration of the tracer/cesium injection.

The first order moment  $M_1$  allows to determine the mean residence time  $T_{res}$  of the inert tracer/cesium in the column by:

$$T_{res} = \frac{M_1}{M_0} \quad (4)$$

and the contaminant retardation factor  $R$  by :

$$R = \frac{(T_{res})_c - 0.5 T_0}{(T_{res})_{tr}} \quad (5)$$

### II.2.6. Sorption model

The sorption model considered (EK5) here is a generalized version of the Equilibrium Kinetic model presented in (Chaif et al., 2021; Garcia-Sanchez et al., 2014; Nicoulaud-Gouin et al., 2016). It assumes that sorbed concentrations are distributed between fast sites that are instantaneously in equilibrium with solution (noted type-1 sites) and slow sites (noted type-2 sites) that are governed by a first order kinetic mass transfer. Both sites are considered to have maximum sorption capacities noted  $C_{s1}^{max}$  and  $C_{s2}^{max}$  (mol kg<sup>-1</sup>) respectively:

$$C_{s1} = \frac{K_{d1}}{1 + \frac{K_{d1}}{C_{s1}^{max}} C_w} C_w \quad (6)$$

$$\frac{dC_{s2}}{dt} = k^+ \left( 1 - \frac{C_{s2}}{C_{s2}^{max}} \right) C_w - k^- C_{s2} \quad (7)$$

At equilibrium, the ratio of sorbed and dissolved concentrations reaches an apparent distribution coefficient  $K_{d\_app}$  (L kg<sup>-1</sup>) expressed as:

$$K_{d\_app} = \frac{K_{d1}}{1 + \frac{K_{d1}}{C_{s1}^{max}} C_w} + \frac{K_{d2}}{1 + \frac{K_{d2}}{C_{s2}^{max}} C_w} \quad (8)$$

where  $K_{d2}$  (L kg<sup>-1</sup>) represents the equilibrium coefficient of type-2 sites defined as:

$$K_{d2} = \frac{k^+}{k^-} \quad (9)$$

### II.2.7. Reactive transport model

Cesium migration through the columns was modelled by a one dimensional convection diffusion equation coupled with a nonlinear Equilibrium Kinetic model (EK5). The

convective dispersive transport in soil columns was modelled by the following mass balance system of equations:

$$\theta \frac{\partial C_w}{\partial t} + \rho \frac{\partial C_{s1}}{\partial t} = -\rho k^+ \left(1 - \frac{C_{s2}}{C_{s2}^{max}}\right) C_w + \rho k^- C_{s2} - \frac{\partial}{\partial z} (f_c + f_D) \quad (10)$$

$$\rho \frac{\partial C_{s2}}{\partial t} = \rho k^+ \left(1 - \frac{C_{s2}}{C_{s2}^{max}}\right) C_w - \rho k^- C_{s2} \quad (11)$$

The convective and dispersive flux densities  $f_c$  and  $f_D$  ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) are defined as:

$$f_c(z, t) = q C_w \quad (12)$$

$$f_D(z, t) = -D\theta \frac{\partial C_w}{\partial z} \quad (13)$$

where  $D$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) is the dispersion coefficient accounting for longitudinal solute dispersion and  $q$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) is the flow velocity through a column of section  $S$  ( $\text{m}^2$ ) defined as:

$$q = \frac{Q}{S\theta} \quad (14)$$

Half-times of non-equilibrium sorption  $T^+(s)$  and desorption  $T^-(s)$  were deduced from parameters  $k^+$  and  $k^-$  respectively as follows:

$$T^+ = \frac{\log(2)\theta}{\rho k^+} \quad (15)$$

$$T^- = \frac{\log(2)}{k^-} \quad (16)$$

### II.2.8. Sorption parameters estimation

The identification of the sorption parameters of the EK5 model – noted here  $\vartheta$  – consisted in solving the inverse problem:

$$y_j = f(x_j, \vartheta) + \epsilon_j \quad (17)$$

with minimal error  $\epsilon_j$  between observations  $y_j$  and predictions  $f(x_j, \vartheta)$  associated to experimental conditions  $x_j$  (i.e. time of observation, flowrate, injection concentration, etc.). In the case of column experiments, the normalized dissolved concentration  $y_j = C_w/C_i$  was chosen as the observed variable. In the case of batch experiments, the log transformation of the distribution ratio  $y_j = \log(R_d)$  was preferred in order to balance the weight of each batch experiment.

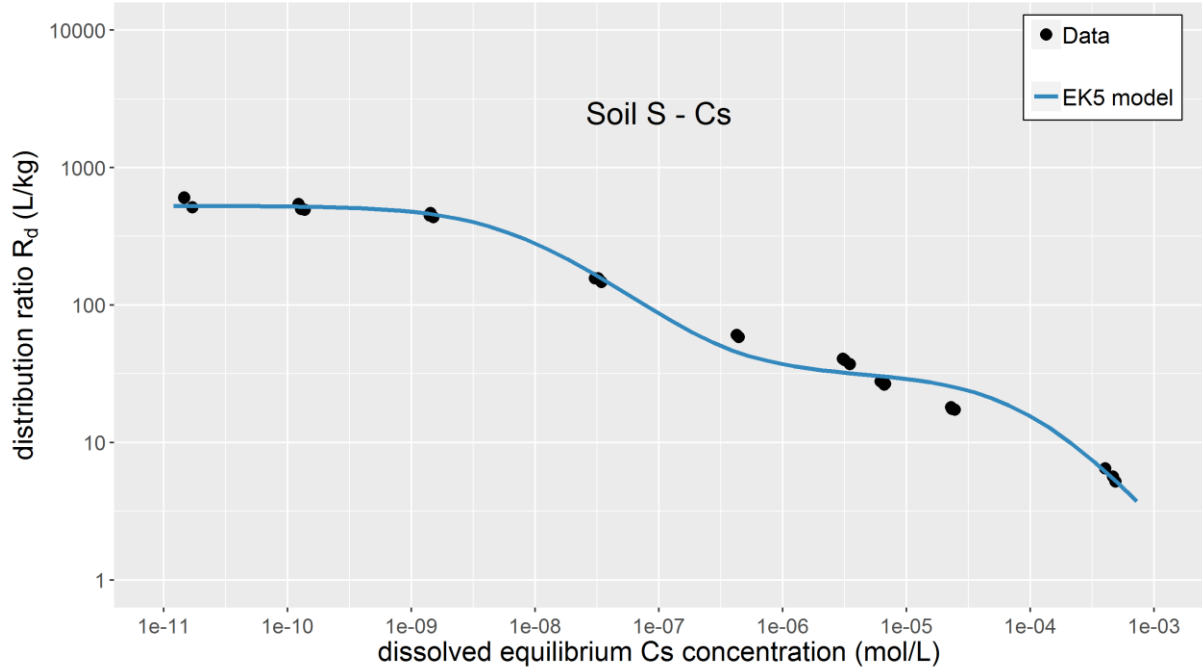
Sorption parameters  $\vartheta$  were fitted simultaneously on the three column normalized breakthrough curves  $C_w(t)/C_i$  or the 27 batch distribution ratios  $R_d$  using the ordinary least-squares method (Seber and Wild, 1989) which consists in retaining the parameter values  $\hat{\vartheta}$  that minimize the sum of squares  $S(\vartheta)$  :

$$S(\vartheta) = \sum_{j=1}^n (y_j - f(x_j, \vartheta))^2 \quad (18)$$

## II.3. Results

### II.3.1. Batch experiments

#### II.3.1.1. Sorption isotherm



**Figure chap4 II-1:** Sorption isotherm representing the variation of the distribution ratio  $R_d$  as a function of dissolved cesium concentration after 48 hours. Dots correspond to observations and the line corresponds to least squares fit of the EK5 model.

The distribution ratio  $R_d$  (eq. 1) decreased when the dissolved cesium concentration  $C_w$  increased (**Figure chap4 II-1**).

The  $R_d$  values exhibited a plateau (around 575 L kg<sup>-1</sup>) for low dissolved concentrations ( $C_w < 1\text{E-}09$  mol L<sup>-1</sup>) and decreased at higher concentrations, with for instance a value of around 60 L kg<sup>-1</sup> for dissolved concentrations 5E-07 - 5E-06 mol L<sup>-1</sup>. This trend supports the heterogeneity of cesium sorption sites in the studied soil, both in terms of affinity to cesium and sorption capacity.

#### II.3.1.2. Sorption isotherm modelling

The two-site Langmuir isotherm of EK5 model (eq. 8) fitted well the observed cesium sorption isotherm (**Figure chap4 II-1**). The fitted curved  $R_d(C_w)$  produced two plateaus at low (1E-10 mol L<sup>-1</sup>) and high (5E-05 mol L<sup>-1</sup>) concentrations and inflexion points at 5E-07

$\text{mol L}^{-1}$  and  $5\text{E-}03 \text{ mol L}^{-1}$  that reproduced the non-linear variations of  $R_d$  over the studied concentration range.

Fitted EK5 sorption parameters suggested a strong heterogeneity of cesium sorption sites in terms of sorption affinities and capacities (**Table chap4 II-4**). On one hand, type-1 sites had a very high sorption capacity  $C_{s1}^{\max}$  ( $> 3\text{E-}03 \text{ mol kg}^{-1}$ ) which represents more than 28% of the total soil cation exchange capacity (**Table chap4 II-1**), but had a low affinity to cesium  $K_{d1}$  ( $31 \text{ L kg}^{-1}$ ). These sites explain the isotherm at high concentrations ( $1\text{E-}06 - 1\text{E-}03 \text{ mol L}^{-1}$ ). On the other hand, type-2 sites had a very low sorption capacity  $C_{s2}^{\max}$  ( $\sim 0.06\%$  of the CEC), but had a large affinity to cesium  $K_{d2}$  ( $631 \text{ L kg}^{-1}$ ). These sites explain the isotherm at low concentrations ( $1\text{E-}11 - 1\text{E-}06 \text{ mol L}^{-1}$ ).

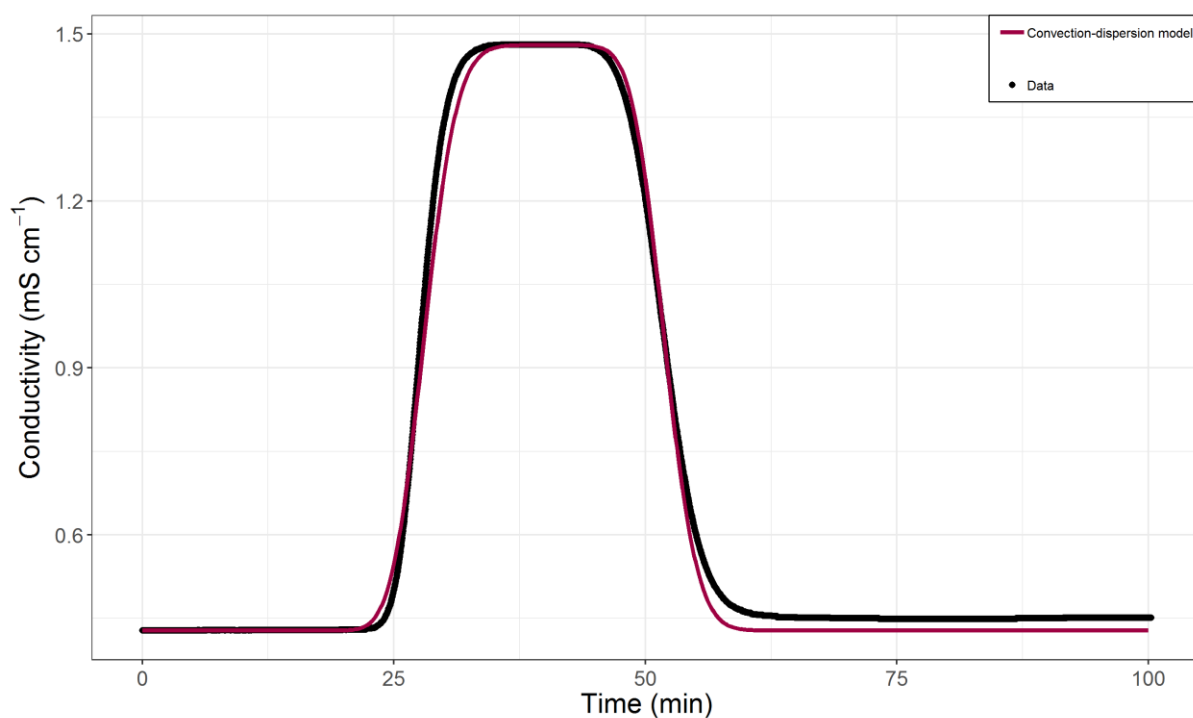
**Table chap4 II-4:** Fitted parameter values of the EK5 model. Values correspond to ordinary least-squares estimations.

| Model                                | EK5      |
|--------------------------------------|----------|
| $K_{d1} (\text{L kg}^{-1})$          | 31       |
| $K_{d2} (\text{L kg}^{-1})$          | 631      |
| $C_{s1}^{\max} (\text{mol kg}^{-1})$ | 3,08E-03 |
| $C_{s2}^{\max} (\text{mol kg}^{-1})$ | 6.32E-06 |

### II.3.2. Column experiments

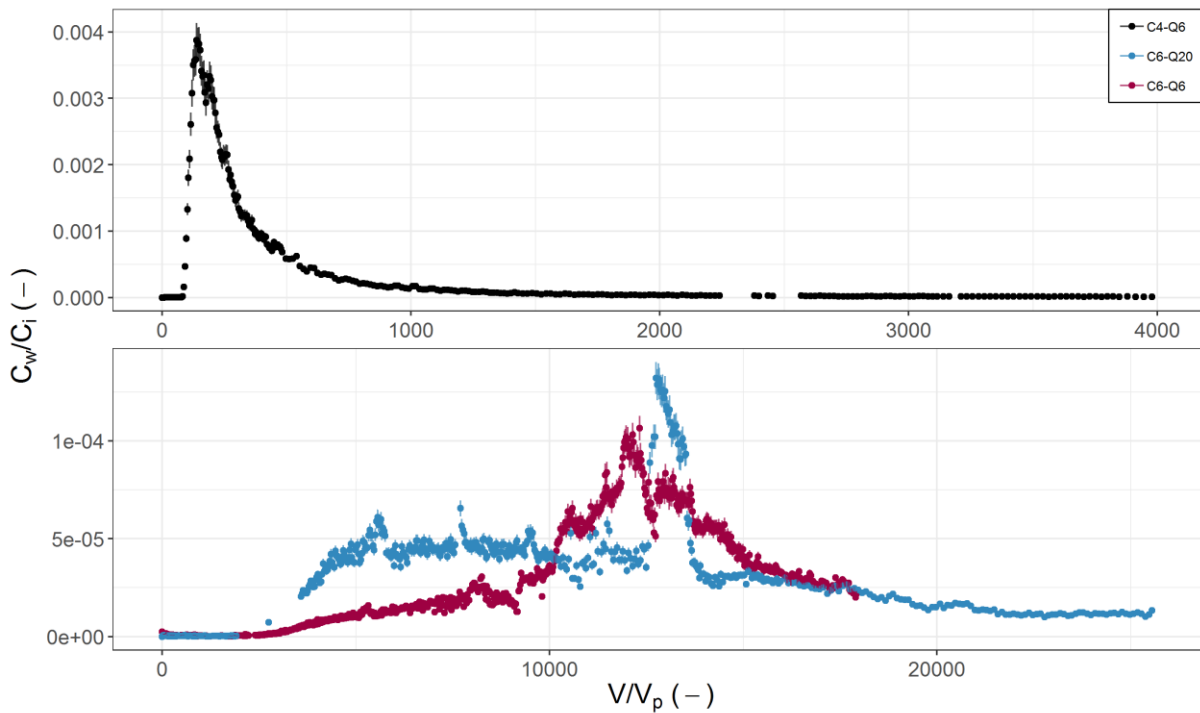
#### II.3.2.1. Columns tracing

Tracing experiments allowed the validation of the convection-dispersion equation (eq 10) for modelling inert transport in the columns and the estimation of the dispersion coefficient  $D$  specific to each column. With empirical values of mean velocity  $q$  (ranging from 10 to 33  $\text{cm h}^{-1}$ ) and porosity  $\theta$  and a fitted value for dispersion coefficient  $D$  (**Table chap4 II-3**, **Table chap4 SII-8** & **Figure chap4 SII-10**), the CDE simulated quite accurately all the tracer breakthrough curves, except their tailing which was almost non-significant (**Figure chap4 II-2**). These results indicate that all column porosity contributed to the flow and that immobile regions can be neglected in our study.



**Figure chap4 II-2:** Curve of the temporal variation of conductivity at the column outlet after injection of an inert tracer ( $0.02 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl solution). Black dots correspond to observed values (one measurement per second) and the red line corresponds to the simulated curve using the convection-dispersion equation (CDE).

### II.3.2.2. Cesium breakthrough curves



**Figure chap4 II-3:** Curves of normalized concentrations  $C_w/C_i$  measured at column outlets as a function of normalized volume passing through the column  $V/V_p$  (breakthrough curves, also noted BTC).

The three breakthrough curves evidenced influences of both flowrate and input concentration on cesium transport through columns and thus supported the non-equilibrium and nonlinear hypotheses of Cs sorption (**Figure chap4 II-3**).

Injection concentration strongly affected the breakthrough curves, and notably the arrival of the concentration front and their asymmetry (experiments C4-Q6 and C6-Q6). For high injection concentration (C4-Q6), the BTC rose to a sharp peak in less than one day (60 pore volumes) and later decreased exponentially to pre-front values in 30 days (2000 pore volumes). For low injection concentration (C6-Q6), the BTC rose to a smoother peak in 192 days (12000 pore volumes) and appeared, although uncomplete, to be symmetric around its peak similarly to a bell shape curve. These trends indicate less affinity to cesium at higher dissolved concentrations and suggest cesium sorption saturation on the studied soil.

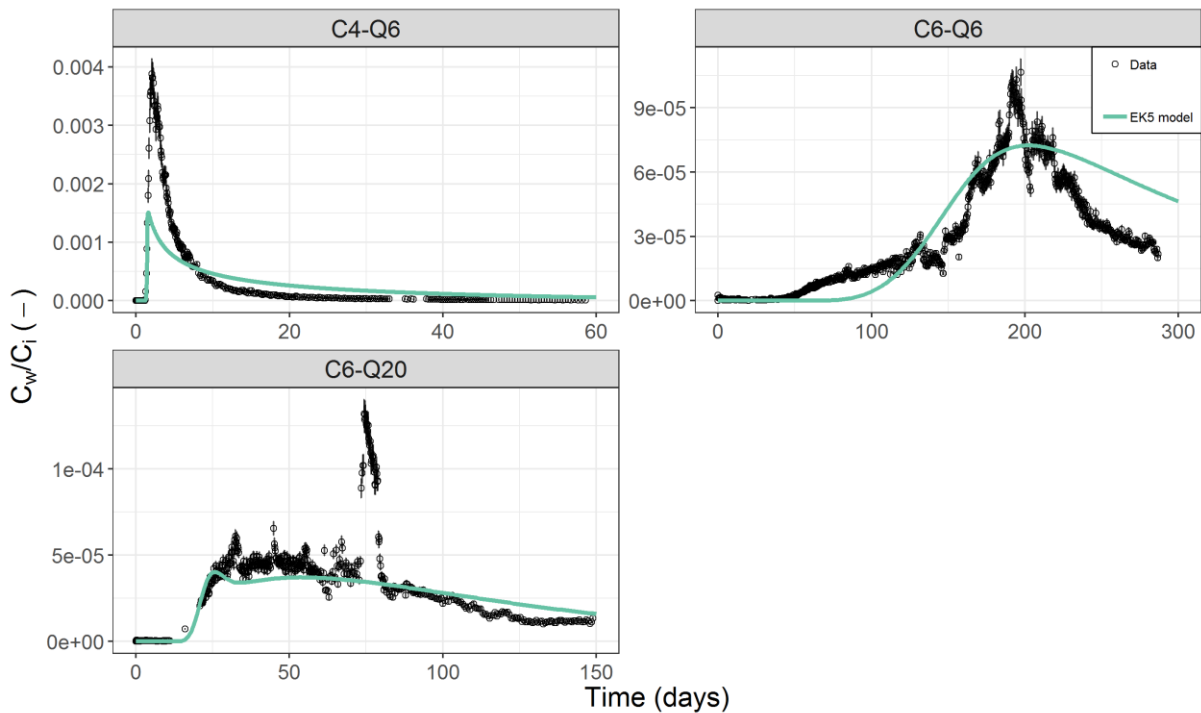
Flow rate affected the shape of the breakthrough curves, and notably increased their dispersion. Unlike the symmetric peak of the C6-Q6 BTC described earlier, the high flow rate BTC (C6-Q20) presented a first asymmetric peak at around 29 days (5000 pore volumes) followed by a second short and sharp peak at around 74 days (12800 pore volumes). This second peak represented around 9% of the mass recovery for this experiment and was an experimental artefact due to a temporary failure of the air-conditioning system that caused an increase of temperature to around 31°C for about 7 days, as confirmed by conductivity and

temperature monitoring (**Figure chap4 SII-11** & **Figure chap4 SII-12**). These trends indicate less cesium sorption at lower contact times and suggest a non-equilibrium cesium sorption.

Moment analysis gave further quantitative insight on the non-equilibrium and non-linear  $^{137}\text{Cs}$  sorption suggested by the BTC (**Table chap4 II-3**).

Zero order moment suggested pseudo-irreversible  $^{137}\text{Cs}$  sorption. Indeed, mass recovery rate never reached 100% for all the experiments. It was high for high concentration (C4-Q6: 86%) and high flow rate (C6-Q20: 87%) conditions, and was much lower for low flow rate and low concentration (C6-Q6: 47%) even though this experiment lasted 287 days (18000 pore volumes).

Moreover, first order moment indicated stronger sensitivity of mean  $^{137}\text{Cs}$  residence time to concentration effects. Indeed, for low injection concentration, estimated retardation factors were high and very similar at  $6 \text{ mL h}^{-1}$  (11999) and at  $20 \text{ mL h}^{-1}$  (11931), whereas retardation factor was much lower at high injection concentration (489). However, it should be noted that calculated retardation factors were inaccurate due the uncomplete  $^{137}\text{Cs}$  restitution during our experiments.



**Figure chap4 II-4:** Curves of normalized concentrations  $C_w/C_i$  at column outlets as a function of time post injection (breakthrough curves, also noted BTC). Dots correspond to observations and green lines correspond to least squares fits with the EK5 model. Vertical bars correspond to the confidence intervals of the observations.



### II.3.2.3. Column cesium transport modelling

The EK5 model (coupled with the convection-dispersion equation) fitted globally well the three observed breakthrough curves but missed some of their properties (**Figure chap4 II-4**).

For experiment C4-Q6, the model reproduced the sharp increase of Cs concentration (after 24 hours) and the asymmetric shape of the BTC, but simulated peak concentration was 60 % lower than observed value. For experiment C6-Q6, the model provided a slightly asymmetrical BTC with a simulated concentration peak after around 200 days similar but 30 % lower than observations. Moreover, simulated elution started later than observed (after 100 vs 50 days). For experiment C6-Q20, both the general trend of the output concentration and the elution were accurately reproduced but the model could not simulate the week long spike observed after 70 days.

Fitted EK5 parameters suggested contrasted conditions of cesium sorption in terms of characteristic sorption times, affinity and sorption capacity (**Table chap4 II-5**). The equilibrium sites had a high affinity to cesium as indicated by a  $K_{d1}$  value of around 2000  $L\ kg^{-1}$ , but had a low sorption capacity as indicated by  $C_{s1}^{max}$  representing only 0.73% of the total cation exchange capacity of the studied soil. The non-equilibrium sites had fast and slow sorption and desorption rates respectively. Sorption half times  $T^+$  of less than one minute (30 to 40 seconds depending on the column) were shorter than the mean residence time of solution in the columns (8 to 23 minutes depending on the column and the flowrate). Desorption half-times  $T^-$  was much longer (around 8 days) and suggested a pseudo-irreversible cesium sorption on type-2 sites. However, these sites had a very low sorption capacity as suggested by  $C_{s2}^{max}$  representing only around 0.02% of the soil total CEC.

**Table chap4 II-5:** Fitted parameter values of the EK5 model on column breakthrough curves.

Values correspond to ordinary least-squares estimation and min and max correspond least squares estimation after taking into account the confidence intervals of the input parameters (input concentration  $C_i$  and volume  $V_i$ ).

| Model                          | EK5      |          |          |
|--------------------------------|----------|----------|----------|
| Fit                            | Value    | Min      | Max      |
| $K_{d1}\ (L\ kg^{-1})$         | 2050     | 1267     | 2219     |
| $k^+\ (L\ kg^{-1}\ s^{-1})$    | 3,45E-03 | 3,03E-03 | 4,68E-03 |
| $k^-\ (s^{-1})$                | 4,30E-07 | 4,30E-07 | 6,58E-07 |
| $K_{d2}\ (L\ kg^{-1})$         | 8023     | 4605     | 10884    |
| $C_{s1}^{max}\ (mol\ kg^{-1})$ | 8,07E-05 | 7,28E-05 | 1,12E-04 |
| $C_{s2}^{max}\ (mol\ kg^{-1})$ | 2,29E-06 | 2,11E-06 | 3,92E-06 |

## II.4. Discussion

For this soil,  $^{137}\text{Cs}$  sorption parameters estimated from batch reactors and soil columns (this study) and flow-through reactor (**Chapter 3**) experiments can be compared based on their ability to reproduce the observed isotherms (in batch) and breakthrough curves (in columns) (**Table chap4 II-6**).

Comparison of sorption parameters obtained in batches and reactors showed significant disparities of  $K_{d2}$  and  $C_{s1}^{\max}$  values ( $\sim 5$  times higher in reactors) whereas  $K_{d1}$  and  $C_{s2}^{\max}$  values were in the same range.

Comparison of sorption parameters obtained in reactors and columns showed significant differences of the equilibrium sites parameters ( $K_{d1}$  and  $C_{s1}^{\max}$ ) whereas type-2 sites parameters ( $k^+$ ,  $k^-$  and  $C_{s2}^{\max}$ ) remained in the same range (**Table chap4 II-6**). In fact,  $K_{d1}$  was almost 50 times higher at the column level than at the reactor level whereas  $C_{s1}^{\max}$  was 171 times higher in reactors than in columns. Type-2 sites parameters remained in the same range between reactor and column experiments. In fact,  $k^+$ ,  $k^-$  and  $C_{s2}^{\max}$  were respectively 27%, 68%, and 53% smaller at the column level than at the reactor level.

**Table chap4 II-6:** Fitted parameter values of the EK5 model on the three experimental scales used in this study (Batch, reactor and column).

| Scale                                           | Batch    | Reactor  | Column   |
|-------------------------------------------------|----------|----------|----------|
| $K_{d1} \text{ (L kg}^{-1}\text{)}$             | 31       | 40       | 2050     |
| $k^+ \text{ (L kg}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ | -        | 4.71E-03 | 3.45E-03 |
| $k^- \text{ (s}^{-1}\text{)}$                   | -        | 1.35E-06 | 4.30E-07 |
| $K_{d2} \text{ (L kg}^{-1}\text{)}$             | 631      | 3489     | 8023     |
| $C_{s1}^{\max} \text{ (mol kg}^{-1}\text{)}$    | 3,08E-03 | 1.38E-02 | 8.07E-05 |
| $C_{s2}^{\max} \text{ (mol kg}^{-1}\text{)}$    | 6.32E-06 | 4.83E-06 | 2.29E-06 |

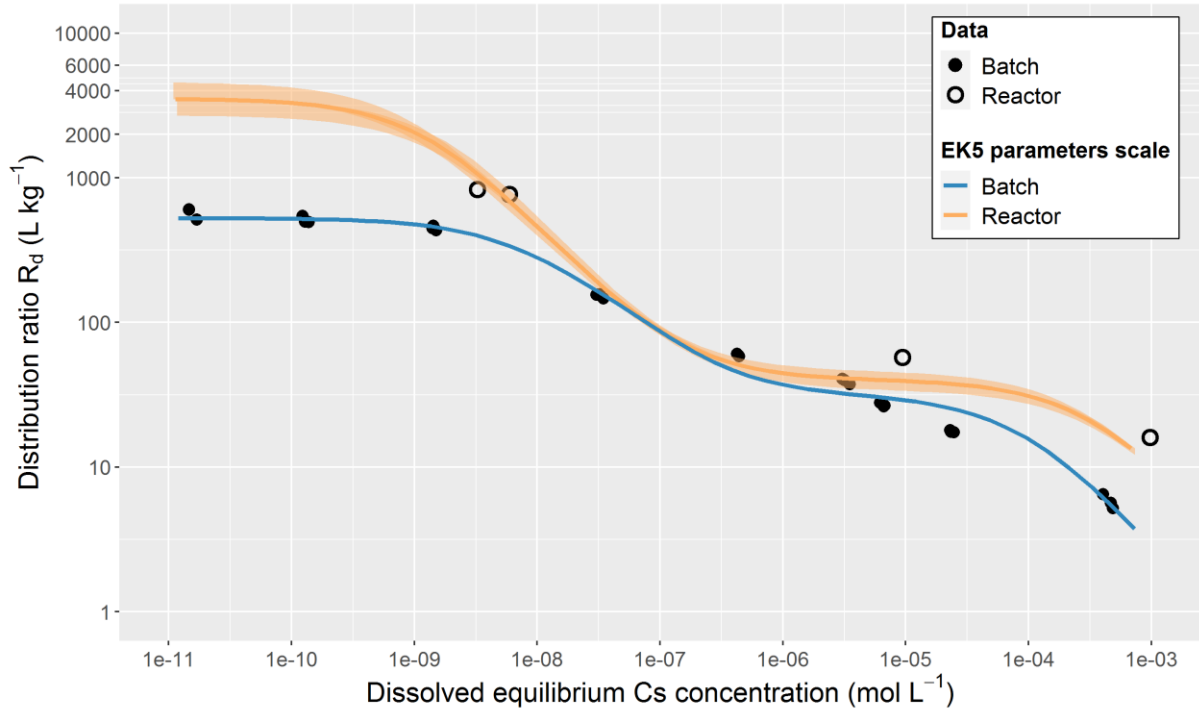
### II.4.1. Bridging the gap between batch and reactor disparities

Sorption parameters derived from reactor experiments systematically overestimated the isotherms but particularly at low concentrations (**Figure chap4 II-5**).

At low  $^{137}\text{Cs}$  concentrations ( $10^{-11}$ - $10^{-10}$  mol L $^{-1}$ ), the distribution ratio  $R_d$  simulated with reactor parameters reached a plateau of around 3529 L kg $^{-1}$  which is significantly higher than the plateau obtained with batch parameters (662 L kg $^{-1}$ ). Reactor parameters indicate a short

sorption half-time ( $\sim 5$  minutes) and this high plateau corresponds exactly to the apparent equilibrium constant  $K_{d\_app}$  ( $L\ kg^{-1}$ ) predicted by the EK model (eq(8)).

At high  $^{137}Cs$  concentrations ( $10^{-5}$ - $10^{-3}$  M), the  $R_d$  values simulated with the reactor parameters ( $10 - 40\ L\ kg^{-1}$ ) were always above those obtained in batch level ( $5 - 20\ L\ kg^{-1}$ ).



**Figure chap4 II-5:** Simulated sorption isotherm using EK5 parameters obtained at the batch level (blue), reactor level (orange). EK5 parameters corresponding to each simulation are summarized in **Table chap4 II-6**. The orange band corresponds to the 95% parametric uncertainty at the reactor level (**Chapter 3**). Filled and hollow dots correspond respectively to data obtained at equilibrium from batch and reactor experiments.

#### II.4.1.1. Influence of the experimental device

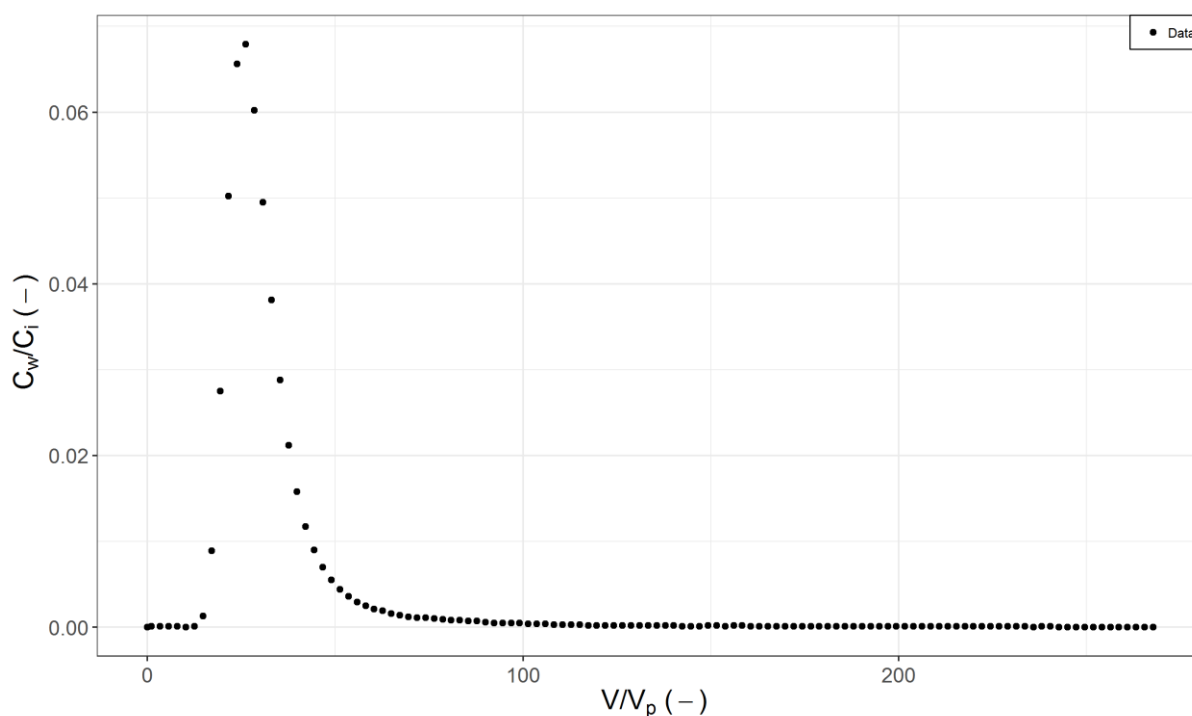
Overestimation of sorption isotherm at the reactor level may be due to the limited information about sorption equilibrium provided by this experimental device. In fact, each stirred flow through reactor experiment corresponds to one point of the sorption isotherm since equilibrium is only reached at the end of sorption stage. And since our experimental protocol at the reactor level only covered three input concentrations, our model did not have enough information about equilibrium state to accurately reproduce the sorption isotherm. Moreover, sorption equilibrium data at the reactor level did not cover low concentrations which represent the domain where differences between the two isotherms are the most significant. In fact the lowest observed solution concentration was around  $3.27E-09\ mol\ L^{-1}$  at the reactor level compared to  $1.46E-11\ mol\ L^{-1}$  at batch level (**Figure chap4 II-5**). These results suggest that batch experiments are best suited to identify EK model behavior at equilibrium.

#### II.4.1.2. Influence of the background solution

Competing cations remaining in the solution at the batch level could also explain the lower distribution ratios observed at this level. In fact, one major difference between batch and reactor is the renewal (or not) of the solution in contact with the soil. In batch experiments, the competitive substances initially present in the soil (mainly potassium cations in the case of cesium (**Table chap4 II-1**)), when desorbed, remain in the solution and are therefore available for re-adsorption by the soil. This effect is not observed in reactor experiments where the solution is constantly renewed in the reactor chamber and thus all the competitive ions are flushed out before they get a chance to be reabsorbed by the soil. This effect results in higher sorption in open flow methods such as columns or reactors (Akratanakul et al., 1983; Gabriel et al., 1998; Miller et al., 1989; Porro et al., 2000) which is in line with the isotherm values obtained at the two scales.

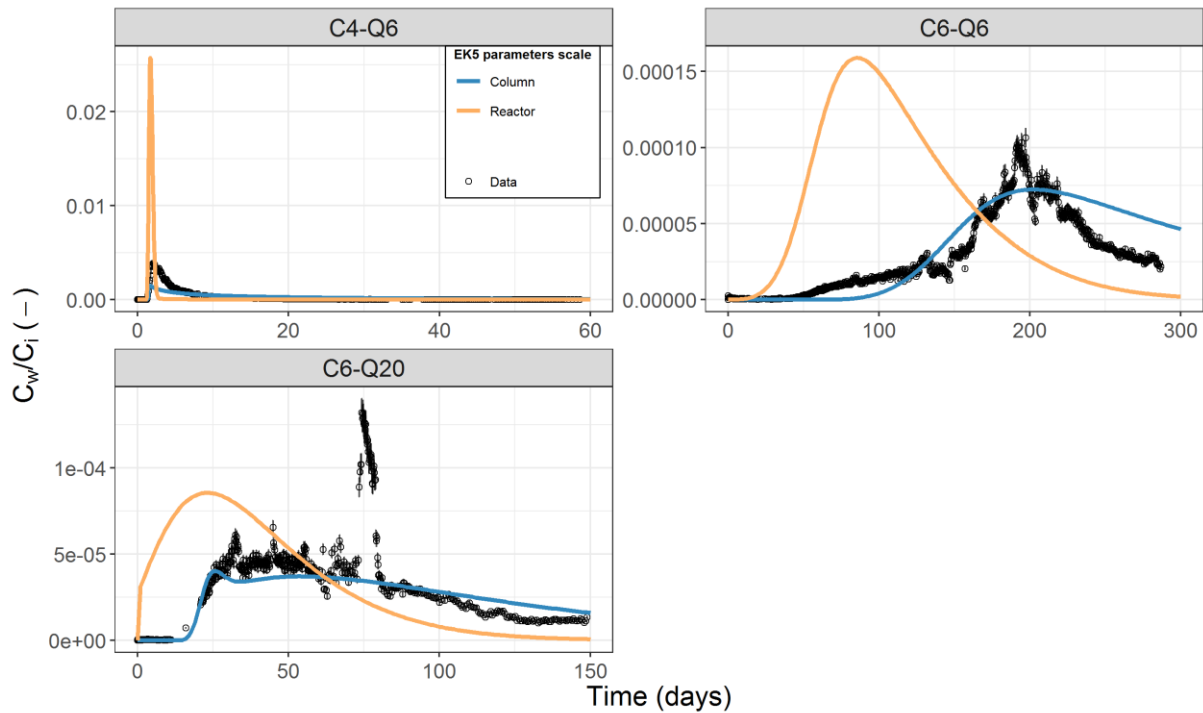
#### II.4.2. Bridging the gap between sorption in stirred conditions and column experiments

Additional tracing experiments in batch/columns with radioactive calcium ( $^{45}\text{Ca}$ ) suggested that all  $^{137}\text{Cs}$  sorption sites were accessible in the columns (**Figure chap4 II-6**). In column C6-Q20, 100% of the injected  $^{45}\text{Ca}$  was recovered at the output and the calculated retardation factor (32.9) corresponded to a distribution coefficient  $K_d$  of  $11.7 \text{ L kg}^{-1}$ . In batch after 48-hour of sorption, using the same input concentration of  $^{45}\text{Ca}$  ( $7.43\text{E-}04 \pm 1.89\text{E-}05 \text{ mol L}^{-1}$ ), the obtained distribution ratio was  $K_d = 9.4 \pm 1.0 \text{ L kg}^{-1}$ . These similar reactivity values in stirred conditions and column experiments suggest that all  $^{137}\text{Cs}$  sorption sites are accessible in the columns. However, this analysis is only semi quantitative because calcium and cesium behave differently in the soil (Cs is monovalent and Ca is divalent) and therefore their sorption sites are not fully identical (Martin-Garin, 2000) especially on clay minerals that potentially represent only 3.1 % of mass in the studied soil (**Table chap4 II-1**).



**Figure chap4 II-6:** Curve of normalized  $^{45}\text{Ca}$  concentrations  $C_w/C_i$  measured at column outlets as a function of normalized volume passing through the column  $V/V_p$ .

However, EK parameters estimated in reactor conditions, which are only representative of chemical processes (**Chapter 3**), were not applicable in columns (**Figure chap4 II-7**). For experiment C4-Q6, the observed concentration peak was overestimated by a factor 7 and the strong asymmetry of the observed BTC was absent in the simulations. For experiment C6-Q6, the simulated BTC was almost symmetrical and slightly overestimated the observed concentration peak and significantly underestimated the elution time. For experiment C6-Q20, no retardation was observed using the reactor parameters and the overall shape of the BTC was completely different from the observed values. These results prove that additional processes, such as film transport and intraparticle diffusion (Inglezakis et al., 2020; Tran et al., 2017; Weber Jr, 1984), significantly increased the retardation of Cs in columns.



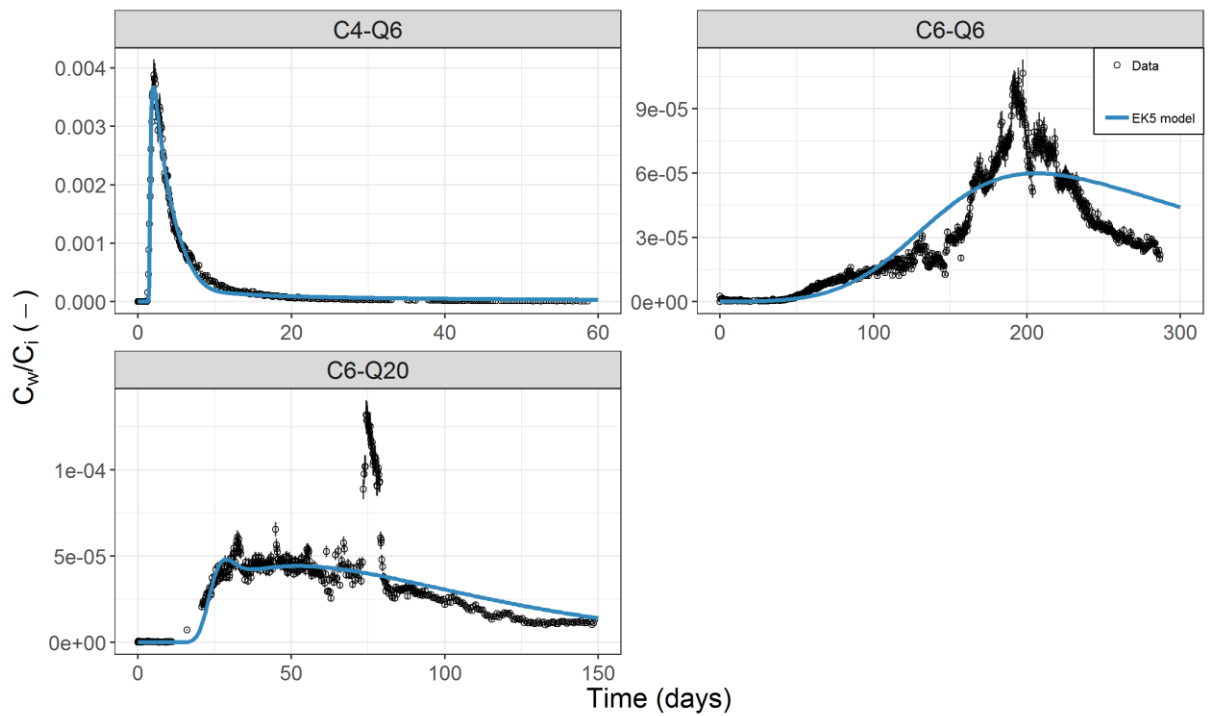
**Figure chap4 II-7:** Simulated breakthrough curves using EK5 parameters obtained at the reactor level (orange) and column level (blue). Dots and vertical bars correspond to observations and their confidence intervals.

EK5 model performed slightly better when fitting each column individually (**Figure chap4 II-8**). For instance, it was able to perfectly reproduce experiment C4-Q6 both in term of peak concentration and tailing effect. The BTC of experiment C6-Q6 was also slightly improved with an elution time closer to the observed value.

EK parameters estimated individually in columns suggested a physico-chemical interpretation of equilibrium and kinetic sorption in porous media (**Table chap4 II-7**). Kinetic sorption was independent of experimental conditions. In fact,  $k^+$  values varied by a factor of 0.28 to 1.04 compared to reactor values whereas this factor was between 0.34 and 0.39 for  $k^-$  values. These results suggest a chemical nature of kinetic sorption similar to reactor observations (**Chapter 3**). Additionally, saturation of the kinetic sites represented 0.77 to 4.66 of the reactor value. In columns, non-equilibrium sites could still be associated with high affinity cesium sorption sites in clays. Characteristics of sorption sites at equilibrium varied significantly with concentration and flowrate conditions. At low flowrate,  $K_{d1}$  values varied slightly depending on input concentration but globally remained in the range of reactor values (**Table chap4 II-7**). In contrast,  $K_{d1}$  was much higher at high flowrate (almost 57 higher than the reactor value). Moreover, saturation of these sites remained stable for all three experiments but very low compared to the reactor value (0.5 to 1.7% of the soil CEC). These results suggest that, in columns, equilibrium sites can no longer be interpreted as high capacity-low affinity sorption sites (**Chapter 3**), but could represent a fast but limited transient storage zone in the porous media.

**Table chap4 II-7:** Fitted parameter values of the EK5 model obtained on each column experiment individually.

| Experiment                                  | C4-Q6    | C6-Q6    | C6-Q20   |
|---------------------------------------------|----------|----------|----------|
| $K_{d1}$ (L kg <sup>-1</sup> )              | 196      | 79       | 2263     |
| $k^+$ (L kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | 1.32E-03 | 4.88E-03 | 2.84E-03 |
| $k^-$ (s <sup>-1</sup> )                    | 4.56E-07 | 4.86E-07 | 5,33E-07 |
| $C_{s1}^{max}$ (mol kg <sup>-1</sup> )      | 1,30E-04 | 6.01E-05 | 1,87E-04 |
| $C_{s2}^{max}$ (mol kg <sup>-1</sup> )      | 2.25E-05 | 3.71E-06 | 6.98E-06 |

**Figure chap4 II-8:** Simulated breakthrough curves using EK5 parameters obtained on each column individually (**Table chap4 II-7**). Dots and vertical bars correspond to observations and their confidence intervals.

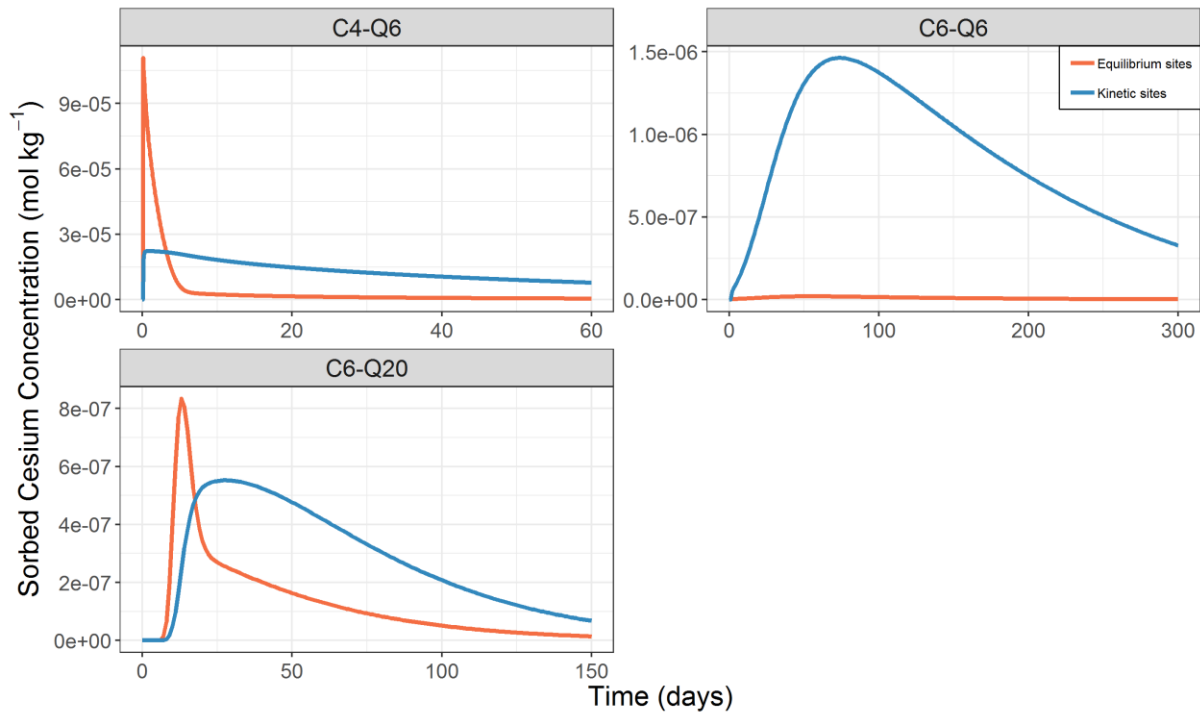
To further understand the role of equilibrium sorption reactions in cesium transport in columns, we plotted the temporal variations of cesium inventory on both equilibrium and kinetic sites for each experiment (**Figure chap4 II-9**). Results confirmed that equilibrium sites exhibited different behaviors depending on the experimental conditions. At high input concentrations, equilibrium sites actually contributed to the sorption reaction once kinetic sites were completely saturated. The two sites were therefore necessary in order to reproduce the breakthrough curve of experiment C4-Q6 with equilibrium sorption being responsible for the reproduction of the concentration peak whereas kinetic sorption reproduced the tailing

effect of the BTC due to its slow desorption rate. At low input concentrations and low flowrate (C6-Q6), equilibrium sites did not contribute to the sorption reaction since kinetic sites did not reach saturation during this experiment. These results suggest that, at low flowrate, equilibrium and kinetic sites behave similarly to what was observed at the reactor level (**Chapter 3**) with equilibrium sites only contributing to the sorption reaction once kinetic sites were saturated.

At high flow rate, equilibrium sites seemed to exhibit different behavior. For experiment C6-Q20, equilibrium sites are not supposed to contribute to the sorption reaction since the injected concentration does not cause a saturation of the kinetic sites. However, cesium inventory on these sites showed that a non-negligible amount of cesium was sorbed on these sites. In fact, the peak of cesium concentration on equilibrium sites was even higher than the one observed on kinetic sites (**Figure chap4 II-9**). The peak was also sharper on equilibrium sites suggesting a short residence time of cesium in these sites. Moreover, equilibrium sorption took place right before kinetic sorption as evidenced by the position of the two peaks. This suggests that equilibrium sites acted as a buffer zone that delayed cesium sorption from the solution to kinetic sites. Moreover, the tailing effect observed on equilibrium sites inventory seems to suggest that these sites act as a buffer zone also during desorption.

In porous media, multiple physical processes can take place in addition to chemical sorption and can therefore contribute to an increase of retardation of the contamination (Tran et al., 2017; Weber Jr, 1984). Some of these processes are fast and are therefore usually neglected in modelling reactive transport with minimal impact on the model performance (bulk transport for instance). Others are much slower and should be taken into account. For instance, film diffusion which represents the transport of the contaminant from the solution to the adsorbent's external surface through a hydrodynamic boundary layer. Another slow process is intraparticle diffusion which represents diffusion of the contaminant into the pores of the solid phase. The effects of these processes on reactive transport become more relevant at high flowrate due to the wider contrast between the short residence time and the slower characteristic times of these physical processes. The modelling and identification of these processes (film transfer, intra-particle diffusion...) should therefore be further investigated in order to better describe cesium reactive transport in porous media.





**Figure chap4 II-9:** Simulated Cesium inventory on equilibrium (orange) and kinetic (blue) site at a depth equal to halfway through the column height. Simulations were conducted using EK5 parameters obtained on each column individually (**Table chap4 II-7**).

## II.5. Conclusions

This work demonstrated that the experimental devices influence the effective parameters of cesium sorption. From a series of experiments conducted on the same soil at three scales (batch, stirred flow through reactors and soil columns), parameters of a nonlinear equilibrium-kinetic sorption model (EK5) were shown to vary between static and dynamic conditions and between well stirred conditions and columns.

In well stirred conditions (batch and flow through reactor), the fitted EK5 model parameters suggested that, at equilibrium, sorption on kinetic sites was stronger in dynamic conditions (3489 vs 631 L kg<sup>-1</sup>) while sorption on sites at equilibrium remained in the same range (40 vs 31 L kg<sup>-1</sup>). Sorption capacity of equilibrium sites was lower in static conditions (3.08E-03 vs 1.38E-02 mol kg<sup>-1</sup>) while kinetic sites had the same sorption capacity (6.32E-06 vs 4.83E-06 mol kg<sup>-1</sup>). Parameter variations between these two scales were attributed to differences in the experimental devices. On one hand, reactor experiments provided less information about sorption equilibrium than batch experiments which resulted in an inaccurate estimation of distribution ratios especially at low concentrations. On the other hand, in flow conditions, renewal of the solution limited the effects of competing ions on cesium sorption capacity.

In dynamic conditions (reactor and column experiments), the fitted EK5 model parameters suggested that, in porous media, chemical processes were not enough to describe cesium transport. While kinetic sorption was minimally impacted by the change of scale ( $k_+$ ,  $k_-$  and  $Cs_{2max}$  in the same range), sorption reactions at equilibrium were completely different. These results suggest that the parameters used to qualify sites at equilibrium encompassed other processes than chemical reactions, possibly of physical nature. In columns, equilibrium sites can no longer be interpreted as high capacity-low affinity sorption sites, but could represent a fast but limited transient storage zone in the porous media, as suggested by column simulations. These results suggested that, additionally to chemical non-equilibrium observed in reactor experiments, mass transfer limitations to sorption and desorption of  $^{137}Cs$  can exist in soil columns even under conditions where immobile zone porosity is low and tracers seem to behave ideally. Determination of generic parameters of the equilibrium kinetic approach was not achievable with soil columns because of the inability of equilibrium and first-order rates to model diffusion-based processes in varying conditions of flow and concentrations. For assessment purposes, an alternative but simple formulation of these processes is therefore required.

## References

- Akratanakul S, Boersma L, Klock G. Sorption processes in soils as influenced by pore water velocity: 2. Experimental results. *Soil Science* 1983; 135: 331-341.
- Antonopoulos-Domis M, Clouvas A, Hiladakis A, Kadi S. Radiocesium distribution in undisturbed soil: measurements and diffusion-advection model. *Health physics* 1995; 69: 949-953.
- Ardois C, Szenknect S. Capability of the  $K_d$  model to predict radionuclides behaviour and transport in unsaturated columns under steady flow conditions. Vol 40, 2005.
- Avery SV. Fate of caesium in the environment: distribution between the abiotic and biotic components of aquatic and terrestrial ecosystems. *Journal of Environmental Radioactivity* 1996; 30: 139-171.
- Bahr JM, Rubin J. Direct comparison of kinetic and local equilibrium formulations for solute transport affected by surface reactions. *Water Resources Research* 1987; 23: 438-452.
- Ball WP, Roberts PV. Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion. *Environmental Science & Technology* 1991; 25: 1237-1249.
- Benedicto A, Missana T, Fernández AM. Interlayer collapse affects on cesium adsorption onto illite. *Environmental Science & Technology* 2014; 48: 4909-4915.
- Bermúdez-Couso A, Fernández-Calviño D, Rodríguez-Salgado I, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M. Comparison of batch, stirred flow chamber, and column experiments to study adsorption, desorption and transport of carbofuran within two acidic soils. *Chemosphere* 2012; 88: 106-112.
- Bouzidi A, Souahi F, Hanini S. Sorption behavior of cesium on Ain Oussera soil under different physicochemical conditions. *Journal of Hazardous Materials* 2010; 184: 640-646.
- Brouwer E, Baeyens B, Maes A, Cremers A. Cesium and rubidium ion equilibria in illite clay. *The Journal of Physical Chemistry* 1983; 87: 1213-1219.

- Brusseau ML. Nonequilibrium transport of organic chemicals: The impact of pore-water velocity. *Journal of Contaminant Hydrology* 1992; 9: 353-368.
- Brusseau ML, Rao P. Modeling solute transport in structured soils: A review. *Geoderma* 1990; 46: 169-192.
- Cameron D, Klute A. Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. *Water Resources Research* 1977; 13: 183-188.
- Chaif H, Coppin F, Bahi A, Garcia-Sanchez L. Influence of non-equilibrium sorption on the vertical migration of  $^{137}\text{Cs}$  in forest mineral soils of Fukushima Prefecture. *Journal of Environmental Radioactivity* 2021; 232: 106567.
- Chen G-N, Li Y-C, Zuo X-R, Ke H, Chen Y-M. Comparison of Adsorption Behaviors of Kaolin from Column and Batch Tests: Concept of Dual Porosity. *Journal of Environmental Engineering* 2020; 146: 04020102.
- Cherif MA, Martin-Garin A, Gérard F, Bildstein O. A robust and parsimonious model for caesium sorption on clay minerals and natural clay materials. *Applied Geochemistry* 2017; 87: 22-37.
- Comans RN, Haller M, De Preter P. Sorption of cesium on illite: non-equilibrium behaviour and reversibility. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1991; 55: 433-440.
- Coppin F, Hurtevent P, Loffredo N, Simonucci C, Julien A, Gonze M-A, et al. Radiocaesium partitioning in Japanese cedar forests following the “early” phase of Fukushima fallout redistribution. *Scientific Reports* 2016; 6: 37618.
- Gabriel U, Gaudet J-P, Spadini L, Charlet L. Reactive transport of uranyl in a goethite column: an experimental and modelling study. *Chemical Geology* 1998; 151: 107-128.
- Garcia-Sanchez L, Loffredo N, Mounier S, Martin-Garin A, Coppin F. Kinetics of selenate sorption in soil as influenced by biotic and abiotic conditions: a stirred flow-through reactor study. *Journal of Environmental Radioactivity* 2014; 138: 38-49.
- Gil-García C, Rigol A, Vidal M. New best estimates for radionuclide solid–liquid distribution coefficients in soils, Part 1: radiostrontium and radiocaesium. *Journal of Environmental Radioactivity* 2009; 100: 690-696.
- IAEA. Quantification of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments for Radiological Assessments. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2009.
- IAEA. Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2010.
- Inglezakis VJ, Balsamo M, Montagnaro F. Liquid–Solid Mass Transfer in Adsorption Systems—An Overlooked Resistance? *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2020.
- Jagercikova M, Cornu S, Le Bas C, Evrard O. Vertical distributions of  $^{137}\text{Cs}$  in soils: a meta-analysis. *Journal of Soils and Sediments* 2015; 15: 81-95.
- Jarvis NJ, Taylor A, Larsbo M, Etana A, Rosén K. Modelling the effects of bioturbation on the re-distribution of  $^{137}\text{Cs}$  in an undisturbed grassland soil. *European Journal of Soil Science* 2010; 61: 24-34.
- Kookana RS, Schuller R, Aylmore L. Simulation of simazine transport through soil columns using time-dependent sorption data measured under flow conditions. *Journal of Contaminant Hydrology* 1993; 14: 93-115.
- Kurikami H, Malins A, Takeishi M, Saito K, Iijima K. Coupling the advection-dispersion equation with fully kinetic reversible/irreversible sorption terms to model

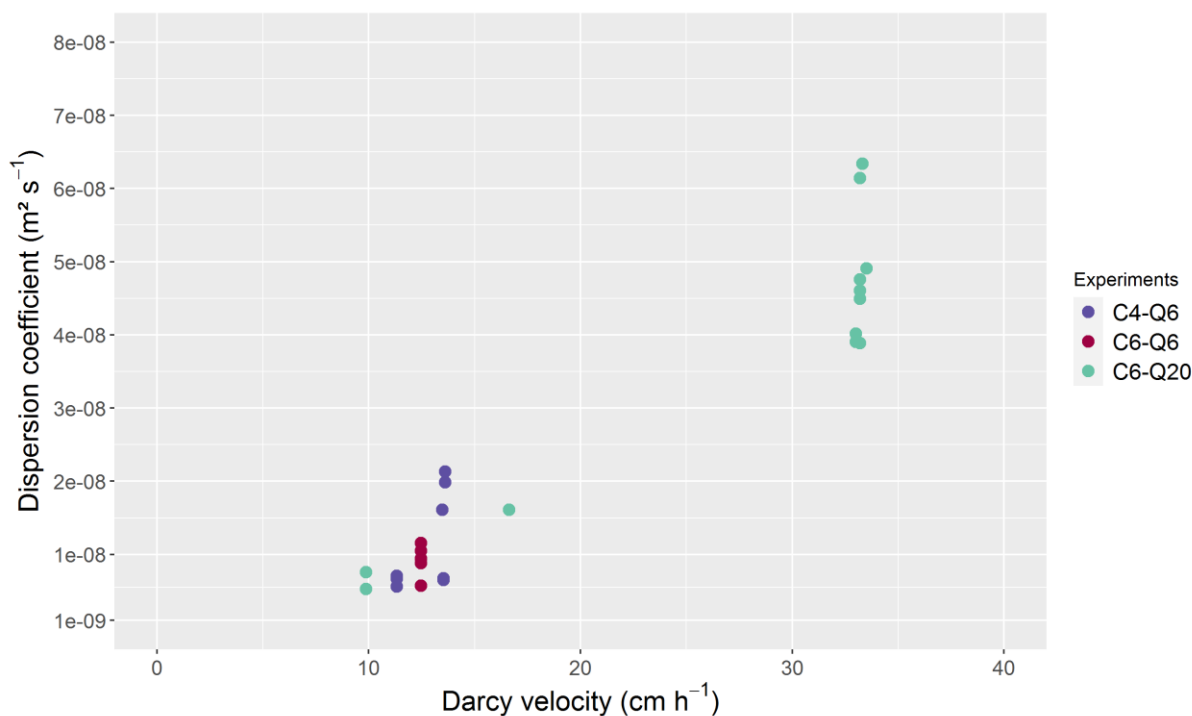
- radiocesium soil profiles in Fukushima Prefecture. *Journal of Environmental Radioactivity* 2017; 171: 99-109.
- Lee C-P, Liu C-Y, Wu M-C, Pan C-H, Tsai T-L, Wei H-J, et al. Simulation of a 2-site Langmuir model for characterizing the sorption capacity of Cs and Se in crushed mudrock under various ionic strength effects. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2013; 296: 1119-1125.
- Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, Szenknect S, Barthès V, Krimissa M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 2007; 22: 249-275.
- López-Periago JE, Arias-Estévez M, Nóvoa-Muñoz JC, Fernández-Calviño D, Soto B, Pérez-Novo C, et al. Copper retention kinetics in acid soils. *Soil Science Society of America Journal* 2008; 72: 63-72.
- Maraqa M, Zhao X, Wallace R, Voice T. Retardation coefficients of nonionic organic compounds determined by batch and column techniques. *Soil Science Society of America Journal* 1998; 62: 142-152.
- Maraqa MA, Wallace RB, Voice TC. Effects of residence time and degree of water saturation on sorption nonequilibrium parameters. *Journal of Contaminant Hydrology* 1999; 36: 53-72.
- Martin-Garin A. Méthodologie d'étude et modélisation du transport des éléments traces dans les aquifères. Application à la migration du Cadmium dans un milieu saturé riche en calcite. These de doctorat.-Université Joseph Fourier, Grenoble I, 2000.
- Martin-Garin A, Gaudet J, Charlet L, Vitart X. A dynamic study of the sorption and the transport processes of cadmium in calcareous sandy soils. *Waste Management* 2002; 22: 201-207.
- Martin-Garin A, Van Cappellen P, Charlet L. Aqueous cadmium uptake by calcite: a stirred flow-through reactor study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2003; 67: 2763-2774.
- Mazet P. Influence des écoulements transitoires sur la mobilité du strontium dans les sols partiellement saturés en eau, 2008, pp. 1 vol. (269 p.).
- Miller D, Sumner M, Miller W. A comparison of batch-and flow-generated anion adsorption isotherms. *Soil Science Society of America Journal* 1989; 53: 373-380.
- Missana T, Garcia-Gutiérrez M, Alonso U. Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. *Applied Clay Science* 2004; 26: 137-150.
- Montes ML, Silva LMS, Sá CSA, Runco J, Taylor MA, Desimoni J. Inventories and concentration profiles of <sup>137</sup>Cs in undisturbed soils in the northeast of Buenos Aires Province, Argentina. *Journal of Environmental Radioactivity* 2013; 116: 133-140.
- Nicoulaud-Gouin V, Garcia-Sanchez L, Giacalone M, Attard JC, Martin-Garin A, Bois FY. Identifiability of sorption parameters in stirred flow-through reactor experiments and their identification with a Bayesian approach. *Journal of Environmental Radioactivity* 2016; 162-163: 328-339.
- Ota M, Nagai H, Koarashi J. Modeling dynamics of <sup>137</sup>Cs in forest surface environments: Application to a contaminated forest site near Fukushima and assessment of potential impacts of soil organic matter interactions. *Science of The Total Environment* 2016; 551-552: 590-604.
- Poinssot C, Baeyens B, Bradbury MH. Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1999; 63: 3217-3227.

- Porro I, Newman ME, Dunnivant FM. Comparison of batch and column methods for determining strontium distribution coefficients for unsaturated transport in basalt. *Environmental Science & Technology* 2000; 34: 1679-1686.
- Quinodoz HA, Valocchi AJ. Stochastic analysis of the transport of kinetically sorbing solutes in aquifers with randomly heterogeneous hydraulic conductivity. *Water Resources Research* 1993; 29: 3227-3240.
- Sardin M, Schweich D, Leij FJ, van Genuchten MT. Modeling the Nonequilibrium Transport of Linearly Interacting Solutes in Porous Media: A Review. *Water Resources Research* 1991; 27: 2287-2307.
- Schnaar G, Brusseau ML. Nonideal Transport of Contaminants in Heterogeneous Porous Media: 11. Testing the Experiment Condition Dependency of the Continuous-Distribution Rate Model for Sorption-Desorption. *Water, air, and soil pollution* 2014; 225: 2136.
- Seber G, Wild C. Nonlinear regression. 1989. Search PubMed 1989: 325-365.
- Siroux B. Interactions dans un système césium, strontium/matière organique naturelle/argiles des sols. De la décontamination à la remédiation, 2017.
- Sposito G. The surface chemistry of soils: Oxford university press, 1984.
- Strebl F, Gerzabek M, Bossew P, Kienzl K. Distribution of radiocaesium in an Austrian forest stand. *Science of The Total Environment* 1999; 226: 75-83.
- Szenknect S. Transfert de radioéléments en zone non saturée : étude expérimentale et modélisation appliquée au site pilote de Tchernobyl, 2003, pp. XVI-286 f.
- Takahashi J, Onda Y, Hihara D, Tamura K. Six-year monitoring of the vertical distribution of radiocesium in three forest soils after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 2019; 210: 105811.
- Toso J, Velasco R. Describing the observed vertical transport of radiocesium in specific soils with three time-dependent models. *Journal of Environmental Radioactivity* 2001; 53: 133-144.
- Tran HN, You S-J, Hosseini-Bandegharai A, Chao H-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water Research* 2017; 120: 88-116.
- Valcke E, Cremers A. Sorption-desorption dynamics of radiocaesium in organic matter soils. *Science of The Total Environment* 1994; 157: 275-283.
- Van Genuchten M, Davidson J, Wierenga PJ. An Evaluation of Kinetic and Equilibrium Equations for the Prediction of Pesticide Movement Through Porous Media 1. *Soil Science Society of America Journal* 1974; 38: 29-35.
- Wang T-H, Li M-H, Teng S-P. Bridging the gap between batch and column experiments: A case study of Cs adsorption on granite. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 161: 409-415.
- Weber Jr WJ. Evolution of a technology. *Journal of Environmental Engineering* 1984; 110: 899-917.
- Zimmerman JR. The impact of pore-water velocity on nonequilibrium transport of nonionic organic compounds in soil: Michigan State University. Department of Civil and Environmental Engineering, 1998.

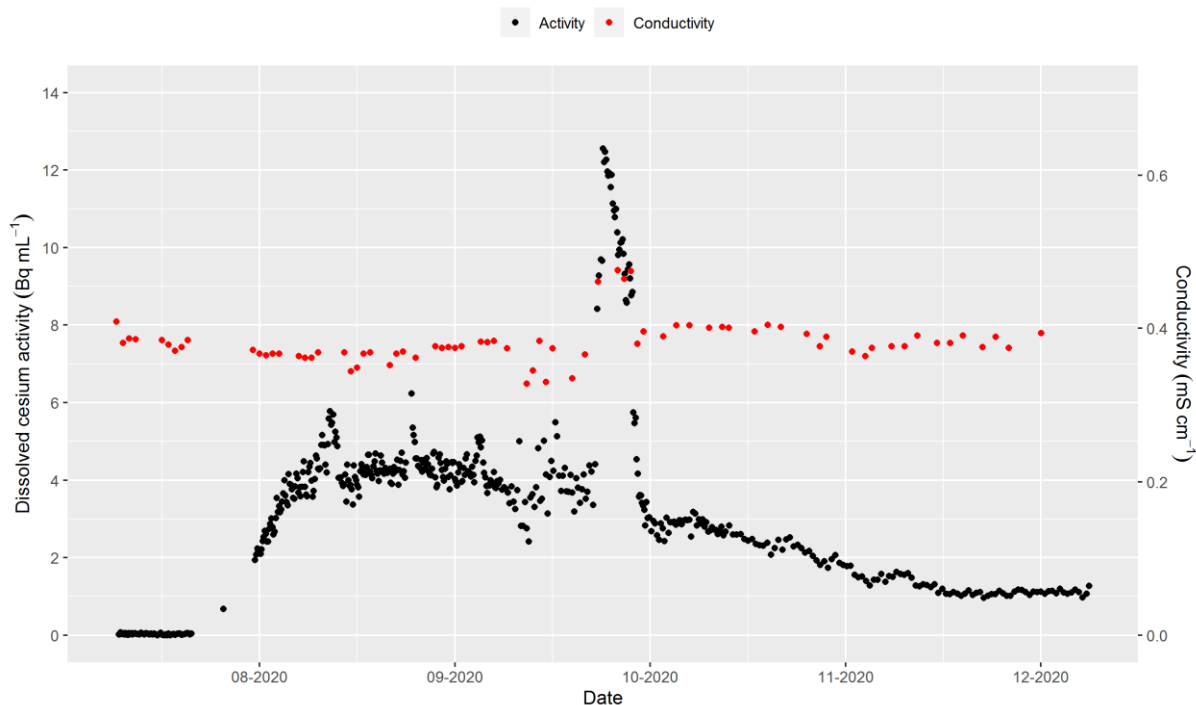
## Supplementary data

**Table chap4 SII-8 :** Summary of the tracing experiments conditions and the corresponding dispersion coefficients fitted on each experiment.

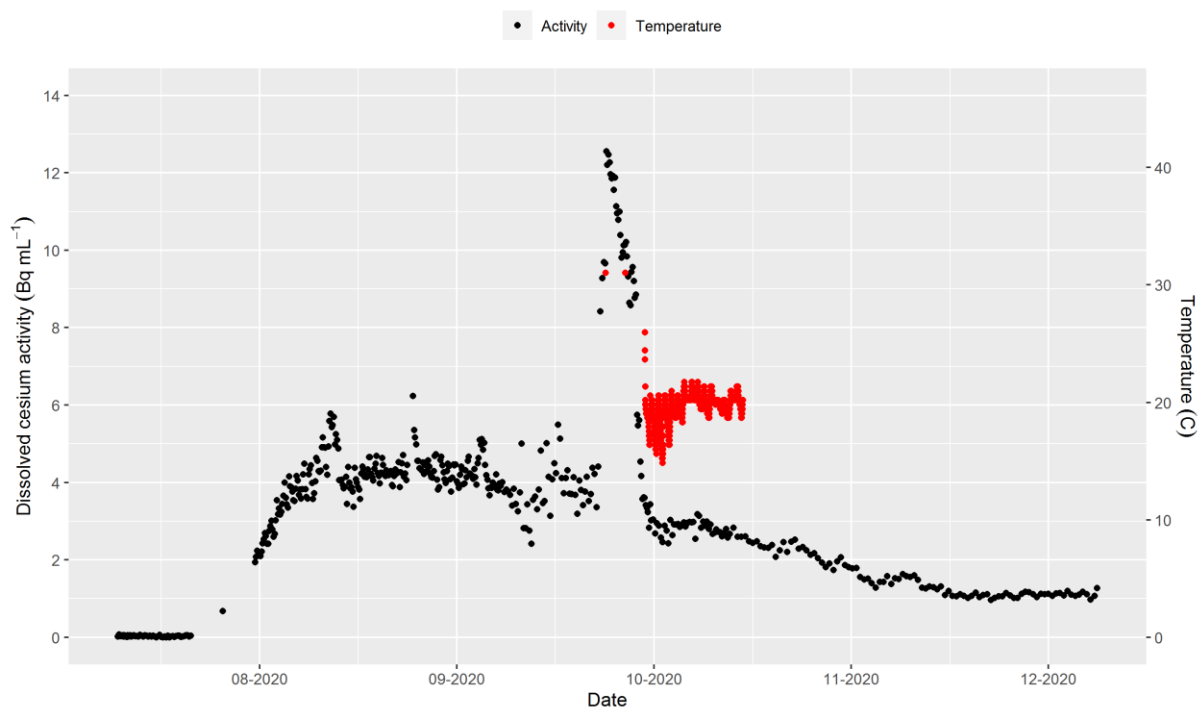
| Column        | Flow rate<br>(ml h <sup>-1</sup> ) | Porosity (-) | Darcy velocity<br>(cm h <sup>-1</sup> ) | Vin (ml) | D (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|---------------|------------------------------------|--------------|-----------------------------------------|----------|-------------------------------------|
| <b>C4-Q6</b>  | 4,893                              | 0,55         | 11,327                                  | 0,1      | 6,70E-09                            |
|               | 4,893                              |              | 11,327                                  | 0,1      | 6,79E-09                            |
|               | 4,893                              |              | 11,327                                  | 0,1      | 7,04E-09                            |
|               | 4,893                              |              | 11,327                                  | 0,1      | 5,58E-09                            |
|               | 5,85                               |              | 13,543                                  | 0,1      | 6,53E-09                            |
|               | 5,85                               |              | 13,543                                  | 0,1      | 6,72E-09                            |
|               | 5,88                               |              | 13,612                                  | 2,41     | 1,99E-08                            |
|               | 5,82                               |              | 13,473                                  | 2,41     | 1,61E-08                            |
|               | 5,88                               |              | 13,612                                  | 2,41     | 2,13E-08                            |
| <b>C6-Q6</b>  | 5,88                               | 0,6          | 12,478                                  | 2,315    | 5,71E-09                            |
|               | 5,88                               |              | 12,478                                  | 2,315    | 9,40E-09                            |
|               | 5,88                               |              | 12,478                                  | 2,315    | 8,79E-09                            |
|               | 5,88                               |              | 12,478                                  | 2,315    | 1,16E-08                            |
|               | 5,88                               |              | 12,478                                  | 2,315    | 1,05E-08                            |
| <b>C6-Q20</b> | 9,8                                | 0,75         | 16,637                                  | 2,315    | 1,61E-08                            |
|               | 19,44                              |              | 33,002                                  | 2,315    | 4,01E-08                            |
|               | 19,44                              |              | 33,002                                  | 2,315    | 3,91E-08                            |
|               | 5,82                               |              | 9,880                                   | 2,315    | 5,26E-09                            |
|               | 5,82                               |              | 9,880                                   | 2,315    | 7,55E-09                            |
|               | 19,56                              |              | 33,206                                  | 2,315    | 4,49E-08                            |
|               | 19,56                              |              | 33,206                                  | 2,315    | 4,61E-08                            |
|               | 19,56                              |              | 33,206                                  | 2,315    | 4,75E-08                            |
|               | 19,56                              |              | 33,206                                  | 2,315    | 3,89E-08                            |
|               | 19,74                              |              | 33,512                                  | 2,315    | 4,91E-08                            |
|               | 19,56                              |              | 33,206                                  | 2,315    | 6,14E-08                            |
|               | 19,62                              |              | 33,308                                  | 2,315    | 6,34E-08                            |



**Figure chap4 SII-10:** Variation of the dispersion coefficient as a function of the Darcy velocity. Each dot corresponds to least squares fit of the convection diffusion equation on a tracing experiment. Colors (Purple, red and green) indicate on which column the tracing experiment was conducted.



**Figure chap4 SII-11:** Breakthrough curve of experiment C6-Q20 (Black) and conductivity monitoring during this experiment (Red) showing a correspondence between the cesium concentration spike and the increase in solution conductivity.



**Figure chap4 SII-12:** Breakthrough curve of experiment C6-Q20 (Black) and temperature monitoring during this experiment (Red) showing a correspondence between the cesium concentration spike and the increase of temperature.



### III. Conclusions du chapitre

Cette étude a permis de démontrer que les paramètres de sorption peuvent être influencés par les conditions expérimentales dans lesquelles ils ont été identifiés. A l'aide d'une série d'expériences de sorption en conditions statiques (batchs fermés) et de transport réactif en conditions agités (réacteurs ouverts) et en milieux poreux (colonnes de sol), une analyse inverse de l'isotherme de sorption et des courbes de percée obtenues avec le modèle EK5 a permis de tirer plusieurs conclusion.

Dans des conditions agitées (batchs fermés et ouverts), les paramètres EK5 ajustés ont suggéré qu'à l'équilibre, l'affinité des sites cinétiques était plus forte en conditions d'écoulement (3489 contre 634 L kg<sup>-1</sup>) tandis que celle des sites instantanés restait inchangée (40 contre 31 L kg<sup>-1</sup>). La capacité de rétention des sites à l'équilibre était plus faibles en conditions statiques (3.08E-03 contre 1.38E-02 mol kg<sup>-1</sup>) tandis que celle des sites cinétiques restait stable (6,32E-06 contre 4,83E-06 mol kg<sup>-1</sup>). Les variations des paramètres de sorption entre ces deux échelles ont été expliquées par l'influence des dispositifs utilisés. D'une part, les réacteurs ouverts permettent d'explorer la rétention du césium dans des conditions de non-équilibre ce qui induit une mauvaise description de l'équilibre de sorption notamment à très faibles concentrations. D'autre part, le renouvellement de la solution dans les réacteurs ouverts permet de dissimuler les effets de la compétition ionique sur la capacité de rétention du césium.

Dans des conditions d'écoulement (réacteurs ouverts et colonnes de sol), les paramètres EK5 obtenues suggèrent qu'en milieu poreux, les processus de rétention chimique n'étaient pas suffisants pour décrire le transport réactif du césium. Bien que les paramètres de sorption cinétiques ( $k^+$ ,  $k^-$  et  $C_{s2}^{max}$ ) sont peu impactés par le changement d'échelle, les paramètres d'équilibre ( $K_{d1}$  et  $C_{s1}^{max}$ ) étaient très différents. Ainsi, en milieux poreux, les sites à l'équilibre ne peuvent plus être uniquement interprétés comme des sites de sorption à faible affinité et forte capacité de rétention. Ils peuvent notamment représentés une zone de séjour temporaire de la contamination entre la solution et les sites de sorption à forte affinité. Ce retard additionnel peut être dû à une zone de diffusion lente du césium au niveau de la couche limite autour des particules solides. Ces résultats ont suggéré que des processus de limitation de transfert peuvent s'ajouter au non-équilibre chimique dans les milieux poreux. Ces processus doivent donc être pris en compte dans la modélisation du transport réactif du césium.

## Discussion générale et perspectives

## I. Discussion générale :

Ce travail de recherche s'est intéressé à la validation d'un modèle de sorption du césium (EK) alternatif au  $K_d$  prenant en compte l'équilibre, le non-équilibre et la non-linéarité des processus de sorption. Ce modèle a été appliqué à des données issues d'une part du terrain suite à l'accident de Fukushima et d'autre part du laboratoire à différentes échelles expérimentales (réacteurs fermés, réacteurs ouverts et colonnes de sol).

Les points majeurs issus de ces travaux de thèse sont synthétisés ci-après :

### **La prise en compte du non-équilibre améliore la modélisation du transport réactif du Cs dans les milieux poreux**

La première partie de ce travail (**Chapitre 2**) s'est focalisée sur l'influence de la prise en compte du non-équilibre sur la migration verticale du  $^{137}\text{Cs}$  dans des sols forestiers contaminés suite à l'accident de Fukushima en 2011. Il a été démontré que le modèle EK, comparé au modèle au  $K_d$ , reproduisait mieux les profils de contamination mesurés durant la période 2013-2018 sur quatre parcelles forestières. Cette amélioration consistait en une meilleure reproduction de la persistance de la contamination près de la surface durant toute la période d'étude. Elle consistait également en une faible migration de la contamination vers les couches les plus profondes du sol.

L'analyse des paramètres obtenus par le modèle EK a suggéré que la sorption du  $^{137}\text{Cs}$ , dans les conditions étudiées, était régie principalement par un non-équilibre caractérisé par une rétention rapide (temps caractéristique de sorption de l'ordre de 1 à 7 heures) et d'une désorption très lente voire quasi-irréversible (temps caractéristique de désorption de  $3,2 \times 10^0$  à  $3,4 \times 10^6$  ans). La participation des sites à l'équilibre à la sorption était négligeable avec moins de 0,01% de la contamination sorbée sur ces sites.

L'intérêt de la prise en compte du non-équilibre dans la modélisation de la sorption a été confirmé par l'étude de l'évolution des profils de contamination à court et long terme. A court terme, la simulation d'un profil de contamination en juin 2011 (soit 3 mois après l'accident de Fukushima) a montré un établissement rapide d'un profil exponentiel de contamination sur les 5 premiers centimètres du sol. Le profil simulé correspondait à un profil mesuré dans le cadre d'une étude indépendante sur le même site forestier. Le modèle  $K_d$  n'a pas permis la reproduction de l'établissement rapide de ce profil et a prédit que la quasi-totalité de la contamination persistait toujours sur le premier centimètre du sol 3 mois après l'accident. A long terme (juin 2030), le modèle EK a prédit une persistance de la forme exponentielle du profil avec une concentration de la contamination à la surface du sol (5 premiers centimètres) tandis que le modèle  $K_d$  a prédit une forme gaussienne du profil avec un pic de concentration à environ 8 cm de la surface. Le profil exponentiel prédit par le modèle EK semble cohérent avec des profils mesurés 20 ans après l'accident de Tchernobyl.

L'hypothèse d'un modèle à l'équilibre (de type  $K_d$ ) couplé à une équation d'advection dispersion génère toujours un profil de contamination de forme gaussienne. En effet, le

modèle  $K_d$  se traduit juste par un retard du pic de contamination sans changement de la forme du profil. Cette formulation à l'équilibre induit également une constance de la vitesse de migration verticale de la contamination tout au long de la simulation. Tout cela semble s'éloigner du comportement du  $^{137}\text{Cs}$  dans les milieux poreux. En effet, cet élément est principalement sorbé par les minéraux argileux. Cette sorption est difficilement réversible quand elle a lieu sur les sites spécifiques de ces argiles (Frayed Edge Sites « FES » et sites interfoliaires hydratés ou non hydratés). C'est cette sorption quasi-irréversible qui induit la persistance de la contamination au niveau de la surface et sa forme exponentielle. Le contraste entre la sorption rapide du césium et sa lente désorption peut expliquer la décroissance de la vitesse de migration observée sur le terrain. Cela indique que l'hypothèse du non-équilibre semble plus adaptée à la description de la migration verticale du césium dans les milieux poreux.

### **L'identification des paramètres de sorption sur le terrain nécessite un jeu de données conséquent**

Cette étude a démontré la non-idéalité du transport du césium dans les milieux poreux. Pourtant, elle n'a pas permis d'identifier de façon précise tous les paramètres de sorption du modèle. En effet, seul le paramètre de sorption cinétique  $k^+$  a été identifié de façon précise tandis que les intervalles de confiance associés aux paramètres d'équilibre  $K_{d1}$  et de désorption cinétique  $k^-$  étaient étalés respectivement sur 10 et 8 ordres de grandeur.

Le jeu de données exploité dans cette étude est très riche. L'évolution des profils de contamination a été suivie sur une période de 5 ans (2013-2018). Les profils de contamination sont très détaillés avec des épaisseurs de couches assez fines (1 cm en moyenne) et une mesure de plusieurs propriétés sur chaque couche (stock en  $^{137}\text{Cs}$ , teneur en eau, densité volumique, ratio C/N). Un suivi régulier de la dégradation et de l'alimentation de la couche organique par le  $^{137}\text{Cs}$  a été réalisé tout au long de la période d'étude.

Cependant, deux données primordiales manquaient pour pouvoir simuler le transfert du  $^{137}\text{Cs}$  dans cette étude. D'une part la vitesse d'infiltration de l'eau dans le sol et d'autre part le terme source de la contamination. Concernant la vitesse d'infiltration, nous avons fait le choix de la déduire à partir des moyennes mensuelles de précipitation de la région étudiée. Cependant, cette vitesse peut varier de façon saisonnière (voire journalière). Cela peut avoir un effet direct sur le transport du césium. En effet, le temps de séjour a une influence majeure sur la sorption du césium notamment quand celle-ci est décrite par une loi cinétique. Une description fine de l'infiltration de l'eau dans le milieu étudié permettrait donc une meilleure estimation de la migration du césium et par conséquent une meilleure identification des paramètres de sorption. Concernant le terme source, nous avons fait le choix dans cette étude de le diviser en deux parties. Un apport instantané (10% de l'apport total) qui arrive directement au sol dans les premières 24 heures suivant l'accident de Fukushima et un apport continu (90% de l'apport total) qui suit la dynamique de dégradation de la couche organique. L'apport total sur chaque profil a été égal au stock mesuré sur chaque profil à chaque date de prélèvement afin de garantir le respect du bilan de masse dans chaque simulation. Toutes ces hypothèses ont été choisies afin de reproduire au mieux le dépôt du césium dans des situations

post accidentelles. Pourtant, plusieurs incertitudes restent associées à ces choix. Par exemple, l'hétérogénéité spatiale des dépôts ainsi que le prélèvement racinaire n'ont pas été pris en compte dans cette étude ce qui pourrait directement influencer la quantité de césium présente en solution.

Nous avons donc poussé dans cette étude l'analyse des données disponibles au maximum de ce qu'elles peuvent révéler sans pour autant maîtriser tout ce qu'une validation rigoureuse *in situ* du modèle EK aurait exigé. Une étude en conditions contrôlées permettra donc d'obtenir des conclusions plus probantes sur la validité des hypothèses de non-idéalité de la sorption.

### **La sorption du césium peut avoir lieu dans des conditions de non-équilibre et de non-linéarité**

La deuxième partie de ce travail de recherche (**Chapitre 3**) s'est focalisée sur l'étude de l'influence du non-équilibre et de la non-linéarité sur la sorption du césium dans des conditions contrôlées. A partir d'une série d'expériences en réacteurs parfaitement agités réalisée sur deux sols de caractéristiques physico-chimiques contrastées, il a été démontré que, en fonction des conditions de débit d'écoulement et de concentration injectée, la réaction de sorption du césium peut avoir lieu dans des conditions non idéales de sorption. Cette non-idéalité peut être attribuée à un non-équilibre chimique et à une non-linéarité de la réaction de sorption. Le dispositif de réacteur ouvert parfaitement agité a été choisi pour réaliser ces expérimentations parce qu'il offre un bon compromis entre la simplicité du dispositif, la maîtrise et le nombre des conditions expérimentales prises en compte. En effet, ce dispositif permet une étude des phases de sorption et de désorption de façon continue. Il permet également de varier le débit d'écoulement et la concentration injectée. Enfin, l'agitation permanente du réacteur assure une accessibilité de la solution à l'ensemble des sites de sorption disponible dans le sol.

Les résultats obtenus montrent que le modèle EK5, qui prend en compte le non-équilibre et la non-linéarité de la sorption, reproduit mieux les courbes de percées pour l'ensemble des conditions expérimentales que le modèle  $K_d$  ou même le modèle EK3 (non-équilibre sans saturation).

### **Deux sites de sorption contrastés participent à la sorption du césium.**

La paramétrisation du modèle EK5 a montré que les sites à l'équilibre sont caractérisés par une faible affinité au césium ( $40 - 60 \text{ L kg}^{-1}$ ) et une forte capacité de sorption équivalente à la capacité d'échange cationique CEC du sol. Les sites cinétiques ont une forte affinité au césium caractérisée par une sorption très rapide (temps caractéristique de sorption de 0.2 à 0.3 heures) et désorption plus lente (temps caractéristique de désorption de 3 à 9 jours). La capacité de rétention de ces sites est pourtant très faible et est équivalente à 0,02-0,04% de la CEC.

En analysant les quantités sorbées sur chacun de ces sites, il a été démontré que la concentration du césium disponible en solution influence la participation des sites à la

réaction de sorption. En effet, les expériences à faible concentration ont montré que la réaction de sorption a lieu d'abord sur les sites cinétiques. Après la saturation de ces sites, les sites à l'équilibre commencent à sorber le césium. Inversement, durant l'étape de désorption, les sites à l'équilibre désorbent en premier et ensuite, si l'expérience de désorption est assez longue, on commence à observer une désorption à partir des sites cinétiques.

### **Les sites de sorption peuvent être associés aux sites présents dans les minéraux argileux**

Nous avons suggéré que les sites de sorption (à l'équilibre et cinétiques) supposées par le modèle EK5 peuvent être associés aux sites d'échangeurs d'ions et de complexation de surface présents dans le sol. Deux arguments ont été présentés pour justifier cette équivalence : la densité de ces sites et leur réactivité au césium.

Plusieurs études précédentes ont montré que les surfaces de complexation de surface sont caractérisées par une forte affinité au césium. Ces sites sont généralement présents sur les sites spécifiques de rétention du césium (FES, sites interfoliaires). Inversement, les sites d'échangeurs d'ions sont caractérisés par une faible affinité au césium et peuvent être associées aux sites planaires des minéraux argileux. Ce contraste de réactivité présente donc un premier argument en faveur d'une association :

Sites à l'équilibre ↔ site d'échangeurs d'ions

Sites cinétiques ↔ sites de complexation de surface

Le deuxième argument en faveur de cette équivalence est la comparaison des densités de chacun de ces sites. Pour calculer la densité des échangeurs d'ions et des sites de complexation de surface, nous avons considéré uniquement les sites présents sur trois minéraux argileux : l'illite, la montmorillonite et la kaolinite. Une base de données des densités des sites d'échangeurs d'ions et de complexation de surface présents sur ces trois minéraux a été proposée dans le cadre d'une thèse précédente (Cherif, 2017). Ainsi, en connaissant la quantité de ces trois minéraux présents dans un sol, on peut déduire la densité des sites d'échangeurs et de complexation associés. Les résultats obtenus ont montré que les échangeurs d'ions ont une densité équivalente à la CEC du sol similairement aux sites à l'équilibre postulés par le modèle EK5. Les sites de complexation de surface représentent de leur part 0,01 % et 0,05 % des CEC des sols S et H respectivement. Ces pourcentages sont du même ordre de grandeur que les densités des sites cinétiques proposées par le modèle EK5 (0,04% et 0,02% des CEC des sols S et H respectivement).

### **Les paramètres de sorption dépendent des conditions expérimentales dans lesquelles ils ont été identifiés.**

La troisième partie de ce travail de recherche (**Chapitre 4**) s'est focalisée sur l'étude de l'effet du dispositif expérimental sur les paramètres de sorption obtenus par le modèle EK5. Sur le même sol (S), la sorption du césium a été étudiée sur trois échelles expérimentales (batchs fermés, réacteurs ouverts et colonnes de sol). Les résultats obtenus ont montré que

l'échelle expérimentale influence la performance du modèle et sa capacité à identifier précisément les paramètres de sorption.

#### Comparaison batchs vs réacteurs ouverts :

Les expériences en réacteurs fermés (batchs) ont été bien reproduites par le modèle EK5. La décroissance non-linéaire du coefficient de distribution  $R_d$  avec la concentration en solution a été bien décrite par les deux sites de sorption supposés par le modèle. Cependant, l'isotherme de sorption a été mesurée uniquement après atteinte de l'équilibre (48 heures) ce qui n'a pas permis d'identifier les paramètres de sorption cinétiques  $k^+$  et  $k^-$ .

En comparant les paramètres de sorption obtenus en batchs et en réacteurs ouverts (Chapitre 3), nous constatons une diminution de la réactivité des sites de sorption en conditions statiques. En effet, une légère diminution de la valeur du  $K_{d1}$  a été observée (31 L kg<sup>-1</sup> en batch contre 40 L kg<sup>-1</sup> en réacteur) tandis qu'un écart plus important a été observé entre les constantes d'équilibre des sites cinétique  $K_{d2}$  (631 L kg<sup>-1</sup> contre 3489 L kg<sup>-1</sup> en réacteur). La densité des sites cinétiques est restée quasi inchangée entre les deux échelles (6,32E-06 mol kg<sup>-1</sup> en batch contre 4,83E-06 mol kg<sup>-1</sup> en réacteur) tandis que la densité des sites à l'équilibre a légèrement diminué (3,08E-03 mol kg<sup>-1</sup> en batch contre 1,38E-02 mol kg<sup>-1</sup> en réacteur).

Deux hypothèses ont été proposées pour justifier l'écart des paramètres entre les deux échelles. D'une part, l'identifiabilité de l'équilibre de sorption sur chaque échelle et d'autre part l'influence de la compétition cationique sur la réactivité et la capacité de sorption des sites. En effet, le protocole en réacteurs fermés a permis d'étudier l'équilibre de sorption après 48 heures sur une large gamme de concentrations tandis que les réacteurs ouverts n'ont permis d'observer cet équilibre qu'à trois concentrations. Les paramètres EK obtenus en réacteur n'ont pas permis de bien décrire l'équilibre de sorption notamment sur les très faibles concentrations de césium.

La deuxième explication proposée pour justifier l'écart entre les paramètres batchs et réacteurs est la compétition cationique. En effet, les expériences en batchs sont réalisées dans des conditions statiques ce qui permet aux cations présents initialement dans le sol de persister en solution. Ces cations (notamment le potassium K<sup>+</sup>) peuvent avoir des propriétés de rétention similaires au césium Cs<sup>+</sup> et peuvent potentiellement être ré-adsorbés par la phase solide. Cet effet de compétition n'est pas présent en réacteur ouvert puisque le renouvellement de la solution permet de chasser les éléments désorbés de la chambre du réacteur. Cela induit donc une capacité de sorption du césium plus forte en conditions dynamiques ce qui est cohérent avec les paramètres EK5 obtenus sur les deux échelles.

#### Comparaison colonnes de sol vs réacteurs ouverts :

Les courbes de percée obtenues à partir des expériences en colonnes ont été reproduites de manière satisfaisante par le modèle EK5. En effet, les allures des trois courbes observées ont été généralement reproduites par le modèle avec quelques écarts au niveau des pics de concentration (notamment pour l'expérience à forte concentration).

En comparant les paramètres de sorption obtenus en réacteurs ouverts et individuellement sur chaque colonne de sol (**Chapitre 4**), nous constatons une variation minime des paramètres de sorption des sites cinétiques entre les deux échelles tandis que les paramètres de sorption à l'équilibre dépendent fortement des conditions expérimentales de débits d'écoulement et de concentrations injectées.

Ces résultats suggèrent que dans les conditions d'écoulement en milieux poreux, d'autres processus non chimiques influencent le transport réactif du césium. Parmi ces processus, le non-équilibre physique, qui inclue toutes les limitations du transport dues à la structure du milieu poreux (présence de zones immobiles, de film de diffusion, ou de diffusion intra-particulaire,..), peut expliquer le retard supplémentaire observé sur les courbes de percée issues des colonnes de sol.

### **Un protocole pour une identification précise des paramètres de sorption du modèle EK5**

Ce travail de recherche a permis d'extraire les paramètres du modèle EK sur différentes échelles expérimentales. Ces expériences ont des degrés de complexité contrastés et permettent d'accéder à différentes informations sur la rétention du césium. Nous allons discuter dans ce paragraphe du protocole le plus adapté (moins compliqué et plus précis) pour identifier l'ensemble des paramètres EK5.

#### **Paramètres de saturation des sites ( $C_{s1}^{max}$ ; $C_{s2}^{max}$ ) :**

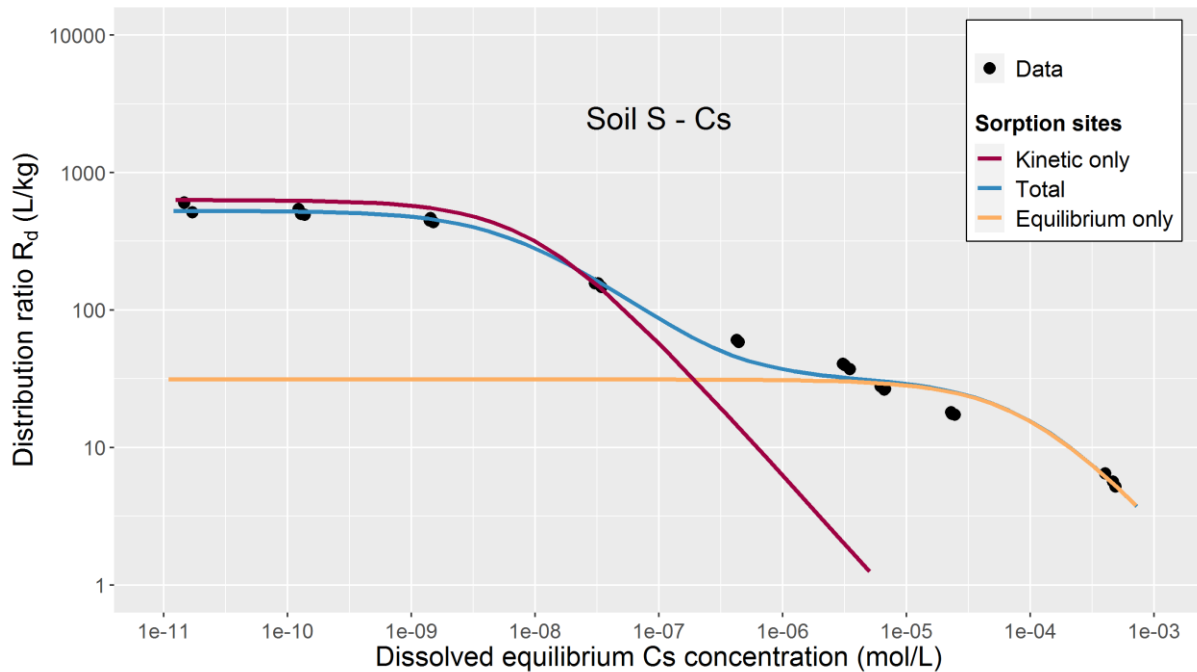
Sur les différentes échelles expérimentales étudiées, nous avons démontré que les degrés de saturation des sites des sorption sont peu impactés par l'échelle expérimentale sur laquelle ils ont été identifiés.

Dans le chapitre 3, nous avons établi une équivalence entre les degrés de saturation  $C_{s1}^{max}$  et  $C_{s2}^{max}$  et la densité des sites d'échangeurs d'ions et de complexation de surface présents sur les minéraux argileux. Cette méthode peut représenter une première façon de déterminer les valeurs  $C_{s1}^{max}$  et  $C_{s2}^{max}$  sans devoir effectuer d'expériences de sorption. Il suffit de mesurer les quantités de minéraux argileux présentes dans le sol (illite, montmorillonite, et kaolinite) et déduire directement les densités de ces sites. Cependant, cette méthode présente quelques inconvénients. D'une part, l'analyse des minéraux argileux (par DRX) peut s'avérer très couteuse. D'autre part, cette méthode permet une estimation semi quantitative des proportions des minéraux argileux présents dans le sol ce qui peut induire une incertitude importante sur les valeurs obtenues. Cette incertitude peut s'avérer encore plus importante sur les sols peu argileux (sol S utilisé dans cette thèse par exemple).

Une autre façon d'estimer ces deux paramètres serait à partir de l'isotherme de sorption obtenue à partir des réacteurs fermés. Comme nous l'avons démontré précédemment, les sites à l'équilibre et cinétiques participent différemment à la réaction de sorption en fonction de la concentration de césium disponible en solution. Ainsi, sur l'isotherme de sorption, la première inflexion de la courbe (à faible concentration) correspond à  $C_{s2}^{max}$  tandis que la deuxième inflexion (à forte concentration) correspond à  $C_{s1}^{max}$ .



Ainsi, en réalisant une série d'expériences de sorption en réacteurs fermés avec suffisamment de points, il est possible d'identifier précisément les paramètres de saturation du modèle EK5. Cette approche a l'avantage d'être rapide, moins coûteuse et valable pour n'importe quel couple radionucléide/sol.



**Figure D. I-1 :** Contribution des sites à l'équilibre (orange) et cinétiques (rouge) à la sorption en fonction de la concentration en solution en réacteurs fermés

Paramètres de réactivité des sites ( $K_{d1}$ ;  $k^+$ ;  $k^-$ ):

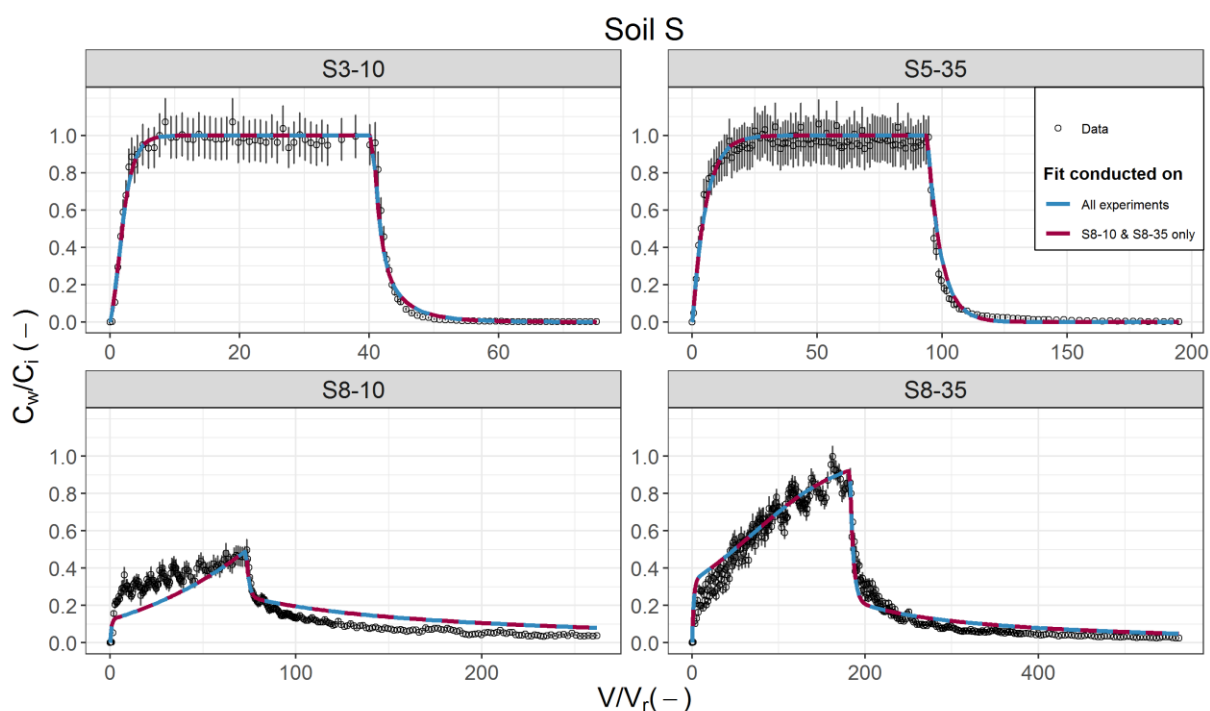
La comparaison des paramètres obtenus en batchs et réacteurs ouverts a montré que le coefficient de distribution des sites à l'équilibre  $K_{d1}$  était peu sensible au changement d'échelle ( $31 \text{ L kg}^{-1}$  en batch contre  $40 \text{ L kg}^{-1}$  en réacteur). Il est donc préférable de privilégier les expériences en batchs pour identifier ce paramètre. Cependant, les paramètres de rétention cinétique  $k^+$  et  $k^-$  ne peuvent pas être identifiés dans des conditions statiques de sorption. Il est donc nécessaire de réaliser des expériences en réacteurs ouverts pour identifier ces deux paramètres. Ces expériences doivent au moins être réalisées à deux débits différents afin de bien observer les effets du non-équilibre chimique sur la sorption. Concernant la concentration injectée, il est préférable que les expériences en réacteurs ouverts soient réalisées à la plus faible concentration possible. En effet, nous avons démontré dans ce travail que la participation des sites cinétiques à la sorption est plus importante à faible concentration. Les phases de sorption et de désorption doivent également être suffisamment longues afin de bien observer l'effet de l'atteinte de l'équilibre de sorption/désorption sur la courbe de percée.

Nous recommandons donc la réalisation de deux expériences en réacteurs ouverts à faible concentration et à deux débits différents afin d'identifier les paramètres  $k^+$  et  $k^-$  avec précision.

**Table D. I-1** : Synthèse des protocoles expérimentaux permettant l'identification des paramètres du modèle EK5

| Paramètres EK5             | $K_{d1}$ (L kg <sup>-1</sup> )    | $k^+$ (L kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )           | $k^-$ (s <sup>-1</sup> ) | $C_{s1}^{\max}$ (mol kg <sup>-1</sup> ) | $C_{s2}^{\max}$ (mol kg <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| Protocole d'identification | Isotherme de sorption (48 heures) | Réacteurs ouverts (faible concentration, deux débits) |                          | Isotherme de sorption (48 heures)       | Isotherme de sorption (48 heures)       |

Afin de vérifier la capacité de ce protocole à retrouver les paramètres de sorption du modèle EK5, nous avons comparé l'ajustement global effectué sur les quatre expériences en réacteurs ouverts (Chapitre 3) à un deuxième ajustement effectué uniquement sur les expériences à faible débit (S8-10 & S8-35). L'objectif de ce deuxième ajustement était d'identifier uniquement  $k^+$  et  $k^-$  en fixant les valeurs des autres paramètres ( $K_{d1}$ ,  $C_{s1}^{\max}$  et  $C_{s2}^{\max}$ ) aux valeurs obtenues en batchs. Le résultat obtenu montre une superposition parfaite entre les courbes obtenues à partir des deux ajustements (**Figure D. I-2**) ce qui confirme la capacité du protocole proposé à identifier les paramètres du modèle EK5.



**Figure D. I-2** : Courbes de percée en réacteurs ouverts simulées par le modèle EK5. La courbe bleue représente un ajustement des 5 paramètres sur les 4 expériences. La courbe rouge représente un ajustement des paramètres cinétiques ( $k^+$  et  $k^-$ ) sur les manip S8-10 et S8-35 en fixant les autres paramètres ( $K_{d1}$ ,  $C_{s1}^{\max}$  et  $C_{s2}^{\max}$ ) aux valeurs identifiées en réacteurs fermés.

## II. Conclusion générale

Le travail de recherche mené durant cette thèse a permis de contribuer à l'amélioration de la caractérisation du transport réactif du césium dans les milieux poreux en fournissant des réponses aux questions spécifiques posées précédemment (**Chapitre 1**) :

- 1) **Quel est le degré d'importance et d'influence du non-équilibre sur la migration du césium dans les milieux poreux en conditions réelles ?**
  - Le non-équilibre permet de mieux décrire la migration verticale du césium dans des conditions post-accidentelles.
  - Cette hypothèse permet de reproduire l'établissement rapide des profils de césium à court terme et sa persistance en surface à long terme.
- 2) **Peut-on identifier de façon précise les paramètres de non-équilibre directement sur l'échelle terrain ?**
  - L'identification précise des paramètres de non-équilibre sur le terrain nécessite une connaissance exhaustive des conditions de transport (terme source de contamination, conditions d'écoulement, hétérogénéité spatiale des conditions, etc.)
- 3) **Peut-on proposer un protocole expérimental simplifié capable de décrire la réaction de sorption du césium dans des conditions de non-équilibre et de non-linéarité ?**
  - Le modèle EK5 permet de décrire les réactions de sorption et de désorption du césium dans des conditions de non-équilibre chimique et de non-linéarité.
  - Les expériences en réacteurs ouverts parfaitement agités permettent une identification précise des paramètres EK5.
  - Au moins deux expériences à faibles concentrations et à débits différents sont nécessaires pour caractériser le non-équilibre chimique.
  - La non-linéarité de la sorption peut être identifiée en réacteurs ouverts ou à partir d'une isotherme de sorption couvrant une large gamme de concentrations.
- 4) **Les paramètres identifiés sont-ils applicables sur toutes les échelles expérimentales ? Le cas échéant, sait-on expliquer ces effets d'échelles ?**
  - Les paramètres EK dépendent du protocole expérimental utilisé pour les identifier.
  - En milieux agités (réacteurs fermés vs ouverts), les paramètres EK ( $K_{d1}$ ,  $K_{d2}$ ,  $C_{s1}^{max}$  et  $C_{s2}^{max}$ ) restent cohérents entre les deux échelles. Cependant, les deux échelles explorent plus ou moins bien les aspects de la sorption du césium. Les batchs fermés permettent une bonne identification des paramètres d'équilibre tandis que les réacteurs ouverts permettent une bonne estimation des cinétiques de sorption et de désorption.
  - En milieux poreux, les paramètres EK effectifs de la sorption cinétique ( $k^+$ ,  $k^-$ ,  $C_{s2}^{max}$ ) sont cohérents avec les réacteurs. En revanche, les paramètres effectifs de la sorption équilibrée ( $K_{d1}$ ,  $C_{s1}^{max}$ ) traduisent une plus forte rétention du  $^{137}\text{Cs}$  qu'en réacteur/isotherme et sont variables selon les conditions de

débit/concentration d'injection. Ces résultats suggèrent que les paramètres EK effectifs en colonne sont influencés par d'autres processus physiques (films de diffusion, diffusion intra-particulaires) s'ajoutent au non-équilibre chimique et à la non-linéarité de la sorption observés en réacteur. Ces processus doivent donc être pris en compte dans la modélisation du transport réactif du césium.

### III. Perspectives

Les résultats obtenus durant ce travail de thèse conduisent à de nouvelles perspectives de recherche afin de confirmer certaines hypothèses et mieux comprendre la contribution du non-équilibre et la non-linéarité au transport réactif du césium dans les milieux poreux.

L'étude du transport vertical du césium *in situ* a été réalisée à partir de profils de contamination mesurés dans une région forestière de la région de Fukushima. Elle a permis d'illustrer l'effet de la prise en compte du non-équilibre sur la modélisation du transport réactif du césium. Cependant, elle n'a pas permis une identification précise des paramètres associés à ce non-équilibre. Nous recommandons donc d'étudier la capacité de sorption de ce sol dans des conditions contrôlées similaires à celle employée dans ce travail de thèse. Cette étude permettrait notamment de :

- Etendre l'étude d'applicabilité des paramètres EK aux conditions de terrain. En effet, notre étude d'applicabilité s'est limitée à des expériences réalisées au laboratoire (batchs, réacteurs, colonnes). Ainsi, en étudiant ce sol au laboratoire, nous pourrions vérifier l'applicabilité des paramètres EK sur des données terrains concernant le même sol.
- Valider la capacité du protocole expérimental simplifié (Isotherme de sorption + deux expériences en réacteur) à identifier de façon précise les paramètres du modèle EK.
- Confirmer l'interprétation des sites de sorption du site EK (Chapitre 3) sur un troisième sol avec des caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques différentes des deux sols étudiés expérimentalement durant cette thèse.

La comparaison des paramètres EK obtenus en conditions agités (batchs vs réacteurs ouverts) a suggéré un effet du dispositif expérimental sur les paramètres effectifs de sorption. En effet, les expériences en batchs ont bien décrit l'équilibre de sorption. Cependant, elles n'ont pas permis d'explorer ni les cinétiques de sorption ni les réactions de désorption en conditions fermées. La réalisation d'expériences cinétiques en batchs permettrait une comparaison des paramètres cinétiques du modèle EK (notamment  $k^+$ ) en conditions fermées et ouvertes ainsi qu'une validation de l'hypothèse de l'atteinte de l'équilibre après 48 heures.

Similairement, les expériences en réacteurs ouverts ont permis une bonne identification des cinétiques de sorption et de désorption. Cependant, elles n'ont pas toujours permis d'atteindre un équilibre de sorption. Nous recommandons de prolonger les phases de sorption des expériences en réacteurs ouverts afin de s'assurer de l'atteinte de cet équilibre ( $C_w/C_i = 1$ ). Si cet équilibre s'avère très long à atteindre à faible débit, nous recommandons de réaliser des

expériences à fort débit afin de l'atteindre plus rapidement puisque l'état d'équilibre ne dépend pas des conditions d'écoulement.

En milieux poreux, les expériences en colonnes ont suggéré une influence des conditions physiques sur le transport réactif du césium. Les processus pouvant engendrer un non-équilibre physique devraient être explorés. Il serait donc judicieux de prendre en compte le non-équilibre physique dans la modélisation du transport réactif. Numériquement, la solution la plus évidente serait de coupler le modèle EK à un modèle de non-équilibre de type mobile-immobile (MIM). L'utilisation de ce modèle permettrait de distinguer les origines physiques et chimiques du non-équilibre. Une formulation alternative du modèle EK permettant de prendre en compte le non-équilibre chimique et physique pourrait également être proposée. Cette formulation consisterait par exemple en l'ajout d'un troisième site permettant de décrire le non-équilibre physique ou des coefficients d'adaptation des paramètres du modèle EK en fonction de l'échelle expérimentale sur laquelle ils seront appliqués.

Expérimentalement, l'identification de ce non-équilibre physique devrait être réalisée par des expériences de traçage plus poussées. Des techniques d'imageries (tomographie) permettraient également une description détaillée de la structure du milieu poreux (Bénard, 2018; Binley et al., 1996; Luo et al., 2010).

La caractérisation du transport réactif du césium pourrait également être réalisée dans des milieux poreux plus complexes et de dimensions plus importantes. Elle permettrait de limiter les effets des bords (filtres et parois de colonnes) sur la migration et la diffusion du césium dans le milieu poreux. Elle permettrait également de prendre en compte l'effet d'hétérogénéité du sol en combinant plusieurs fractions granulométriques du même sol voire même en mélangeant plusieurs horizons de sol dans la même colonne. L'augmentation des dimensions des colonnes présente cependant quelques limites pratiques. En effet, connaissant la forte capacité des sols (et principalement les minéraux argileux) à retenir le césium, ces expériences peuvent s'étendre sur de longues durées et seront donc difficile à gérer en pratique. Deux solutions peuvent être proposées pour contourner ce problème. D'une part, le choix d'une injection continue au lieu d'un créneau permettrait de raccourcir considérablement les durées des expériences. D'autre part, les courbes de percée peuvent être remplacées par des profils de contamination mesurés à plusieurs dates post-injection. L'obtention de ces profils pour le cas des radionucléides est possible à l'aide d'un banc d'auscultation gamma. Cet outil permettrait de suivre l'évolution de la contamination en fonction de la profondeur de la colonne à différentes dates sans devoir attendre que celle-ci traverse toute la longueur de la colonne. Ce dispositif a toutefois quelques limites. D'une part, il n'est utilisable que dans le cas de radionucléides émetteurs de rayonnement gamma (ou leur descendants). D'autre part, ce dispositif permet de mesurer l'activité totale présente dans une couche donnée. Il ne permet donc pas de distinguer la distribution de cette activité entre les phases liquide et solide du sol.

# Références bibliographiques

- Akratanakul S, Boersma L, Klock G. Sorption processes in soils as influenced by pore water velocity: 2. Experimental results. *Soil Science* 1983; 135: 331-341.
- Aksoyoglu S. Cesium sorption on mylonite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1990; 140: 301-313.
- Andersson KG, Roed J. The behaviour of Chernobyl  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{106}\text{Ru}$  in undisturbed soil: implications for external radiation. *Journal of Environmental Radioactivity* 1994; 22: 183-196.
- Antonopoulos-Domis M, Clouvas A, Hiladakis A, Kadi S. Radiocesium distribution in undisturbed soil: measurements and diffusion-advection model. *Health physics* 1995; 69: 949-953.
- Ardois C, Szenknect S. Capability of the  $K_d$  model to predict radionuclides behaviour and transport in unsaturated columns under steady flow conditions. Vol 40, 2005.
- Aston S, Duursma E. Concentration effects on  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{60}\text{Co}$  and  $^{106}\text{Ru}$  sorption by marine sediments, with geochemical implications. *Netherlands Journal of Sea Research* 1973; 6: 225-240.
- Audry S. Bilan géochimique du transport des éléments traces métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde, 2003.
- Avery SV. Fate of caesium in the environment: distribution between the abiotic and biotic components of aquatic and terrestrial ecosystems. *Journal of Environmental Radioactivity* 1996; 30: 139-171.
- Bahr JM, Rubin J. Direct comparison of kinetic and local equilibrium formulations for solute transport affected by surface reactions. *Water Resources Research* 1987; 23: 438-452.
- Bai M, Roegiers J-C. Triple-porosity analysis of solute transport. *Journal of Contaminant Hydrology* 1997; 28: 247-266.
- Ball WP, Roberts PV. Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion. *Environmental Science & Technology* 1991; 25: 1237-1249.
- Bar-Tal A, Feigenbaum S, Sparks DL, Pesek JD. Analyses of Adsorption Kinetics Using a Stirred-Flow Chamber: I. Theory and Critical Tests. *Soil Science Society of America Journal* 1990; 54: 1273-1278.
- Barnett C, Belli M, Beresford N, Bossew P, Boyer P, Brittain J, et al. Quantification of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments for Radiological Assessments. IAEA-TECDOC-1616. IAEA, 2009.
- Beale EML. Confidence Regions in Non-Linear Estimation. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)* 1960; 22: 41-88.
- Bear J. *Hydraulics of groundwater* New York. Mc GrawHill Inc 1979.
- Bear J. *Dynamics of fluids in porous media*: Courier Corporation, 2013.
- Belsley DA, Kuh E, Welsch RE. *Regression diagnostics : identifying influential data and sources of collinearity*: New York (N.Y.) : Wiley, 1980.
- Bénard YLC, A. Technique de prélèvement et d'analyse pour l'étude de la porosité du sol par imagerie 3D en tomographie d'absorption des rayons X. 2018.
- Benedicto A, Missana T, Fernández AM. Interlayer collapse affects on cesium adsorption onto illite. *Environmental Science & Technology* 2014; 48: 4909-4915.
- Bermúdez-Couso A, Fernández-Calviño D, Rodríguez-Salgado I, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M. Comparison of batch, stirred flow chamber, and column experiments to

- study adsorption, desorption and transport of carbofuran within two acidic soils. *Chemosphere* 2012; 88: 106-112.
- Binley A, Henry-Poulter S, Shaw B. Examination of solute transport in an undisturbed soil column using electrical resistance tomography. *Water Resources Research* 1996; 32: 763-769.
- Boesten J, Van der Pas L. Modeling adsorption/desorption kinetics of pesticides in a soil suspension. *Soil Science* 1988; 146: 221-231.
- Bolt GH. Soil chemistry, B: physio-chemical models. *Developments in Soil Science* (Netherlands). no. 5B. 1982.
- Bond WJ, Wierenga P. Immobile water during solute transport in unsaturated sand columns. *Water Resources Research* 1990; 26: 2475-2481.
- Bossew P, Kirchner G. Modelling the vertical distribution of radionuclides in soil. Part 1: the convection–dispersion equation revisited. *Journal of Environmental Radioactivity* 2004; 73: 127-150.
- Bostick BC, Vairavamurthy MA, Karthikeyan K, Chorover J. Cesium adsorption on clay minerals: An EXAFS spectroscopic investigation. *Environmental Science & Technology* 2002; 36: 2670-2676.
- Bouzidi A, Souahi F, Hanini S. Sorption behavior of cesium on Ain Oussera soil under different physicochemical conditions. *Journal of Hazardous Materials* 2010; 184: 640-646.
- Bowley HE. Iodine dynamics in the terrestrial environment. University of Nottingham, 2013.
- Bradbury MH, Baeyens B. A generalised sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *Journal of Contaminant Hydrology* 2000; 42: 141-163.
- Brent RP. An algorithm with guaranteed convergence for finding a zero of a function. *The Computer Journal* 1971; 14: 422-425.
- Brouwer E, Baeyens B, Maes A, Cremers A. Cesium and rubidium ion equilibriums in illite clay. *The Journal of Physical Chemistry* 1983; 87: 1213-1219.
- Brun R, Reichert P. Practical identifiability analysis of large environmental simulation models. *Water Resources Research* 2001; 37: 1015-1030.
- Brun R, Reichert P, Künsch HR. Practical identifiability analysis of large environmental simulation models. *Water Resources Research* 2001; 37: 1015-1030.
- Brusseau ML. Nonequilibrium transport of organic chemicals: The impact of pore-water velocity. *Journal of Contaminant Hydrology* 1992; 9: 353-368.
- Brusseau ML, Jessup RE, Rao PSC. Modeling the transport of solutes influenced by multiprocess nonequilibrium. *Water Resources Research* 1989; 25: 1971-1988.
- Brusseau ML, Rao P. Modeling solute transport in structured soils: A review. *Geoderma* 1990; 46: 169-192.
- Burnol AD, L., Grive, M. *Eléments traces métalliques : Guide méthodologique :Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines.*, 2006.
- Cameron D, Klute A. Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. *Water Resources Research* 1977; 13: 183-188.
- Castrillejo M, Casacuberta N, Breier CF, Pike SM, Masqué P, Buesseler KO. Reassessment of <sup>90</sup>Sr, <sup>137</sup>Cs, and <sup>134</sup>Cs in the coast off Japan derived from the Fukushima Dai-ichi nuclear accident. *Environmental Science & Technology* 2016; 50: 173-180.
- Celorie J, Woods S, Vinson T, Istok J. A comparison of sorption equilibrium distribution coefficients using batch and centrifugation methods. Wiley Online Library, 1989.



- Chaif H, Coppin F, Bahi A, Garcia-Sanchez L. Influence of non-equilibrium sorption on the vertical migration of  $^{137}\text{Cs}$  in forest mineral soils of Fukushima Prefecture. *Journal of Environmental Radioactivity* 2021; 232: 106567.
- Chamard P, Velasco RH, Belli M, Di Silvestro G, Ingrao G, Sansone U. Caesium-137 and strontium-90 distribution in a soil profile. *Science of The Total Environment* 1993; 136: 251-258.
- Champion D, Korsakissok I, Didier D, Mathieu A, Quelo D, Groell J, et al. The IRSN's earliest assessments of the Fukushima accident's consequences for the terrestrial environment in Japan. *Radioprotection* 2013; 48: 11-37.
- Chang K-P, Hsu C-N, Tamaki H. Basic study of  $^{137}\text{Cs}$  sorption on soil. *Journal of Nuclear Science and Technology* 1993; 30: 1243-1247.
- Chen G-N, Li Y-C, Zuo X-R, Ke H, Chen Y-M. Comparison of Adsorption Behaviors of Kaolin from Column and Batch Tests: Concept of Dual Porosity. *Journal of Environmental Engineering* 2020; 146: 04020102.
- Cherif MA. Modélisation dynamique de la (bio)disponibilité des radionucléides dans les sols : approche comparative modèles-expériences appliquée au transfert de césium dans la rhizosphère, 2017.
- Cherif MA, Martin-Garin A, Gérard F, Bildstein O. A robust and parsimonious model for caesium sorption on clay minerals and natural clay materials. *Applied Geochemistry* 2017; 87: 22-37.
- Chibowski S, Zygmunt J, Klimowicz Z. Investigation of adsorption and vertical migration of  $^{137}\text{Cs}$  in three kinds of soil at Lublin vicinity. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1999; 242: 287-295.
- Chorover J, Choi S, Amistadi MK, Karthikeyan K, Crosson G, Mueller KT. Linking cesium and strontium uptake to kaolinite weathering in simulated tank waste leachate. *Environmental Science & Technology* 2003; 37: 2200-2208.
- Climate-data.org. Kawamata climate: Average Temperature, weather by month, Kawamata weather averages - Climate-Data.org. 2020.
- Comans RN, Haller M, De Preter P. Sorption of cesium on illite: non-equilibrium behaviour and reversibility. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1991; 55: 433-440.
- Comans RNJ, Hockley DE. Kinetics of cesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1992; 56: 1157-1164.
- Coppin F, Hurtevent P, Loffredo N, Simonucci C, Julien A, Gonze M-A, et al. Radiocaesium partitioning in Japanese cedar forests following the “early” phase of Fukushima fallout redistribution. *Scientific Reports* 2016; 6: 37618.
- Cornell RM. Adsorption of cesium on minerals: A review. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1993; 171: 483-500.
- Cremers A, Elsen A, Valcke E, Wauters J, Sandalls F, Gaudern S. The sensitivity of upland soils to radiocesium contamination. *Transfer of radionuclides in natural and semi-natural environments*, 1990.
- Darcy H. Les fontaines publiques de la ville de Dijon: exposition et application: Victor Dalmont, 1856.
- Davis JA, James RO, Leckie JO. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science* 1978; 63: 480-499.
- Davis JA, Kent D. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. *Mineral-water interface geochemistry* 2018: 177-260.
- De Marsily G. Hydrogéologie quantitative: Masson, 1981.
- Delgado J. Longitudinal and transverse dispersion in porous media. *Chemical Engineering Research and Design* 2007; 85: 1245-1252.



- Devallois V. Transferts et mobilité des éléments traces métalliques dans la colonne sédimentaire des hydrosystèmes continentaux. Aix-Marseille 1, 2009.
- Di Toro DM, Horzempa LM. Reversible and resistant components of PCB adsorption-desorption: Isotherms. *Environmental Science & Technology* 1982; 16: 594-602.
- Di Toro DM, Mahony JD, Kirchgraber PR, O'Byrne AL, Pasquale LR, Piccirilli DC. Effects of nonreversibility, particle concentration, and ionic strength on heavy-metal sorption. *Environmental Science & Technology* 1986; 20: 55-61.
- Ding D, Zhao Y, Yang S, Shi W, Zhang Z, Lei Z, et al. Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue–walnut shell: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *Water Research* 2013; 47: 2563-2571.
- Dumat C, Cheshire M, Fraser A, Shand C, Staunton S. The effect of removal of soil organic matter and iron on the adsorption of radiocaesium. *European Journal of Soil Science* 1997; 48: 675-683.
- Dumat C, Staunton S. Reduced adsorption of caesium on clay minerals caused by various humic substances. *Journal of Environmental Radioactivity* 1999; 46: 187-200.
- Durrant CB, Begg JD, Kersting AB, Zavarin M. Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite. *Science of The Total Environment* 2018; 610-611: 511-520.
- Dzombak DA, Morel FM. Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide: John Wiley & Sons, 1990.
- Eberl DD. Alkali cation selectivity and fixation by clay minerals. *Clays and clay minerals* 1980; 28: 161-172.
- Eic M, Ruthven DM. A new experimental technique for measurement of intracrystalline diffusivity. *Zeolites* 1988; 8: 40-45.
- El-Naggar I, Zakaria E, Ali I, Khalil M, El-Shahat M. Kinetic modeling analysis for the removal of cesium ions from aqueous solutions using polyaniline titanotungstate. *Arabian journal of chemistry* 2012; 5: 109-119.
- Eliason J. Montmorillonite exchange equilibria with strontium-sodium-cesium. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* 1966; 51: 324-335.
- Evrard O, Laceby JP, Lepage H, Onda Y, Cerdan O, Ayrault S. Radiocaesium transfer from hillslopes to the Pacific Ocean after the Fukushima Nuclear Power Plant accident: A review. *Journal of Environmental Radioactivity* 2015; 148: 92-110.
- Fesch C, Simon W, Haderlein SB, Reichert P, Schwarzenbach RP. Nonlinear sorption and nonequilibrium solute transport in aggregated porous media: Experiments, process identification and modeling. *Journal of Contaminant Hydrology* 1998; 31: 373-407.
- Fiengo Perez F, Sweeck L, Bauwens W, Van Hees M, Elskens M. Adsorption and desorption kinetics of  $^{60}\text{Co}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in fresh water rivers. Vol 149, 2015.
- Francis C, Brinkley F. Preferential adsorption of  $^{137}\text{Cs}$  to micaceous minerals in contaminated freshwater sediment. *Nature* 1976; 260: 511-513.
- Freundlich HK. Akademische Verlagsgesellschaft. Leipzig, Germany 1909.
- Fuller AJ, Shaw S, Ward MB, Haigh SJ, Mosselmans JFW, Peacock CL, et al. Caesium incorporation and retention in illite interlayers. *Applied Clay Science* 2015; 108: 128-134.
- Furusawa T, Smith J. Fluid-particle and intraparticle mass transport rates in slurries. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 1973; 12: 197-203.
- Gabriel U, Gaudet J-P, Spadini L, Charlet L. Reactive transport of uranyl in a goethite column: an experimental and modelling study. *Chemical Geology* 1998; 151: 107-128.
- Gaines Jr GL, Thomas HC. Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *The Journal of Chemical Physics* 1953; 21: 714-718.

- Garcia-Sanchez L, Loffredo N, Mounier S, Martin-Garin A, Coppin F. Kinetics of selenate sorption in soil as influenced by biotic and abiotic conditions: a stirred flow-through reactor study. *Journal of Environmental Radioactivity* 2014; 138: 38-49.
- Gaudet JP. Transferts d'eau et de soluté dans les sols non-saturés: mesures et simulation. Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 1978.
- Gelhar LW. Stochastic subsurface hydrology from theory to applications. *Water Resources Research* 1986; 22: 135S-145S.
- Gerke HH, Köhne JM. Dual-permeability modeling of preferential bromide leaching from a tile-drained glacial till agricultural field. *Journal of Hydrology* 2004; 289: 239-257.
- Gerke HH, Van Genuchten MT. A dual-porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media. *Water Resources Research* 1993; 29: 305-319.
- Giannakopoulou F, Haidouti C, Chronopoulou A, Gasparatos D. Sorption behavior of cesium on various soils under different pH levels. *Journal of Hazardous materials* 2007; 149: 553-556.
- Gil-García C, Rigol A, Vidal M. New best estimates for radionuclide solid-liquid distribution coefficients in soils, Part 1: radiostrontium and radiocaesium. *Journal of Environmental Radioactivity* 2009; 100: 690-696.
- Goldberg S. Surface complexation modeling. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences 2013.
- Goldberg S, Criscenti LJ, Turner DR, Davis JA, Cantrell KJ. Adsorption-desorption processes in subsurface reactive transport modeling. *Vadose Zone Journal* 2007; 6: 407-435.
- Gonze MA, Calmon P, Hurtevent P, Coppin F. Meta-analysis of radiocesium contamination data in Japanese cedar and cypress forests over the period 2011–2017. *Science of the Total Environment* 2021; 750: 142311.
- Goor F, Thiry Y. Processes, dynamics and modelling of radiocaesium cycling in a chronosequence of Chernobyl-contaminated Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) plantations. *Science of The Total Environment* 2004; 325: 163-180.
- Grigaliūnienė D, Poškas R, Kilda R, Jouhara H, Poškas P. Modeling radionuclide migration from activated metallic waste disposal in a generic geological repository in Lithuania. *Nuclear Engineering and Design* 2020; 370: 110885.
- Hakem N, Al Mahamid I, Apps J, Moridis G. Sorption of cesium and strontium on Hanford soil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2000; 246: 275-278.
- Hohl H, Stumm W. Interaction of  $Pb^{2+}$  with hydrous  $\gamma-Al_2O_3$ . *Journal of Colloid and Interface Science* 1976; 55: 281-288.
- Hsu C-N, Chang K-P. Sorption and desorption behavior of cesium on soil components. *Applied Radiation and Isotopes* 1994; 45: 433-437.
- Huet S, Bouvier A, Poursat M-A, Jolivet E. Accuracy of estimators, confidence intervals and tests. *Statistical Tools for Nonlinear Regression: A Practical Guide With S-PLUS and R Examples* 2004: 29-60.
- IAEA. Quantification of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments for Radiological Assessments. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2009.
- IAEA. Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2010.
- Ikeda T, Suzuki S, Yaita T. Characterization of adsorbed alkali metal ions in 2: 1 type clay minerals from first-principles metadynamics. *The Journal of Physical Chemistry A* 2015; 119: 8369-8375.

- Ilina SM, Marang L, Lourino-Cabana B, Eyrolle F, Boyer P, Coppin F, et al. Solid/liquid ratios of trace elements and radionuclides during a Nuclear Power Plant liquid discharge in the Seine River: Field measurements vs geochemical modeling. *Journal of Environmental Radioactivity* 2020; 220-221: 106317.
- Imamura N, Komatsu M, Hashimoto S, Fujii K, Kato H, Thiry Y, et al. Vertical distributions of radiocesium in Japanese forest soils following the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident: A meta-analysis. *Journal of Environmental Radioactivity* 2020; 225: 106422.
- Inglezakis VJ, Balsamo M, Montagnaro F. Liquid–Solid Mass Transfer in Adsorption Systems—An Overlooked Resistance? *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2020.
- Jackson M. Interlayering of expansible layer silicates in soils by chemical weathering. *Clays and clay minerals* 1962; 11: 29-46.
- Jagercikova M, Cornu S, Le Bas C, Evrard O. Vertical distributions of <sup>137</sup>Cs in soils: a meta-analysis. *Journal of Soils and Sediments* 2015; 15: 81-95.
- Janot N. Influence de la matière organique naturelle et des surfaces minérales sur la spéciation des radionucléides en contexte environnemental. Institut de physique du globe de paris-IPGP, 2011.
- Jarvis N. The MACRO Model (version 3.1). Technical description and sample simulations, 1994.
- Jarvis NJ, Taylor A, Larsbo M, Etana A, Rosén K. Modelling the effects of bioturbation on the re-distribution of <sup>137</sup>Cs in an undisturbed grassland soil. *European Journal of Soil Science* 2010; 61: 24-34.
- Karamanis D, Assimakopoulos P. Efficiency of aluminum-pillared montmorillonite on the removal of cesium and copper from aqueous solutions. *Water Research* 2007; 41: 1897-1906.
- Kato H, Onda Y, Hisadome K, Loffredo N, Kawamori A. Temporal changes in radiocesium deposition in various forest stands following the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 2017; 166: 449-457.
- Kato H, Onda Y, Saidin ZH, Sakashita W, Hisadome K, Loffredo N. Six-year monitoring study of radiocesium transfer in forest environments following the Fukushima nuclear power plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 2019; 210: 105817.
- Khan S. Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of 2, 4-D and picloram on humic acid. *Canadian Journal of Soil Science* 1973; 53: 429-434.
- Khandaker S, Kuba T, Kamida S, Uchikawa Y. Adsorption of cesium from aqueous solution by raw and concentrated nitric acid–modified bamboo charcoal. *Journal of environmental chemical engineering* 2017; 5: 1456-1464.
- Kim J-O, Lee S-M, Jeon C. Adsorption characteristics of sericite for cesium ions from an aqueous solution. *Chemical Engineering Research and Design* 2014; 92: 368-374.
- Kirchner G, Strebl F, Bossew P, Ehlken S, Gerzabek MH. Vertical migration of radionuclides in undisturbed grassland soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 2009; 100: 716-720.
- Klement Jr AW. Radioactive fallout phenomena and mechanisms. *Health Physics* 1965; 11: 1265-1274.
- Koarashi J, Atarashi-Andoh M, Matsunaga T, Sato T, Nagao S, Nagai H. Factors affecting vertical distribution of Fukushima accident-derived radiocesium in soil under different land-use conditions. *Science of The Total Environment* 2012; 431: 392-401.
- Komatsu H, Kume T, Otsuki K. A simple model to estimate monthly forest evapotranspiration in Japan from monthly temperature. *Hydrological Processes* 2010; 24: 1896-1911.

- Konoplev A, Bulgakov A, Hilton J, Comans R, Popov V. Long-term kinetics of radiocesium fixation by soils. In: Desmet G, Blust RJ, Comans RNJ, Fernandez JA, Hilton J, de Bettencourt A, editors. *Studies in Environmental Science*. 68. Elsevier, 1997, pp. 173-182.
- Konoplev A, Golosov V, Laptev G, Nanba K, Onda Y, Takase T, et al. Behavior of accidentally released radiocesium in soil–water environment: Looking at Fukushima from a Chernobyl perspective. *Journal of Environmental Radioactivity* 2015; 151P3.
- Konopleva I, Klemm E, Konoplev A, Zibold G. Migration and bioavailability of <sup>137</sup>Cs in forest soil of southern Germany. *Journal of Environmental Radioactivity* 2009; 100: 315-321.
- Konshin O. Applicability of the Convection-diffusion Mechanism For Modeling Migration of <sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr in the Soil. *Health physics* 1992; 63: 291-300.
- Kookana RS, Schuller R, Aylmore L. Simulation of simazine transport through soil columns using time-dependent sorption data measured under flow conditions. *Journal of Contaminant Hydrology* 1993; 14: 93-115.
- Kornilovich BY, Pshinko G, Spasenova L. Effect of humic substances on sorption of <sup>137</sup>Cs by mineral components of soils. *Radiokhimiya* 2000; 42: 92-96.
- Krauskopf KB, Bird DK. *Introduction to geochemistry*. Vol 721: McGraw-Hill New York, 1995.
- Kretzschmar R, Borkovec M, Grolimund D, Elimelech M. Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport. *Advances in Agronomy* 1999; 66: 121-193.
- Kruyts N, Delvaux B. Soil organic horizons as a major source for radiocesium biorecycling in forest ecosystems. *Journal of Environmental Radioactivity* 2002; 58: 175-190.
- Kurikami H, Malins A, Takeishi M, Saito K, Iijima K. Coupling the advection-dispersion equation with fully kinetic reversible/irreversible sorption terms to model radiocesium soil profiles in Fukushima Prefecture. *Journal of Environmental Radioactivity* 2017; 171: 99-109.
- Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 1918; 40: 1361-1403.
- Lee C-P, Kuo Y-M, Tsai S-C, Wei Y-Y, Teng S-P, Hsu C-N. Numerical analysis for characterizing the sorption/desorption of cesium in crushed granite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2008; 275: 343-349.
- Lee C-P, Liu C-Y, Wu M-C, Pan C-H, Tsai T-L, Wei H-J, et al. Simulation of a 2-site Langmuir model for characterizing the sorption capacity of Cs and Se in crushed mudrock under various ionic strength effects. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2013; 296: 1119-1125.
- Leenheer J, Ahlrichs J. A kinetic and equilibrium study of the adsorption of carbaryl and parathion upon soil organic matter surfaces. *Soil Science Society of America Journal* 1971; 35: 700-705.
- Lefèvre R. *Matière organique stable du sol: dynamique et mécanismes de (dé) stabilisation*. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2015.
- Li M-H, Wang T-H, Teng S-P. Experimental and numerical investigations of effect of column length on retardation factor determination: A case study of cesium transport in crushed granite. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 162: 530-535.
- Liang T-J, Hsu C-N, Liou D-C. Modified Freundlich sorption of cesium and strontium on Wyoming bentonite. *Applied Radiation and Isotopes* 1993; 44: 1205-1208.
- Liewig N, Gomes C, Katouzian-Safadi M. *Argiles et santé: propriétés et thérapies*: Éd. médicales internationales, 2010.
- Likar A, Vidmar T, Pucelj B. Monte Carlo Determination of Gamma-Ray Dose Rate with the Geant System. *Health physics* 1998; 75.

- Limousin G. Transfert de solutés réactifs dans la zone non-saturée des sols à différentes échelles d'observation, 2006, pp. 1 vol. (194 p.).
- Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, Szenknect S, Barthès V, Krimissa M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 2007; 22: 249-275.
- Lindsay WL. Chemical equilibria in soils: John Wiley and Sons Ltd., 1979.
- Loffredo N, Onda Y, Hurtevent P, Coppin F. Equation to predict the  $^{137}\text{Cs}$  leaching dynamic from evergreen canopies after a radio-caesium deposit. *Journal of Environmental Radioactivity* 2015; 147: 100-107.
- Loffredo N, Onda Y, Kawamori A, Kato H. Modeling of leachable  $^{137}\text{Cs}$  in throughfall and stemflow for Japanese forest canopies after Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *Science of The Total Environment* 2014; 493: 701-707.
- López-Periago JE, Arias-Estévez M, Nóvoa-Muñoz JC, Fernández-Calviño D, Soto B, Pérez-Novo C, et al. Copper retention kinetics in acid soils. *Soil Science Society of America Journal* 2008; 72: 63-72.
- Luo L, Lin H, Li S. Quantification of 3-D soil macropore networks in different soil types and land uses using computed tomography. *Journal of Hydrology* 2010; 393: 53-64.
- Ma L, Selim H. Physical nonequilibrium modeling approaches to solute transport in soils. *Advances in Agronomy* 1996; 58: 95-150.
- Maes A, Cremers A. Highly selective ion exchange in clay minerals and zeolites. ACS Publications, 1986.
- Maguire S, Pulford I, Cook G, Mackenzie A. Caesium sorption—desorption in clay—humic acid systems. *Journal of Soil Science* 1992; 43: 689-696.
- Manaka T, Imamura N, Kaneko S, Miura S, Furusawa H, Kanasashi T. Six-year trends in exchangeable radiocaesium in Fukushima forest soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 2019; 203: 84-92.
- Manceau A, Marcus MA, Tamura N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 2002; 49: 341-428.
- Marang L. Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des radionucléides en contexte géochimique. Citeseer, 2007.
- Maraqa M, Zhao X, Wallace R, Voice T. Retardation coefficients of nonionic organic compounds determined by batch and column techniques. *Soil Science Society of America Journal* 1998; 62: 142-152.
- Maraqa MA. Prediction of mass-transfer coefficient for solute transport in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* 2001; 50: 1-19.
- Maraqa MA, Wallace RB, Voice TC. Effects of residence time and degree of water saturation on sorption nonequilibrium parameters. *Journal of Contaminant Hydrology* 1999; 36: 53-72.
- Martin-Garin A. Méthodologie d'étude et modélisation du transport des éléments traces dans les aquifères. Application à la migration du Cadmium dans un milieu saturé riche en calcite. These de doctorat.-Université Joseph Fourier, Grenoble I, 2000.
- Martin-Garin A, Gaudet J, Charlet L, Vitart X. A dynamic study of the sorption and the transport processes of cadmium in calcareous sandy soils. *Waste Management* 2002; 22: 201-207.
- Martin-Garin A, Van Cappellen P, Charlet L. Aqueous cadmium uptake by calcite: a stirred flow-through reactor study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2003; 67: 2763-2774.
- Masscheleyn PH, Patrick Jr WH. Biogeochemical processes affecting selenium cycling in wetlands. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 1993; 12: 2235-2243.



- Matisoff G, Ketterer ME, Rosén K, Mietelski JW, Vitko LF, Persson H, et al. Downward migration of Chernobyl-derived radionuclides in soils in Poland and Sweden. *Applied Geochemistry* 2011; 26: 105-115.
- Matsuda N, Mikami S, Shimoura S, Takahashi J, Nakano M, Shimada K, et al. Depth profiles of radioactive cesium in soil using a scraper plate over a wide area surrounding the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant, Japan. *Journal of Environmental Radioactivity* 2015; 139: 427-434.
- Matsunaga T, Koarashi J, Atarashi-Andoh M, Nagao S, Sato T, Nagai H. Comparison of the vertical distributions of Fukushima nuclear accident radiocesium in soil before and after the first rainy season, with physicochemical and mineralogical interpretations. *Science of The Total Environment* 2013; 447: 301-314.
- Mazet P. Influence des écoulements transitoires sur la mobilité du strontium dans les sols partiellement saturés en eau, 2008, pp. 1 vol. (269 p.).
- McKinley JP, Zachara JM, Smith SC, Turner GD. The influence of uranyl hydrolysis and multiple site-binding reactions on adsorption of U (VI) to montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* 1995; 43: 586-598.
- McLaren RG, LAWSON DM, SWIFT RS. Sorption and desorption of cobalt by soils and soil components. *Journal of Soil Science* 1986; 37: 413-426.
- Medved' I, Černý R. Modeling of radionuclide transport in porous media: A review of recent studies. *Journal of Nuclear Materials* 2019; 526: 151765.
- MEXT. Airborne Monitoring in the Distribution Survey of Radioactive Substances. The Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, the U.S. Department of Energy, and the Secretariat of the Nuclear Regulation Authority Japan Atomic Energy Agency, 2013.
- Miller D, Sumner M, Miller W. A comparison of batch-and flow-generated anion adsorption isotherms. *Soil Science Society of America Journal* 1989; 53: 373-380.
- Mimura H, Kanno T. Distribution and fixation of cesium and strontium in zeolite A and chabazite. *Journal of Nuclear Science and Technology* 1985; 22: 284-291.
- Mimura H, Saito M, Akiba K, Onodera Y. Selective uptake of cesium by ammonium molybdophosphate (AMP)-calcium alginate composites. *Journal of Nuclear Science and Technology* 2001; 38: 872-878.
- Mishra S, Sahoo SK, Bossew P, Sorimachi A, Tokonami S. Reprint of "Vertical migration of radio-caesium derived from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident in undisturbed soils of grassland and forest". *Journal of Geochemical Exploration* 2018; 184: 271-295.
- Missana T, Benedicto A, García-Gutiérrez M, Alonso U. Modeling cesium retention onto Na-, K-and Ca-smectite: Effects of ionic strength, exchange and competing cations on the determination of selectivity coefficients. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2014a; 128: 266-277.
- Missana T, García-Gutiérrez M, Alonso U. Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. *Applied Clay Science* 2004; 26: 137-150.
- Missana T, García-Gutiérrez M, Benedicto A, Ayora C, De-Pourcq K. Modelling of Cs sorption in natural mixed-clays and the effects of ion competition. *Applied Geochemistry* 2014b; 49: 95-102.
- Miyahara K, McKinley I, Saito K, Hardie S, Iijima K. Use of Knowledge and Experience Gained from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station Accident to Establish the Technical Basis for Strategic Off-site Response, 2015.

- Montes ML, Silva LMS, Sá CSA, Runco J, Taylor MA, Desimoni J. Inventories and concentration profiles of  $^{137}\text{Cs}$  in undisturbed soils in the northeast of Buenos Aires Province, Argentina. *Journal of Environmental Radioactivity* 2013; 116: 133-140.
- Muramatsu Y, Uchida S, Ohmomo Y. Determination of I-129 and I-127 in soil and tracer experiments on the adsorption of iodine on soil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1990; 138: 377-384.
- Murota K, Saito T, Tanaka S. Desorption kinetics of cesium from Fukushima soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 2016; 153: 134-140.
- Mutreja KN. *Applied hydrology*: Tata McGraw-Hill, 1990.
- Nakamaru Y, Ishikawa N, Tagami K, Uchida S. Role of soil organic matter in the mobility of radiocesium in agricultural soils common in Japan. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2007; 306: 111-117.
- Neal RH, Sposito G. Selenate adsorption on alluvial soils. *Soil Science Society of America Journal* 1989; 53: 70-74.
- Nelder JA, Mead R. A simplex method for function minimization. *The Computer Journal* 1965; 7: 308-313.
- Nicoulaud-Gouin V, Garcia-Sanchez L, Giacalone M, Attard JC, Martin-Garin A, Bois FY. Identifiability of sorption parameters in stirred flow-through reactor experiments and their identification with a Bayesian approach. *Journal of Environmental Radioactivity* 2016; 162-163: 328-339.
- Nkedi-Kizza P, Biggar J, Van Genuchten MT, Wierenga P, Selim H, Davidson J, et al. Modeling tritium and chloride  $^{36}\text{Cl}$  transport through an aggregated oxisol. *Water Resources Research* 1983; 19: 691-700.
- Okumura M, Kerisit S, Bourg IC, Lammers LN, Ikeda T, Sassi M, et al. Radiocesium interaction with clay minerals: Theory and simulation advances Post-Fukushima. *Journal of Environmental Radioactivity* 2019; 189: 135-145.
- Okumura M, Nakamura H, Machida M. Mechanism of Strong Affinity of Clay Minerals to Radioactive Cesium: First-Principles Calculation Study for Adsorption of Cesium at Frayed Edge Sites in Muscovite. *Journal of the Physical Society of Japan* 2013; 82: 033802.
- Ota M, Nagai H, Koarashi J. Modeling dynamics of  $^{137}\text{Cs}$  in forest surface environments: Application to a contaminated forest site near Fukushima and assessment of potential impacts of soil organic matter interactions. *Science of The Total Environment* 2016; 551-552: 590-604.
- Owen Hoffman F, Thiessen KM, Rael RM. Comparison of interception and initial retention of wet-deposited contaminants on leaves of different vegetation types. *Atmospheric Environment* 1995; 29: 1771-1775.
- Park S-M, Alessi DS, Baek K. Selective adsorption and irreversible fixation behavior of cesium onto 2:1 layered clay mineral: A mini review. *Journal of Hazardous Materials* 2019; 369: 569-576.
- Parker J, Albrecht K. Sample volume effects on solute transport predictions. *Water Resources Research* 1987; 23: 2293-2301.
- Passioura J. Hydrodynamic dispersion in aggregated media: 1. Theory. *Soil Science* 1971; 111: 339-344.
- Passioura J, Rose D. Hydrodynamic dispersion in aggregated media: 2. Effects of velocity and aggregate size. *Soil Science* 1971; 111: 345-351.
- Poinssot C, Baeyens B, Bradbury MH. Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1999; 63: 3217-3227.

- Porro I, Newman ME, Dunnivant FM. Comparison of batch and column methods for determining strontium distribution coefficients for unsaturated transport in basalt. *Environmental Science & Technology* 2000; 34: 1679-1686.
- Pröhl G. Interception of dry and wet deposited radionuclides by vegetation. *Journal of Environmental Radioactivity* 2009; 100: 675-682.
- Qin H, Yokoyama Y, Fan Q, Iwatani H, Tanaka K, Sakaguchi A, et al. Investigation of cesium adsorption on soil and sediment samples from Fukushima Prefecture by sequential extraction and EXAFS technique. *Geochemical Journal* 2012; 46: 297-302.
- Quinodoz HA, Valocchi AJ. Stochastic analysis of the transport of kinetically sorbing solutes in aquifers with randomly heterogeneous hydraulic conductivity. *Water Resources Research* 1993; 29: 3227-3240.
- R core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2019.
- Rai H, Kawabata M. The Dynamics of Radio-Cesium in Soils and Mechanism of Cesium Uptake Into Higher Plants: Newly Elucidated Mechanism of Cesium Uptake Into Rice Plants. *Frontiers in Plant Science* 2020; 11.
- Rajib M, Oguchi CT. Adsorption of 133 Cs and 87 Sr on pumice tuff: A comparative study between powder and intact solid phase. *Acta Geochimica* 2017; 36: 224-231.
- Renaud P, Simon-Cornu M, Gonze M-A, Murlon C, Parache V, Korsakissok I, et al. Contamination of Japanese foodstuffs of terrestrial origin after the Fukushima nuclear accident and related dose assessments Part 1: foodstuff contamination. *Radioprotection* 2013; 48: 493-509.
- Rich C, Black W. Pottasium exchange as affected by cation size, pH, and mineral structure. *Soil Science* 1964; 97: 384-390.
- Rigol A, Vidal M, Rauret G. An overview of the effect of organic matter on soil–radiocaesium interaction: implications in root uptake. *Journal of Environmental Radioactivity* 2002; 58: 191-216.
- Rigol A, Vidal M, Rauret G, Shand CA, Cheshire MV. Competition of Organic and Mineral Phases in Radiocesium Partitioning in Organic Soils of Scotland and the Area near Chernobyl. *Environmental Science & Technology* 1998; 32: 663-669.
- Rosén K, Öborn I, Lönsjö H. Migration of radiocaesium in Swedish soil profiles after the Chernobyl accident, 1987–1995. *Journal of Environmental Radioactivity* 1999; 46: 45-66.
- Roussel-Debet S, Colle C. Comportement de radionucléides (Cs, I, Sr, Se, Tc) dans le sol: proposition de valeurs de Kd par défaut. *Radioprotection* 2005; 40: 203-229.
- Rubin J. Transport of reacting solutes in porous media: Relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions. *Water Resources Research* 1983; 19: 1231-1252.
- Ryan JN, Elimelech M. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1996; 107: 1-56.
- Saito K, Ishigure N, Petoussi-Henss N, Schlattl H. Effective dose conversion coefficients for radionuclides exponentially distributed in the ground. *Radiation and Environmental Biophysics* 2012; 51: 411-423.
- Saito K, Tanihata I, Fujiwara M, Saito T, Shimoura S, Otsuka T, et al. Detailed deposition density maps constructed by large-scale soil sampling for gamma-ray emitting radioactive nuclides from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 2015; 139: 308-319.
- Sardin M, Schweich D, Leij FJ, van Genuchten MT. Modeling the Nonequilibrium Transport of Linearly Interacting Solutes in Porous Media: A Review. *Water Resources Research* 1991; 27: 2287-2307.



- Sato H, Yui M, Yoshikawa H. Ionic diffusion coefficients of Cs<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, SeO<sub>2</sub>-4 and TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> in free water determined from conductivity measurements. *Journal of Nuclear Science and Technology* 1996; 33: 950-955.
- Savoie S, Beaucaire C, Fayette A, Herbette M, Coelho D. Mobility of cesium through the callovo-oxfordian claystones under partially saturated conditions. *Environmental Science & Technology* 2012; 46: 2633-2641.
- Sawhney B. Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: a review. *Clays and clay minerals* 1972; 20: 93-100.
- Schimmack W, Bunzl K, Zelles L. Initial rates of migration of radionuclides from the chernobyl fallout in undisturbed soils. *Geoderma* 1989; 44: 211-218.
- Schindler Pv, Kamber H. Die acidität von silanolgruppen. Vorläufige mittheilung. *Helvetica Chimica Acta* 1968; 51: 1781-1786.
- Schnaar G, Brusseau ML. Nonideal Transport of Contaminants in Heterogeneous Porous Media: 11. Testing the Experiment Condition Dependency of the Continuous-Distribution Rate Model for Sorption-Desorption. *Water, air, and soil pollution* 2014; 225: 2136.
- Schwertmann U, Taylor RM. Iron oxides. *Minerals in soil environments* 1989; 1: 379-438.
- Seber G, Wild C. Nonlinear regression. 1989. *Search PubMed* 1989: 325-365.
- Séby F, Potin-Gautier M, Giffaut E, Donard O. Assessing the speciation and the biogeochemical processes affecting the mobility of selenium from a geological repository of radioactive waste to the biosphere. *Analisis* 1998; 26: 193-198.
- Selim H, Davidson J, Rao P. Transport of reactive solutes through multilayered soils. *Soil Science Society of America Journal* 1977; 41: 3-10.
- Selim H, Mansell R. Analytical solution of the equation for transport of reactive solutes through soils. *Water Resources Research* 1976; 12: 528-532.
- Selim M. Chemical kinetic retention and transport in soils and geological media. 2016.
- Shaban I, Mikulaj V. Sorption-desorption of radiocesium on various sorbents in presence of humic acid. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1996; 208: 593-603.
- Shcheglov AI. Dynamics of Radionuclide Redistribution and Pathways in Forest Environments: Long-Term Field Research in Different Landscapes. In: Linkov I, Schell WR, editors. *Contaminated Forests: Recent Developments in Risk Identification and Future Perspectives*. Springer Netherlands, Dordrecht, 1999, pp. 23-39.
- Shenber M, Eriksson Å. Sorption behaviour of caesium in various soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 1993; 19: 41-51.
- Shetaya W, Young S, Watts M, Ander E, Bailey E. Iodine dynamics in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2012; 77: 457-473.
- Shiozawa S. Vertical Migration of Radiocesium Fallout in Soil in Fukushima, 2013, pp. 49-60.
- Shiozawa S, Tanoi K, Nemoto K, Yoshida S, Nishida K, Hashimoto K, et al. Vertical Concentration Profiles of Radioactive Caesium and Convective Velocity in Soil in a Paddy Field in Fukushima. *RADIOISOTOPES* 2011; 60: 323-328.
- Sigg L, Behra P, Stumm W. *Chimie des milieux aquatiques*: Dunod, 2001.
- Siroux B. Interactions dans un système césium, strontium/matière organique naturelle/argiles des sols. De la décontamination à la remédiation, 2017.
- Soetaert K, Petzoldt T, Setzer RW. Solving Differential Equations in R: Package deSolve. 2010 2010; 33: 25.
- Sparks D, Zelazny L, Martens D. Kinetics of potassium desorption in soil using miscible displacement. *Soil Science Society of America Journal* 1980; 44: 1205-1208.
- Sposito G. *The surface chemistry of soils*: Oxford university press, 1984.

- Sposito G. The chemistry of soils: Oxford university press, 1989.
- Staunton S, Dumat C, Zsolnay A. Possible role of organic matter in radiocaesium adsorption in soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 2002; 58: 163-173.
- Staunton S, Roubaud M. Adsorption of <sup>137</sup>Cs on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clays and Clay Minerals* 1997; 45: 251-260.
- Steinhauser G, Niisoe T, Harada KH, Shozugawa K, Schneider S, Synal H-A, et al. Post-accident sporadic releases of airborne radionuclides from the Fukushima Daiichi nuclear power plant site. *Environmental Science & Technology* 2015; 49: 14028-14035.
- Stern O. The theory of the electrolytic double-layer. *Z. Elektrochem* 1924; 30: 1014-1020.
- Stewart GW. Collinearity and least squares regression. *Statistical Science* 1987: 68-84.
- Strawn DG, Sparks DL. Sorption kinetics of trace elements in soils and soil materials. *Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA 1999: 1-28.
- Strebl F, Gerzabek M, Bossew P, Kienzl K. Distribution of radiocaesium in an Austrian forest stand. *Science of The Total Environment* 1999; 226: 75-83.
- Stumm W. Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems: John Wiley & Son Inc., 1992.
- Stumm W, Morgan JJ. Aquatic chemistry; an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters, 1970.
- Subramanya K. Engineering Hydrology, 4e: Tata McGraw-Hill Education, 2013.
- Sy MM, Gonze M-A, Métivier J-M, Nicoulaud-Gouin V, Simon-Cornu M. Uncertainty analysis in post-accidental risk assessment models: an application to the Fukushima accident. *Annals of Nuclear Energy* 2016; 93: 94-106.
- Szenknect S. Transfert de radioéléments en zone non saturée : étude expérimentale et modélisation appliquée au site pilote de Tchernobyl, 2003, pp. XVI-286 f.
- Szenknect S, Gaudet J-P, Dewiere L. Evaluation of distribution coefficients for the prediction of strontium and cesium migration in a natural sand at different water contents. Vol 107, 2003.
- Takahashi J, Onda Y, Hihara D, Tamura K. Six-year monitoring of the vertical distribution of radiocesium in three forest soils after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 2019; 210: 105811.
- Takahashi J, Tamura K, Suda T, Matsumura R, Onda Y. Vertical distribution and temporal changes of <sup>137</sup>Cs in soil profiles under various land uses after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 2015; 139: 351-361.
- Tan T, Teo W. Combined effect of carbon dosage and initial adsorbate concentration on the adsorption isotherm of heavy metals on activated carbon. *Water Research* 1987; 21: 1183-1188.
- Teramage MT, Carasco L, Orjollet D, Coppin F. The impact of radiocesium input forms on its extractability in Fukushima forest soils. *Journal of Hazardous materials* 2018; 349: 205-214.
- Testoni R, Levizzari R, De Salve M. Coupling of unsaturated zone and saturated zone in radionuclide transport simulations. *Progress in Nuclear Energy* 2017; 95: 84-95.
- Thiry Y, Kruyts N, Delvaux B. Respective Horizon Contributions to Cesium-137 Soil-to-Plant Transfer: A Pot Experiment Approach. *Journal of Environmental Quality* 2000; 29: 1194-1199.
- Thiry Y, Myttenaere C. Behaviour of radiocaesium in forest multilayered soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 1993; 18: 247-257.

- Toro J, Padilla IY. Spatial Distribution of Fate and Transport Parameters Using Cxtfit in a Karstified Limestone Model. AGU Fall Meeting Abstracts. 2017, 2017, pp. H51C-1288.
- Toso J, Velasco R. Describing the observed vertical transport of radiocesium in specific soils with three time-dependent models. *Journal of Environmental Radioactivity* 2001; 53: 133-144.
- Tournassat C, Davis JA, Chiaberge C, Grangeon S, Bourg IC. Modeling the acid–base properties of montmorillonite edge surfaces. *Environmental Science & Technology* 2016; 50: 13436-13445.
- Tournassat C, Grangeon S, Leroy P, Giffaut E. Modeling specific pH dependent sorption of divalent metals on montmorillonite surfaces. A review of pitfalls, recent achievements and current challenges. *American Journal of Science* 2013; 313: 395-451.
- Tran EL, Teutsch N, Klein-BenDavid O, Kersting AB, Zavrín M, Weisbrod N. Radionuclide transport in brackish water through chalk fractures. *Water Research* 2019; 163: 114886.
- Tran HN, You S-J, Hosseini-Bandegharai A, Chao H-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water Research* 2017; 120: 88-116.
- Valcke E, Cremers A. Sorption-desorption dynamics of radiocaesium in organic matter soils. *Science of The Total Environment* 1994; 157: 275-283.
- Van Cappellen P. Deep-Sea Res. II 1997; 44: 1,109-1,128.
- Van Cappellen P, Qiu L. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. II. Kinetics. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 1997; 44: 1129-1149.
- Van Genuchten M, Davidson J, Wierenga PJ. An Evaluation of Kinetic and Equilibrium Equations for the Prediction of Pesticide Movement Through Porous Media 1. *Soil Science Society of America Journal* 1974; 38: 29-35.
- van Genuchten M, Parker JC. Boundary Conditions for Displacement Experiments through Short Laboratory Soil Columns. Vol 48, 1984.
- Van Genuchten M, Simunek JJ, J. Leij F, Toride N, Šejna M. STANMOD: Model Use, Calibration, and Validation. Vol 55, 2012.
- Van Genuchten M, Wierenga PJ. Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media I. Analytical Solutions. Vol 40, 1976.
- van Genuchten MT, Cleary RW. Chapter 10: Movement of Solutes in Soil: Computer-Simulated and Laboratory Results. In: Bolt GH, editor. *Developments in Soil Science*. 5. Elsevier, 1979, pp. 349-386.
- van Genuchten MT, Wagenet RJ. Two-Site/Two-Region Models for Pesticide Transport and Degradation: Theoretical Development and Analytical Solutions. *Soil Science Society of America Journal* 1989; 53: 1303-1310.
- Van Genuchten MT, Wierenga P. Mass transfer studies in sorbing porous media: II. Experimental evaluation with tritium (3H2O). *Soil Science Society of America Journal* 1977; 41: 272-278.
- Van Siclen CD. Exact method for determining subsurface radioactivity depth profiles from gamma spectroscopy measurements. *arXiv preprint arXiv:1112.3597* 2011.
- Vereecken H, Jaekel U, Esser O, Nitzsche O. Solute transport analysis of bromide, uranine and LiCl using breakthrough curves from aquifer sediment. *Journal of Contaminant Hydrology* 1999; 39: 7-34.
- Voice TC, Rice CP, Weber WJ. Effect of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems. *Environmental Science & Technology* 1983; 17: 513-518.

- Wahlberg J, Fishman MJ. Adsorption of cesium on clay minerals: US Government Printing Office, 1962.
- Walling DE, He Q. Improved Models for Estimating Soil Erosion Rates from Cesium-137 Measurements. *Journal of Environmental Quality* 1999; 28: 611-622.
- Wang T-H, Li M-H, Teng S-P. Bridging the gap between batch and column experiments: A case study of Cs adsorption on granite. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 161: 409-415.
- Wang W-Z, Brusseau ML, Aftiola JF. The use of calcium to facilitate desorption and removal of cadmium and nickel in subsurface soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 1997; 25: 325-336.
- Wang W-Z, Brusseau ML, Artiola JF. Nonequilibrium and nonlinear sorption during transport of cadmium, nickel, and strontium through subsurface soils. *Adsorption of Metals by Geomedia*. Elsevier, 1998, pp. 427-443.
- Weber Jr WJ. Evolution of a technology. *Journal of Environmental Engineering* 1984; 110: 899-917.
- Wendling LA, Harsh JB, Ward TE, Palmer CD, Hamilton MA, Boyle JS, et al. Cesium desorption from illite as affected by exudates from rhizosphere bacteria. *Environmental Science & Technology* 2005; 39: 4505-4512.
- Wissocq Ar. Etude du transport réactif de Sr et Cs dans un sédiment grés-argileux carbonaté du site de Cadarache, 2017.
- Yavari R, Huang Y, Ahmadi S. Adsorption of cesium (I) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2011; 287: 393-401.
- Yim M-S, Simonson SA. Performance assessment models for low level radioactive waste disposal facilities: A review. *Progress in Nuclear Energy* 2000; 36: 1-38.
- Zachara JM, McKinley JP. Influence of hydrolysis on the sorption of metal cations by smectites: Importance of edge coordination reactions. *Aquatic Sciences* 1993; 55: 250-261.
- Zachara JM, Smith SC, Liu C, McKinley JP, Serne RJ, Gassman PL. Sorption of Cs<sup>+</sup> to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2002; 66: 193-211.
- Zhang H, Dong Y, He H, Li H, Zhao S, Liu J, et al. Sorption of cesium on Tamusu clay in synthetic groundwater with high ionic strength. *Radiochimica Acta* 2020; 108: 287-296.
- Zimmerman JR. The impact of pore-water velocity on nonequilibrium transport of nonionic organic compounds in soil: Michigan State University. Department of Civil and Environmental Engineering, 1998.
- Zombori P, Andrasi A, Nemeth I. A new method for the determination of radionuclide distribution in the soil by in situ gamma-ray spectrometry. Hungarian Academy of Sciences, 1992.

