

Figure III.3 : Mécanisme de la dispersion minérale de la fraction fine.

Après dispersion de la matière minérale, le limon grossier (diamètre compris entre 20 et 50 μm) est récupéré à son tour par tamisage à 20 μm . La suspension restante est mise dans des allonges de sédimentation.

III.4.1.5. Sédimentation et prélèvement de la fraction fine et du limon fin

Selon le principe de la pipette de Robinson basée sur la loi de Stokes (Pansu et Gautheyrou, 2006 ; Maurice et Souchier, 1994), la solution de sol est agitée fortement ensuite laissée sédimenter. Au temps t , on prélève à hauteur de 10 cm une aliquote V de 25 mL qui est ensuite évaporée dans une boîte à tare.

- A $t = 4$ minutes 48 secondes (à 20 °C), l'aliquote prélevée contient du limon fin et la fraction fine (LF + FF), autrement dit, les particules dont les diamètres sont inférieurs à 20 μm .
- A $t = 8$ heures, elle ne contient que la fraction fine (FF), diamètres compris entre 0 et 2 μm .

Calcul :

Le pourcentage de la fraction fine :

Soit : P_2 le poids de LF + FF, P_1 le poids de FF et $P_0 = 30\text{g}$ (le poids de l'échantillon de sol au départ)

$$\%FF = P_1 \times \frac{1000}{V} \times \frac{100}{P_0} \quad (\text{III.1})$$

$$\%LF = \frac{P_2 - P_1}{VP_0} 10^5 \quad (\text{III.2})$$

Le tableau III.2 récapitule les vitesses de sédimentation des différentes fractions en fonction de la température :

Tableau III.2 : Vitesse de sédimentation (Maurice et Souchier, 1994)

Température (°C)	Temps de chute pour 10 cm (h et min)	Argiles ($d \leq 2 \mu\text{m}$)			Limons (2 à 20 μm) Temps de chute pour 10cm (min et sec)
		Profondeur de décantation de prélèvement en cm après			
		8 h	7 h	6 h	
10	10.23	7.7	6.7	5.8	6.14
11	10.06	7.9	6.9	5.9	6.03
12	9.49	8.1	7.1	6.1	5.54
13	9.34	8.4	7.3	6.3	5.44
14	9.19	8.6	7.5	6.4	5.35
15	9.05	8.8	7.7	6.6	5.27
16	8.51	9.0	7.9	6.8	5.19
17	8.37	9.3	8.1	7.0	5.10
18	8.24	9.5	8.3	7.2	5.03
19	8.12	9.8	8.6	7.3	4.55
20	8.00	10.0	8.8	7.7	4.48
21	7.48	10.3	9.0	7.5	4.41
22	7.37	10.5	9.2	7.9	4.34
23	7.26	10.8	9.4	8.1	4.28
24	7.16	11.0	9.7	8.3	4.22
25	7.06	11.3	9.9	8.5	4.15
26	6.56	11.5	10.1	8.7	4.10
27	6.47	11.8	10.3	8.9	4.04
28	6.38	12.1	10.6	9.1	3.59
29	6.29	12.3	10.8	9.3	3.54
30	6.21	12.6	11.0	9.5	3.48

III.4.2. Séparation de la fraction fine

III.4.2.1. Fraction fine sans matière organique

Pour la récupération de la fraction fine sans matière organique, on a procédé de la même façon qu'indiqué plus haut dans l'analyse granulométrique, sauf, qu'après dispersion minérale et passage de la solution de sol au tamis de 20 μm , nous avons laissé sédimenter pendant 72 heures pour s'assurer du dépôt de toutes les particules en suspension et l'obtention d'un surnageant clair. Ensuite, la couche superficielle du dépôt, nettement visible par un profil clair, est soigneusement séparée à l'aide d'une pipette automatique. Après séchage dans une étuve à 40 °C, la fraction fine sans matière organique est mise dans des flacons en verre, pour y être stockée, comme le montre la figure III.4.

III.4.2.2. Fraction fine avec matière organique

L'unique différence dans la procédure de séparation de cette fraction par rapport à celle sans matière organique réside dans la première phase. Evidemment, pour cette fraction, on exclue l'attaque au peroxyde d'hydrogène pour conserver la matière organique.

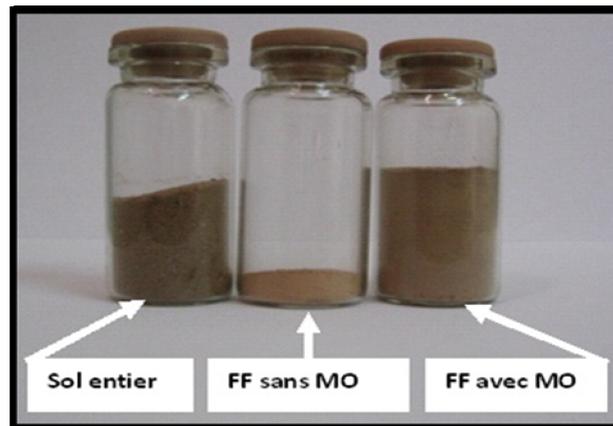


Figure III.4 : Différentes fractions granulométriques obtenues

III.4.3. Analyses électrochimiques

III.4.3.1. Acidité du sol

Dans les sols, les protons sont produits essentiellement par la réaction de dissociation du $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, qui provient de la respiration des racines des plantes. L'oxydation des sulfures est également une source production de protons. A l'inverse, l'hydrolyse des minéraux altérables comme les carbonates consomme les protons et conduit à une augmentation du pH (Bourrelie et Berthelin, 1998). L'acidité d'un milieu naturel est un facteur clé dans l'évolution des constituants du sol, notamment en ce qui concerne les processus de minéralisation et d'humification de la matière organique. On distingue l'acidité réelle de l'acidité potentielle : l'acidité réelle exprime la teneur en protons libres de la solution de sol (mesure du pH) alors que l'acidité potentielle rend compte de la réserve du sol en protons échangeables (Duchaufour, 1997).

i) Acidité réelle (pH H_2O)

Une quantité de sol est mise en suspension dans un volume d'eau déionisée avec un rapport volumique de 1/5. On laisse le mélange reposer pendant 30 minutes, en prenant soin d'agiter 5 à 6 fois au cours de cette période. La mesure du pH est effectuée en plongeant l'électrode du pH-mètre dans la suspension (Pansu et Gautheyrou, 2006).

ii) Acidité potentielle (pH KCl)

La mesure du pH(KCl) s'effectue de la même manière que celle du pH(H_2O), sauf que, l'échantillon du sol, cette fois-ci, est mis en suspension dans une solution de chlorure de potassium 1N avec le même rapport 1/5 (Pansu et Gautheyrou, 2006).

III.4.3.2. Conductivité électrique

La conductivité électrique (CE) d'une solution caractérise sa capacité à transporter le courant électrique. L'unité de mesure communément utilisée de la conductivité est le Siemens (S/cm) exprimée souvent en micro Siemens/cm ($\mu\text{S}/\text{cm}$) ou milli siemens (mS/cm). En solution aqueuse, il existe un rapport direct entre la concentration des sels dissous et la conductivité, plus la salinité est élevée, plus la conductivité l'est également.

L'activité ionique d'une solution varie en fonction de la température. Il convient donc, pour effectuer des mesures précises, de tenir compte de la température dans les mesures de conductivité. Les températures standards sont généralement prises à 25 °C.

La mesure de la conductivité est effectuée de la même manière que le pH en plongeant l'électrode du conductimètre dans une suspension de sol (rapport de 1/5) après une heure d'agitation et environ 30 minutes de repos (Pansu et Gautheyrou, 2006).

III.4.3.3. Potentiel redox

Les conditions d'oxydoréductions qui peuvent avoir une influence sur la mobilité des éléments en traces dans les sols se produisent, selon Bourrelier et Berthelin, (1998), suivant trois voies:

- Un effet qualifié de direct qui se manifeste par le changement du degré d'oxydation de l'élément lui-même et les répercussions qui en découlent sur sa solubilité et sa mobilité.
- Un effet indirect, quand il ya formation ou dissolution d'une phase porteuse de l'élément d'intérêt (exemple : la solubilisation des oxydes, oxyhydroxydes et des hydroxydes de fer et de manganèse, en condition réductrices et à pH acide)
- Un autre effet indirect se produit lors du changement de l'état d'oxydation du composé en liaison avec l'élément pour former un complexe soluble (exemple : l'oxydation des sulfures en sulfates permet de solubiliser les éléments associés). Le phénomène inverse, c'est-à-dire la réduction des sulfates en sulfures, en conditions très réductrices, peut conduire à la précipitation de sulfures métalliques dont le produit de solubilité est très faible (Alloway, 1995).

Les conditions oxydo-réductrices de la suspension de sol ont également des répercussions sur le pH. En effet, le pH augmente en conditions réductrices et diminue en conditions oxydantes (Alloway, (1995). Par voie de conséquences, les effets combinés du pH et du potentiel d'oxydo-réduction ont une forte influence sur la mobilité des éléments (Bourg et Loch, 1996).

Le potentiel redox du sol (Eh) est aussi sensible à l'activité des organismes vivants qu'il contient. Supérieur à 450 mV, la biodégradation de la matière organique fraîche est rapide, le milieu est dit oxydant. Entre 450 et 0 mV, le milieu est pauvre en oxygène (hypoxique), la transformation de la matière organique en substances humiques est freinée, les phénomènes de réduction prennent lieu (exemple : les transformations des $\text{Fe}[\text{OH}]_3$ aux Fe^{2+}) renforcés par l'acidité du pH. De 0 à -300 mV, il n'ya pas d'oxygène, le milieu est dit anoxique et les conditions réductrices sont encore plus favorables, la décomposition de la matière organique se fait par fermentation avec production de gaz (H_2 et CH_4). Le fer est réduit à pH neutre et des concrétions gris-verdâtres d'oxydes mixtes apparaissent (Duchaufour, 1997).

Dans ce document, la mesure du potentiel d'oxydoréduction (Eh) des solutions de sol, est inspirée de la méthode de mesure du pouvoir oxydo-réducteur développée par (Rodier, 1996). Du sol est mis en suspension dans un volume d'eau déionisée en respectant un rapport volumique de 1/5. Après agitation, le mélange est laissé au repos pendant 30 minutes, puis la mesure du Eh est effectuée à l'aide d'une électrode combinée, constituée d'une électrode de platine et d'une électrode de référence au calomel saturée (ECS). Le potentiel de l'électrode de référence est donc de 241 mV par rapport à l'électrode normal à hydrogène (ENH).

III.4.4. Perte au feu (PAF)

La technique de la perte au feu est utilisée pour la détermination à la fois de l'humidité, de la matière organique et des carbonates (Pansu et Gautheyrou, 2006). Elle consiste à porter un échantillon de sol successivement à des températures élevées et à chaque fois mesurer la différence de poids pour déterminer tel ou tel paramètre. Pour voir la reproductibilité des résultats, 3 déterminations (A, B et C) pour chaque sol, plus un témoin à blanc (D), ont été effectuées.

Quatre creusets en porcelaine sont nettoyés et mis dans un four à moufle porté à 1000 °C pendant 5 heures, ensuite refroidis dans un dessiccateur. Le but de cette manipulation est de débarrasser ces creusets de toute matière calcinable qui pourrait interférer lors de la détermination de l'humidité, de la matière organique ou des carbonates. Une fois refroidis, ils sont pesés et réintroduits dans un dessiccateur à l'abri de l'humidité.

III.4.4.1. Humidité

Trois échantillons de chaque sol de 10g chacun sont mis dans les creusets en porcelaine, un quatrième creuset est intentionnellement laissé vide, comme témoin. Les 4 creusets sont pesés et leurs poids notés. L'ensemble est introduit dans une étuve portée à 150 °C pendant 16 heures. Après refroidissement dans un dessiccateur, les creusets sont à nouveau pesés, y compris le creuset vide pour estimer les fluctuations de son poids. La différence de poids avant et après étuvage nous fournit le taux d'humidité.

(III.3)

$$\%Hr = \frac{(P_0 - P_1) - (P_i - P_f)}{P_0} \times 100$$

Hr : Taux d'humidité, %

P_0 : poids du sol initial, g

P_1 : poids du sol après déshumidification, g

P_i : poids du creuset (témoin) avant étuvage, g

P_f : poids du creuset (témoin) après étuvage, g

III.4.4.2. Matière organique

Les mêmes creusets sont, cette fois-ci, placés dans un four à moufle porté à 375 °C pendant 16 heures. Une fois calcinés, ils sont refroidis dans le dessiccateur, ensuite pesés. La matière organique est déterminée par différence de poids, comme indiqué précédemment.

III.4.4.3. Carbonates

Les carbonates sont, à leur tour, déterminées selon la même procédure, sauf que dans ce cas, les creusets sont introduits dans un four à moufle porté à 980°C et ce, pendant 5 heures.

III.4.6. Etat du complexe absorbant

Le terme “complexe absorbant” regroupe l'ensemble des colloïdes du sol (au sens large : argiles et substances humiques) présentant des charges négatives globales susceptibles d'être neutralisées par des cations échangeables. L'état du complexe absorbant est un indicateur de l'évolution du sol dans le sens où il régit l'activité biologique ainsi que la nature des matières minérales présentes (Duchaufour, 1997).

Dans le modèle le plus utilisé, les cations échangeables, en équilibre avec les électrolytes de la solution de solvation, se situent dans la *double couche de Gouy-Stern* (Figure III.5) qui comprend une couche dense peu mobile accolée à la surface du colloïde (le complexe de sphère interne) et une couche plus diffuse et mobile, donc plus échangeable (Gri, 1999)

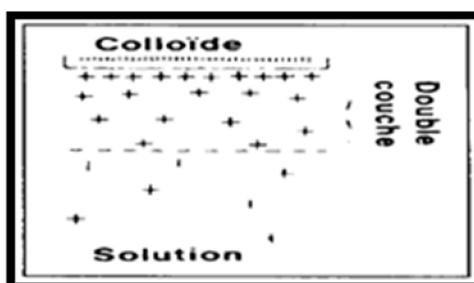


Figure III.5 : La double couche de Gouy-Stern (Duchaufour, 1997).

Les cations échangeables sont de deux sortes, l'une augmentant l'acidité du sol (H^+ , Fe^{2+} et Al^{3+}) et l'autre, au contraire, augmentant le pH (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et Na^+) (Duchaufour, 1997). Ces derniers sont abusivement appelés “bases” échangeables (Gri, 1999).

L'état du complexe absorbant est caractérisé par trois grandeurs :

- la capacité d'échange cationique "CEC",
- la somme des cations basiques échangeables "S",
- le taux de saturation "V".

La capacité d'échange cationique ou "CEC" représente la quantité maximale de cations qu'un sol peut absorber, la somme des cations basiques échangeables "S" est la somme des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et Na^+ présents dans le sol et le taux de saturation "V" est le rapport des deux grandeurs précédentes :

$$\%V = \frac{S}{CEC} 100 \quad (\text{III.4})$$

L'unité usuelle de la CEC et de S est le milliéquivalent (még) exprimé en millimoles pour 100 g de matière sèche.

Le taux de saturation V, mesuré au pH du sol, représente l'état du complexe absorbant. Un sol est dit saturé lorsque $V > 85-90\%$: il n'y a pas ou peu d'ions "acides" H^+ ou Al^{3+} . Dans le cas contraire, le sol est dit insaturé, et son pH est acide. L'augmentation de la teneur en ions H^+ et Al^{3+} du milieu a notamment pour conséquence une baisse de l'activité biologique du sol (Duchaufour, 1997).

III.4.6.1. CEC des sols entiers

La capacité d'échange cationique des sols a été déterminée selon la méthode à l'éthylène diamine de cuivre mise en œuvre par M. Jean-Claude Pétronin du Laboratoire de Modélisation des Transferts dans l'Environnement au CEA de Cadarache (Mantin, 1969).

0.5 g de chaque sol et 30 mL de solution d'éthylène diamine de cuivre sont mélangés par agitation dans un erlenmeyer pendant 2 heures. Après agitation, le mélange est centrifugé (à 3500 rpm pendant 30 minutes). Le surnageant est alors filtré à $0.22 \mu\text{m}$ et sa concentration résiduelle en cuivre est déterminée par spectrométrie, à l'aide d'un SAA. Cette méthode n'est valable que si les solutions analysées ont un pH supérieur à 6. En effet, la valeur de la CEC peut simplement varier du fait de la variation du pH de la solution d'analyse.

III.4.6.2. Cations basiques échangeables

Dans le même surnageant récupéré après mélange des sols avec l'éthylène diamine de cuivre, les cations basiques échangeables et les ions Al^{3+} et Fe^{2+} sont également dosés par SAA.

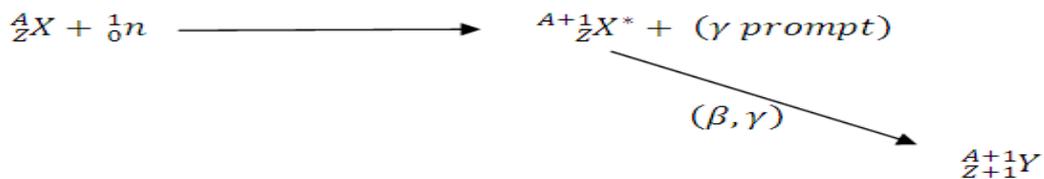
III.4.6.3. CEC des fractions fines avec et sans MO

La détermination des capacités d'échanges cationiques pour les fractions fines des sols avec et sans matière organique est effectuée selon le même protocole expérimental présenté pour la CEC des sols entiers.

III.4.7. Analyses élémentaires

III.4.7.1. Analyse par activation neutronique

La grande partie des éléments majeurs et mineurs présents dans les sols a été déterminée par la technique d'Analyse par Activation Neutronique au laboratoire de la division technique et application nucléaire (DTAN) du Centre de Recherche Nucléaire de Birine (CRNB). Son principe consiste à mesurer la radioactivité émise par un élément après l'avoir soumis à une irradiation dans un flux de neutrons selon une réaction dite de capture radiative :



Soixante éléments peuvent être déterminés simultanément dans un échantillon. Ceci est donc une méthode multiélémentaire. La technique AAN est également quantitative car la radioactivité produite est proportionnelle à la quantité de matière irradiée.

Dans cette analyse, des quantités de 100 mg de chaque sol ont été mises dans des capsules en aluminium ensuite, introduites dans le cœur du réacteur Es-Salam pour être exposées à un flux neutronique. Une fois irradiés, les échantillons sont retirés du réacteur et analysés moyennant une chaîne spectrométrique gamma.

III.4.7.2. Analyse par spectrométrie d'absorption atomique

Pour des problèmes liés au système d'envoi des échantillons dans le réacteur, certains éléments, pour la plus part des courtes périodes, n'ont pas pu être analysés par AAN. Pour cette raison, nous les avons analysés au niveau de notre laboratoire par spectrométrie d'absorption atomique. 1 g de chaque sol a été dissous par attaque aux acides HCl, HNO₃, HClO₄ et HF. Ensuite, la solution obtenue est analysée, après dilution, par SAA.

Le principe de la SAA est simple. Pour doser un élément, on utilise une lampe dont la cathode qui est généralement creuse est constituée de l'élément à doser. Quand la lampe est activée, elle émet un photon qui est absorbé par l'élément en question présent dans l'échantillon déjà atomisé dans le bruleur. Pour comprendre le principe de l'absorption atomique et l'émission de flamme, on peut se reporter à une expérience due à Kirchoff, vieille de plus d'un siècle, dans laquelle il a montré que les gaz incandescents absorbent aux mêmes longueurs d'onde que celles qu'ils peuvent émettre.

III.4.7.3. Analyse par fluorescence X (WDXRF)

La spectrométrie de fluorescence X à dispersion de longueurs d'onde (WDXRF) est une technique d'analyse multi-élémentaire non destructive. Cette méthode permet de déterminer avec précision la composition chimique globale d'un échantillon solide, en éléments majeurs et en éléments traces jusqu'au niveau du µg/g. Son domaine d'investigation s'étend du Bore à l'Uranium. Elle a pour avantages une préparation simple des échantillons, la rapidité des analyses et une bonne reproductibilité.

Elle est utilisée pour déterminer la composition élémentaire d'un échantillon car le spectre de fluorescence X obtenu dépend très peu de l'arrangement chimique des éléments.

Il s'agit d'une méthode spectroscopique où l'ionisation des atomes, préalable à l'émission de fluorescence, est assurée par irradiation de l'échantillon par un rayonnement X primaire ou par bombardement d'électrons (5 à 60 keV).

Dans cette analyse, 8g de chaque échantillon de sol finement broyés sont étalés sur un support plat. Le faisceau incident des RX frappe la cible perpendiculairement et les rayons de fluorescence produits sont captés par le détecteur de l'appareil.

Cette analyse a été effectuée au laboratoire d'analyse minéralogique (LAM) du CRNA (Centre de Recherche Nucléaire d'Alger). Le spectromètre de fluorescence X utilisé dans cette analyse est un appareil de type MagixPro (Panalytical ex. Philips) équipé d'un logiciel "le SuperQ" pour la collection des données, l'interprétation et l'analyse quantitative.

III.4.8. Analyses structurales

III.4.8.1. Analyse par FTIR

L'analyse par Infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR) est faite au laboratoire d'analyse chimique du CRNB avec un appareil de marque Alumex équipé d'un logiciel SPLUM1.02. La résolution est de 2 cm^{-1} et l'intervalle d'analyse s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} .

III.4.8.1.1. Analyse de la FF sans MO

La fraction fine sans matière organique a été traitée avec de l'acide chlorhydrique dilué pour détruire les carbonates (calcites CaCO_3), puis lavée plusieurs fois avec de l'eau deionisée jusqu'à ce que la conductivité électrique de la suspension devienne proche de celle de l'eau de lavage. Ensuite, elle est séchée et mélangée avec du KBr selon un rapport massique de 99.7% de KBr pour 0.3% d'échantillon puis finement broyée. La matrice obtenue est à nouveau séchée pendant au moins vingt-quatre heures à 120°C . Le séchage est une opération importante dans l'analyse par FTIR, en particulier lorsqu'il s'agit des argiles. En effet, la présence d'eau résiduelle dans le KBr génère des bandes de vibrations qui s'ajoutent à celles des argiles, notamment dans la zone entre 3000 et 3700 cm^{-1} . En plus, le potassium du KBr et en présence d'eau peut s'échanger en quantité non négligeable avec les cations interfoliaires de certaines argiles telles que les smectites (Pelletier et al., 1999), ce qui entraîne le déplacement de certaines bandes de vibration de ces dernières. Une fois séché, l'échantillon est compressé au moyen d'une pastilleuse hydraulique sous la charge de $12,5 \text{ t.cm}^{-2}$ pendant quelques secondes, pour obtenir des pastilles.

III.4.8.1.2. Analyse de la FF avec MO

L'analyse par FTIR de la fraction fine avec matière organique est effectuée selon le même protocole opéré pour la fraction fine sans matière organique.

III.4.8.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Comme dans le cas de l'analyse par FTIR, les fractions fines (diamètre $< 2 \mu\text{m}$) des échantillons de sol étudiés (Birine, Site, Khachem et Hade) ont subi le même traitement avant d'être analysées par diffractométrie des rayons X. Les diagrammes DRX ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre automatique de marque Philips de type PW1710 équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) fonctionnant à une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA . L'enregistrement des spectres est fait dans une plage d'angle 2θ comprise entre 2 et 100° . Cette analyse a été effectuée au département des études mécaniques et des essais sur matériaux (DEMEM) du CRNB.

III.5. Résultats et discussions

III.5.1. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique a été effectuée au niveau de notre laboratoire d'analyse chimique du CRNB, selon la méthode internationale à la pipette de Robinson (Pansu et Gautheyrou, 2006) après destruction de la matière organique, et dispersion à l'hexamétaphosphate de sodium sans décarbonatation. Les résultats de cette analyse pour les quatre sols étudiés, sont représentés dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Analyse granulométrique des quatre sols étudiés.

Sols	Sable		Limon		Fraction fine
	Sable grossier SG (%)	Sable fin SF (%)	Limon grossier LG (%)	Limon fin LF (%)	FF (%)
Khachem	11.36	41.87	4.98	24.89	
	53.23		29.87		16.90
Hade	10.44	42.57	7.32	14.92	
	53.01		22.24		24.75
Birine	16.20	56.22	5.97	6.88	
	72.42		12.85		14.73
Site	34.04	45.94	1.71	5.74	
	79.98		7.45		12.57

Les propriétés réactionnelles d'un sol vis-à-vis des polluants métalliques dépendent d'une multitude de paramètres physicochimiques, entre autres, sa distribution granulométrique, terme qui désigne la texture (ou composition granulométrique du sol). Cette texture est généralement définie en se référant aux classes décrites dans les triangles des textures. Pour classer nos sols, nous avons choisi de se référer au triangle des textures d'USDA (United States Department of Agriculture) (figure III.6).

Dans ce triangle, le principe de classification des sols selon leur composition granulométrique est simple. Par exemple, le point P sur la figure III.6 représente un sol de type argileux, puisqu'il contient 50% d'argile, 20% de limon fin et 30% de sable. En se rapportant à cette classification, nous pouvons dire que le sol de Hade qui contient environ 53% de sable, 22% de limon et 25 % d'argile (fraction fine) est donc limono-argileux sableux, le sol de Khachem qui contient 53% de sable, 30% de limon et 17% d'argile est limono-sableux. Le sol de Birine, avec 72 % de sable, 13% de limon et 15% d'argile est également, selon ce triangle des textures, limono-sableux. En revanche, celui du Site avec ses 80% de sable, 7.45% de limon et 12.5 % d'argile est défini comme étant sablo-limoneux.

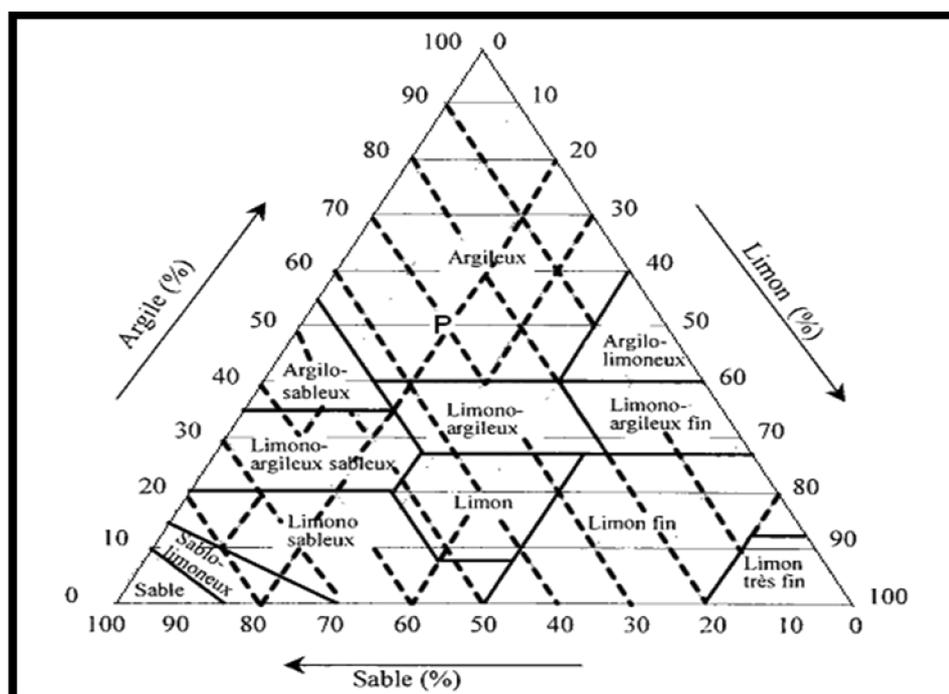


Figure III.6 : Triangle des textures selon USDA (Clapp et Hornberger, 1978 ; Morel, 1989)

Cette répartition granulométrique, particulièrement en ce qui concerne la fraction fine qui, rappelons le, incarne les propriétés réactives d'un sol, est un indicateur de l'aptitude de ce dernier à retenir les polluants, notamment ceux métalliques.

III.5.2. Analyse électrochimique

Les analyses électrochimiques ont été réalisées au niveau de notre laboratoire d'analyse chimique du CRNB. Ces analyses consistent à déterminer les paramètres suivants :

- pH (H₂O),
- pH (KCl),
- conductivité électrique et
- potentiel redox.

Les résultats d'analyse de ces paramètres (pH(H₂O), pH(KCl), CE et Eh) sont regroupés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Paramètres électrochimiques des sols de Khachem, Hade, Birine et Site.

Sols	pH(H ₂ O)	pH(KCl)	CE (μS cm ⁻¹)	Eh (mV)
Khachem	8.42	8.3	1248.5	-119.8
Hade	8.9	8.69	296	-162.3
Birine	8.79	8.62	144.26	-146.9
Site	8.72	8.33	127.75	-141.2

D'après ces résultats, nous remarquons, d'une part, que les sols sont tous basiques, et d'autre part, que la réserve en proton est faible, traduite par un pH (KCl) avoisinant le pH(H₂O). Ces faits peuvent être attribués à une conjugaison de paramètres tels que : Une présence élevée en carbonates qui peut tamponner les pH des sols aux valeurs basiques, une faible teneur en kaolinite qui réduit la réserve en protons et un taux de saturation des sols élevé qui traduit une très faible présence ou absence des ions acides (Fe²⁺ et Al³⁺). Tous ces paramètres vont être déterminés dans la suite de ce chapitre et nous pouvons vérifier ces hypothèses.

Pour ce qui est de la Conductivité électrique, nous constatons que la salinité du sol de Khachem est largement plus élevée que celles des autres sols. Ensuite, et selon l'ordre décroissant des conductivités, viennent les sols de : *Hade* > *Birine* > *Site*. Ce classement devra en principe traduire leur teneur en sels. Ce constat nous le ferons ultérieurement dans la section consacrée à la détermination de la CEC, des cations basiques échangeables et des éléments majeurs.

III.5.3. Perte au feu (PAF)

La perte au feu (PAF) consiste à déterminer la perte de masse du matériau, exprimée en pourcentage du poids sec de l'échantillon initial. Cette technique a été utilisée pour déterminer à la fois l'humidité, la matière organique et les carbonates, en portant successivement les échantillons des sols à des températures élevées et à chaque fois on mesure la différence de poids pour déterminer tel ou tel paramètre. Cette analyse a été également réalisée au niveau de notre laboratoire d'analyse chimique.

Les résultats de l'expérience de la perte au feu (PAF) sont regroupés dans le tableau III.5. D'après ces résultats, on constate que le sol de Hade se distingue par un taux en carbonates relativement élevé avoisinant les 20% ce qui explique, en partie, que son pH est relativement élevé par rapport aux autres sols, alors que le sol de Site est le moins riche en carbonates avec ses 2.16%, ne justifiant pas son pH à caractère basique. Les quatre sols présentent des taux d'humidité relativement bas ne dépassant pas les 2%. Ce résultat indique que ces sols contiennent peu de matière organique et/ou peu d'argile. En effet, l'humidité résiduelle est directement proportionnelle au taux d'argile et au taux de matière organique (Baize, 1997). Pour

la matière organique, nous remarquons effectivement que les sols en contiennent peu et qu'en plus, l'humidité résiduelle diminue avec la diminution de la MO allant du sol de Khachem jusqu'au sol du Site. En revanche, pour la fraction fine, nous n'avons pas constaté cette proportionnalité, à titre d'exemple, le sol de Khachem avec 24,75% de fraction fine ne reflète pas son faible taux d'humidité. Ceci montre que la fraction fine ne contient pas seulement les argiles minérales, comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, mais elle peut contenir d'autres espèces minérales entre autres les carbonates et les oxydes.

Tableau III.5 : Détermination de l'humidité, de la matière organique et des carbonates par la PAF

Sols	Humidité (%)	Matière organique MO (%)	Carbonates (%)	PAF (%)
Khachem	1.77	2.14	10.11	13.73
Hade	1.32	1.61	19.64	22.13
Birine	1.29	1.56	8.54	11.0
Site	1.23	0.62	2.16	3.46

III.5.4. Etat du complexe absorbant

Dans ce document, les déterminations des capacités cationiques des sols, des cations basiques échangeables et de la concentration en Al^{3+} et en Fe^{2+} ont été effectuées au laboratoire du CRNB selon la méthode à l'éthylène diamine de cuivre. Cette méthode, rappelons-le, n'est valable que si les solutions analysées aient un pH supérieur à 6, ce qui est le cas pour nos échantillons. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans les tableaux III.6 et III.7.

Tableau III.6 : Teneur en cations basiques échangeables et en ions Fe^{2+} et Al^{3+}

Sols	Ca^{2+} (méq/100g)	Mg^{2+} (méq/100g)	K^{+} (méq/100g)	Na^{+} (méq/100g)	Al^{3+} (méq/100g)	Fe^{2+} (méq/100g)
Khachem	10.075	0.54	0.31	1.56	0.0088	0.0076
Hade	8.145	1.43	0.63	1.015	0.0088	0.0112
Birine	9.35	0.47	0.26	0.93	0.0150	0.0038
Site	6.115	0.38	0.28	0.83	0.0207	0.0058

Nous remarquons d'une part, que les sols ne contiennent pratiquement pas d'ions échangeables, type acide de Lewis (Fe^{2+} et Al^{3+}). Ce qui explique le caractère basique de ces sols (tableau III.4) et d'autre part, la somme des cations basiques échangeables "S" (Tableau III.7) des quatre sols est en accord avec le classement de leur conductivité électrique (tableau III.4). Les sols sont tous saturés c'est-à-dire ($V > 85\%$), excepté celui de Birine, où son taux de saturation bien que élevé, demeure légèrement au dessous de la barre des 85%, ceci n'affecte en rien son caractère basique.

Tableau III.7 : Paramètres caractérisant l'état du complexe absorbant.

Sols	S (méq/100g)	CEC (méq/100g)	V = S/CEC	CEC de la FF ($\phi < 2\mu m$) sans MO (méq/100g)	CEC de la FF ($\phi < 2\mu m$) avec MO (méq/100g)
Khachem	12.49	14.22	87.83	50.58	70.63
Hade	11.22	11.62	96.55	25.79	49.3
Birine	11.01	14.06	78.28	47.42	61.11
Site	7.61	8.31	91.57	36.58	52.10

Les capacités d'échanges cationiques des sols selon l'ordre décroissant sont : (*Khachem* > *Birine* > *Hade* > *Site*), ce classement devra traduire leur capacité à retenir les polluants métalliques. Nous notons que ce classement ne s'accorde pas avec la teneur en fraction fine des sols qui, d'après le tableau III.3, sont classés ainsi : *Hade* > *Khachem* > *Birine* > *Site*. Sachant que le taux d'argile dans les sols est le facteur qui à le plus d'influence sur la CEC, ce constat appuie, ce qui a été noté précédemment, que la fraction fine d'un sol n'est pas composée exclusivement d'argile. D'ailleurs les CEC des fractions fines sans matière organique (tableau III.7) montrent clairement que pour le sol de Hade, bien qu'il possède le plus grand taux de fraction fine, sa CEC est la plus faible. Par contre, dans le cas des CEC avec matière organique, on remarque que ces valeurs s'accordent avec la teneur en matière organique de ces sols excepté le sol de Hade (Tableau III.5). Ces valeurs sont plus importantes que celles des fractions fines sans MO, ce qui suppose que la matière organique contient des substances humiques. Ces dernières forment des complexes avec les argiles (argilo-humiques) en colloïdes désignés souvent sous le terme de complexe absorbant (Duchaufour, 1997) et caractérisés par des valeurs de CEC élevées. Dans la section analyse structurale, nous vérifierons la présence de ces substances humiques par FTIR en analysant les fractions fines des sols sans destruction de la matière organique.

III.5.5. Analyse élémentaire

Une partie des éléments majeurs et mineurs présents dans les sols a été déterminée par la technique d'analyse par activation neutronique et l'autre partie par spectrométrie d'absorption atomique. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.8.

Nous constatons que les sols ne contiennent pratiquement pas de césium et très peu de strontium. Le point zéro ou le bruit de fond pour les deux éléments d'intérêt dans cette étude est assez bas pour ne pas le prendre en considération, particulièrement en ce qui concerne l'étude de la sorption (chapitre IV).

Tableau III.8 : Analyse multiélémentaire par Activation Neutronique (AAN) et par Spectrométrie d'Absorption Atomique(SAA)

Élément	Concentration (mg/kg)				Technique
	Birine	Khachem	Hade	Site	
Ca	97819	118526	142505	18912	AAN
Ce	20.7	24.5	21.1	21.0	AAN
Co	3.2	4.6	4.1	3.8	AAN
Cr	20.1	31.8	21.4	24.3	AAN
Cs	1.1	1.6	1.6	1.3	AAN
Fe	9899	14275	11646	14243	AAN
K	4909	5153	8140	4960	AAN
La	11.8	13.5	11.4	11.8	AAN
Mo	0.42	0.49	0.89	0.43	AAN
Na	717	1113	702	654	AAN
Zn	19.0	26.6	19.7	30.6	AAN
Zr	220	148	128	145	AAN
Mn	82.72	97.58	146	88.11	SAA
Mg	3190	4396	44700	2016	SAA
Sr	239.03	294	562.2	74.88	SAA
Al	19448	24374	96100	18090	SAA

III.5.6. Analyse par Fluorescence X (WDXRF)

Les résultats de cette analyse sont donnés au tableau III.9. La teneur des oxydes dans les sols est exprimée en pourcentage massique. Nous remarquons que le taux de silice SiO_2 varie d'un sol à un autre conformément à la teneur de chaque sol en sable (Grossier et fin). Mais le résultat le plus important dans cette analyse, dans la mesure où il va nous aider à interpréter la spéciation du césium et strontium, concerne les oxydes de fer et de manganèse. Nous remarquons que la teneur de ces deux composés est très faible, particulièrement pour l'oxyde de Mn. Ceci devra, en principe, traduire une faible distribution des deux éléments (Cs et Sr) dans la fraction des oxyhydroxydes généralement de fer et de manganèse. Cette étude de spéciation des deux éléments (Cs et Sr) fera l'objet du dernier chapitre de cette thèse.

Tableau III.9 : Détermination des oxydes dans les sols par spectrométrie de fluorescence X.

Sols	Birine	Khachem	Hade	Site
Oxyde %				
Na₂O	0.14	0.17	0.05	0.12
MgO	3.71	4.75	18.91	3.89
Al₂O₃	9.67	9.71	7.45	12.60
SiO₂	52.10	42.70	30.31	70.96
P₂O₅	0.13	0.15	0.08	0.14
SO₃	0.22	0.83	0.15	0.16
K₂O	0.51	1.12	1.11	1.08
CaO	20.05	23.72	18.10	4.14
TiO₂	0.11	0.37	0.15	0.22
MnO	0.02	0.02	0.03	0.03
Fe₂O₃	2.19	2.50	1.37	3.02

III.5.7. Analyse par FTIR

III.5.7.1. Analyse de la FF sans MO

Les échantillons analysés sont en nombre de 6, quatre échantillons représentant les quatre sols étudiés (Birine, Khachem, Hade et Site) et deux autres échantillons, l'un d'une kaolinite en provenance du gisement de Jijel contenant environ 7% d'illite et l'autre, d'une montmorillonite de Mostaganem contenant 21% d'illite. Ces deux argiles purifiées sont intentionnellement introduites avec les échantillons des sols, dans le but de faciliter l'identification des argiles probablement présentes dans les fractions fines des sols.

La figure III.7 montre les spectres FTIR enregistrés des échantillons analysés dans le domaine allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Nous constatons une relative superposition des spectres des quatre sols avec ceux de la montmorillonite (20% d'illite) et de la kaolinite (7% d'illite). Ceci traduit la possibilité de présence de ces phyllosilicates dans ces sols. Un examen plus profond est donc nécessaire pour vérifier cette hypothèse. Notons que malgré le séchage poussé des échantillons, la zone entre 3000 et 4000 cm^{-1} demeure inexploitable. De ce fait, nous négligeons cette zone et nous nous intéressons qu'au domaine exploitable du spectre. Pour visualiser les différentes bandes d'absorption et faciliter l'analyse des résultats, nous avons décomposé le spectre en intervalles réduits, comme indiqué dans les figures III.8 et III.9. La vérification de la présence d'espèces argileuses dans nos échantillons passe par la recherche de leurs bandes d'absorption spécifiques.

Nous constatons, sur la figure III.8 (c et d), une présence des bandes de vibrations caractéristiques de la structure dioctaédrique des smectites, dont la montmorillonite fait partie ; Al-Al-OH à 920 cm^{-1} , Al-Fe-OH à 880 cm^{-1} et Al-Mg-OH à 852 cm^{-1} (Vantelon et al., 2003). Selon (Caillère et Henin, 1982) la bande 915 cm^{-1} est une flexion de la liaison Al-Al-OH

caractéristique d'argile dioctaédriques et, plus précisément d'une smectite dioctaédriques (Borchard, 1977). D'autres auteurs (Gates, 2004 ; Tsipursky et Drits, 1984 ; Madejova et Komadel, 2001 ; Kloprogge, 2006) affirment que la plupart des montmorillonites ont des flexions des liaisons Al-Al-OH dans la zone comprise entre 910 et 920 cm^{-1} (figure III.8, d). En revanche, la bande 880 cm^{-1} visiblement plus développée dans le cas du sol de Hade suggère que ce sol se distingue probablement par la présence d'une substance autre qu'une smectite.

D'autres bandes, correspondantes aux modes de flexion tétraédrique des smectites, sont également observables (figure III.8, a) à 530 cm^{-1} pour la liaison Si-O-Al, à 470 cm^{-1} pour Si-O-Mg et à 428 cm^{-1} pour Si-O-Si (Marel et Beutelspacher, 1976). Il est important de noter que selon (Gulten et Yurdakoc, 1999) plus la bande 470 cm^{-1} est intense plus on peut soupçonner la présence d'illite. Dans notre cas, cette bande est effectivement bien développée, particulièrement pour les sols de Khachem et Birine (figure III.8, a).

Une autre bande caractéristique des illites est celle observée à 750 cm^{-1} (figure III.8, b) correspondant à la vibration dans le plan de la liaison Al-O-Si (Gulten et Yurdakoc, 1999). Nous remarquons que cet épaulement est nettement moins visible ou presque inexistant dans le sol de Hade par rapport aux autres sols, ce qui suppose que ce sol contient peu d'illite. D'ailleurs même à 470 cm^{-1} , ce sol présente la plus faible intensité de cette bande.

En fin, pour les silicates dioctaédrique type 2:1, Farmer, (1974) a suggéré les fréquences de flexion des liaisons OH suivantes : Al-Al-OH près de 915 cm^{-1} , Fe-Al-OH près de 880 cm^{-1} , Mg-Al-OH près de 835 cm^{-1} et Mg-Fe-OH près de 795 cm^{-1} .

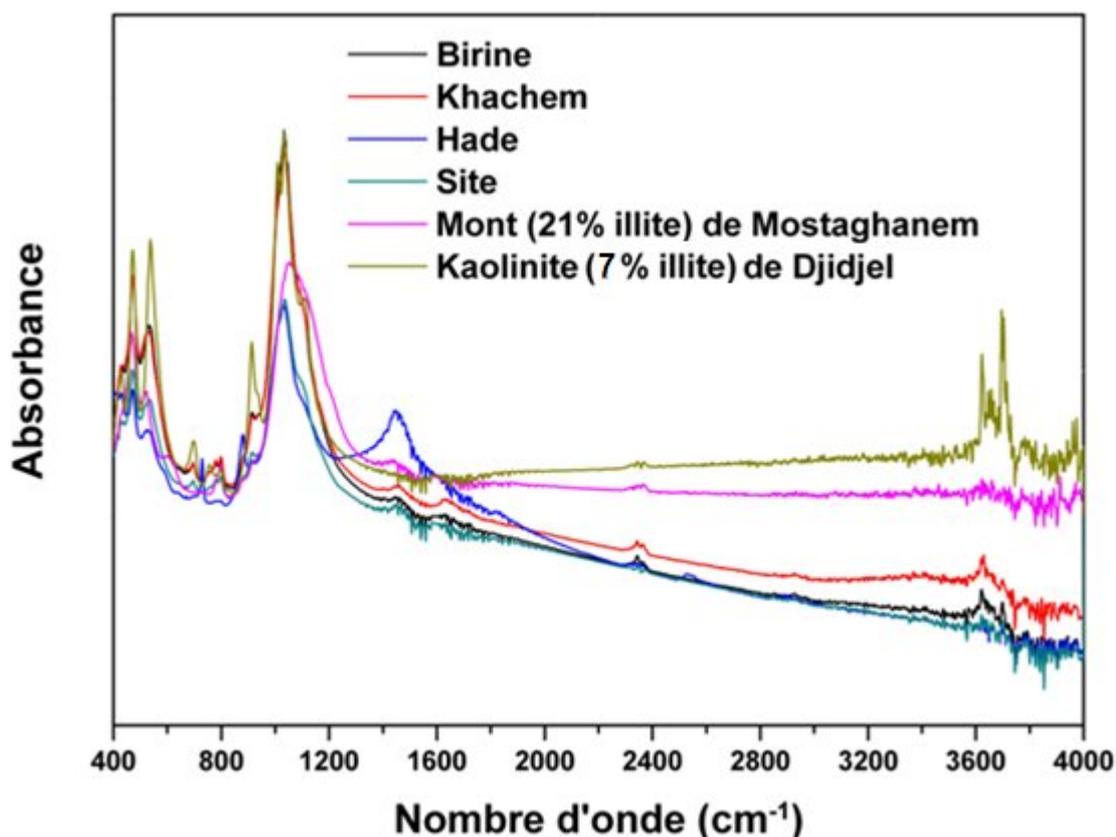


Figure III.7 : Analyse par FTIR des quatre échantillons de sol avec une kaolinite et une montmorillonite.

Pour les argiles à simple feuillet type 1:1, la bande à 695 cm^{-1} , selon Srasra et al., (1988), suggère la présence de kaolinite. Les longueurs d'onde à 469 et 509 cm^{-1} attribuées aux vibrations de flexion des liaisons Si-O sont également caractéristiques des kaolinites (Ray, 1995) ainsi que les bandes intenses à 1036 et 1110 cm^{-1} attribuées aux vibrations

perpendiculaires des liaisons Si-O (Ray, 1995). En résumé, la présence d'une argile 1:1 dans les horizons des sols est évidente par l'intensité, des bandes OH-Al à 1025, 1020, 750, 540 et 471 cm^{-1} (Hidalgo, 1993).

Un autre constat, tout à fait remarquable, concerne le sol de Hade qui se distingue par quelques bandes dont la plus apparente est celle enregistrée à 728 cm^{-1} (figure III.8b). Cette bande attribuée à une flexion plane "doublement dégénérée" des carbonates s'est avérée caractéristique des dolomites, une famille de carbonates mixtes de calcium et de magnésium (Ramasamy et al., 2009). Les bandes enregistrées à 880 cm^{-1} (figure III.8, c) et à 1450 cm^{-1} (figure III.9) attribuées respectivement à une déformation et à une élévation symétrique viennent également consolider l'existence de ce type de carbonates (Ramasamy et al., 2009).

La bande à 670 cm^{-1} (figure III.8, b), attribuée aux vibrations de flexion symétrique des liaisons Si-O (Ramasamy et al., 2009), peut être expliquée par la présence d'une faible quantité de talc dans les 4 sols. Le quartz est également présent dans ces sols par le doublet à 800 et 780 cm^{-1} (Farmer, 1974).

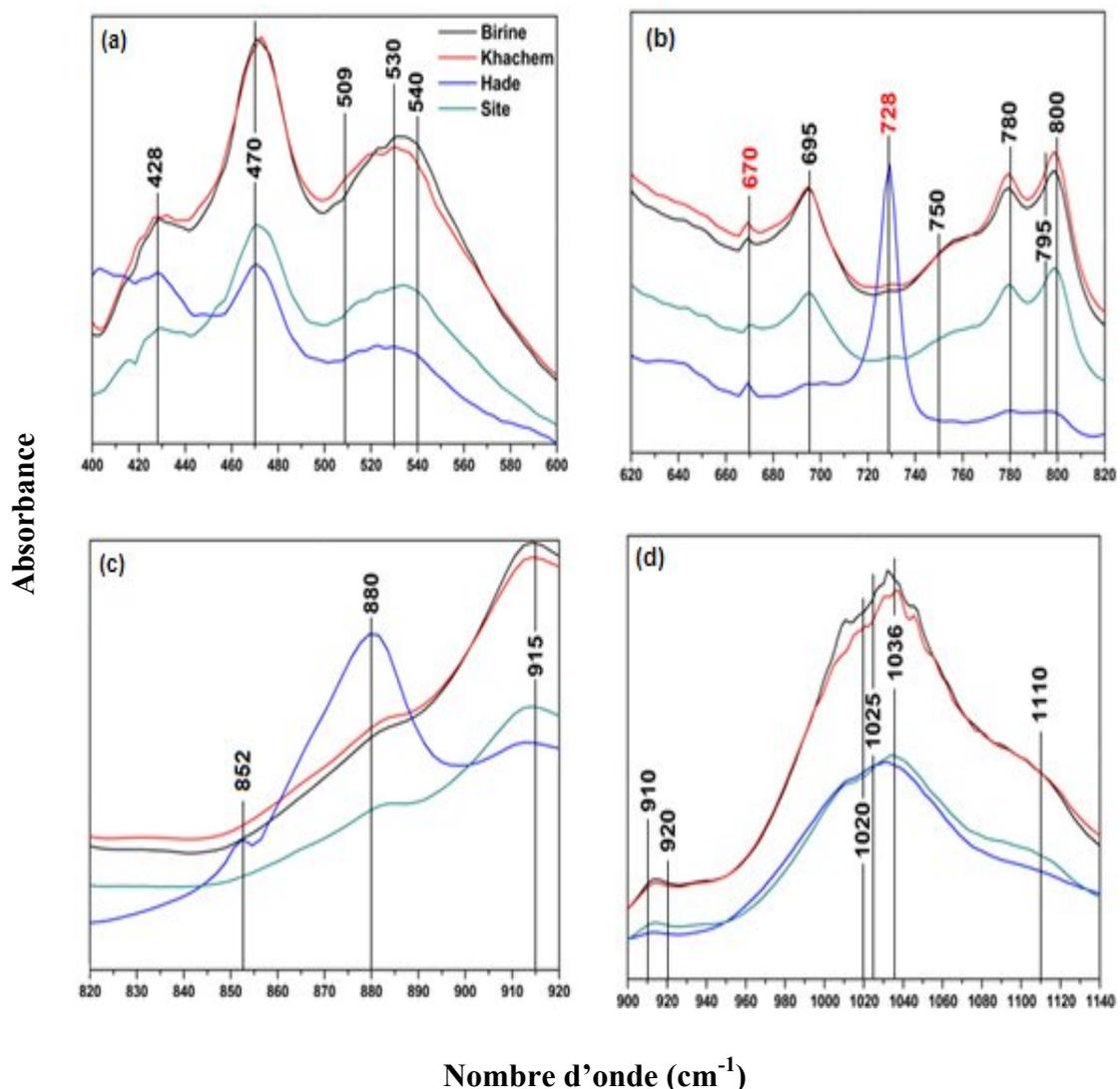


Figure III.8 : Analyse par FTIR des quatre échantillons de sol dans les domaines : a) de 400 à 600 cm^{-1} ; b) de 620 à 820 cm^{-1} ; c) de 820 à 920 cm^{-1} et d) de 900 à 1140 cm^{-1} .

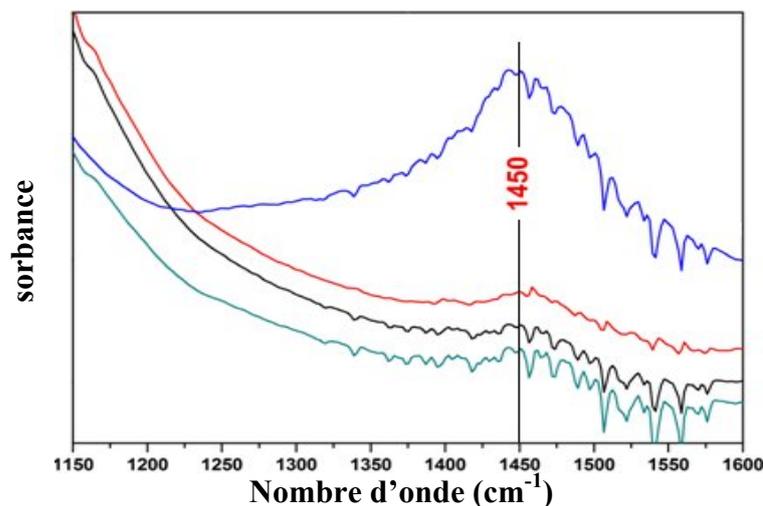


Figure III.9 : Analyse par FTIR des quatre échantillons de sol dans le domaine de 1150 à 1600 cm^{-1} .

En conclusion, nous pouvons dire que les 4 sols étudiés contiennent des argiles de type 2:1 et 1:1 ; probablement de la montmorillonite, de l'illite et de la kaolinite avec une présence marquée de la dolomite dans le sol de Hade. Ces hypothèses vont être vérifiées, dans ce qui suit, par analyse aux DRX.

III.5.7.2. Analyse de la FF avec MO

L'analyse des fractions fines des sols sans destruction de la matière organique a été effectuée dans le but de vérifier la présence des substances humiques. Ces substances, rappelons-le, offrent aux sols des propriétés de rétention des métaux très intéressantes. En effet, elles forment avec les argiles des complexes argilo-humiques à capacité d'échange cationique (CEC) très élevées.

La figure III.10 présente les spectres FTIR des fractions fines des quatre sols avec la kaolinite. La kaolinite dépourvue de matière organique a été introduite comme témoin. Nous constatons que dans la région de 1500 cm^{-1} , les quatre sols présentent des bandes d'absorption intense alors que la kaolinite ne présente aucune bande à cette région. Cette région semble être un domaine d'absorption de la matière organique. Pour mieux visualiser les différentes bandes d'absorption, nous avons découpé les spectres de la figure III.10 en petits intervalles (figure III.11).

Les bandes à 600 et à 710 cm^{-1} (figure III.11a) sont attribuables aux liaisons CH des cycles aromatiques des substances humiques (Neyroud et Schnitzer, 1975 ; Barriuso, 1985 ; Stevenson, 1994 ; Chen et al., 1996). Le pic très étroit à 875 cm^{-1} est celui d'une vibration de déformation des carbonates et donc, il n'a rien à voir avec la matière organique (Barriuso, 1985 ; Stevenson 1994 ; Chen et al., 1996). En revanche, le pic à 1384 cm^{-1} (figure III.11b) indique la présence des nitrates, sans doute associées aux composés humiques. La bande d'absorption entre 1430 et 1460 cm^{-1} selon (Barriuso, 1985 ; Stevenson, 1994 ; Chen et al., 1996) est attribuable aux C-H aliphatiques (symétriques et asymétriques), $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ (Aromatiques) et acides gras (O-H des acides carboxyliques, C-O des éthers sur cycle aromatique et des N-H des amides). Les liaisons C=C des cycles aromatiques et les liaisons N-H des amines secondaires et amides sont observables au 1525 cm^{-1} (Barriuso, 1985 ; Stevenson, 1994 ; Chen et al., 1996). La bande entre 1600 et 1650 cm^{-1} est attribuable aux liaisons suivantes :

C=C aromatiques, C=O cétoniques, acides et/ou quinoniques, N-H amines primaires et amides. Tandis que, les bandes entre 2500 et 2530 cm^{-1} sont assignables aux liaisons O-H des acides carboxyliques.

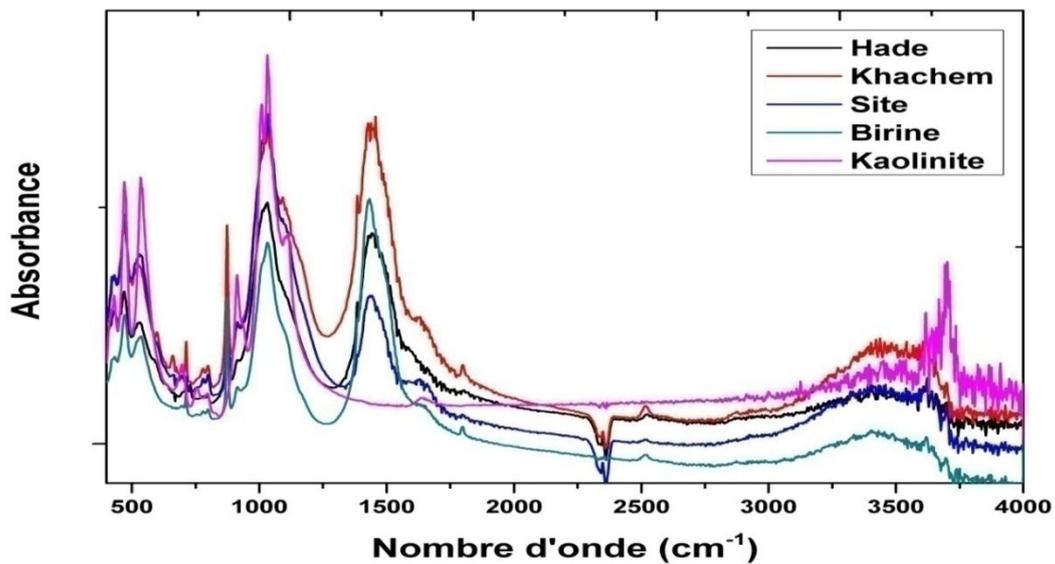


Figure III.10 : Analyse des fractions fine avec matière organique par FTIR (400-4000 cm^{-1})

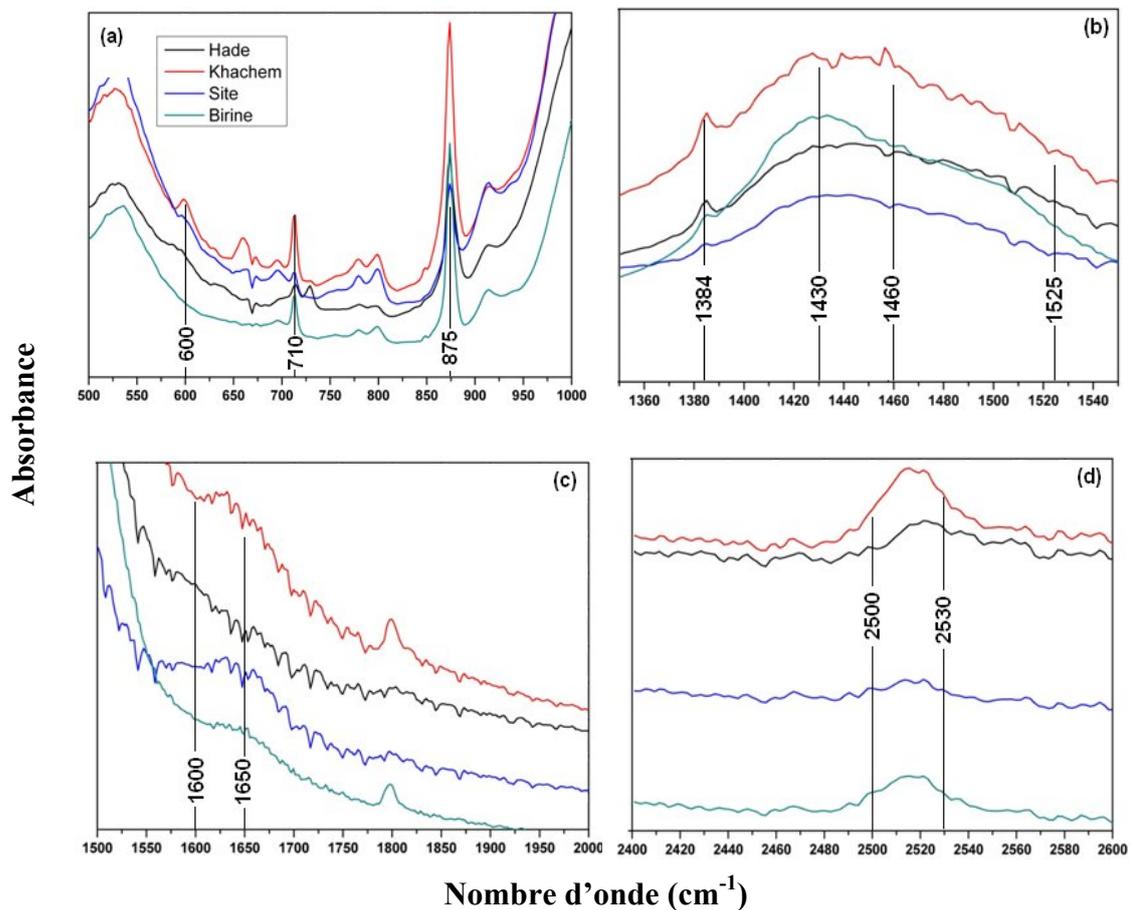


Figure III.11 : Analyse par FTIR des Fractions fines des sols (avec MO) dans les domaines : a) de 500 à 1000 cm^{-1} ; b) de 1360 à 1550 cm^{-1} ; c) de 1500 à 2000 cm^{-1} et d) de 2400 à 2600 cm^{-1} .

En conclusion nous pouvons dire que les principaux groupements fonctionnels des substances humiques sont présents dans nos échantillons de sols. Ceci laisse supposer que ces composés sont également présents dans ces échantillons mais la quantification de leur présence demeure inaccessible, faute de moyens. La CEC des fractions fines, avec matière organique des sols, appuie également la présence des ces espèces organiques dans les sols.

III.5.8. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

Les résultats de cette analyse sont illustrés par les spectres DRX des 4 sols sur la figure III.12. Nous avons intentionnellement présenté les 4 spectres dans la même figure pour faciliter l'identification et permettre la comparaison.

Selon les résultats de cette analyse, nous confirmons d'une part l'existence de trois minéraux argileux déjà mis en évidence par FTIR, en l'occurrence la montmorillonite, l'illite et la kaolinite. Et d'autre part, la faible teneur du sol de Hade en illite et kaolinite comme on peut le voir sur la figure III.12 à 2 Thêta égale à 8.8 pour l'illite et à 12.5 pour la kaolinite. En revanche, la teneur en montmorillonite est quasiment la même pour les 4 sols. En effet, l'intensité des raies, à 2 thêta égale à environ 5°, sont presque de même ordre de grandeur.

Cette analyse a mis en évidence la présence, dans le sol de Hade, d'une espèce de carbonate dite ankérite ($(Ca(Fe, Mg, Mn)(CO_3)_2)$) appartenant à la famille des dolomites ($CaMg(CO_3)_2$) (Ramasamy et al., 2009). Ce constat a été déjà fait lors de l'analyse par FTIR, l'analyse par DRX le confirme également.

La raie du quartz qui coïncide avec celle de l'illite à 2 thêta égal à 26.8° montre également que le sol de Hade contient moins de sable que les autres sols. Ce résultat est tout à fait en accord avec l'analyse granulométrique.

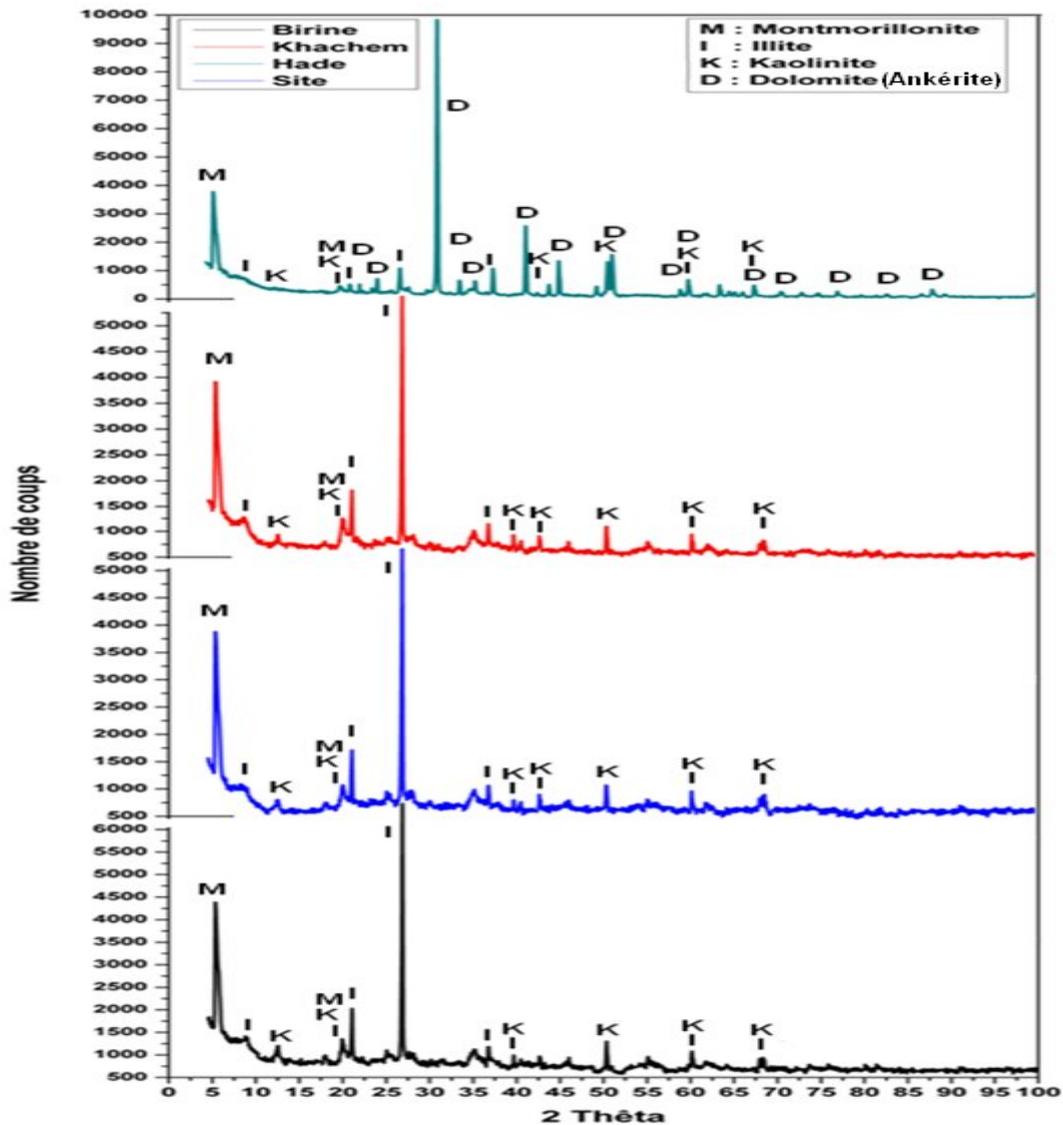


Figure III.12 : Analyse par DRX des fractions fines des sols étudiés

III.6. Conclusion

Le sol est le siège des phénomènes de rétention des polluants divers entre autres les cations métalliques. Les propriétés réactives des sols sont à l'origine de nombreuses interactions entre les cations et les constituants du sol. Sachant que la caractérisation des sols du point de vue physicochimique est une étape primordiale avant d'entamer toute étude de disponibilité des polluants dans les sols, nous avons donc mené cette étude de caractérisation plus au moins exhaustive et selon les moyens disponibles. Les résultats montrent que les sols sont plus au moins différents par certaines de leurs propriétés. Cette différence devra en principe leur permettre d'interagir différemment avec le césium et le strontium. La discussion de cette hypothèse fera l'objet des chapitres suivants.

***Chapitre IV :
Evaluation du
comportement du
césium et du
strontium dans les
sols de la région
de Birine par la
sorption***

Chapitre IV: Evaluation du comportement du césium et du strontium dans les sols de la région de Birine par la sorption

IV.1. Introduction

La rétention des polluants métalliques présents dans des solutions aqueuses peut avoir lieu par différents mécanismes tels que la précipitation, l'échange d'ions, et la sorption qui est considérée dans le présent chapitre pour l'étude du comportement du césium et du strontium dans les sols de la région d'Ain Oussera (Birine). La sorption peut être contrôlée par l'attraction physique, les liaisons chimiques de complexation avec les groupes fonctionnels de surface, ou par la formation d'hydrate sur la surface (Romero-Gonzalez et al., 2001 ; Crist et al., 1999).

Dans le but de comprendre et d'identifier les mécanismes responsables de la rétention des deux radioéléments d'intérêt (Cs et Sr) dans les sols de la région, nous avons adopté, dans ce chapitre, la sorption comme approche expérimentale. Cette approche caractérisée par le coefficient de distribution K_d , est mise au point en employant la technique batch.

Ce chapitre comme le précédent comprend deux volets : un volet pour le protocole expérimental où sont présentées les démarches et les procédures expérimentales pour l'exécution de cette étude et l'autre volet est dédié aux résultats et discussions.

Nous commençons ce chapitre par une présentation de l'état de l'art sur la question puis, nous verrons les aspects liés à la cinétique, à la thermodynamique et à l'isotherme de la sorption du césium et du strontium dans les quatre sols sélectionnés (Birine, Khachem, Hade et Site). Ensuite, nous évaluons la sorption des deux éléments en fonction des paramètres qui l'affectent tels que le pH, la température, le rapport solide/liquide, la force ionique, et la concentration initiale des radioéléments étudiés. Dans le but d'évaluer le degré de sorption du césium et du strontium dans les sols de la région, nous terminons ce chapitre par une étude de désorption, en employant trois extractants à différentes force ionique à savoir : l'eau deionisée, l'eau de forage et une solution de KCl 0.1M.

IV.2. Etat de l'art

Le problème d'élimination des déchets radioactifs et la remise en état des sols et des cultures contaminés par les retombées radioactives sont devenus de plus en plus préoccupants au vu de la multiplication des essais nucléaires, particulièrement dans les dernières décennies, et les accidents dans les installations nucléaires qui sont également devenus fréquents avec le problème de vieillissement. Ces paramètres conjugués sont de véritables précurseurs pour les études prédictives du comportement des radioéléments dans la biosphère.

Nombreux sont les auteurs qui ont étudié le comportement des polluants organiques et inorganiques notamment radioactifs dans des différentes matrices environnementales, particulièrement les sédiments et les sols. Rien que pour les deux radioéléments Cs et Sr qui font l'objet de la présente étude, plusieurs chercheurs (Mabit et al., 2008 ; Shih-Chin et al., 2009 ; Tsing-Hai et al., 2009 ; Yong-Ho et al., 2008 ; Uchida et al., 2008 ; Ishikawa et al., 2008 ; Giannakopoulou et al., 2007 ; Pourcelot et al., 2008 ; Chao et al., 2008 ; Jean-Philippe et Siobhan, 2008 ; Chiu et al., 2008 ; Paller et al., 2008) ont étudié les aspects relevant de la sorption de ces deux éléments dans les différents types de sols et sédiments. Certains ont conclu que le strontium est plus mobile que le césium (Yong-Ho et al., 2008 ; Akira et al., 2008 ; Xiongxin et Zuyi, 1999 ; Salbu et al., 1994 ; Gri, 1999 ; Murali et Mathur, 2002 ; Liu et al., 1995 ; Konoplev et al., 1992), d'autres ont déduit que la présence du Mg^{2+} et du Ca^{2+} affectent sérieusement l'adsorption du Sr (Twining et al., 2004 ; Gil-Garcia et al., 2008 ; Bunde et al., 1997). Les réactions sorptions/désorptions du Cs dans les sols notamment calcaires ont été largement investies (Xiangke et al., 1999).

Chapitre IV: Evaluation du comportement du césium et du strontium dans les sols de la région de Birine par la sorption

L'objectif principal dans cette partie de notre étude s'inscrit dans ce même contexte où la sorption du césium et du strontium est étudiée dans les sols de la région d'Ain Oussera (Birine) et ceci, pour prédire leur comportement.

IV.3. Protocole expérimental

L'étude de la sorption a été réalisée au niveau de notre laboratoire d'analyse chimique du CRNB. L'analyse des cations, notamment Cs et Sr, est effectuée par Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA) de marque Perkin Elmer (type A Analyst 400).

Dans cette étude, toutes les déterminations expérimentales ont été effectuées en employant la technique en Batch. Cette dernière consiste à mélanger une quantité de solide avec un volume déterminé de liquide, contenant le Cs ou le Sr, pendant un certain temps et aux conditions expérimentales bien déterminées de pH, de force ionique et de température. Ensuite, les deux phases sont séparées par centrifugation et filtration sous vide et les éléments d'intérêt sont dosés dans le filtrat. La technique Batch est dite statique car elle ne met pas en évidence les aspects liés à la dynamique de l'écoulement et donc ne traite pas directement la migration. Par contre, cette technique est bien adaptée à l'étude de la rétention et donc au phénomène de sorption.

IV.3.1. Cinétique de sorption

Les études sur la cinétique d'adsorption de composé chimique en solution aqueuse sont généralement réalisées pour des gammes réduites de concentrations initiales en composé chimique et en adsorbant (Al Mardini, 2008).

L'étude de la cinétique, qui consiste à suivre le taux d'adsorption en fonction du temps, a été réalisée à deux températures différentes (23 et 60 °C) et aux conditions expérimentales suivantes :

- Poids du sol : 0.1g.
- Concentration du (Cs ou Sr) : 1 ppm.
- Volume de la phase liquide : 50 ml.
- Temps d'agitation : 1, 5, 15, 20, 30, 60, 120, 600, 2000, 3000 minutes.
- Vitesse d'agitation : 350 min⁻¹.
- pH : 5.7 (eau déionisée).
- Force ionique : 8.46 μ S/cm (eau déionisée).
- Vitesse de centrifugation 3500 rpm.
- Temps de centrifugation 30 minutes.
- Diamètre des pores des membranes de filtration : 0.22 μ m.

Pour le calcul du taux de sorption, il suffit de mesurer la concentration en césium ou en strontium avant et après mélangeage avec les échantillons de sol.

IV.3.2. Isothermes

Dans le cadre de ce travail, nous avons tracé les isothermes du Cs et du Sr pour les 4 sols étudiés. Elles ont été obtenues en faisant varier la quantité de chaque sol (0.05. 0.1. 0.2. 0.4. 0.6. 0.8. 1 et 2g) et en travaillant à température ambiante (environ 23 °C) et dans les mêmes conditions expérimentales que dans le cas de l'étude de la cinétique.

Chapitre IV: Evaluation du comportement du césium et du strontium dans les sols de la région de Birine par la sorption

IV.3.3. Evaluation de la sorption en fonction des paramètres qui l'affectent

L'évaluation de la sorption doit être faite en fonction des conditions de la technique expérimentale "batch" et du système géochimique étudié. Les principaux paramètres en relation avec la technique sont :

Ceux liés au mélangeage des phases (liquide et solide) :

- Vitesse d'agitation
- Temps d'agitation

Et ceux liés à la séparation des phases :

- Vitesse de centrifugation
- Temps de centrifugation
- Diamètre des pores des membranes de filtration

Les paramètres liés aux systèmes géochimiques sont nombreux, on cite :

- pH
- Température
- Concentration initiale en polluant
- Rapport solide/liquide ou dose
- Force ionique ou concentration en ions compétiteurs.

Dans ce travail, nous avons limité l'étude de l'évaluation des paramètres liés à la technique uniquement à la vitesse d'agitation et au diamètre des pores des membranes de filtration. En effet, le temps d'agitation est déterminé par la cinétique d'adsorption. Tandis que la vitesse et le temps de centrifugation ont été évalués sur la base des études bibliographiques. En revanche, les paramètres liés au système géochimique ont tous fait l'objet d'une étude d'évaluation de leurs effets sur la sorption du césium et du strontium.

Les procédures expérimentales de ces évaluations suivront la même méthodologie que celles présentées précédemment en changeant uniquement et à chaque fois le paramètres dont on évalue son effet sur la sorption.

IV.3.3.1. Paramètres liés à la technique "Batch"

Pour l'évaluation des effets du diamètre des pores de filtration et de la vitesse d'agitation sur la sorption, nous avons considéré uniquement le cas du césium.

i) Diamètre des pores de filtration

L'influence du diamètre de coupure des filtres sur la séparation des phases a été étudiée en employant quatre diamètres de coupure : 10, 1, 0,45 et 0,22 μm . Le premier diamètre permet en principe le passage dans le filtrat de toute la fraction fine et une partie du limon, le diamètre 1 μm permet également le passage d'une partie de la fraction fine. Tandis que les deux derniers diamètres permettent, en théorie, l'obtention d'un filtrat exempt de formes particulières (substances minérales, débris organiques et agrégats moléculaires). A noter qu'une faible proportion des colloïdes est arrêtée sur le filtre et que la majeure partie le traverse (Gri (1999)).

Chapitre IV: Evaluation du comportement du césium et du strontium dans les sols de la région de Birine par la sorption

ii) Vitesse d'agitation

Puisque l'agitation consomme de l'énergie et influe sur l'efficacité de rétention, il est important de déterminer la vitesse optimale pour un bon mélangeage des phases. Cinq valeurs de vitesse de 0, 275, 350, 400 et 420 min⁻¹, ont été ainsi testées.

IV.3.3.2. Paramètres liés au système géochimique

i) Effet de la température

Afin d'évaluer l'effet de la température sur la sorption du Cs et Sr, cinq valeurs de températures ont été choisies ; 10, 15, 18, 50 et 65 °C. L'effet de la température a été également étudié sur l'évolution du coefficient de distribution K_d qui, rappelons-le, est aussi un indicateur de la sorption.

ii) Effet du pH

A température ambiante et en maintenant les autres paramètres constants, nous avons fait varier le pH de la suspension des sols en travaillant à des pH de 2, 5, 6, 7, 10, 11.5 et 12,5.

iii) Effet du rapport solide/liquide

Pour évaluer l'effet du rapport solide/liquide, des expériences de sorption du Cs et du Sr ont été menées à température ambiante et aux mêmes conditions expérimentales, détaillées plus haut, en utilisant les proportions solide/liquide suivantes : 0.001, 0.002, 0.004, 0.008, 0.012, 0.016, 0.02 et 0.04 g ml⁻¹.

iv) Effet de la concentration initiale

Pour étudier l'effet de la concentration initiale, nous avons travaillé avec les valeurs suivantes : 1, 5, 10, 50, 100, 400, 600, 800 et 1000 ppm en césium et en strontium. Les autres paramètres expérimentaux sont maintenus constants comme précédemment.

v) Effet de la force ionique

Pour déterminer l'effet de la force ionique sur la sorption du Cs et du Sr dans les sols de la région, une série d'expériences en batch ont été réalisées avec les cations Na⁺, K⁺, Ca²⁺ et Mg²⁺ à la concentration de 10⁻⁵, 10⁻⁴, 10⁻³, 10⁻² et 10⁻¹M. Ces cations ont été sélectionnés en raison de leur abondance dans les eaux naturelles.

IV.3.4. Désorption

Pour évaluer le taux de désorption du césium et du strontium dans les sols étudiés, nous avons, dans un premier temps, effectué une adsorption d'environ une semaine des deux éléments sur ces sols. Ensuite et après récupération des sols contaminés par centrifugation et filtration, nous avons procédé aux expériences de désorptions selon le rapport solide/liquide de 0.02 g ml⁻¹ soit 1g de sol pour 50 ml de solution d'extractant. Trois solutions de forces ioniques différentes ont servi pour extraire le Cs et le Sr des sols (à température ambiante). Il s'agit de l'eau déionisée ED, l'eau de forage EF et une solution 0.1M de KCl. L'eau déionisée a été employée dans le but de quantifier les sites faiblement liés qui sont, en général, de nature électrostatique type sphère externes où le solvant, dans ce cas l'eau, s'interpose entre le cation et le site adsorption, affaiblissant ainsi la liaison. Par contre, la solution 0.1M de KCl a été utilisée pour évaluer les sites fortement liés. Tandis que l'emploi de l'eau de forge sert à reproduire les conditions naturelles du fait qu'elle ressemble à l'eau des pluies.

IV.4. Résultats et discussions

IV.4.1. Cinétique de sorption

L'objectif de cette partie de notre travail a été, en premier lieu, de déterminer le temps au bout duquel un équilibre s'établit entre l'adsorption et la désorption. Ce temps, dit temps d'équilibre, est nécessaire pour l'étude des isothermes d'adsorption et aussi pour l'évaluation de la sorption en fonction des paramètres qui l'affectent. En second lieu, c'est d'étudier la vitesse apparente d'adsorption du césium et du strontium sur les sols de la région. Les résultats obtenus ont été interprétés de façon, d'une part à essayer de préciser l'étape (ou les étapes) déterminante(s) de la sorption, et d'autre part, de préciser les constantes de vitesse et autres paramètres utiles pour la compréhension des mécanismes de cette sorption. Les figures IV.1, IV.2, IV.3 et IV.4 présentent les différentes courbes cinétiques de la sorption du Cs et du Sr dans les sols sélectionnés.

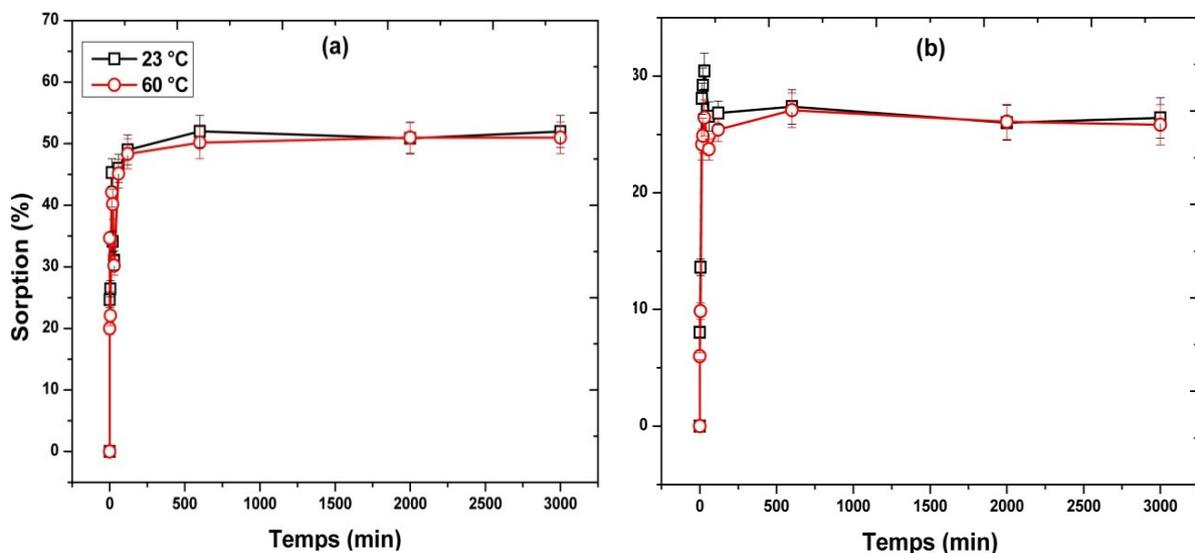


Figure IV.1 : Cinétique d'adsorption dans le sol de Birine à 23 et 60 °C ; a) cas du césium et b) cas du strontium.

D'après la représentation graphique des différentes cinétiques que ce soit pour le césium ou pour le strontium, nous constatons que la rétention, exprimée en pourcentage, augmente instantanément dès les premières minutes pour atteindre l'équilibre à environ une heure, après ce temps pas de changement significatif dans le taux d'adsorption jusqu'à 50 heures (3000 minutes). A la lumière de ces résultats, le temps d'une heure a été adopté comme temps d'équilibre pour la suite des expériences concernant la détermination des isothermes et aussi les études d'évaluation de la sorption en fonction des paramètres tels que le pH, la température etc. Ce comportement de sorption instantanée est caractéristique des adsorptions physiques des cations comme le Cs et Sr sur des supports argileux tels que la biotite, l'illite, la hornblende et la montmorillonite caractérisé par sa rapidité et aussi par sa réversibilité partielle (Bouzidi et al., 2010 ; Tsai et al., 2009). Ce constat est en accord avec l'analyse des sols effectuée par DRX et FTIR qui a révélé l'existence de la montmorillonite et de l'illite. Il est possible que ce phénomène, de sorption rapide, a eu lieu au niveau des sites accessibles sur les surfaces de ces minéraux (Cornell, 1993 ; Murali et Mathur, 2002). Ceci appui également le fait que l'échange ionique est le mécanisme prédominant dans ce type de sorption (Bouzidi et al., 2010).

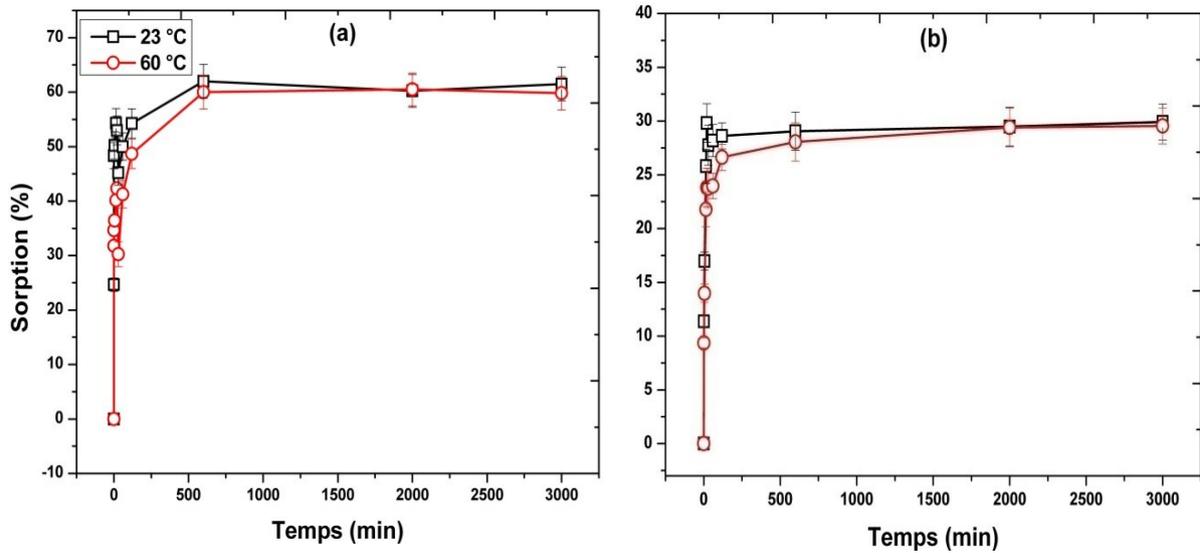


Figure IV.2 : Cinétique d'adsorption dans le sol de Khachem à 23 et 60 °C ; a) cas du césium et b) cas du strontium.

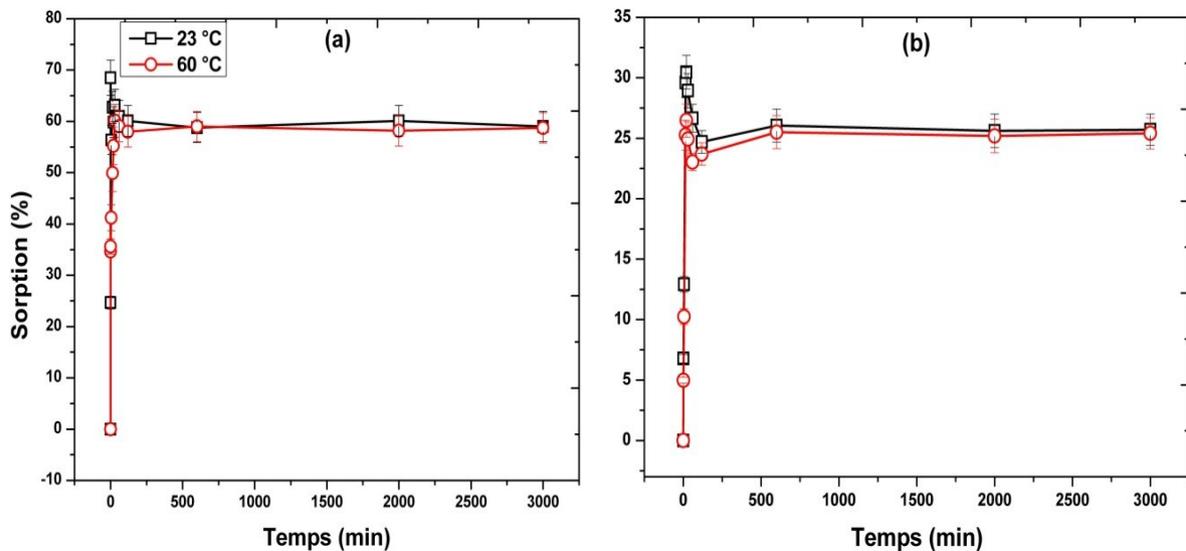


Figure IV.3 : Cinétique d'adsorption dans le sol de Hade à 23 et 60 °C ; a) cas du césium et b) cas du strontium.

Un autre fait remarquable à noter dans l'analyse de l'étude de la cinétique est l'accumulation du césium et du strontium à l'interface liquide/solide tout au début de la sorption pratiquement dans les premières 20 minutes, suivie d'une désorption aussi rapide avant l'établissement de l'équilibre vers environ 1 heure. Pour mieux visualiser ce phénomène, nous avons fait un zoom sur l'intervalle de temps allant de 0 jusqu'à 120 minutes. Vu que ce phénomène se manifeste d'une manière plus clair dans le cas du sol de Hade, nous avons donc choisi la figure IV.3 pour faire cette illustration que nous donnons en figure IV.5.

Chapitre IV: Evaluation du comportement du césium et du strontium dans les sols de la région de Birine par la sorption

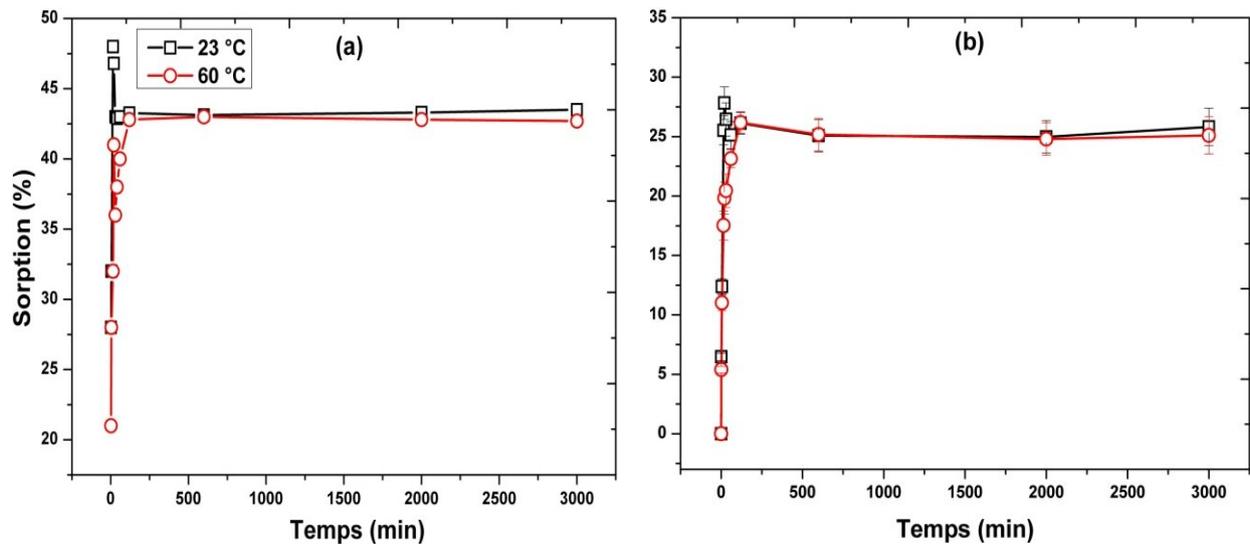


Figure IV.4 : Cinétique d'adsorption dans le sol de Site à 23 et 60 °C ;
 a) cas du césium et b) cas du strontium.

L'ensemble de la littérature consultée sur ce sujet (Al Mardini (2008) ; Cook et al (2001) ; McKay et al., 1998), considère que la sorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs, ...), comprend cinétiquement trois étapes importantes, si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité, ce qui est le cas dans notre étude :

- la diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée encore "diffusion externe",
- la diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite "diffusion intra-particulaire",
- la réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite "réaction de surface".

D'un point de vue cinétique, la diffusion externe et la diffusion intra-particulaire sont plus rapides que la réaction de surface. Ceci suggère que les maximums d'adsorption que nous avons obtenus, en début des courbes de cinétique, sont le résultat d'une diffusion externe ou à la limite une diffusion intra-particulaire. La légère désorption qui en suit montre qu'une partie du Cs et du Sr n'atteint pas les surfaces des sols pour s'adsorber. Notons que ce phénomène a été remarqué par plusieurs auteurs notamment Shahwan et al., (2005) dans son étude sur la retardation du Cs par la kaolinite. Il est important de mentionner que ce phénomène se manifeste d'une manière plus claire avec des argiles à simple feuillet comme la kaolinite (Bouzidi et al., 2010 ; Shahwan et al., 2005). Cette argile à simple feuillet non gonflante n'offre pas d'espace interfoliaire, du fait que sa surface d'échange est relativement réduite par rapport aux argiles à double feuillet comme les smectites. En conséquence, lors de la sorption, une grande partie des solutés qui diffusent dans le film et à l'intérieur des particules de la kaolinite se désorbe à défaut de sites d'adsorption par rapport aux autres argiles.

En ce qui concerne l'effet de la température sur la sorption, bien que nous détaillions ce paramètre ultérieurement, nous remarquons qu'elle est inversement proportionnelle à la sorption au début de la réaction cinétique. Ce qui suppose que le phénomène de diffusion externe et de diffusion intra-particulaire est altéré par l'agitation des espèces en solution sous l'effet de l'augmentation de la température conduisant ainsi à une baisse de la sorption.

Chapitre IV: Evaluation du comportement du césium et du strontium dans les sols de la région de Birine par la sorption

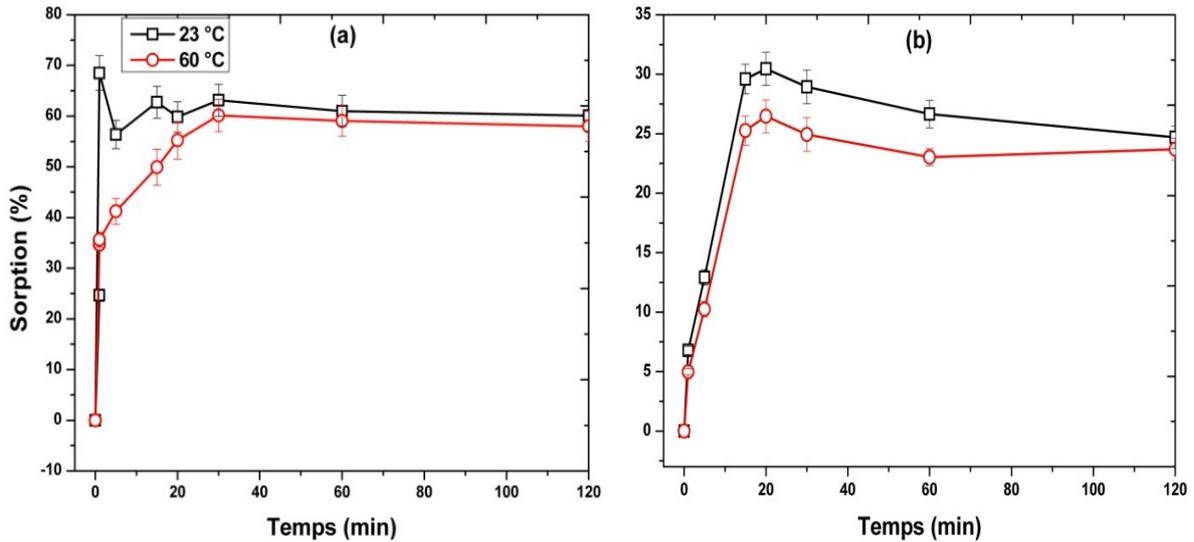


Figure IV.5: Zoom sur l'intervalle de temps de 0 à 120 minutes du sol de Hade;
a) cas du Cs, b) Cas du Sr.

IV.4.1.1. Modélisation et analyse cinétique

Afin d'étudier les mécanismes d'adsorption, de nombreux auteurs (Yuh-Shan, 2006 ; Ho et McKay et al., 1998 ; Ho et McKay et al., 1999 ; Ho et McKay et al., 2000 ; Yuh-Shan, 2004) ont proposé des modèles décrivant la cinétique de la réaction d'adsorption. Dans ce travail, nous nous sommes limités à deux modèles cinétiques pour décrire la sorption du Cs et du Sr dans les sols de la région considérée. Il s'agit des formes linéarisées du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre (Shahwan et al., 2005) données respectivement par les équations IV.1 et IV.2 suivantes :

$$\frac{1}{[q]} = \left(\frac{K_1}{q_e}\right) \left(\frac{1}{t}\right) + \frac{1}{[q_e]} \quad (\text{IV.1})$$

$$\frac{t}{[q]} = \left(\frac{1}{K_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (\text{IV.2})$$

Où q est la concentration du Cs ou du Sr adsorbé sur le solide au temps t (mg g^{-1}), q_e est la concentration du Cs ou du Sr adsorbé à l'équilibre (mg L^{-1}), K_1 et K_2 sont respectivement les constantes des équations du pseudo-premier ordre (min^{-1}), et du pseudo-second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). L'application de l'équation du pseudo-premier ordre s'est avérée incompatible avec nos données expérimentales pour les deux éléments (Cs et Sr). En revanche, l'équation de pseudo-second ordre semble suivre parfaitement nos résultats expérimentaux. En effet, les valeurs des coefficients de corrélation R^2 des courbe t/q en fonction de t sont toutes proches de l'unité. Les figures IV.6, IV.7, IV.8 et IV.9 montrent que les résultats expérimentaux obtenus concordent parfaitement avec la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo-second ordre.

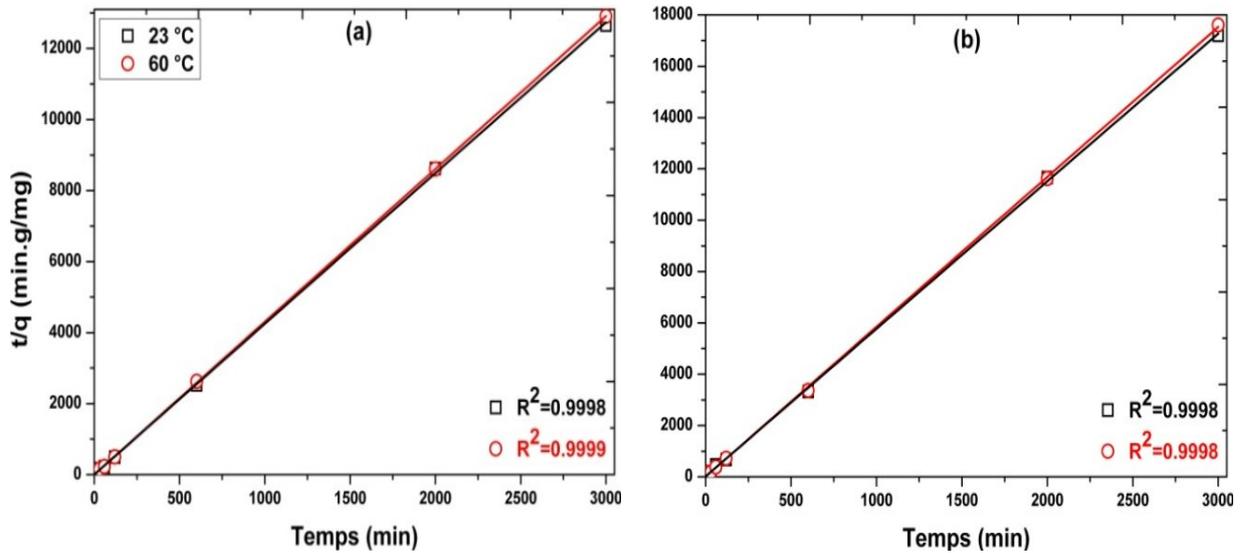


Figure IV.6 : Modélisation du sol de Birine par l'équation linéarisée du pseudo-second ordre à 23 et 60 °C ; a) cas du césium et b) cas du strontium.

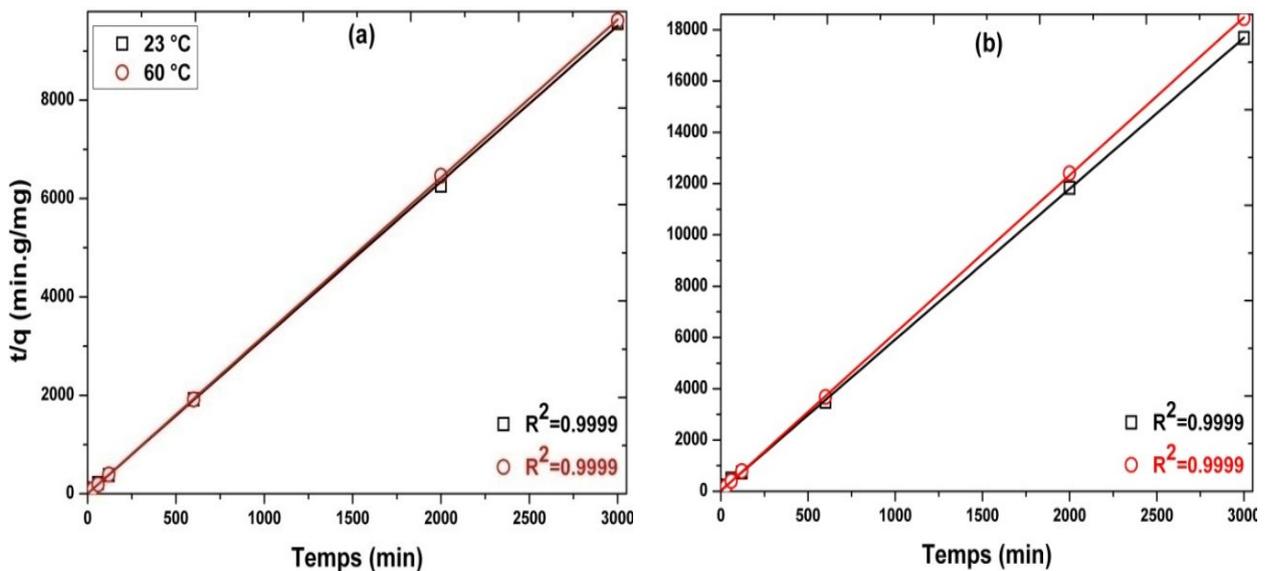


Figure IV.7 : Modélisation du sol de Hade par l'équation linéarisée du pseudo-second ordre à 23 et 60 °C ; a) cas du césium et b) cas du strontium.

Les valeurs des coefficients de corrélation linéaire R^2 , des constantes K_2 , des quantités q ainsi que celles des énergies d'activation sont regroupées dans les tableaux IV.1 et IV.2. Les énergies d'activation ont été calculées avec l'expression suivante :

$$\ln \left(\frac{K_2(T_2)}{K_2(T_1)} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (IV.3)$$

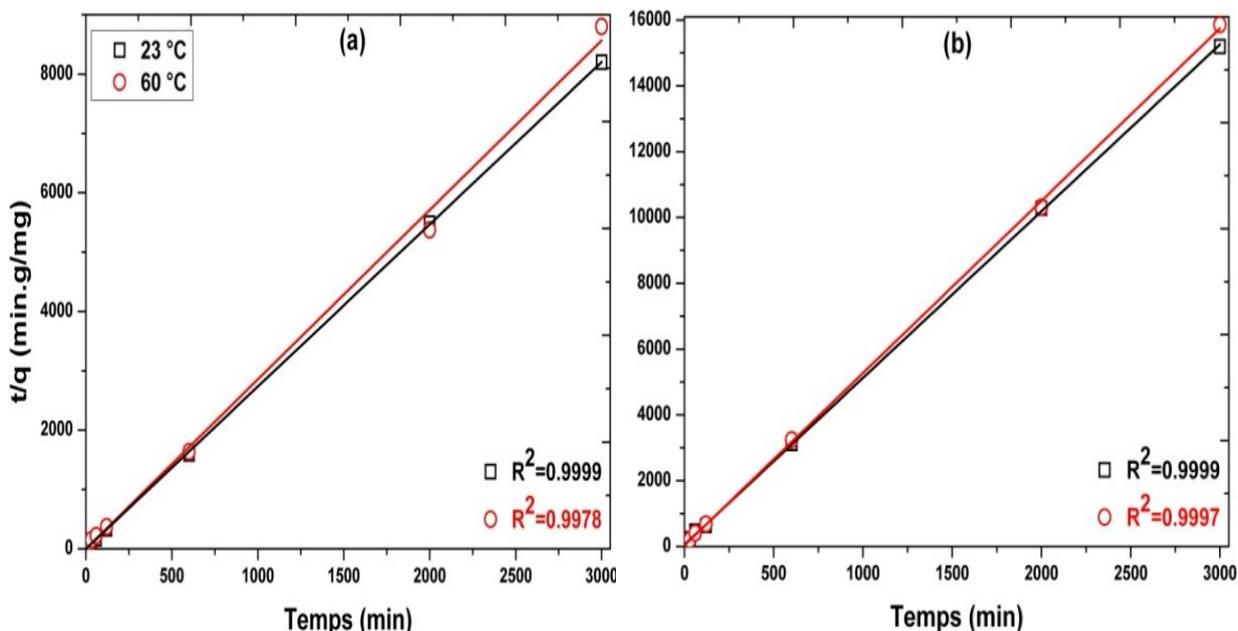


Figure IV.8 : Modélisation du sol de Khachem par l'équation linéarisée du pseudo-second ordre à 23 et 60 °C ; a) cas du césium et b) cas du strontium.

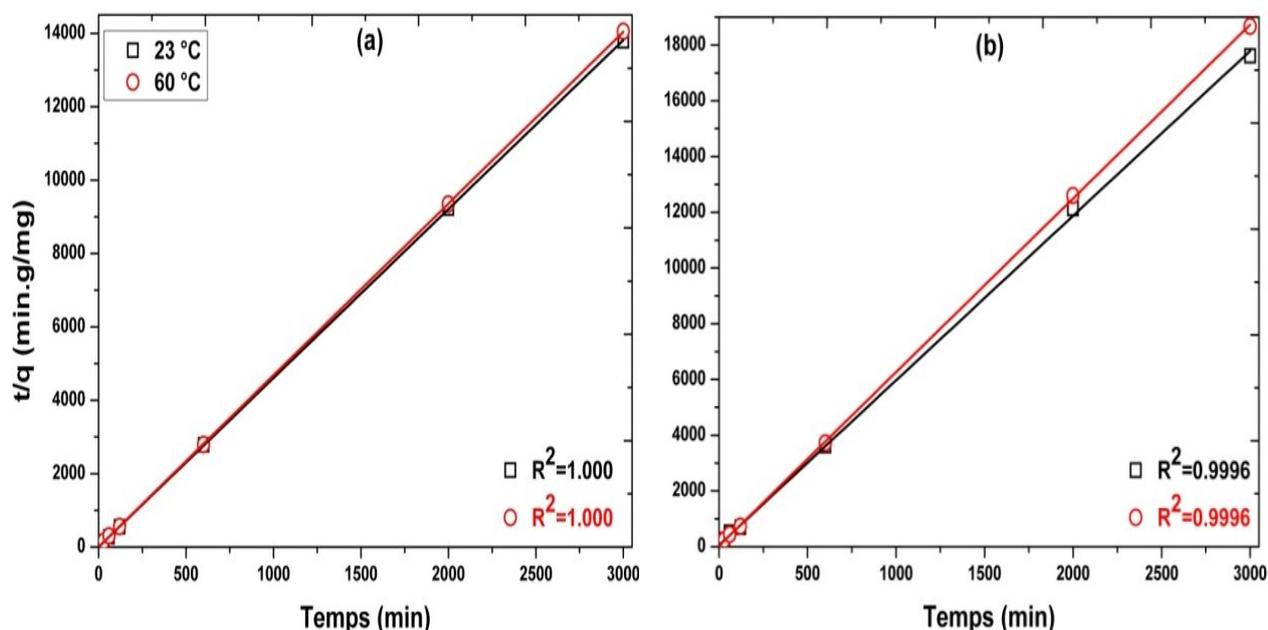


Figure IV.9 : Modélisation du sol de Site par l'équation linéarisée du pseudo-second ordre à 23 et 60 °C ; a) cas du césium et b) cas du strontium.

Où R est la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). L'énergie d'activation peut être considérée comme étant l'énergie cinétique minimale requise pour qu'une réaction donnée se produise. Dans cette étude, les valeurs obtenues des énergies d'activation E_a , variant d'environ de 8 à 11 kJ mol^{-1} pour le césium et d'environ de 12 à 16 kJ mol^{-1} pour le strontium, indiquent que les

Chapitre IV: Evaluation du comportement du césium et du strontium dans les sols de la région de Birine par la sorption

barrières énergétiques contre la réaction de sorption du Cs et du Sr sur les sols étudiés sont faciles à surmonter, ce qui est, tout à fait, en accord avec les résultats obtenus de l'étude cinétique. D'autre part, les valeurs des E_a sont toutes au-dessous des énergies correspondantes aux réactions de chimie-sorption (généralement $> 40 \text{ kJ mol}^{-1}$), ce qui suggère que les sorptions physiques telles que les forces d'attraction de Van Der Waals ou les forces électrostatiques faibles accompagnant la plupart des réactions d'échange d'ions sont les mécanismes prédominants (Shahwan et al., 2005). En effet, les valeurs des E_a sont toutes incluses dans l'intervalle 8 à 16 kJ mol^{-1} correspondant aux mécanismes d'échange ionique (Helferrich, 1962). Lorsqu'on compare les énergies d'activation de la sorption du Cs à celles du Sr, il est évident que dans le cas du Sr la sorption est beaucoup moins importante et ceci est traduit par une valeur plus élevée de la barrière énergétique atteignant les 16.17 kJ mol^{-1} (cas du sol de Birine). En revanche, dans le cas du Cs, les valeurs des énergies d'activation sont plus faibles favorisant ainsi la sorption. Les valeurs K_2 , plus importants dans le cas du Cs, indiquent également que la sorption du Cs est plus intense que celle du Sr.

Tableau IV.1: Paramètres cinétiques de la sorption du césium

Sols	T °C	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$K_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{min}^{-1}\text{)}$	R^2	$E_a \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
Birine	23	0.236	4.174	0.9998	10.67
	60	0.233	6.759	0.9999	
Hade	23	0.316	2.225	0.9999	10.53
	60	0.311	3.580	0.9999	
Khachem	23	0.366	6.420	0.9999	8.58
	60	0.350	9.460	0.9978	
Site	23	0.217	5.570	1.0000	11.26
	60	0.211	9.260	1.0000	

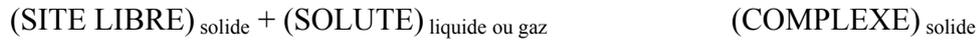
Tableau IV.2 : Paramètres cinétiques de la sorption du strontium

Sols	T °C	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$K_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{min}^{-1}\text{)}$	R^2	$E_a \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
Birine	23	0.174	1.335	0.9998	16.17
	60	0.171	2.771	0.9998	
Hade	23	0.170	0.839	0.9999	14.76
	60	0.162	1.634	0.9999	
Khachem	23	0.198	0.384	0.9999	12.37
	60	0.191	0.671	0.9997	
Site	23	0.169	0.505	0.9996	15.5
	60	0.161	1.017	0.9996	

Chapitre IV: Evaluation du comportement du césium et du strontium dans les sols de la région de Birine par la sorption

IV.4.1.2. Analyse thermodynamique

On peut schématiser la réaction de sorption d'une substance chimique sur un support solide par l'équilibre suivant (Al Mardini, 2008) :



Au cours d'une réaction chimique la variation de l'enthalpie libre peut être exprimée par l'équation suivante (Al Mardini, 2008):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_{\text{complexe}}}{a_{\text{site libre}} a_{\text{soluté}}} \right) \quad (\text{IV.4})$$

ΔG^0 : variation d'enthalpie libre standard (J mol^{-1})

R : constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : température absolue (K)

a : activité (mol L^{-1})

La variation de l'enthalpie libre standard est donnée à l'équilibre par l'expression (IV.5) en remplaçant le rapport des activités dans l'équation (IV.4) par le coefficient de distribution K_d déjà défini dans le chapitre II (équation II.1) (Al Mardini, 2008) :

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_d) \quad (\text{IV.5})$$

Quand $\Delta G^0 < 0$ (ce qui implique $K_d > 1$), la réaction est spontanée.

Les variations de l'enthalpie standard et de l'entropie standard sont données respectivement par les expressions IV.6 et IV.7 suivantes (Shahwan et al., 2005 ; Bouzidi et al., 2010) :

$$\Delta H^0 = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{K_d(T_2)}{K_d(T_1)} \right) \quad (\text{IV.6})$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (\text{IV.7})$$

En employant les équations II.1, IV.5, IV.6 et IV.7, nous avons calculé les variations d'enthalpies standards ΔH^0 , les variations d'enthalpies libres standards ou énergies de Gibbs ΔG^0 , les variations d'entropies standards ΔS^0 et les coefficients de distribution K_d . Les résultats de ce calcul sont regroupés dans les tableaux IV.3 et IV.4.

Chapitre IV: Evaluation du comportement du césium et du strontium dans les sols de la région de Birine par la sorption

Tableau IV.3 : Paramètres thermodynamiques de la sorption du Cs.

Sols	T °C	K_d (ml g ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
Birine	23	395.87	-2.67	-14.72	0.0407
	60	350.87		-16.22	0.0407
Hade	23	451.61	-2.32	-15.04	0.0430
	60	406.61		-16.63	0.0430
Khachem	23	498.00	-3.10	-15.28	0.0412
	60	433.01		-16.81	0.0412
Site	23	371.19	-2.38	-14.56	0.0411
	60	333.33		-16.08	0.0411

Tableau IV.4 : Paramètres thermodynamiques de la sorption du Sr

Sols	T °C	K_d (ml g ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
Birine	23	174.5	-1.64	-12.70	0.0374
	60	162.05		-14.09	0.0374
Hade	23	164.09	-1.61	-12.55	0.0370
	60	152.61		-13.92	0.0370
Khachem	23	172.4	-1.45	-12.67	0.0379
	60	161.46		-14.08	0.0379
Site	23	167.72	-1.66	-12.61	0.0370
	60	155.62		-13.97	0.0370

D'après les valeurs des ΔH° et ΔG° , nous pouvons dire que les réactions de sorption, des deux éléments (Cs et Sr) et dans l'ensemble des sols étudiés, sont exothermiques et spontanées. A basse température, la sorption des deux éléments semble être également favorisée. Ces résultats indiquent aussi que la sorption du Cs est plus importante que celle du Sr. En effet, les valeurs de K_d dans le cas du Cs sont deux fois plus grandes que celles dans le cas du strontium.

IV.4.2. Isothermes

Dans le cadre de ce travail, nous avons également tracé les isothermes du Cs et du Sr pour les 4 sols étudiés. Rappelons que les isothermes sont obtenues en variant la quantité de chaque sol de 0.05 à 2g. La figure IV.10 (a et b) présente respectivement les isothermes du césium et du strontium pour les sols de Birine, de Khachem, de Hade et de Site. D'après leurs allures, nous pouvons dire qu'elles sont proches de la classe II selon la classification de BET. Rappelons que cette classe d'isothermes correspond en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Elle peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I et III (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe). Donc, ces isothermes passent par deux étapes :

Chapitre IV: Evaluation du comportement du césium et du strontium dans les sols de la région de Birine par la sorption

- Adsorption en monocouche, correspondant au remplissage des micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes qui est, à l'origine, caractéristique de l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolites (Jankowska et al., 1991) peut donc expliquer également l'adsorption sur les sols qui par leur texture peuvent être assimilés à un milieu microporeux. Ajoutons que les sols contiennent aussi des argiles qui, au même titre que les zéolites, font partie de la famille des aluminosilicates.
- Les isothermes, dans leur deuxième partie, reflètent des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes par rapport aux interactions adsorbat-adsorbant, conduisant ainsi à la superposition des couches adsorbées (Jankowska et al., 1991).

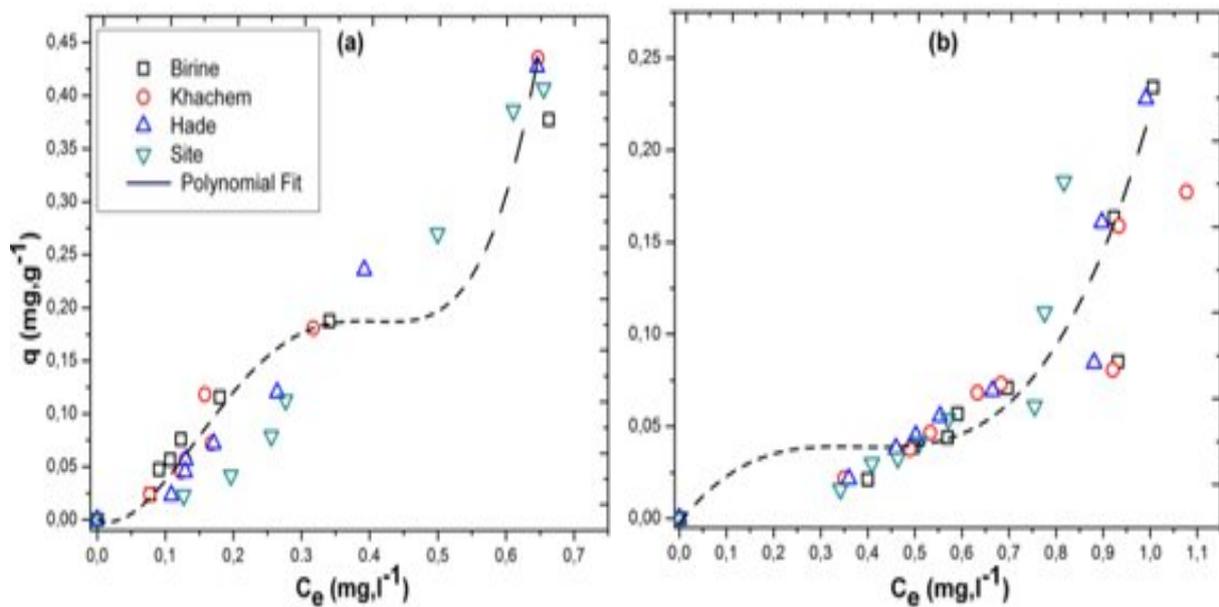


Figure IV.10 : Isothermes d'adsorption pour les quatre sols sélectionnés ;
a) cas du césium, b) cas du strontium.

IV.4.2.1. Modélisation des isothermes

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption du césium et du strontium sur les sols de la région, nous avons modélisé les résultats expérimentaux obtenus aux moyens des modèles de Langmuir, de Freundlich, de Langmuir-Freundlich et de Jovanovic. Les tableaux IV.5 et IV.6 présentent les résultats de la modélisation, en termes de paramètres des modèles utilisés. La comparaison de l'efficacité des modèles à reproduire nos résultats expérimentaux est effectuée moyennant le calcul de la somme minimale des différences quadratiques (SSD : Sum Squared Differences) et du coefficient de corrélation R^2 (Aquino et al., 2003).

Les figures IV.11, IV.12, IV.13 et IV.14 présentent la modélisation des isothermes expérimentales en utilisant ces mêmes modèles (Freundlich, Freundlich-Langmuir, Langmuir et Jovanovic).

Chapitre IV: Evaluation du comportement du césium et du strontium dans les sols de la région de Birine par la sorption

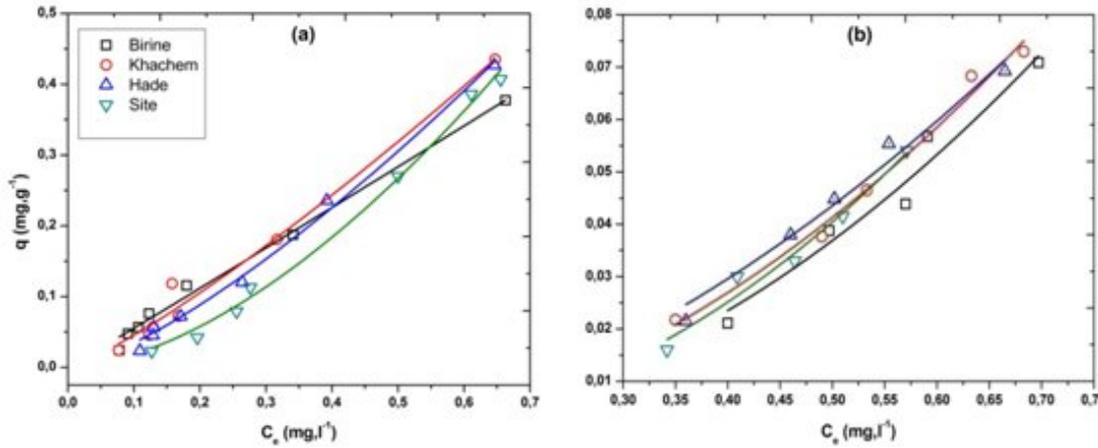


Figure IV.11 : Modélisation avec Freundlich ; a) pour le césium et b) pour le strontium.

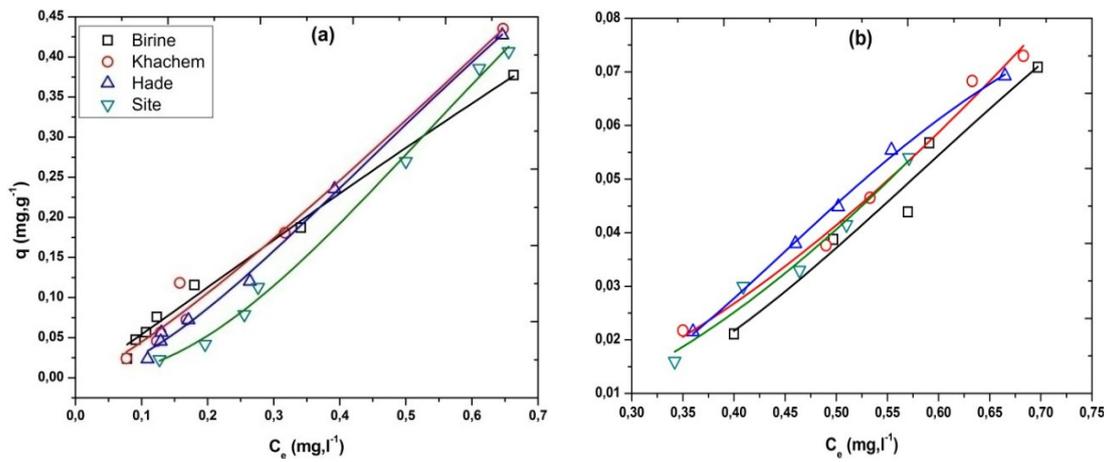


Figure IV.12 : Modélisation avec Langmuir-Freundlich ; a) pour le césium et b) pour le strontium.

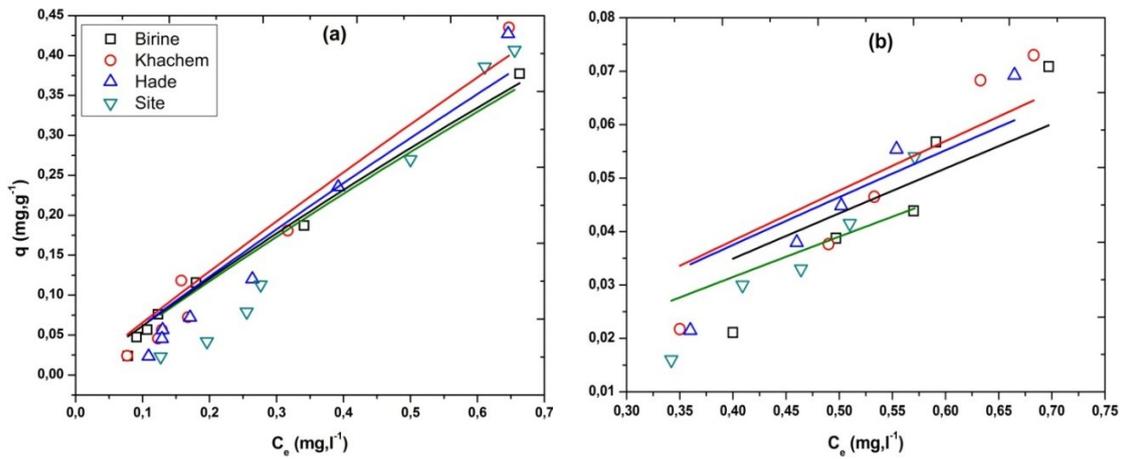


Figure IV.13 : Modélisation avec Langmuir ; a) pour le césium et b) pour le strontium.

Chapitre IV: Evaluation du comportement du césium et du strontium dans les sols de la région de Birine par la sorption

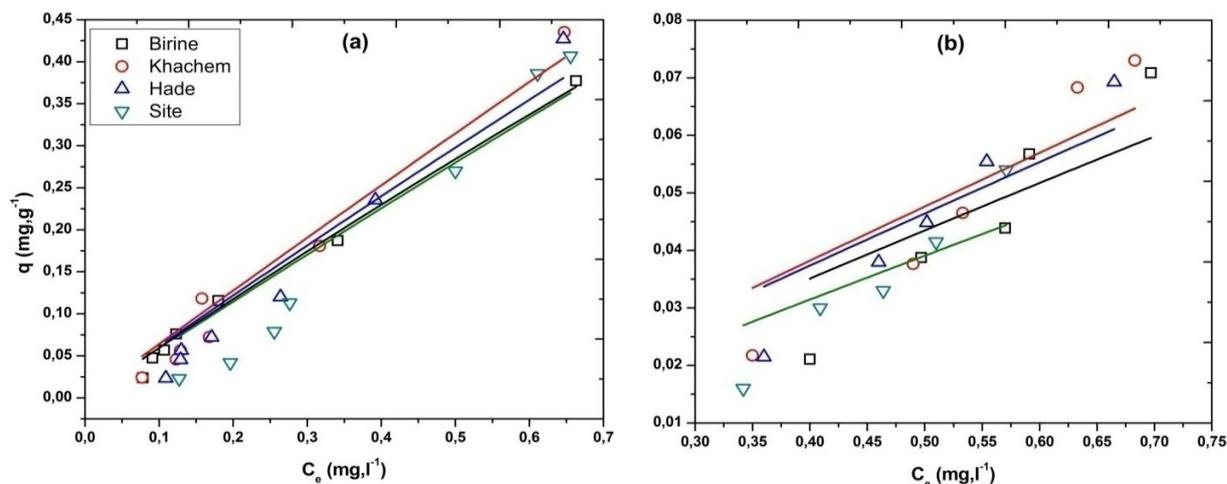


Figure IV.14 : Modélisation avec Jovanovic ; a) pour le césium et b) pour le strontium.

Nous remarquons pour les deux éléments (Cs et Sr) et pratiquement dans tous les sols, que les modèles d'adsorption établis pour les surfaces hétérogènes (Freundlich et Freundlich-Langmuir) permettent une bonne modélisation des isothermes au vu des SSD nettement plus basses et aux coefficients de corrélation R^2 proches de l'unité. En revanche, les modèles destinés pour les adsorptions en monocouche sur des surfaces homogènes (Langmuir et Jovanovic) reflètent moins nos valeurs expérimentales. Ceci est en adéquation avec la nature de nos échantillons de sol qui sont des matrices géologiques à surface très hétérogènes.

Le coefficient n de Freundlich est inférieur à 1 exprimant ainsi une adsorption modérée alors que le K_f varie de 0.1 à 0.2 pour le Sr et de 0.6 à 0.9 pour le Cs révélant ainsi une adsorption plus importante du Cs comparée à celle du strontium ce qui est en accord avec les résultats trouvés plus haut. Les valeurs de K du modèle de Langmuir renforcent également le fait que le césium devance le strontium en matière d'adsorption. En effet, ces valeurs dans le cas du Cs sont nettement supérieures à celles du Sr. A un degré moindre, les valeurs de K du modèle Jovanovic renforcent également ce constat.

En conclusion, bien que la plupart de ces modèles soient conçus pour l'adsorption des gaz, leur extension aux phases liquides semble, dans le cadre de ce travail, donner des résultats, tout à fait, cohérents avec les données expérimentales obtenues.

IV.4.3. Evaluation de la sorption en fonction des paramètres qui l'affectent

L'évaluation de la sorption est faite en fonction des conditions de la technique expérimentale "batch" et du système géochimique étudié.

IV.4.3.1. Paramètres liés à la technique "Batch"

i) Diamètre des pores de filtration

La Figure IV.15 présente la variation du taux de sorption du césium dans le sol du Site, exprimé en pourcentage, en fonction du diamètre de coupure ou diamètre des pores des membranes de filtration.

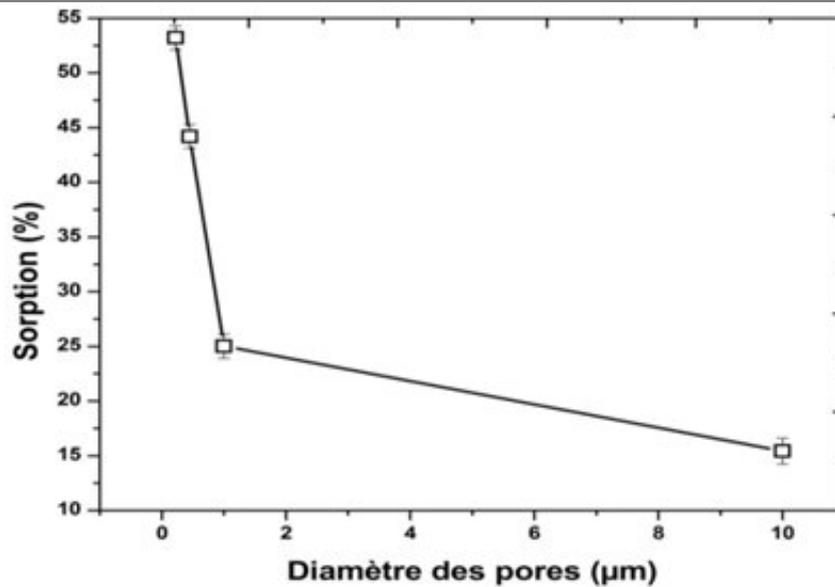


Figure IV.15 : Sorption du Cs dans le sol de Site en fonction du diamètre des pores de filtration.

Nous remarquons que plus le diamètre augmente plus le taux de rétention diminue. Ceci est dû au fait qu'une partie de la phase solide passe dans le filtrat au fur et à mesure que les pores des membranes de filtration s'élargissent. Le diamètre $0.22 \mu\text{m}$ a été adopté pour l'exécution de cette étude malgré de nombreuses difficultés techniques (temps de filtration long, colmatage rapide) mais en contre partie, nous avons une séparation, tout à fait, acceptable.

ii) Vitesse d'agitation

L'agitation diminue généralement l'épaisseur de la couche limite autour des particules d'adsorbant qui résulte de l'augmentation du degré de mélange. Quand le mélange est agité, les particules solides se déplacent rapidement avec la solution, augmentant ainsi la concentration du Cs et du Sr au voisinage de leur surface, probablement vers une valeur proche de la concentration au sein de la solution.

Puisque la diffusion de ces éléments vers la couche limite entre les particules d'adsorbant et la solution environnante augmente avec l'augmentation de la vitesse, le taux de transfert de masse externe des éléments augmenterait et l'équilibre serait atteint plus rapidement. Cependant, une vitesse d'agitation très élevée fournit une énergie additionnelle suffisante pour briser les liaisons éventuellement formées entre les ions métalliques et la surface adsorbante (Mehmet et al., 2007).

La figure IV.16 montre que la sorption augmente avec la vitesse d'agitation jusqu'à atteindre un palier vers la valeur de 350 min^{-1} . A une vitesse de 0 min^{-1} , autrement dit, au repos, la sorption est faible. A la vitesse de 275 min^{-1} , une agitation plus au moins importante des deux phases est observée, ce qui explique l'augmentation de la sorption. A partir de la vitesse 350 min^{-1} , une distribution assez homogène des deux phases prend lieu correspondant à un maximum de sorption. Au delà de cette valeur, une légère diminution de la sorption se manifeste sous l'effet de l'agitation très élevée. En conséquence, la vitesse de 350 min^{-1} a été choisie dans ce travail pour mener l'ensemble des expériences de sorption.

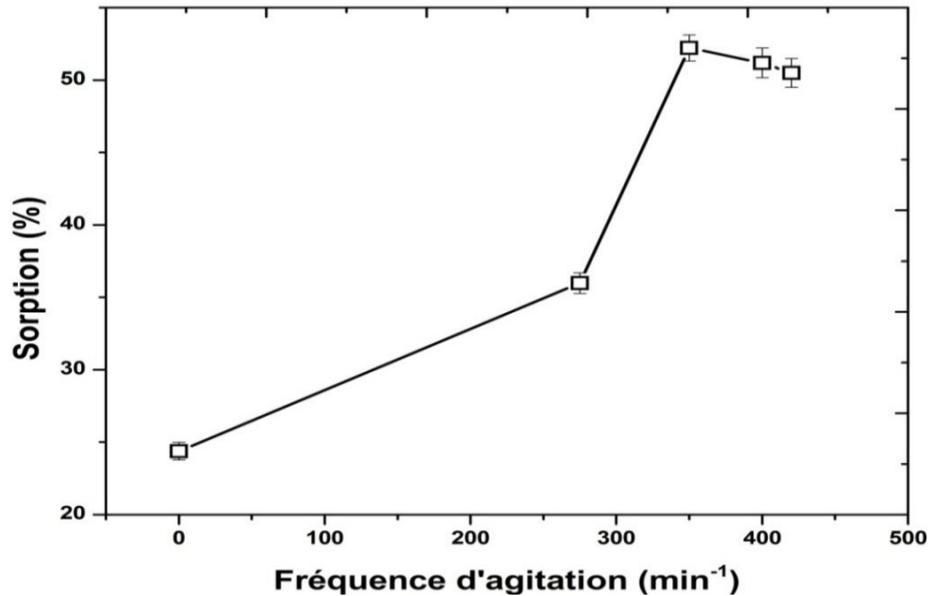


Figure IV.16 : L'effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du Cs sur le sol de Site.

IV.4.3.2. Paramètres liés au système géochimique

i) Effet de la température

Les résultats indiquent que les coefficients de distribution ainsi que la sorption, exprimée respectivement en ml g^{-1} et en pourcentage, sont inversement proportionnels à la température. Plus la température augmente plus la sorption diminue et vice versa. Ce résultat était prévisible, car comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, les interactions Cs/sol et Sr/Sol sont de type physisorption telles que les forces d'attraction de Van Der Waals ou les forces électrostatiques (faibles) accompagnant la plupart des réactions d'échange d'ions (Shahwan et al., 2005). De ce fait, avec l'augmentation de la température, l'agitation des espèces en interaction augmente et les liaisons de faible énergie cèdent, renforçant ainsi les étapes de désorption (Shahwan et al., 2005 ; Bouzidi et al., 2010) et conduisant à la diminution de la sorption et du coefficient de distribution K_d comme le montrent les figures IV.17 et IV.18.

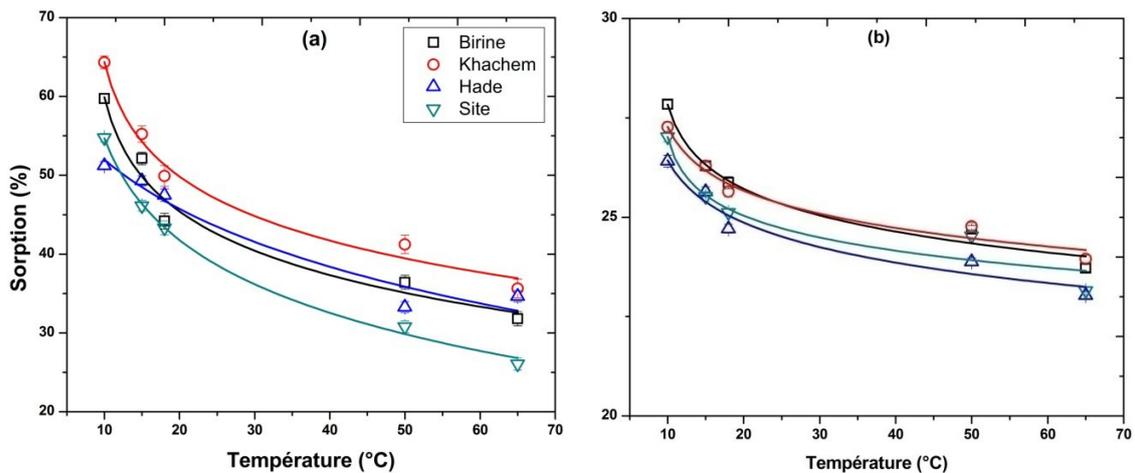


Figure IV.17 : Effet de la température sur la sorption ; a) Cas du Cs, b) Cas du Sr.

Chapitre IV: Evaluation du comportement du césium et du strontium dans les sols de la région de Birine par la sorption

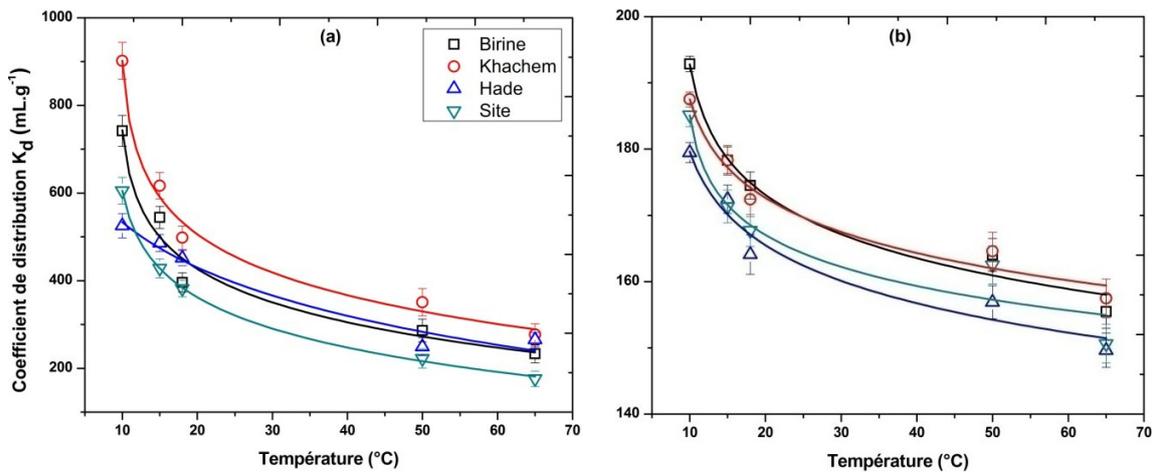


Figure IV.18 : Effet de la température sur le coefficient de distribution K_d ; a) cas du Cs, b) Cas du Sr.

ii) Effet du pH

L'effet du pH a été étudié à la température ambiante en faisant varier le pH de la suspension des sols de 2 à 12,5. Les résultats sont reportés respectivement, en termes du taux de sorption et du coefficient de distribution K_d pour les deux éléments (Cs et Sr), en figures IV.19 et IV.20. Nous remarquons que la sorption du césium dans les sols de la région augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à une valeur de pH égale à 10, puis elle commence à diminuer. Ce même comportement a été également rapporté par Xu et al., (2008) dans une étude d'adsorption du Pd (II) sur bentonite. À faible pH, la diminution de la sorption est à la fois attribuée à la concurrence imposée par la présence en excès des protons H^+ et à la dissolution partielle des échantillons de sol sous l'effet de l'acidité du milieu. L'augmentation du K_d et du taux de sorption du césium est importante dans l'intervalle de pH allant de 5 à 10. Cette augmentation s'accroît au pH supérieur à 7 pour atteindre son maximum au pH 10. D'après les résultats de la caractérisation physicochimique présentée dans le chapitre précédent, les pH des quatre sols sont tous légèrement basiques (de 8.4 à 8.9). Ceci implique que pour les valeurs de pH entre 5 et 7, bien que la sorption continue d'augmenter, une partie des sites d'adsorption est toujours consacrée à la déprotonation de la suspension menant au freinage de la sorption du Cs. En revanche, à partir du pH 7 et jusqu'à la valeur 10, le phénomène de déprotonation disparaît puisque les sols sont basiques, laissant donc les sites d'adsorption dédiés uniquement à la rétention du césium. Ce qui explique l'augmentation du K_d et du taux de sorption dans cette zone de pH. Au-delà du pH 10, nous remarquons que la sorption du Cs diminue rapidement dans les quatre sols. En effet, plus on tend vers des pH basiques plus il y a formation d'hydroxydes de césium dont certains sont chargés négativement $Cs(OH)^{-2}$, la diminution de la sorption du Cs, dans ce cas, est causée par le phénomène de répulsion électrostatique puisque les sites d'adsorption sont aussi chargés négativement (Bouzidi et al., 2010 ; Xu et al., 2008 ; Kowal-Fouchard et al., 2004). D'autre part, les hydroxydes de césium sont tous solubles, (Robeau et al., 2000) ce qui exclut toute forme de rétention par précipitation (Bouzidi et al., 2010).

En ce qui concerne le strontium (figure IV.19 (b) et IV.20 (b)), les mêmes interprétations rapportées dans le cas du césium sont valables aussi pour le Sr jusqu'au pH 10. Au-delà de cette valeur, le coefficient de distribution ainsi que le taux de sorption du Sr, contrairement au Cs, continuent d'augmenter avec l'augmentation du pH. Ceci est lié au fait que les hydroxydes de strontium ne sont pas solubles et forment des précipités qui ne passent pas à travers les pores des

Chapitre IV: Evaluation du comportement du césium et du strontium dans les sols de la région de Birine par la sorption

membranes de filtration lors de la séparation des phases. En effet, la précipitation est l'un des mécanismes prépondérant de rétention du strontium dans les matrices géologiques (Reardon et Armstrong, 1987 ; Busenberg et al., 1984).

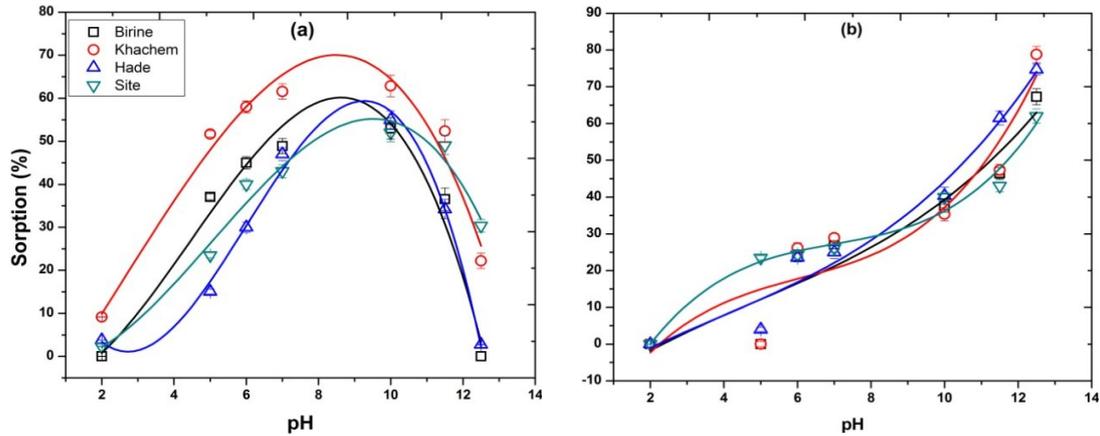


Figure IV.19 : Effet du pH sur la sorption ; a) Cas du Cs, b) Cas du Sr.

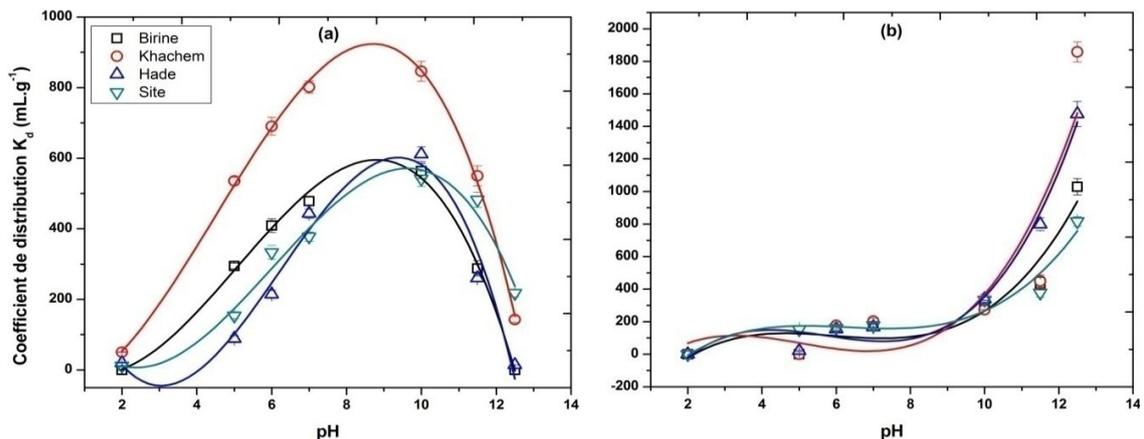


Figure IV.20 : Effet du pH sur le coefficient de distribution K_d ; a) cas du Cs, b) Cas du Sr.

iii) Effet du rapport solide/liquide

Les figures IV.21 et IV.22 présentent les résultats de l'étude sur l'évaluation de la sorption du Cs et du Sr en fonction du rapport solide/liquide. Nous constatons que, plus ce rapport augmente, plus la sorption des deux éléments, dans tous les sols, augmente. Ce comportement est, tout à fait, explicable car l'augmentation du rapport soli/liquide implique une augmentation de la quantité de sol et par voie de conséquences, une disponibilité des sites de sorption (Bouzidi et al., 2010 ; Cornell, 1992). D'autre part, la variation du coefficient de distribution du Cs et du Sr en fonction du rapport solide/liquide, semble se comporter, tout à fait, différemment. Les figures IV.21 (b) et IV.22 (b) montrent que les valeurs de K_d diminuent avec l'augmentation du rapport solide/liquide. Ceci, trouve son explication dans la formulation mathématique de K_d (équation II.1) où il apparaît clairement que ce coefficient est inversement proportionnel au rapport solide/liquide (Basçetin et Atun, 2006 ; Xu et al., 2008).

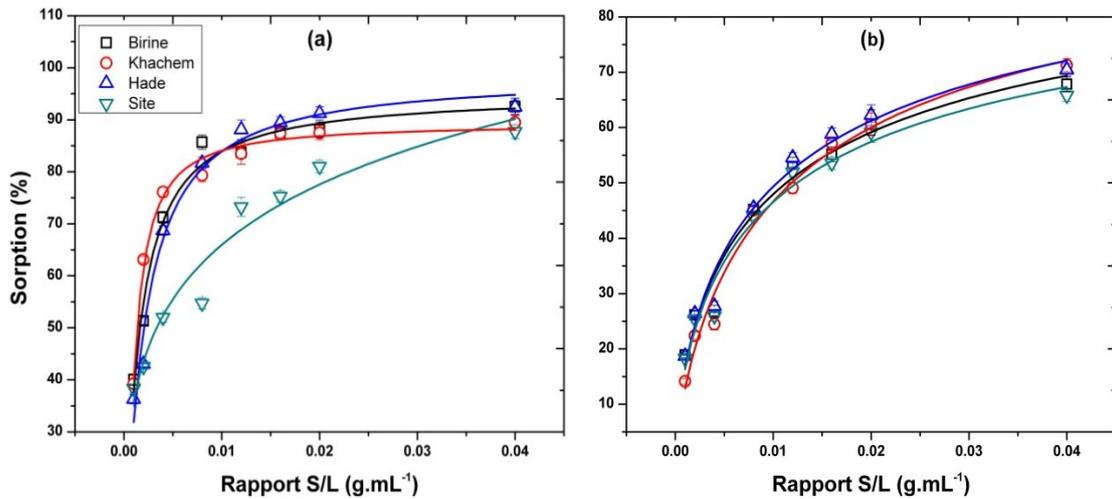


Figure IV.21 : Effet du rapport solide/liquide sur la sorption ; a) Cas du Cs, b) Cas du Sr.

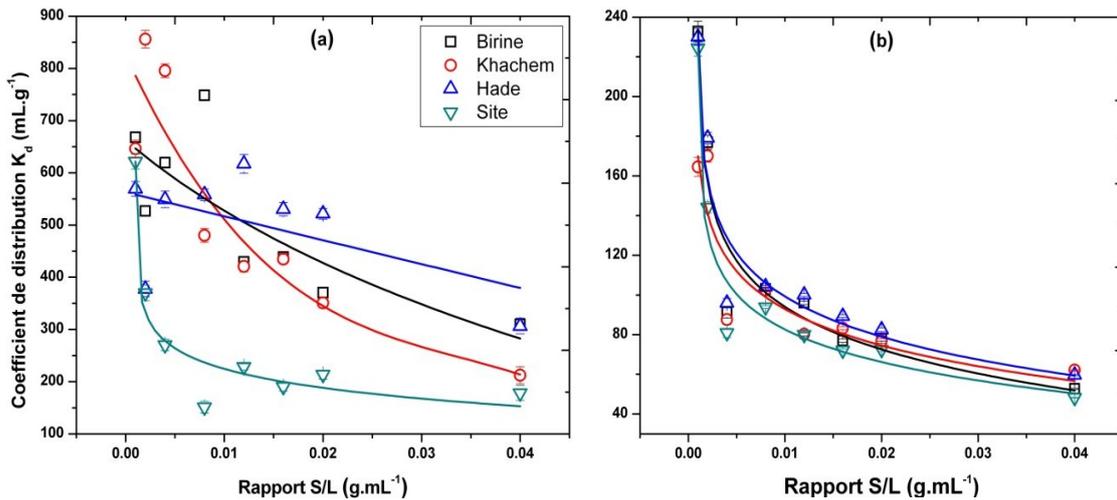


Figure IV.22 : Effet du rapport solide/liquide sur le coefficient de distribution K_d ; a) cas du Cs, b) Cas du Sr.

iv) Effet de la concentration initiale

Les figures IV.23 et IV.24 montrent que le taux de sorption et le K_d diminuent avec l'augmentation des concentrations initiales du Cs et du Sr. Dans le cas du coefficient de distribution K_d, ce résultat est, tout à fait, en accord avec son expression mathématique où K_d est inversement proportionnel à la concentration du Cs et du Sr dans la phase liquide (équation II.1). De nombreux travaux (Vejsada et al., 2005 ; Basçetin et Atun, 2006) ont abouti aux mêmes conclusions en ce qui concerne le comportement de K_d en fonction de la concentration des radioéléments dans la phase liquide.

Chapitre IV: Evaluation du comportement du césium et du strontium dans les sols de la région de Birine par la sorption

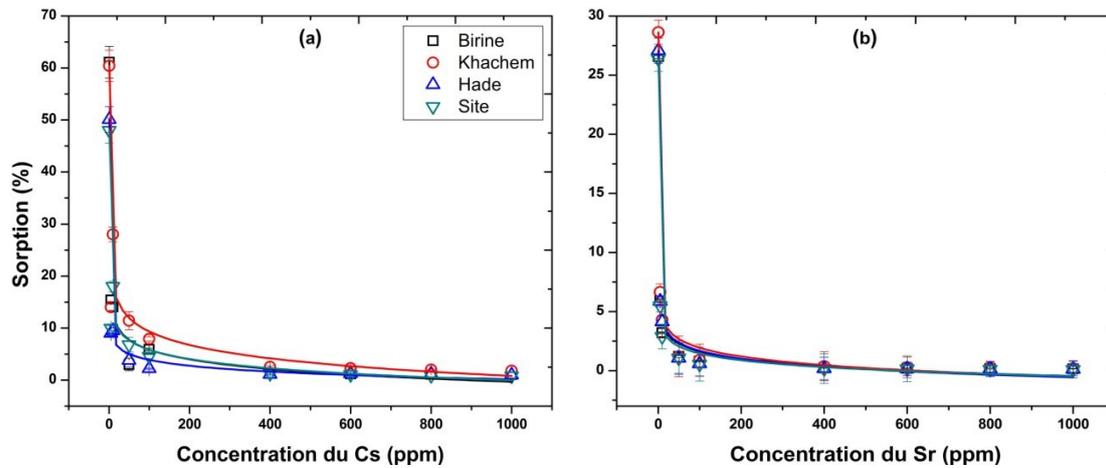


Figure IV.23 : Effet de la concentration initiale sur la sorption ; a) Cas du Cs, b) Cas du Sr.

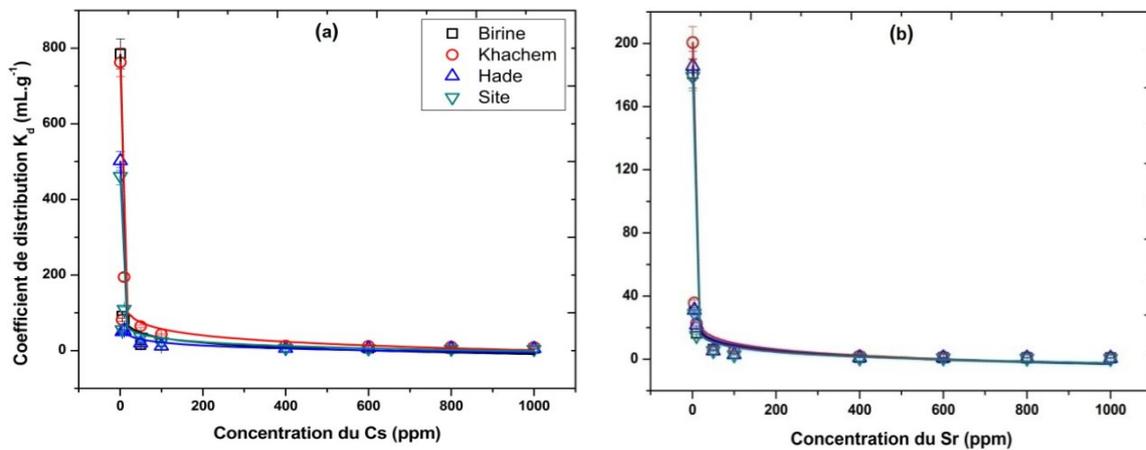


Figure IV.24 : Effet de la concentration initiale sur le coefficient de distribution K_d ; a) cas du Cs, b) Cas du Sr.

Pour la sorption, il est vrai qu'elle diminue avec l'augmentation des concentrations initiales puisqu'elle est exprimée en pourcent mais, en revanche, la quantité adsorbée q , exprimée en milliéquivalent gramme du césium ou du strontium par 100 grammes de sol, augmentent avec l'augmentation des concentrations initiales comme le montre la figure IV.25. Le premier fait à noter, est que les valeurs maximales obtenues de q (még/100g) sont dans le même rang que les valeurs de q_{\max} calculées à partir de la modélisation des isothermes basée sur les modèles de Langmuir, freundlich, jovanovic et Freundlich-Langmuir. La seconde remarque est que ces valeurs de q sont toujours en dessous des capacités d'échanges cationiques (CEC) des sols étudiés. Ce qui suggère, comme le montre la figure IV.25, que les rétentions n'ont pas encore atteint les paliers correspondants à la CEC de chaque sol. D'autre part, nous confirmons que le sol de Khachem présente un taux de sorption en Cs et en Sr plus important dû au fait que sa composition en matière organique et en argiles est nettement supérieure aux autres sols. Le dernier point à souligner, est que la rétention du césium, comme déjà mentionné précédemment, est plus importante que celle du strontium.

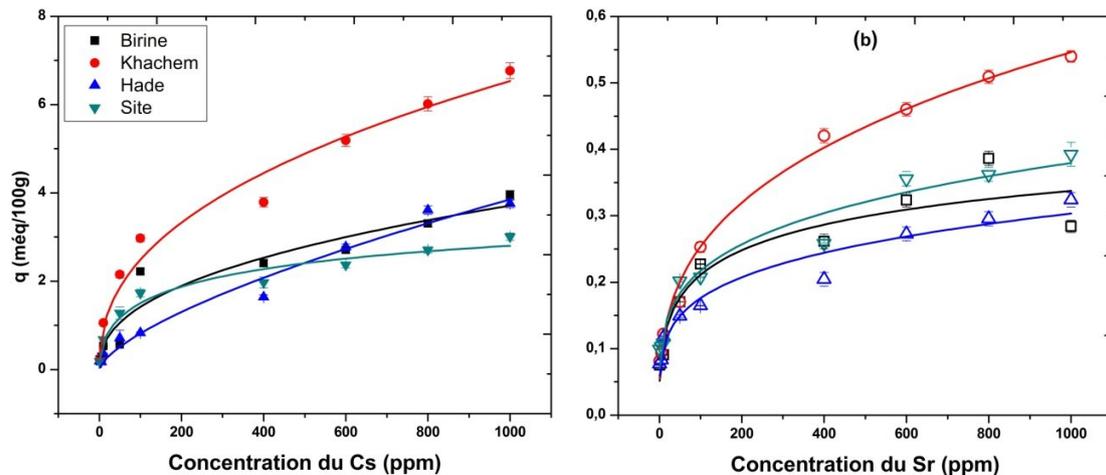


Figure IV.25 : Effet de la concentration initiale sur la quantité sorbée (méq/100g) ; a) cas du Cs, b) Cas du Sr.

v) Effet de la force ionique

Les figures IV.26 et IV.27 présentent respectivement les résultats de l'influence des cations compétiteurs sur la sorption du césium et du strontium dans les quatre sols étudiés. Dans l'ensemble des sols et pour les deux éléments d'intérêt, nous remarquons une diminution de plus en plus considérable de leurs sorptions au fur et à mesure que la force ionique augmente. Nous savons que les sols étudiés contiennent tous des proportions d'argiles composées essentiellement de montmorillonite, d'illite et de kaolinite. Ces argiles sont chargées négativement et possèdent de grandes surfaces d'échange, leurs permettant d'interagir fortement avec les cations par des phénomènes essentiellement électrostatiques. Le mode d'interaction de ces particules argileuses avec les éléments métalliques est dicté par l'énergie d'hydratation, la taille ionique, la charge et la polarisabilité des cations (Lee et al., 2010). Dans le cas du Cs, nous constatons que parmi ces cations, la présence de K^+ semble contraindre fortement l'adsorption du Cs, en particulier lorsque la concentration de potassium dépasse $10^{-4}M$ (Figure IV.26). Des études ont montré qu'au cours des réactions d'échange, les cations ayant des rayons et des énergies d'hydratation similaires sont plus compétitifs entre eux aux sites d'absorption (Liu et al., 2003). Ce constat est appuyé par le fait que le potassium est chimiquement le plus proche du césium (rayon ionique de 138pm du K^+ en comparaison avec 167pm des ions Cs^+ , et de l'énergie d'hydratation similaire, 380 kJ mol^{-1} pour le K et 208 kJ mol^{-1} pour le Cs) (Miessler et Tarr, 1991 ; Terrisse, 2000). D'autres auteurs mentionnent que les ions compétiteurs interviennent dans la stabilisation des sites spécifiques. Par exemple, la sorption du césium sur une illite est plus rapide en présence de calcium qu'en présence de potassium. En effet, le calcium pénètre à l'état hydraté dans les espaces interfoliaires alors que le potassium pénètre à l'état déshydraté ce qui induit le resserrement des feuillets. En présence de calcium, le césium dispose donc d'un espace plus important pour s'échanger sur les sites interfoliaires (Cornell, 1993). A cet effet, et conformément aux résultats obtenus, nous pouvons classer la compétitivité imposée au césium par ces cations selon l'enchaînement décroissant suivant : $K > Ca > Mg > Na$

Dans le cas du strontium, nous constatons (figure IV.27), que les cations bivalents, particulièrement le calcium, sont plus compétitifs pour le strontium que les monovalents. En effet, le calcium est l'alcalino-terreux le plus proche du strontium, et son électronégativité est similaire

Chapitre IV: Evaluation du comportement du césium et du strontium dans les sols de la région de Birine par la sorption

(Pais et Benton-Jones, 1997). C'est pourquoi la réactivité du strontium est souvent comparée à celle du calcium (Pannetier, 1980 ; Pais et Benton-Jones, 1997), même si sa masse molaire, plus élevée, le rend davantage polarisable. D'après (Kokotov et Popova, 1962 ; Ames et Rai., 1978 ; Sposito, 1989), le strontium domine la plupart des cations des colonnes IA et IB de la classification périodique des éléments dans la compétition pour l'accès aux sites. Les cations bivalents présents dans les eaux naturelles, classés en fonction de leur capacité à déplacer le strontium fixé au niveau d'un site d'échange sont : $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ (Szenknect, 2003). Nous remarquons que la compétitivité des quatre cations étudiés (Ca, Mg, K et Na) sur la sorption du Sr, dans pratiquement tous les sols, est en accord avec ce classement. En effet, et selon la figure IV.27, nous pouvons classer ces cations selon un ordre de compétitivité décroissant comme suit : $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Na}$

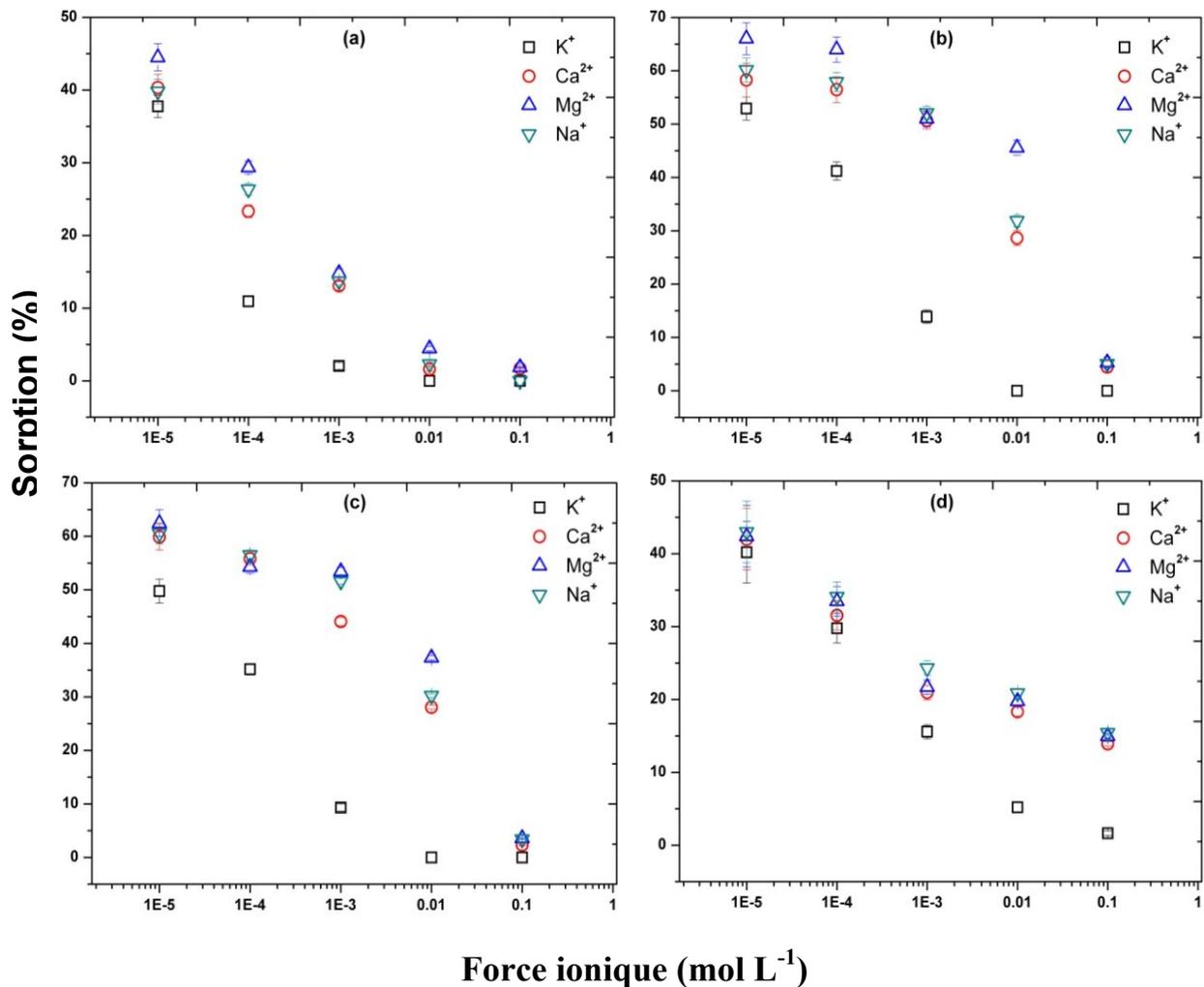


Figure IV.26 : Effet de la force ionique sur la sorption du césium ;
a) sol de Birine, b) sole de Khachem, c) sol de Hade et d) sol de Site.

Chapitre IV: Evaluation du comportement du césium et du strontium dans les sols de la région de Birine par la sorption

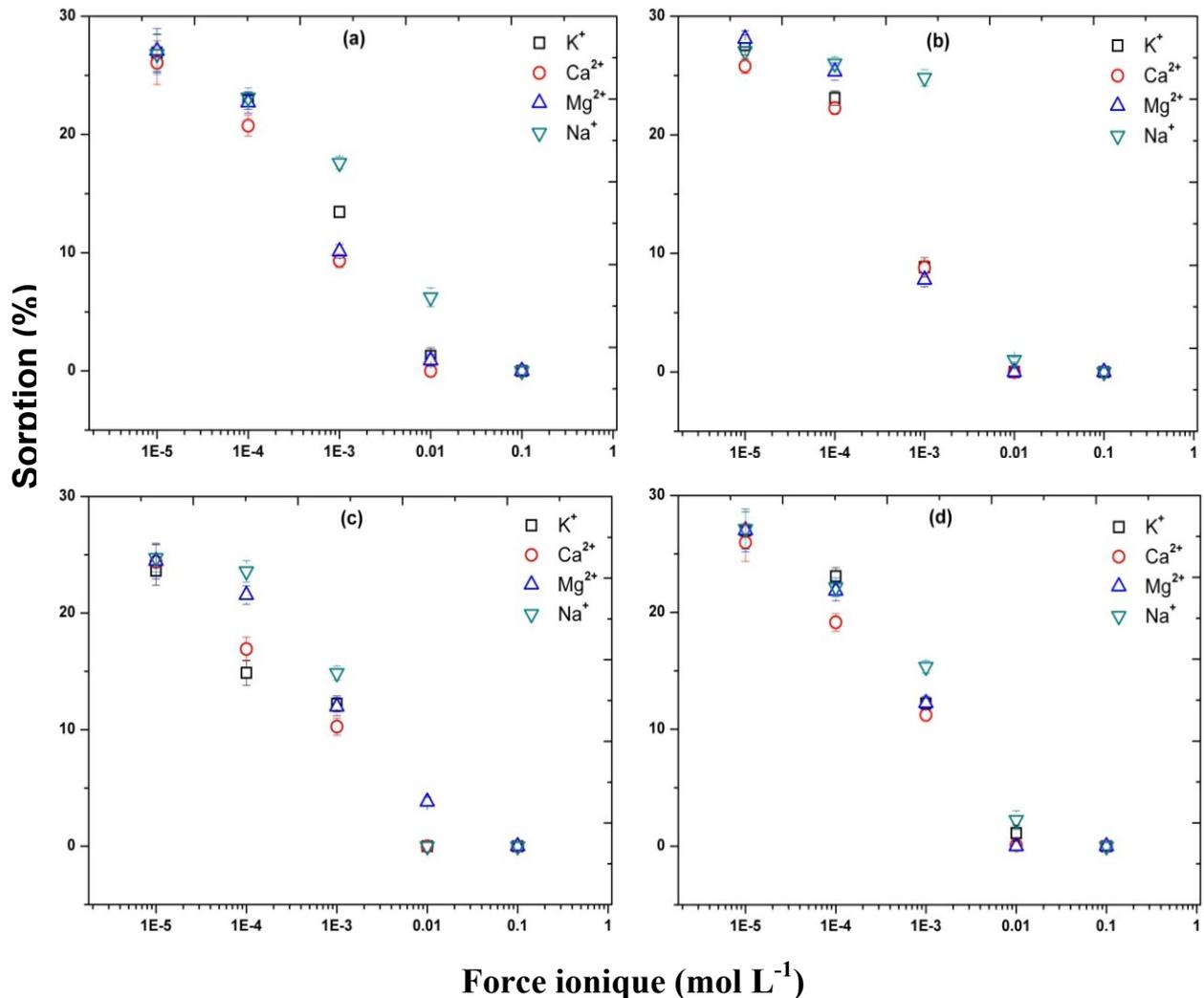


Figure IV.27 : Effet de la force ionique sur la sorption du strontium ; a) sol de Birine, b) sole de Khachem, c) sol de Hade et d) sol de Site.

IV.4.4. Désorption

Rappelons que, trois solutions de forces ioniques différentes ont été employées pour extraire le Cs et le Sr des sols à température ambiante. Il s'agit de l'eau déionisée ED, l'eau de forage EF et une solution 0.1M de KCl. L'eau deionisée a été employée dans le but de quantifier les sites faiblement liés. Par contre, la solution 0.1M de KCl a été utilisée pour évaluer les sites fortement liées. Tandis que l'eau de forage est utilisée pour reproduire les conditions naturelles du fait que cette eau simule l'eau des pluies.

Chapitre IV: Evaluation du comportement du césium et du strontium dans les sols de la région de Birine par la sorption

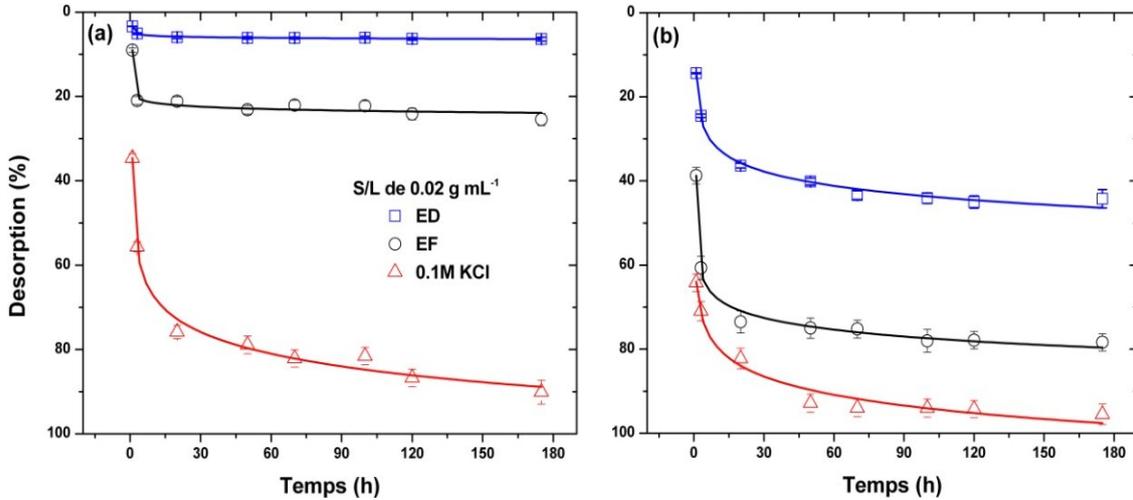


Figure IV.28 : Désorption dans le sol de Birine en fonction de la force ionique de l'extractant ; a) Cas du césium et b) Cas du strontium.

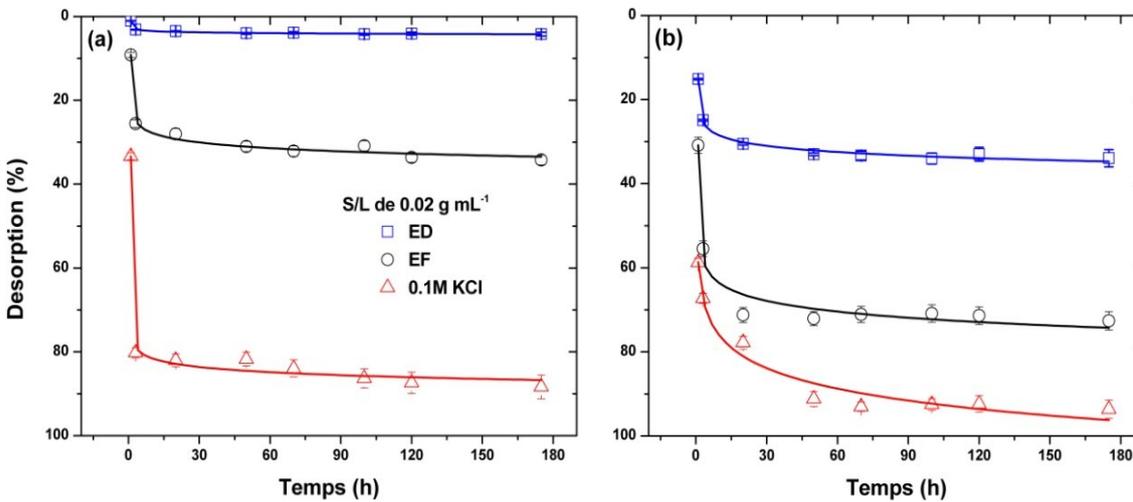


Figure IV.29 : Désorption dans le sol de Khachem en fonction de la force ionique de l'extractant ; a) Cas du césium et b) Cas du strontium.

Les sols étudiés contiennent tous des proportions d'argile principalement de type montmorillonite, illite et kaolinite présentant une multitude de sites réactionnels chargés à la surface et en bordure des feuillets, traduisant ainsi différentes affinités pour les cations (Baeyens et Bradbury, 1997 ; Konan, 2006).

Les figures IV.28, IV.29, IV.30 et IV.31 présentent les résultats de cette étude de désorption du Cs et Sr dans les quatre sols sélectionnés. A la lumière de ces résultats, il est évident que, le Cs est préférentiellement distribué sur des sites de haute affinité, dans l'ensemble des sols. En effet, plus de 90% du Cs a été déplacé par la solution KCl 0.1M alors que, l'eau deionisée n'a fait déplacer que moins de 10%. Ce résultat appuie le fait que le Cs est plutôt retenu par le complexe de sphère interne plus que le complexe de sphère externe. En revanche, environ 40% de strontium est déplacé rien qu'avec l'eau deionisée. Ce qui suggère que, le Sr a plutôt tendance à se fixer moyennant des liaisons faibles généralement de type "complexe de sphère externe".

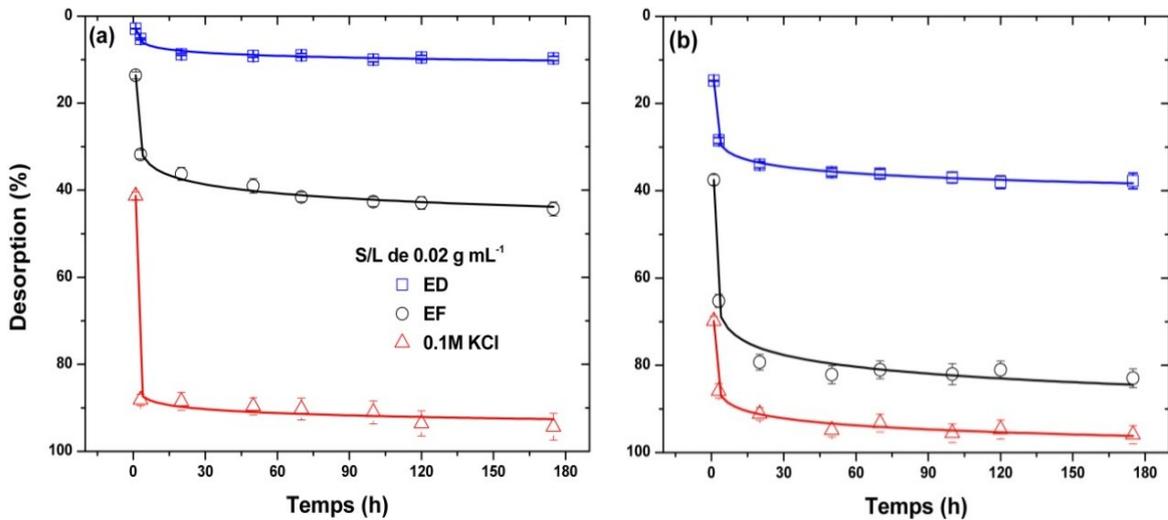


Figure IV.30 : Désorption dans le sol de Hade en fonction de la force ionique de l'extractant ; a) Cas du césium et b) Cas du strontium.

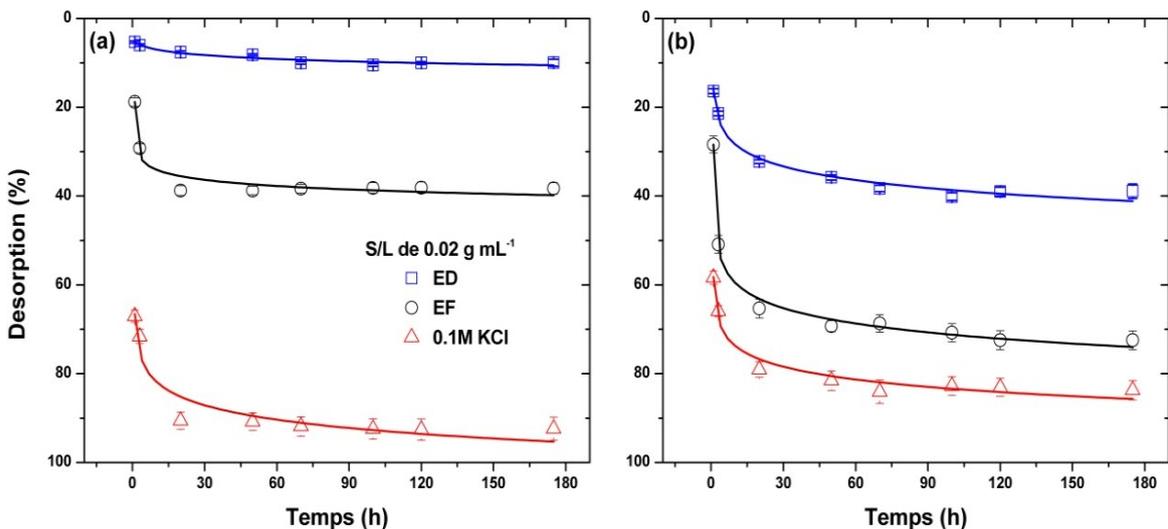


Figure IV.31 : Désorption dans le sol de Site en fonction de la force ionique de l'extractant ; a) Cas du césium et b) Cas du strontium.

Dans le cas des eaux de forage qui ont été utilisées pour simuler les conditions naturelles, nous remarquons que la sorption du Cs est partiellement réversible avec un taux de désorption avoisinant les 40%. Alors que la désorption du strontium dépasse les 70% pour la plupart des sols. Néanmoins, et au vu du rapport solide/liquide utilisé dans cette expérience qui est de 0.02 g mL^{-1} , soit 1g de sol pour 50 ml de solution d'extractant, la désorption devrait diminuer avec l'augmentation de ce rapport. Puisque, la sorption augmente avec l'augmentation du rapport solide/liquide (figure IV.21).

Chapitre IV: Evaluation du comportement du césium et du strontium dans les sols de la région de Birine par la sorption

IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de l'étude de la sorption du Cs et du Sr. Cette partie de notre travail est considérée comme une première approche pour appréhender le comportement de ces deux éléments dans les sols de la région. Nos conclusions sur cette partie s'articulent autour de points suivants:

- Une cinétique d'adsorption des deux éléments relativement rapide répondant au modèle cinétique de pseudo-second ordre.
- Une sorption spontanée et exothermique favorable à basse température.
- La présence des cations compétiteurs en forte concentration diminue la sorption des deux éléments particulièrement le potassium pour le Cs et le calcium pour le Sr.
- Au pH des sols, la sorption des deux éléments est très importante.
- Les coefficients de distribution K_d varient de 330 à 500 ml g⁻¹ pour le césium et de 152 à 175 ml g⁻¹ pour le strontium (tableaux IV.3 et IV.4).
- La désorption a montré que le césium est préférentiellement distribué sur des sites de haute affinité. En revanche, le strontium est distribué d'avantage dans les sites de faible énergie de liaison.
- Le césium est moins mobile que le strontium. Nous joignons, ainsi, la communauté des chercheurs qui est arrivée à cette même conclusion (Yong-Ho et al., 2008 ; Akira et al., 2008 ; Xiongxin et Zuyi, 1999 ; Salbu et al., 1994 ; Gri, 1999 ; Murali et Mathur, 2002 ; Liu et al., 1995 ; Konoplev et al., 1992).

Nous pouvons dire qu'à l'issue de cette étude, il n'est pas envisageable de simuler la rétention à long terme des radionucléides par l'approche de la sorption moyennant la notion de coefficient de distribution alors qu'elle est communément utilisée dans les modèles de transport. Elle n'est ni réversible ni instantanée alors que ces deux conditions sont nécessaires à la validation du K_d . Néanmoins, cette approche demeure envisageable pour des prédictions à court et moyen terme et servira de support aux modèles de quantification des temps nécessaire à la radioactivité pour rejoindre, par exemple, les nappes superficielles.

***Chapitre V :
Extraction
séquentielle du
césium et du
strontium***

V.1. Introduction

Les éléments polluants dans un sol, généralement à l'état de traces, peuvent se retrouver sous des formes chimiques et dans des conditions environnementales qui favorisent ou non leur mobilité (Bourrelier et al., 1998 ; Gri, 1999). La mobilité et la biodisponibilité des polluants métalliques tels que les éléments radioactifs comme le césium et le strontium dans l'environnement dépendent alors de la forme physicochimique sous laquelle se trouvent ces éléments et aussi des caractéristiques du sol. Par conséquent, il est essentiel de déterminer sous quelle forme chimique les éléments sont présents et la façon dont ils sont associés à la matrice géologique. L'identification et la détermination des différentes formes chimiques d'un élément est connu sous le nom de spéciation. Cette dernière est définie, dans ce rapport, comme la caractérisation de la répartition d'un élément dans les différents compartiments du sol et de l'état chimique dans lequel il se trouve dans ces différents compartiments (ionique, complexé, lié par covalence, etc.). Elle est l'un des critères de base pour l'évaluation des risques engendrés par la pollution minérale, entre autres radioactive, des sols.

Cette caractérisation est un facteur clé dans la compréhension et la prédiction du comportement des éléments en traces et des radionucléides (Schultz et al., 1996). En tant que milieu naturel, le sol est un système très complexe, et toute approche mécanistique nécessite la connaissance de nombreux processus de sorption et des principaux facteurs gouvernant la partition des polluants entre les phases solides et liquides (Desmet et al., 1991 ; Gri, 1999).

Une des approches mécanistiques de la spéciation des radionucléides couramment citée dans la littérature est la modélisation chimique : le sol et la solution de sol sont décrits par un ensemble d'échangeurs minéraux et/ou organiques, selon un système d'équations représentant les constantes d'équilibre entre les divers compartiments et les éléments traces étudiés (Gri, 1999). Les interactions entre le ^{137}Cs et les argiles ont ainsi été étudiées par contamination de phases pures (Cremers et al., 1988 ; Valcke, 1993 ; Gri, 1999) ou de sols et de sédiments (Wauters et al., 1996 ; Gri, 1999).

La modélisation chimique reste cependant difficile à mettre en œuvre à cause de la nature complexe des processus impliqués et de l'absence de données thermodynamiques fiables : les informations concernant les cinétiques de processus environnementaux sont inconnues, la plupart des calculs étant effectués en supposant les systèmes à l'équilibre. De plus, les compositions, l'abondance et les propriétés de nombreux composants des systèmes naturels sont encore mal connues (Gri, 1999).

Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des approches indirectes afin de décrire la spéciation des radionucléides dans les sols. Une de ces méthodes indirectes consiste à mettre en contact le sol avec une solution bien connue et de caractériser le lixiviat résultant. Les transferts sol-solution dépendent de la capacité du sol à fixer les radionucléides et cette capacité est fonction de la composition de la phase solide (organique, minérale) et des espèces ioniques présentes dans la solution susceptibles d'entrer en compétition avec les éléments polluants (Vidal et al., 1995 ; Gri, 1999).

Les résultats obtenus peuvent être utilisés comme indicateurs de la disponibilité du polluant pour l'environnement et des conditions sous lesquelles des espèces fixées peuvent devenir disponibles.

Il faut ici distinguer les notions de disponibilité et de mobilité. Dans la littérature, ces deux notions sont généralement considérées comme interchangeable et rarement définies. La disponibilité environnementale est définie, selon le travail de Nathalie Gri, (1999), comme étant la capacité d'un sol à relâcher des radionucléides dans l'environnement, que ce soit pour l'assimilation par les plantes (biodisponibilité) ou la migration (Schultz et al., (1998). Cette disponibilité des radionucléides pour le transfert de la phase solide vers la phase liquide du sol a une conséquence sur leur plus ou moins grande mobilité.

Dans le présent chapitre, une technique d'extraction séquentielle est mise en œuvre pour évaluer la mobilité et la disponibilité du césium et du strontium dans les sols de la région. Précisons que ces sols (Khachem, Hade, Birine et Site) ont été volontairement contaminés par ces deux éléments durant une période d'un an.

V.2. Extractions séquentielles et sélectives

Les extractions sélectives sont destinées à appréhender la répartition d'éléments polluants entre différentes fractions extraites par un solvant (eau, sel neutre, solution oxydante ...) afin d'améliorer la connaissance de leur comportement dans les sols, et en particulier leur disponibilité potentielle. Les polluants les plus généralement étudiés sont les métaux en traces (arsenic, plomb, cadmium, zinc...) et les radionucléides issus d'activités anthropogéniques (transuraniens, césium, strontium, iode ...).

Les extractions sont dites sélectives car, théoriquement, un réactif désorbe une fraction de polluant lié à une seule phase du sol. Les radionucléides sont désorbés soit par échange d'ions, soit par dissolution de la phase qui les contient.

On parle d'extractions sélectives séquentielles lorsque les études de fractions sont réalisées successivement sur un même échantillon dans un ordre prédéterminé : désorption par échange d'ions, dissolution des carbonates, des oxydes de fer et de manganèse, etc.

Les méthodes d'extractions sélectives sont appliquées en chimie environnementale afin de tenter de simuler les phénomènes rencontrés dans la nature. En effet, les sols et les sédiments sont soumis à des « lessivages » par des solutions d'électrolytes naturels et/ou anthropogéniques, c'est à dire que les particules fines qu'ils contiennent sont entraînées mécaniquement par les eaux de gravité de la surface vers des couches plus profondes (Duchaufour, 1997).

La différence principale entre les extractions au laboratoire et le lessivage naturel réside dans le facteur temps. Les extractions chimiques accélèrent les processus naturels par l'emploi de réactifs concentrés et/ou plus agressifs que ceux rencontrés habituellement dans un milieu naturel.

Les extractions consistent à extraire avec des réactifs de force croissante les métaux contenus dans les phases solides des échantillons de sols étudiés. Les fractions chimiques, ainsi obtenues, ne sont pas définies minéralogiquement mais par le mode opératoire utilisé (extractant et conditions d'extraction). Ces fractions peuvent cependant se rattacher le plus souvent à de grandes classes des constituants du sol, pour lesquelles ces extractants ont été sélectionnés. La plupart des méthodes font la distinction entre 5 fractions dont la dénomination correspond grossièrement à la phase prépondérante ciblée par le réactif : la fraction "échangeable", la fraction "adsorbée et/ou liée aux carbonates", la fraction liée "aux matières organiques", les fractions liées "aux oxyhydroxydes plus ou moins bien cristallisés" et la fraction résiduelle (Cornu et al., 2000).

Les principaux artefacts liés aux méthodes d'extractions chimiques sont de trois ordres. Le premier problème concerne le manque de sélectivité des réactifs :

1. Les phases solides visées ne sont pas les seules attaquées. Un réactif très oxydant peut ainsi attaquer des phases carbonatées ou minérales, libérer les radionucléides associés à ces phases et conduire au final à une surestimation de la fraction de polluant lié aux constituants oxydables du sol.
2. Le deuxième artefact potentiel est la dissolution incomplète des phases ciblées où aucun réactif ne peut entièrement dissoudre une phase donnée (ou alors seulement en endommageant d'autres phases : manque de sélectivité). Il en découle une sous-estimation de la quantité de polluant disponible.
3. Le troisième problème concerne la réadsorption ou la redistribution de l'élément analysé, qui, relâché durant l'extraction, se réadsorbe sur des particules de la phase solide restante avant la séparation des phases aqueuses et solides. Les fractions de polluant mis en

solution ne sont alors plus représentatives de la spéciation des éléments (Yong et Mourato, 1988).

D'autres critiques sont également adressées aux extractions séquentielles concernant le temps de mise en œuvre de ces extractions et la multiplicité des protocoles existants qui pose des problèmes de comparabilité des résultats. En effet, les résultats obtenus par les extractions sont inhérents au choix des conditions expérimentales (ordre des fractions, choix du réactif, durée de l'extraction, ratio solide/solution, température...).

Il y a donc nécessité, avant toute mise en œuvre d'un protocole, d'optimiser les conditions expérimentales par l'évaluation rigoureuse des paramètres expérimentaux impliqués et des artefacts potentiels.

V.3. Etat de l'art

Les extractions chimiques sont utilisées depuis plusieurs décennies afin d'appréhender le comportement d'agents polluants dans les sols et les sédiments. De nombreux auteurs se réfèrent à l'article de Tessier et al., (1979) qui propose un protocole d'extractions chimiques séquentielles appliqué à l'étude de la spéciation de métaux à l'état de traces dans des sédiments (Tableau V. 1).

Par la suite, plusieurs auteurs, se référant au protocole de Tessier, ont proposé leurs propres procédures d'extraction avec des modifications se rapportant au nombre des étapes (Gupta et Chen, 1975), au choix des réactifs et des temps de contact (Riise et al., 1990 ; Salbu et al., 1994 ; Barona et al., 1995 ; Clark et al., 1996 ; Maiz et al., 1997) ou ordre de séquençage des fractions (Carbol, 1993 ; Schultz et al., 1998).

Une synthèse bibliographique des principaux protocoles d'extractions séquentielles proposés par certains auteurs est présentée dans ce qui suit, en se basant toujours sur le séquençage du protocole de Tessier.

Tableau V.1 : Descriptif du protocole proposé par (Tessier et al., 1979)

Fraction	Réactif	Temps de contact	Ratio m/v	Température
Echangeable	MgCl ₂ 1M pH 7	1 heure	1/8	ambiante
	Liée aux carbonates	CH ₃ COONa 1M pH 5	5 heures	1/8
Liée aux oxydes de Fe et Mn	NH ₂ OH-HCl 0.04M Dans 25% v/v de CH ₃ COOH pH 2	6 heures	1/10	96 °C
	Liée à la matière organique	H ₂ O ₂ 30% + HNO ₃ 0.02M pH 2	2, puis 3 heures	1/8
		(renouvellement de l'extractant)	1/3	85 °C
CH ₃ COONH ₄ 3.2M dans 20% v/v de HNO ₃		30 minutes	1/5	ambiante
Fortement fixée	HF + HClO ₄ concentrés	amené à sec (2 fois)	1/2	ébullition
	HClO ₄ concentré	amené à sec	1/1	ébullition
	HCl 12M	-	-	ambiante

V.3.1. Fraction échangeable

La fraction échangeable couvre les éléments sorbés sur les surfaces minérales par l'intermédiaire de liaisons faibles couramment de type électrostatiques (Yong et Galvez-Cloutier, 1993). Cette fraction est généralement extraite par des solutions salines à pH du sol ou à pH 7 (Cornu et Clozel, 2000). Le principe de cette extraction est simple, il suffit d'employer un ion, généralement sous forme de sel, avec une concentration importante pour pousser l'échange des éléments retenus à la surface du solide étudié. Une multitude de substances chimiques est employée pour appréhender cette phase qualifiée souvent de mobile. Selon les protocoles inventoriés dans la littérature, on distingue ceux qui utilisent des nitrates de Ca, Na, Mg, NH₄ (Gupta et Aten, 1993; Yong et Galvez-Cloutier, 1993; Gooddy et al., 1995; Han et Banin, 1995; Tam et Wong, 1996; Ure et al., 1993; Elenbogen et al., 1993; Cornu et Clozel, 2000; Granato et al., 1993; Sims et Sklin, 1991; Pichtel et Anderson, 1997), ceux qui utilisent des chlorures de Ca, Na, Ba, Mg (Schultz et al., 1998; Gasser et al., 1996; Salim et al., 1996; Rauret et al., 1989; Ramos et al., 1994; Ure et al., 1993), ceux qui utilisent des carbonates (Yong et Galvez-Cloutier, 1993), des sulfates (Yong et Galvez-Cloutier, 1993) et ceux qui emploient des acétates d'ammonium (Gri, 1999; Shand et al., 1994).

V.3.2. Fraction liée aux carbonates

Généralement les éléments présents dans cette phase sont ou bien précipités sous forme de carbonates ou bien incorporés dans ces dernières (coprécipités). Ils sont souvent mobilisés par l'acide acétique qui dissout les phases carbonatées (Cornu et Clozel, 2000). Certains auteurs préconisent dans leur protocole, en plus de l'acide acétique, de l'acétate de sodium pour tamponner le milieu (Han et Banin, 1995; Hall et al., 1996; Salim et al., 1996; Schultz et al., 1998; Ure et al., 1993; Rauret et al., 1989; Ramos et al., 1994; Cornu et Clozel, 2000). Il a l'avantage de minimiser les phénomènes de réadsorption sur les phases restantes. Selon ce séquençage, l'extraction des éléments liés aux phases carbonatées est réalisée à pH 5 ou 5.5. Le pH 5.5 est apparemment préférable puisqu'il attaque moins la matière organique comparativement au pH 5 (Han et Banin, 1995). En revanche, quand la fraction organique succède directement à la fraction échangeable, l'attaque des carbonates peut se faire à pH 4 (Schultz et al., 1998).

Rappelons que l'EDTA est quelquefois employé dans cette phase (Emmerich et al., 1982; Miller et al., 1986; Sposito et al., 1982; Sims et Sklin, 1991; Pichtel et Anderson, 1997; Elenbogen et al., 1993; Granato et al., 1993) malgré son manque de sélectivité puisqu'il attaque aussi les oxydes mal cristallisés (Cornu et Clozel, 2000). En conclusion, le mélange acétate de Na/acide acétique semble donc être le réactif le plus approprié pour l'attaque des carbonates.

Les fractions échangeables et carbonatées sont généralement réalisées respectivement en phase 1 et 2 des protocoles d'extractions séquentielles, excepté dans quelques travaux (Schultz et al., 1998; Blanco et al., 2004) où la fraction organique devance celle des carbonates.

V.3.3. Fraction liée aux matières organiques

Nombreux sont les auteurs qui préconisent le peroxyde d'hydrogène pour l'extraction des éléments liés à la matière organique, généralement cette fraction est placée en position 4 dans leurs séquençages (Tessier et al., 1979; Meguellati et al., 1983; Kheboian et Bauer, 1987; Rauret et al., 1989; Papp et al., 1991; Ure et al., 1993; Davidson et al., 1994; Ramos et al., 1994; Han et Banin, 1995; Rauret, 1998; Gri, 1999; Gomez et al., 2000; Bacon et al., 2005). Le H₂O₂ est un puissant oxydant, bien qu'il détruit la matière organique il n'arrive pas à en extraire la totalité des éléments et attaque également une partie des oxydes de Mn (Cornu et Clozel, 2000). Hall et al., (1996) indiquent que lorsque ce réactif est utilisé en phase 3, extrait jusqu'à 50 % de la MO. Ceci montre l'importance de l'ordre de séquençage des phases ciblées et sa relation avec les réactifs employés. C'est pour cette raison qu'un bon nombre d'auteurs

suggèrent le pyrophosphate de Na pour l'attaque de la MO en position 3 (Chao, 1984 ; McLaren et al., 1986 ; Papp et al., 1991 ; Elenbogen et al., 1993 ; Granato et al., 1993 ; Shand et al., 1994 ; Milacic et Stupar, 1995 ; Hall et al., 1996 ; Tam et Wong, 1996 ; Cornu et Clozel, 2000). Ce réactif attaque moins les oxydes que le H₂O₂, ainsi, il plus sélectif (Cornu et Clozel, 2000). Toutefois, il peut mettre en suspension d'oxydes de petite taille (Jeanroy et Guillet, 1981) et nécessite, de ce fait, des temps et des vitesses de centrifugation élevés de façon à limiter les pertes de ces phases. Un autre extractant est généralement employé quand la fraction oxydable précède la fraction réductible, il s'agit de l'hypochlorite de Sodium NaOCl (Schultz et al., 1998 ; Ure et al., 1993 ; Blanco et al., 2005). Des études ont démontré qu'il arrive à dissoudre plus efficacement la matière organique avec un minimum d'atteinte aux phases géochimiques subséquentes (Anderson, 1963 ; Shuman, 1983). D'autres protocoles utilisent l'hydroxyde de sodium 0.5M pour la destruction de la MO (Sposito et al., 1982 ; Sims et Sklin, 1991 ; Pichtel et Anderson, 1997).

V.3.4. Fraction liée aux oxyhydroxydes

Certains protocoles font la distinction, dans cette fraction, entre les formes cristallisées et les formes amorphes des oxyhydroxydes. D'autres n'en font pas, mais dans les deux cas, ils préconisent des réducteurs plus ou moins puissants pour solubiliser cette fraction.

Les auteurs qui différencient ces forme suggèrent pour les oxyhydroxydes amorphes le chlorhydrate d'hydroxylamine combiné à l'acide acétique à pH 2 (Tessier et al., 1979 ; Chao et Zhou, 1983 ; Meguellati et al., 1983 ; Kheboian et Bauer, 1987 ; Han et Banin, 1995 ; Rauret et al., 1989 ; Ramos et al., 1994 ; Ure et al., 1993 ; Gomez et al., 2000 ; Gri, 1999) ou à HCl (0,25 mol/L à 50/60 °C (Chao et Zhou, 1983 ; Hall et al., 1996 ; Cornu et Clozel, 2000). En revanche, pour les formes cristallisées, d'autres auteurs proposent un mélange d'hydroxylamine-HCl et d'acide acétique à 90 °C (Han et Banin, 1995 ; Hall et al., 1996 ; Salim et al., 1996). Pour ceux qui ne font pas de distinction entre les oxydes amorphes et les oxydes cristallisés, préconisent un mélange d'hydroxylamine-HCl et d'acide nitrique à pH 2 pour solubiliser les métaux précipités et/ou coprécipités dans ces phases (Rauret, 1998 ; Bacon et al., 2005 ; Blanco et al., 2004 ; Schultz et al., 1998).

V.3.5. Fraction résiduelle

La phase résiduelle est la fraction de sol qui reste après l'élimination des carbonates de la matière organique et des oxyhydroxydes. Elle est constituée de minéraux silicatés primaires et secondaires (essentiellement d'argiles). Pour solubiliser ce résidu, plusieurs formules sont proposées. Certains auteurs suggèrent l'eau régale (HN₃ + HCl) mais elle n'est pas tout à fait capable de dissoudre la totalité de cette phase silicatée (Davidson et al., 1994). Tessier et al., (1979) préconisent le mélange d'acides HF/HClO₄, bien que plus agressif que l'eau régale, n'en plus, ne semble pas être efficace pour détruire complètement cette fraction. En revanche, le mélange d'acides concentrés, HF, HClO₄, HCl et HNO₃ proposé notamment par (Hall et al., 1996 ; Schultz et al., 1998 ; Blanco et al., 2004), est préférable, car il dissout plus efficacement les silicates. D'autres auteurs comme Schultz et al., (1998) et Blanco et al., (2004) proposent la fusion alcaline.

Devant la pléthore de protocoles présents dans la littérature, des tentatives d'approches standardisées sont effectuées en Europe (Bureau Communautaire de Référence) (Ure et al., 1993 ; Quevauviller et al., 1994), comme aux Etats-Unis (National Institute of Standards and Technology) (Schultz et al., 1996), mais à l'heure actuelle aucun consensus n'a été obtenu.

Nous avons décidé pour notre part de choisir, parmi ces procédures, le protocole le mieux adapté pour l'appliquer à l'étude de la spéciation du césium et du strontium dans les sols de la région de Birine. Nous rappelons que l'objectif recherché à travers cette étude n'est pas

d'élaborer un nouveau protocole propre à nous mais plutôt d'évaluer le comportement (mobilité et disponibilité) des deux radioéléments dans les sols étudiés.

V.4. Choix d'un protocole d'extraction sélective

V.4.1. Avant-propos

La mise au point ou le choix d'un protocole d'extractions sélectives repose sur un certain nombre de critères interdépendants tels que :

1. le nombre des fractions,
2. l'ordre des fractions ou le séquençage,
3. les réactifs d'attaque et
4. les conditions opératoires, regroupant :
 - la température,
 - le pH de la suspension,
 - le temps de contact,
 - la vitesse d'agitation,
 - le rapport solide/liquide,
 - la vitesse de centrifugation,
 - le diamètre de coupure des membranes de filtration, etc.

V.4.2. Protocole d'extraction adopté

A la lumière de la synthèse bibliographique présentée plus haut dans l'état de l'art, nous avons opté pour le protocole proposé par (Schultz et al., 1998), lui-même est inspiré de celui suggéré par Tessier qui est considéré comme le protocole de référence, auquel des modifications ont été introduites. Ce choix s'est fait après avoir pris connaissance de l'objectivité des arguments avancés par ces auteurs pour les changements importants introduits au protocole de référence de Tessier.

Le Séquençage des fractions ou l'ordre d'extraction dans une procédure séquentielle joue un important rôle dans la sélectivité de la méthode et dans l'interprétation des résultats (Miller et al., 1986). Sachant que des particules solides dans les sols et les sédiments sont souvent recouvertes d'une couche de matières organiques. Celle-ci peut constituer un potentiel réservoir de polluants métalliques, entre autres radionucléides, servant de source de contamination pour l'environnement. En outre, il est possible, lors de l'application d'une procédure d'extraction, selon le séquençage proposé par Tessier, que les revêtements organiques s'interposent entre une phase, telle que celle des oxyhydroxydes, et le réactif destiné à l'attaquer et par conséquence inhibent la dissolution de cette phase et conduisent à des résultats erronés de l'extraction. De ce fait, la fraction organique a été placée au début de la procédure d'extraction, immédiatement après la fraction échangeable dans le protocole de Schultz. Cette modification a eu une répercussion sur le choix du réactif employé pour l'oxydation de la matière organique, en effet, le mélange $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, excessivement agressif, utilisé par Tessier n'est plus d'usage et il est remplacé par l'hypochlorite de Sodium NaOCl (5-6%). Des études ont démontré que l'emploi de ce dernier, pour ce séquençage, arrive à dissoudre plus efficacement la matière organique avec un minimum d'atteinte aux phases géochimiques subséquentes (Anderson, 1963 ; Shuman, 1983).

Pour éviter les artefacts liés à la dissolution incomplète des phases sélectionnées, Schultz a proposé un rapport de 15 ml/1g, environ le double de celui utilisée dans le procédé Tessier.

Nous avons ajouté notre propre empreinte au protocole de Schultz en incluant une fraction tout au début de la procédure dite fraction soluble et notée F1 consistant à disperser l'échantillon de sol dans de l'eau deionisée (pH 6.5) pour simuler l'eau de pluie. Cette fraction vise essentiellement les radionucléides liés aux sels solubles ou simplement présents dans l'eau

interstitielle. Dans la littérature, il existe des protocoles incluant cette fraction soluble (Oughton et al., 1995 ; Gri, 1999 ; Salbu et al., 1994 ; Szabo et al., 1996 ; Clark et al., 1996 ; Vidal et al., 1995) et préconisant un temps de contact variant de 1 à 24 heures. Pour nos expériences, nous avons choisi un temps de contact d'une heure pour permettre, d'une part, l'extraction des radioéléments contenus dans cette phase soluble, et d'autre part, minimiser toute forme d'échange ionique pouvant s'établir entre les ions oxoniums de l'eau ($H_3O^+_{(aq)}$) et les cations retenus par les sols.

Pour les conditions opératoires, nous avons déjà évalué quelques paramètres lors de l'étude de sorption : vitesse d'agitation, diamètre de coupure des membranes de filtration, vitesse de centrifugation et durée de centrifugation. Ces paramètres ont été, bien entendu, optimisés pour permettre une bonne séparation des phases et éviter les pertes des phases solides. Pour les autres paramètres opératoires, nous avons opté pour ceux donnés par le protocole de Schultz.

Le protocole final d'extractions sélectives, que nous avons baptisé Schultz modifié est résumé dans le Tableau V.2.

Tableau V. 2 : Description du protocole d'extractions sélectives adopté dans cette étude

	Fraction	Réactif d'extraction	Temps de contact	pH	Température	Rapport solide/liquide (ml/g)
F1	Soluble	H ₂ O (deionisée)	1 heure	pH du sol	Ambiante	15/1
F2	Echangeable	0.4M MgCl ₂	1 heure	5	Ambiante	15/1
F3	Liée à la matière oxydable	NaOCl (5 6%)	2 fois 0.5 heure	7.5	96 °C	15/1
F4	Liée aux carbonates	1M NaAc dans 25% HAc	2 fois 2 heures	4	Ambiante	15/1
F5	Liée à la matière réductible	0.04M NH ₂ OH- HCl	5 heures	2 (HNO ₃)	Ambiante	15/1
F6	Résiduelle	HNO ₃ /HCl/ HF/HClO ₄	Jusqu'à dissolution complète		200 °C	

Nous avons donc adopté un protocole comprenant 6 étapes en choisissant les conditions expérimentales de manière à optimiser les performances et la sélectivité des réactifs, tout en prenant en compte les contraintes techniques inhérentes au travail en laboratoire. Les procédures expérimentales de ce protocole sont présentées en annexe A.

V.4.3. Etude de la sélectivité du protocole choisi

Pour vérifier la sélectivité de ce protocole, nous avons analysé par spectrométrie d'absorption atomique après chaque fractionnement les éléments indicateurs des phases ciblées.

Il s'agit du calcium indicateur de la phase échangeables et carbonatée, du carbone indicateur de la fraction F3 (liée à la matière organique), du fer et du manganèse indicateur de la phase des oxyhydroxydes et d'aluminium et de silicium indicateurs de la phase résiduelle dite souvent phase des aluminosilicates.

V.4.3.1. Calcium

Les résultats de l'analyse du calcium pour les 4 types de sol sont présentés sous forme d'histogramme sur la figure V.1. Nous remarquons que la teneur en Ca lors de la solubilisation de la fraction F4 dite "liée aux carbonates" est nettement supérieure aux autres fractions excepté pour le sol du Site. Ceci, d'une part, montre clairement que la procédure d'extraction pour cette phase est tout à fait sélective, d'ailleurs on remarque une relative extinction du taux de calcium après cette fraction (F4) indiquant, ainsi, une destruction des carbonates presque totale. Et d'autre part, ce résultat est en accord avec l'analyse des carbonates, présentée au chapitre III, indiquant que ces sols contiennent des taux élevés de carbonates et que seul le sol du Site en contient moins (2.16%). En revanche, pour la fraction F2 dite "échangeable" la quantité du calcium extraite ne traduit, sans doute, pas l'efficacité de l'extraction sauf peut être pour le sol de Hade où le taux de Ca désorbé est relativement élevé, du fait qu'il contient des carbonates en excès par rapport aux autres sols, environ 20% (Tableau III.5).

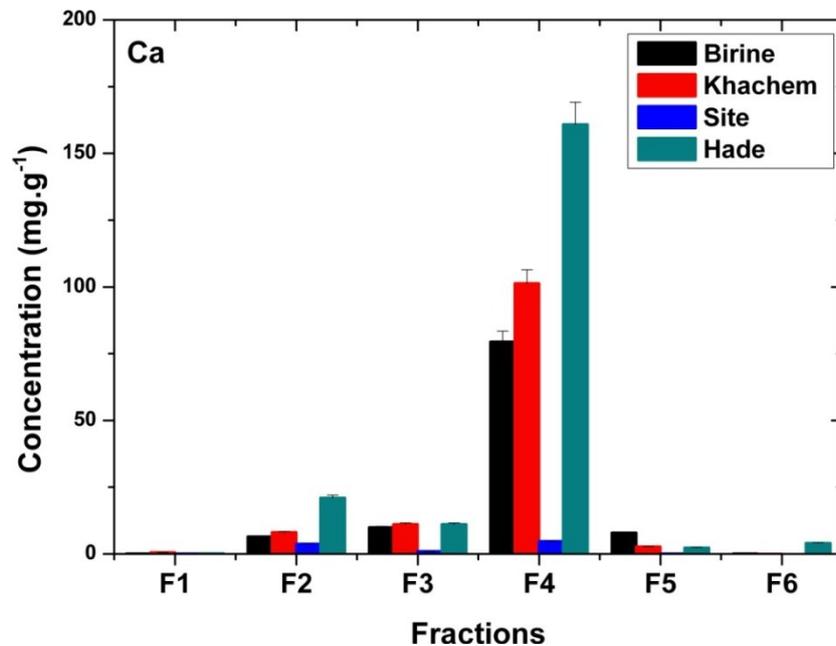


Figure V.1 : Distribution du calcium dans les différentes fractions des sols.

V.4.3.2. Carbone organique

La figure V.2 présente la répartition du carbone organique dans les différentes fractions après extraction de chacune d'elle. Nous remarquons que la teneur du carbone chute dans la fraction F3 puis disparaît complètement dans les fractions qui suivent. Ce constat est tout à fait encourageant pour la fiabilité de la procédure et montre, d'une part, la sélectivité du réactif employé pour l'oxydation des matières organiques, et d'autre part, l'efficacité du séquençage des fractions proposé par ce protocole. En effet, la plupart des procédures d'extractions sélectives décalent l'attaque de la matière organique à l'avant dernière étape.

V.4.3.3. Fer

La figure V.3 présente la distribution du fer dans les différentes fractions. Nous constatons que sa teneur dans la fraction F6 est excessivement élevée par rapport aux autres fractions. Néanmoins, il existe, en faible quantité, dans les fractions F5 et F4. Pour bien visualiser ces quantités, on annule la fraction F6 sur l'histogramme (figure V.4). Le résultat montre une relative sélectivité du réactif utilisé pour l'attaque de cette phase. Le fer extrait précocement dans la fraction F4 et même F3 peut être sous une spéciation particulière et pas forcément sous forme d'oxyhydroxydes. Dans la fraction F3, le fer est probablement retenu par les complexes argilo-humiques formés par la matière organique et les argiles. Alors que dans la fraction F4, il précipite ou coprecipite avec les carbonates particulièrement dans le sol de Hade qui contient de l'ankérite une forme particulière de carbonates mixte appartenant à la famille des dolomites et qui généralement renferme du fer dans sa structure.

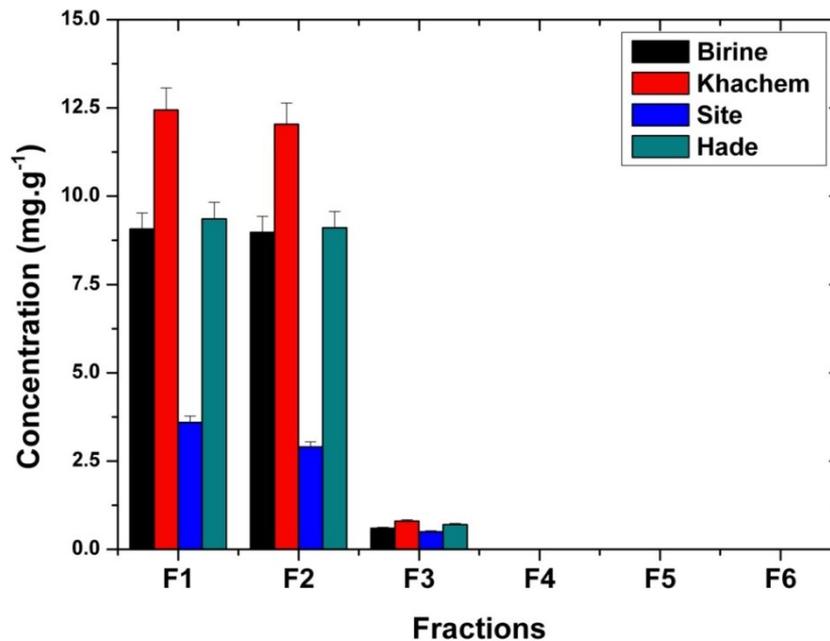


Figure V.2 : Distribution du carbone dans les différentes fractions des sols.

Ces hypothèses peuvent être convaincantes pour expliquer les quantités de fer extraites des fractions F3 et F4. Mais, pour la fraction F6 où la quantité écrasante du fer a été extraite, nous ne pouvons exclure une attaque partielle voire même faible des phases d'oxyhydroxydes par le réactif préconisé. Bien que le fer peut se trouver adsorbé sur les phyllosilicates (F6) ou incorporé même dans leur structure moyennant des substitutions isomorphiques mais pas avec des quantités aussi importantes.

Peut être l'élément capable d'expliquer cette répartition, il réside dans la teneur même de cet élément, sous forme d'oxyde, dans les sols. En effet, le tableau III.11, qui présente les quantités d'oxydes, montre que les oxydes de fer et de manganèse ne dépassent pas respectivement les 4 et 0.04%. Donc, avec ces quantités extrêmement faibles d'oxyde de fer, il est difficile de juger la sélectivité du réactif préconisé dans ce protocole pour l'attaque de la phase réductible.

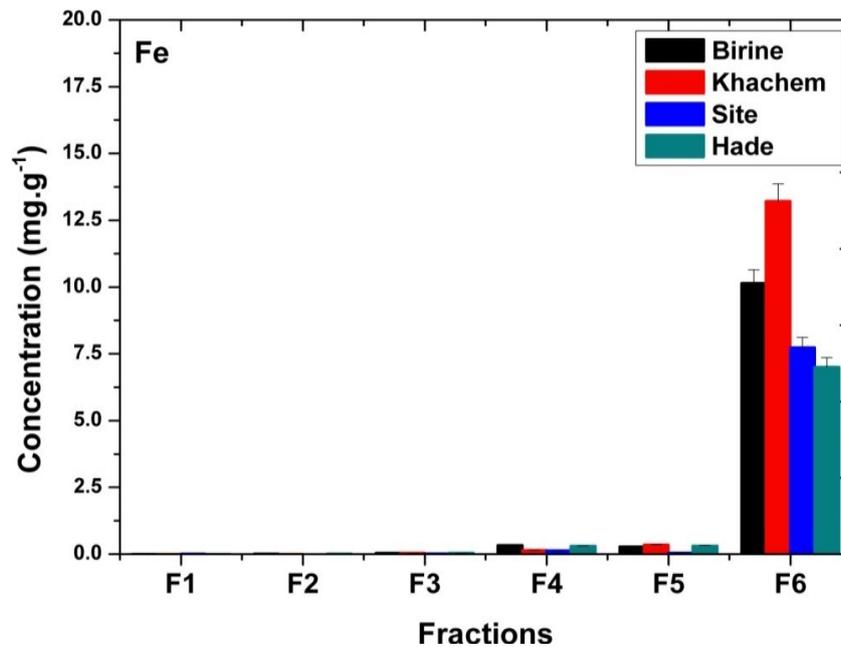


Figure V.3 : Distribution du fer dans les différentes fractions des sols.

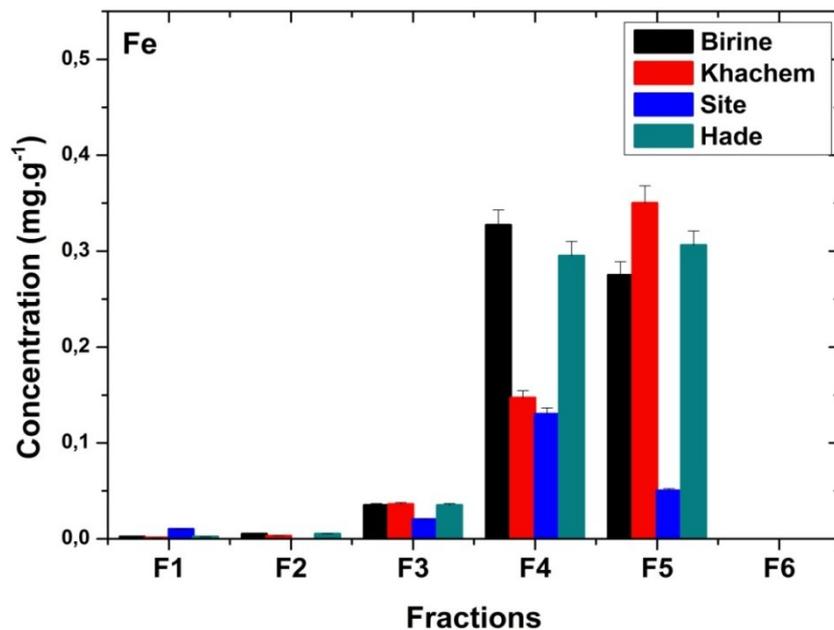


Figure V.4 : Distribution du fer dans les différentes fractions (F1, F2, F3, F4 et F5).

V.4.3.4. Manganèse

En ce qui concerne le manganèse, les mêmes interprétations faites pour le fer sont également valables pour le Mn. Les quantités extraites sont largement inférieures à celles du fer. En effet, la valeur maximale de la concentration du Mn dans toutes les fractions et pour l'ensemble des sols ne dépasse pas les 0.07 mg/g (figure V.4) se concordant ainsi avec sa teneur en oxyde qui ne dépasse pas les 0.04% dans les sols étudiés (tableau III.11).

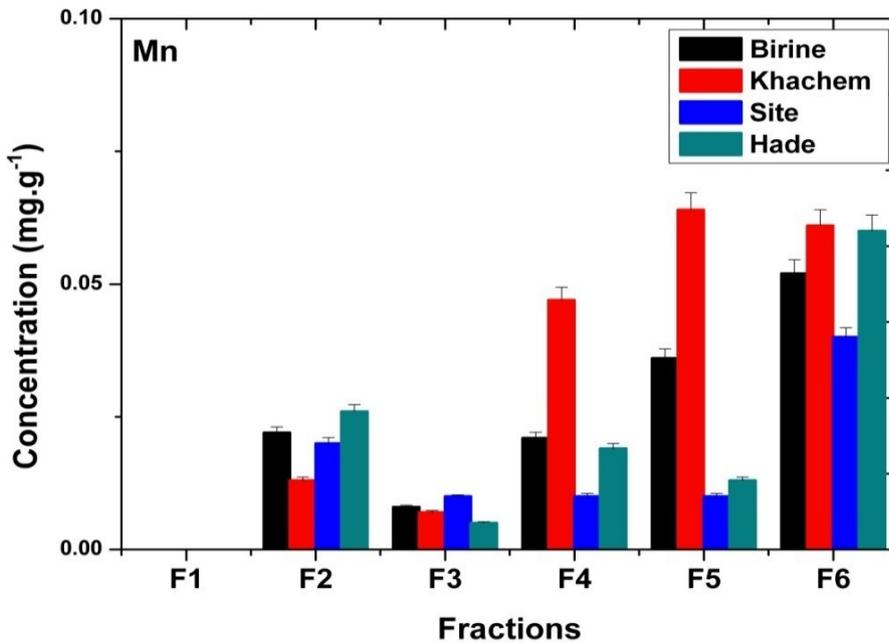


Figure V.5 : Distribution du manganèse dans les différentes fractions des sols.

V.4.3.5. Aluminium et silicium

Les figures V.6 et V.7 présentent respectivement les résultats d'analyse de l'aluminium et du silicium. Visiblement les deux éléments sont quasiment concentrés dans la fraction résiduelle F6 composée d'ailleurs essentiellement des aluminosilicates (argiles). Cependant, leur présence dans les fractions F5 et F4, bien qu'en très faible quantité, peut être justifiée par la présence des formes oxydes des deux éléments (alumine et silice) (voir tableau III.11). Il est important de noter, que la fraction résiduelle n'a pas été attaquée d'une façon significative par les réactifs des fractions précédentes ce qui semble être un indice de bonne sélectivité.

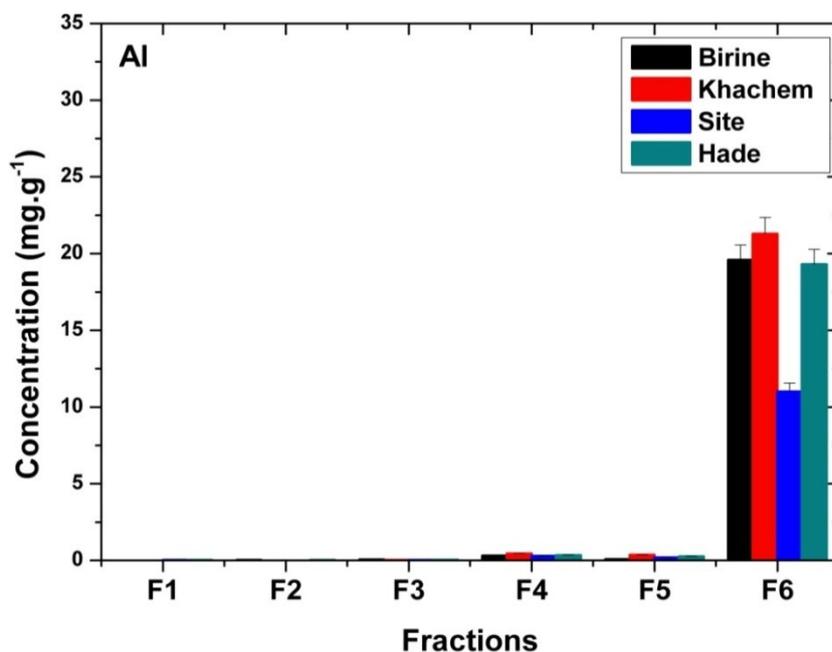


Figure V.6 : Distribution d'aluminium dans les différentes fractions des sols.

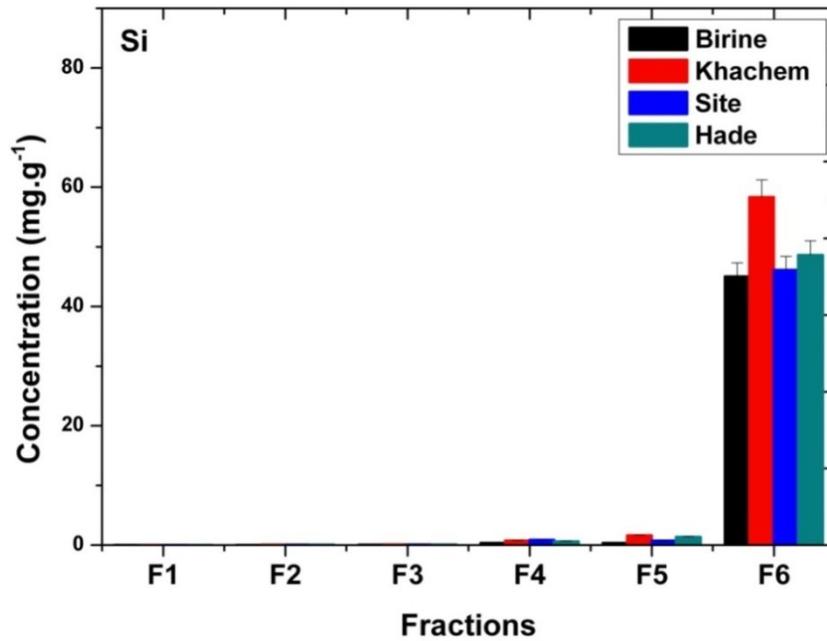


Figure V.7 : Distribution du silicium dans les différentes fractions des sols.

En conclusion, nous pouvons dire que la sélectivité est moyennement bonne surtout pour les fractions F1, F2, F3, F4 et F6. Tandis que pour la fraction F5, comme nous l'avons déjà souligné plus haut, il semble que les faibles teneurs des sols en oxyde de fer et de manganèse (tableau III.11) ne permettent malheureusement pas de trancher quant à l'efficacité du réactif employé (hydroxylamine) pour l'attaque des oxyhydroxydes.

V.5. Extraction du césium et du strontium

Dans ce qui suit, nous allons présenter les résultats et discussions concernant la spéciation du césium et du strontium dans les sols étudiés.

V.5.1. Avant-propos

Les expériences d'extraction du césium et du strontium ont été conduites huit fois pour chaque sol et ce pour s'assurer de la reproductibilité des résultats. Ces duplications multiples des extractions nous ont permis également d'effectuer des analyses statistiques pour, d'une part, évaluer les erreurs commises sur les résultats, et d'autre part, vérifier les éventuelles pertes de matière au cours des différents transvasements des échantillons.

V.5.2. Fraction soluble

V.5.2.1. Césium

Les résultats de la fraction soluble F1 du césium obtenus lors de l'application du protocole de Schultz modifié, pour les 4 sols étudiés, sont présentés en figure V.8. Rappelons que cette fraction vise à extraire le césium lié aux sels solubles ou simplement présents dans l'eau interstitielle. D'après les résultats, nous remarquons que le césium est plus mobile dans les sols de Khachem (0.38 mg/g) et de Site (0.31 mg/g) que dans les sols de Hade (0.18 mg/g) et de Birine (0.15 mg/g). Une dissolution de phases porteuses du césium ou d'une phase solide avec mise en solution d'un cation s'échangeant avec le Cs pour les sols de Site et de Khachem sont des explications plausibles. Sachant aussi que, la réaction de dissociation de l'eau est naturelle et spontanée ; l'eau dans sa forme moléculaire est ainsi toujours associée aux ions oxonium ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$) et hydroxyde ($\text{OH}^-_{(\text{aq})}$), donc elle peut également effectuer des échanges cationiques et extraire du césium échangeable, faiblement liés aux sols (complexe de sphère externe).

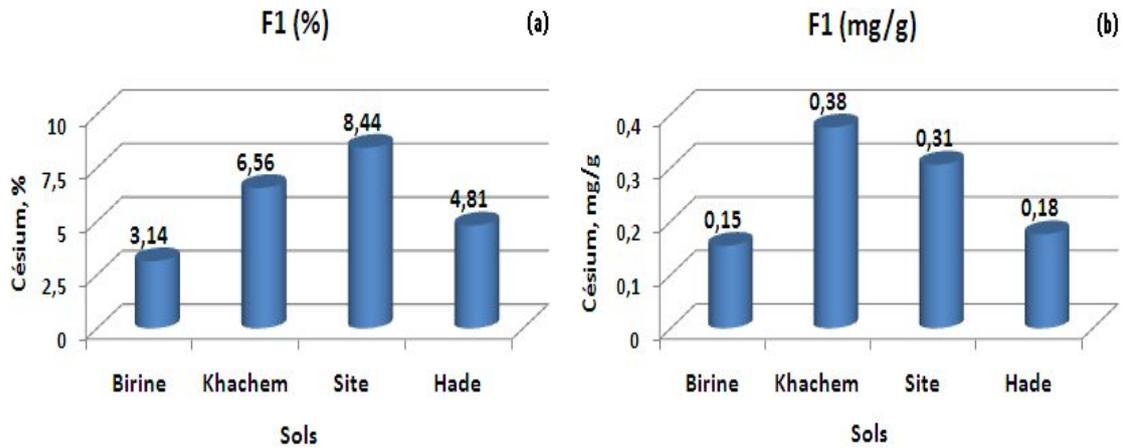


Figure V.8 : Distribution du césium dans la fraction soluble.

V.5.2.2. Strontium

Les résultats de la fraction soluble F1 du strontium pour les 4 sols étudiés sont donnés en figure V.9. Comme dans le cas du césium, le strontium est également plus mobile dans le sol de Site et à degré moindre dans les sols de Hade et de Khachem. Le sol de Birine demeure aussi le plus résistant à la libération du strontium dans cette phase. Néanmoins, il est prévisible que le strontium est plus mobile que le césium quand on se réfère aux taux extraits exprimés en (%), particulièrement pour les sols de Site et de Hade.

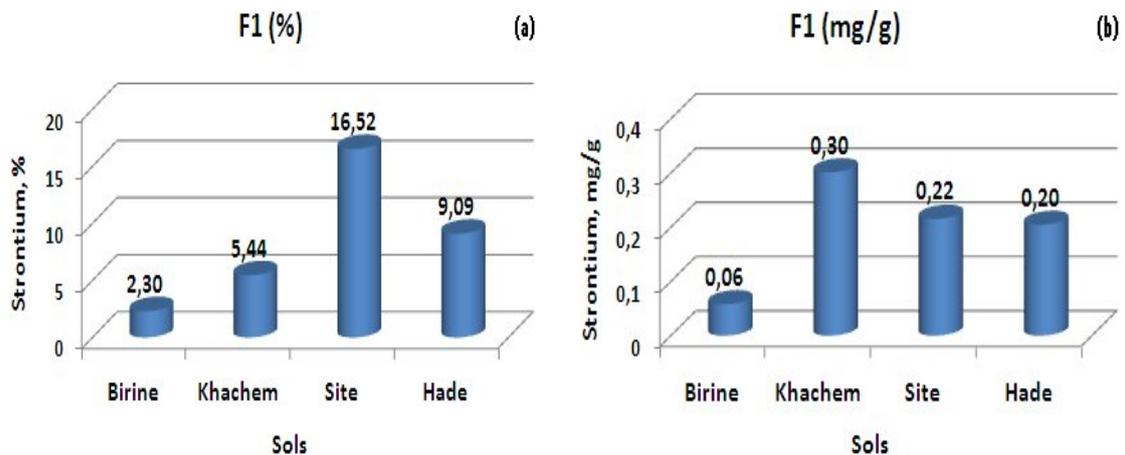


Figure V.9 : Distribution du strontium dans la fraction soluble.

V.5.2.3. Comparaison

La figure V.10 présente une comparaison des quantités extraites de césium et de strontium dans la fraction soluble. Elle indique que le strontium est relativement plus mobile que le césium sauf pour les sites de Birine et le Khachem où on constate que le césium devance légèrement le strontium (figure V.10 a).

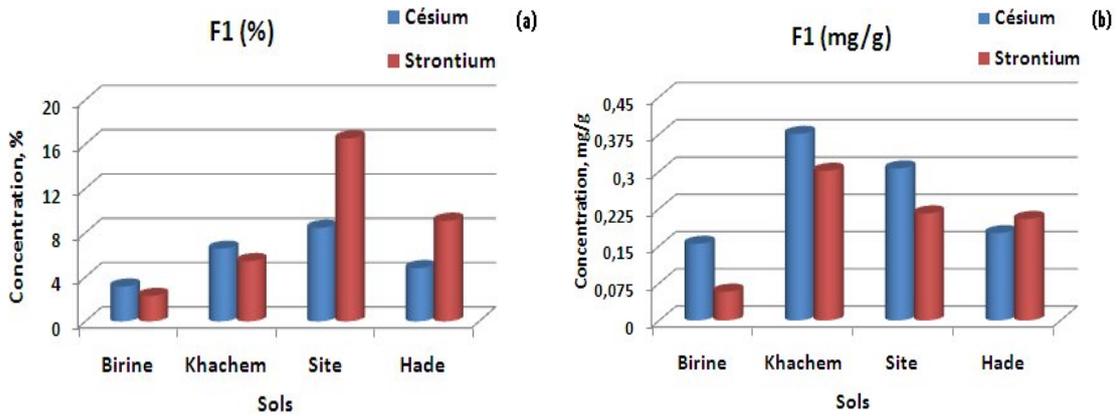


Figure V.10 : Comparaison entre le césium et le strontium dans la fraction soluble.

V.5.3. Fraction échangeable

V.5.3.1. Césium

Le césium est en général considéré comme très peu mobile dans la majorité des formations géologiques. Dans les sols présentant une teneur en matière organique de l'ordre de quelques pourcents, la partition sol-solution de l'ion Cs^+ est majoritairement contrôlée par un mécanisme d'échange ionique avec les argiles (Poinsot et al., 1999). Ce mécanisme concerne, en particulier, les illites et les montmorillonites ; en bordure des feuilletts apparaissent des sites FES (Frayed Edge Sites) qui jouent un rôle déterminant dans l'adsorption sélective du Cs^+ (Cornell, 1993). Donc, le césium s'échange de façon non spécifique sur les sites plans des argiles ainsi qu'avec les sites d'échange de la matière organique. Les résultats obtenus (figure V.11) montrent une mobilité assez importante du césium dans les quatre sols qui s'est traduite par des taux d'extraction relativement élevés. Il est aussi important de noter, qu'il existe une certaine concordance entre les propriétés des sols et les quantités de césium extraites. A titre d'exemple, les sols de Khachem et de Birine, dont les quantités extraites (mg/g) sont les plus élevées, présentent des valeurs de CEC supérieures à celles des sols de Hade et de Site. Les valeurs des conductivités électriques (CE) des sols, exprimées en $\mu S.cm^{-1}$, ainsi que leur contenance en cations basiques échangeables, particulièrement le calcium, sont également en accord avec les quantités extraites enregistrées dans chaque sol.

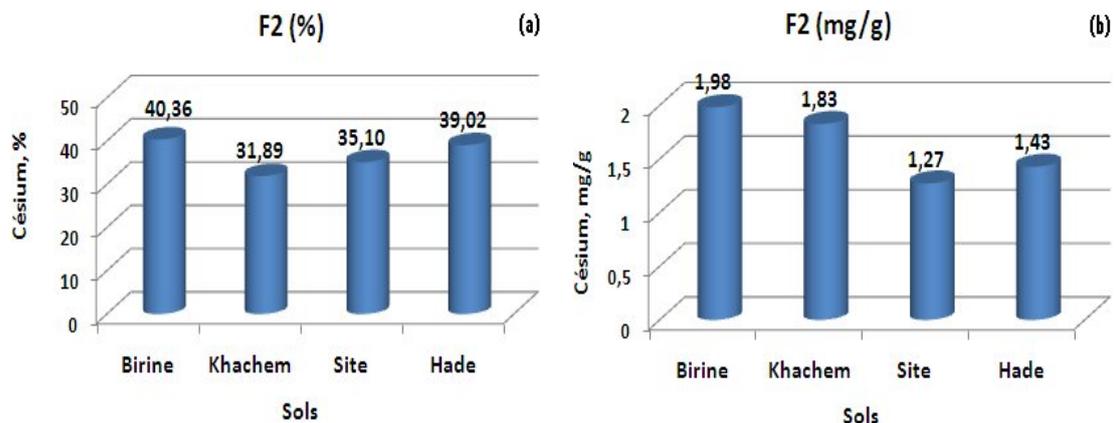


Figure V.11 : Distribution du césium dans la fraction échangeable.

V.5.3.2. Strontium

Le comportement géochimique du strontium se caractérise par une forte mobilisation dans la phase échangeable. Les mécanismes de sorption de cet élément sur les sols ont fait l'objet de

nombreuses études sur sa mobilité dans l'environnement (notamment à cause de la problématique environnementale soulevée par la migration du Sr). De nombreux auteurs ont ainsi constaté que l'interaction du strontium avec les sols, les sédiments et les roches lors de son transport se fait principalement par échange cationique lorsque le pH est inférieur à 9 (Izrael et Rovinskii, 1970 ; Torstenfelt et al., 1982 ; Jackson et Inch, 1983 ; Lefèvre et al., 1993). Jackson et Inch (1983) montrent que le Sr se fixe de façon totalement réversible sur des sols naturels. Ces constats sont, tout à fait, en accord avec les résultats obtenus dans cette fraction échangeable F2 (figure V.12). En effet, les taux de strontium extraits sont élevés pour l'ensemble des sols, ils varient de 51.45%, pour le sol de Khachem, à 68.62% pour le sol de Site. En terme de concentrations massiques, exprimées en mg/g, les quantités extraites des sols dans l'ordre décroissant sont : *Khachem* > *Birine* > *Hade* > *Site*, elles sont en accord avec l'ordre décroissant de leur CEC (*méq/100g*) : *Khachem* 14.22 > *Birine* 14.06 > *Hade* 11.62 > *Site* 8.31) et aussi avec leur contenance, mais à un degré moindre, en cations basiques échangeables, exprimés également en *méq/100g* (*Khachem* 12.49 > *Hade* 11.22 > *Birine* 11.01 > *Site* 7.61).

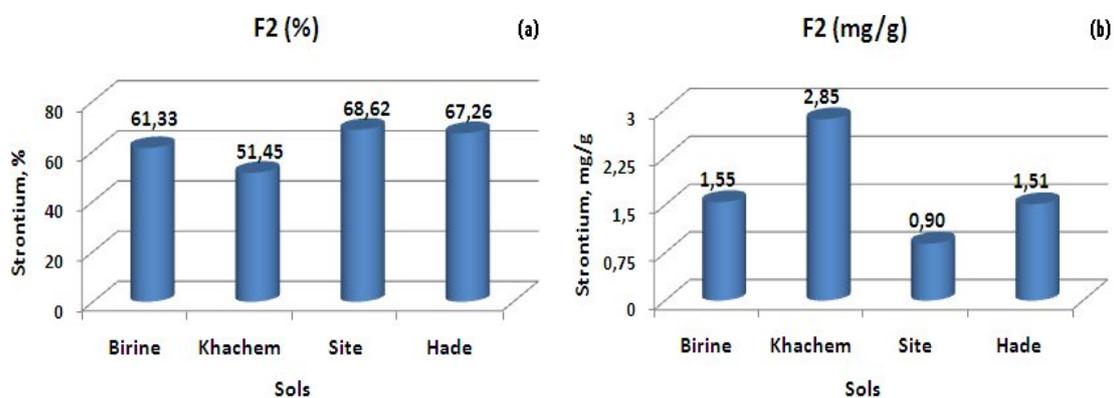


Figure V.12 : Distribution du strontium dans la fraction échangeable.

V.5.3.3. Comparaison

Lorsqu'on compare les taux d'extraction du césium et du strontium dans cette fraction (figure V.13), on met en évidence, ce que bon nombre d'auteurs ont déjà souligné dans leurs travaux (Yong-Ho et al., 2008 ; Akira et al., 2008 ; Xiongxin et Zuyi., 1999 ; Salbu et al., 1994 ; Gri, 1999 ; Murali et Mathur, 2002 ; Liu et al., 1995 ; Konoplev et al., 1992), que le strontium est plus mobile que le césium.

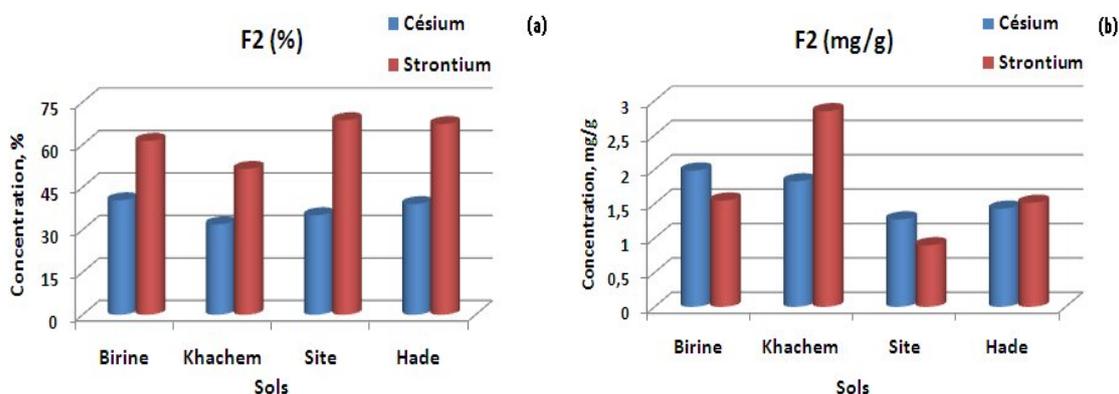


Figure V.13 : Comparaison entre le césium et le strontium dans la fraction échangeable.

V.5.4. Fraction soluble et échangeable (F1 + F2)

Quant on additionne les fractions F1 et F2 (figures V.14 et V.15), nous remarquons qu'en moyenne plus de 40% de césium et environ 70% de strontium sont mobiles et donc disponibles à la migration et éventuellement biodisponibles mais, à court et moyen termes. Au vu du temps de contamination relativement court (1 an), nous considérons que ces quantités extraites sont raisonnables. Cependant, la comparaison de ces résultats avec ceux des travaux déjà réalisés dans des sites contaminés notamment près de Tchernobyl, nous permet de dire que les sols de la région présentent des taux de rétentions moyennement satisfaisants (tableau V.3).

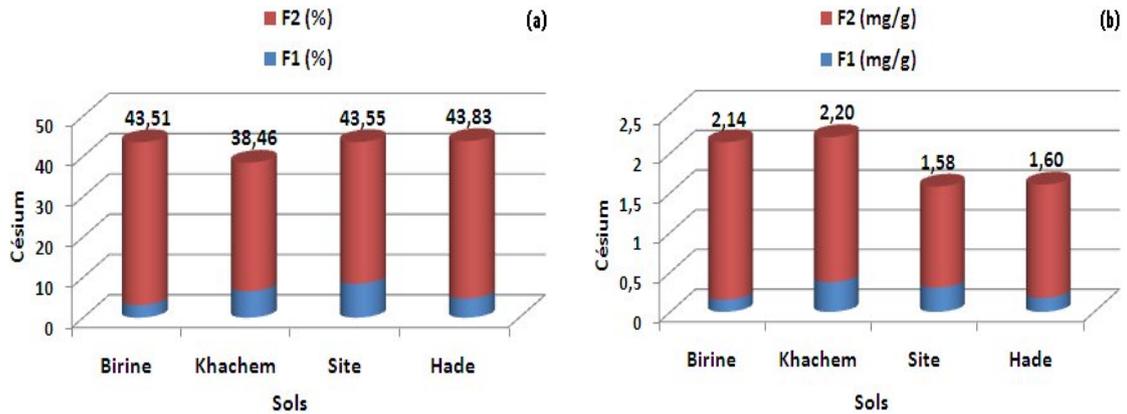


Figure V.14 : Somme des fractions solubles et échangeables (F1+F2) pour le césium.

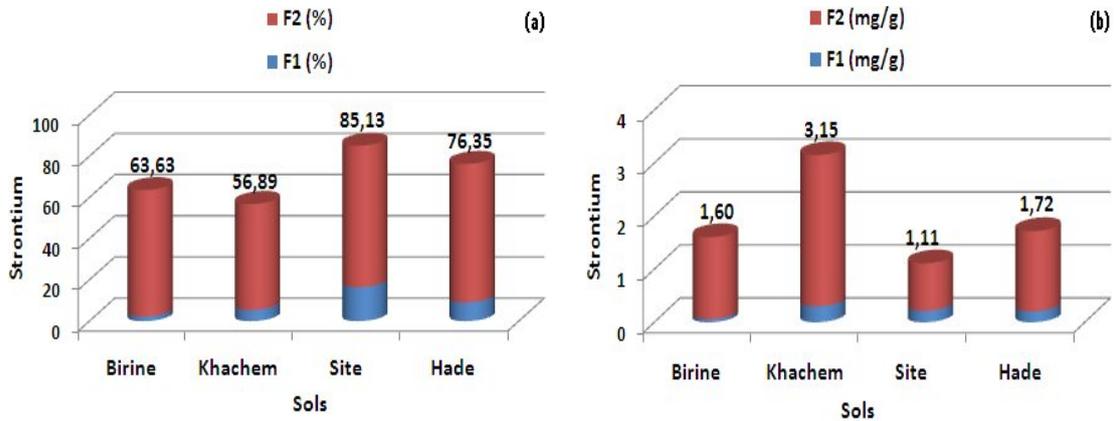


Figure V.15 : Somme des fractions solubles et échangeables (F1+F2) pour le strontium.

Tableau V.3 : Comparaison des fractions F1 et F2 avec des données bibliographiques (Gri, 1999).

	Notre travail % min-max	N. Gri % min-max	Etudes ECP % min-max	Etude pré- Tchernobyl % min-max	Autres études pos- Tchernobyl % min-max
Durée de contamination	1 an	13 ans	10 ans	-	-
Cs	38-45	1-23	1-20	5-65	5-40
Sr	57-85	2-55	32-75	33-90	40-98

- absence de données

V.5.5. Fraction liée à la matière organique

V.5.5.1. Césium

Le césium est réputé d'être relativement mobile dans les sols "organiques" dans le sens d'une teneur en matière organique de l'ordre de plusieurs dizaines de pourcents (Staunton et al., 2002 ; Wang et al., 2000). Les relations entre la sorption du césium et la matière organique sont cependant complexes, puisque la présence dans un sol d'une faible quantité d'argiles suffit pour que la sorption soit gouvernée par les sites spécifiques de l'argile (Rigol et al., 2002).

Les résultats de l'extraction séquentielle pour cette fraction sont présentés en figure V.16. Nous remarquons d'une part, en termes de pourcentage, qu'environ la moitié du césium contenu dans les sols est retenue uniquement dans cette phase organique. Et d'autre part, que le classement des sols selon l'ordre décroissant de leur quantités extraites (mg/g) (*Khachem* 2.75 > *Birine* 2.29 > *Site* 1.82 > *Hade* 1.41) est en accord avec les CEC (még/100g) de leurs fractions fines avec la matière organique (tableau III.9) (*Khachem* 70.63 > *Birine* 61.11 > *Site* 52.10 > *Hade* 49.3). Cette fraction F3 est considérée comme disponible sous certaines conditions. En effet, le sol, en tant que milieu en évolution, est assujéti à des transformations biochimiques, à des variations de concentrations en sels, de pH ou de potentiel d'oxydoréduction. Ces variations, à cinétique de l'ordre de dizaines d'années, peuvent entraîner la précipitation ou la dissolution de complexes insolubles notamment argilo-humiques. La dissolution de matériaux et les phénomènes de redistribution entre phases peuvent ainsi influencer la mobilité et la disponibilité du polluant. A cet effet, et au regard de la période radioactive du césium (30 ans), nous estimons que la quantité retenue dans cette fraction peut être immobilisée jusqu'à extinction complète de sa radioactivité soit environ 150 ans (5 fois sa période).

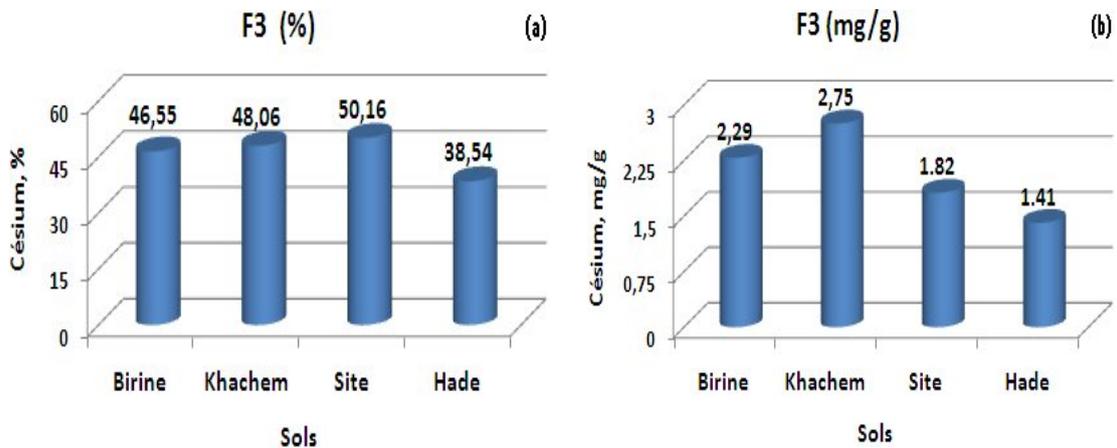


Figure V.16 : Distribution du césium dans la fraction liée la matière organique.

V.5.5.2. Strontium

Dans l'eau et dans la solution du sol, le strontium et le césium sont sous forme de cations et peuvent être adsorbés par le complexe argilo-humique, ce qui diminue leur mobilité et retarde leur migration. Néanmoins, en raison de sa compétition permanente avec le calcium souvent présent à des concentrations nettement plus importantes, le strontium ne peut pas toujours former de complexe avec les ligands organiques tels que les acides humiques ou fulviques (Stevenson et Fitch, 1986).

Cependant, les taux de strontium extraits de cette fraction, indiqués en figure V.17, viennent, en termes d'importance, juste après ceux extraits de la fraction échangeable. Ceci montre que la matière organique contribue d'une façon remarquable à la rétention du strontium. Notons que quelques propriétés des sols sont également en harmonie avec les quantités de strontium extraites. En effet, la CEC, le taux de matière organique ainsi que la CEC de la

fraction fine avec MO, varie d'un sol à un autre selon la même variation des quantités extraites de Sr (mg/g) : (*Khachem 1.35 > Birine 0.47 > Hade 0.32 > Site 0.13*), de la matière organique (%) : (*Khachem 2.14 > Hade 1.61 > Birine 1.56 > Site 0.62*) et de la CEC de la fraction fine avec MO (méq/100g) : (*Khachem 70.63 > Birine 61.11 > Site 52.10 > Hade 49.3*).

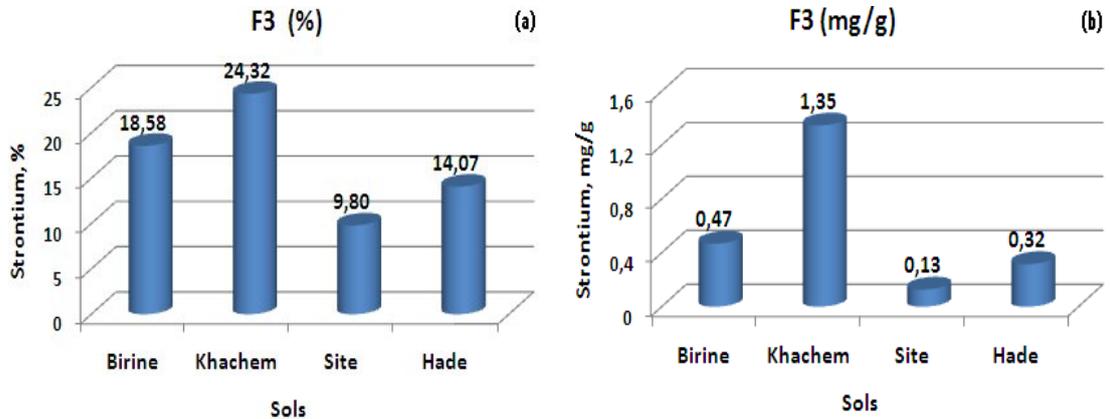


Figure V.17 : Distribution du strontium dans la fraction liée à la matière organique.

V.5.5.3. Comparaison

La matière organique, bien qu'elle se présente en faible quantité dans les quatre sols, participe remarquablement dans la rétention des deux éléments. En effet, les taux maximums extraits lors de la fraction F3, dite oxydable, avoisinent les 50% pour le Cs et plus de 24% pour le Sr (figure V.18). Ceci est certainement dû à la contribution des complexes organo-minéraux que les substances humiques forment avec les argiles. Nous remarquons que les quantités de césium (mg/g) sont nettement plus importantes que celles du strontium. Ces constatations viennent appuyer le fait que le césium est toujours moins mobile que le strontium dans les sols.

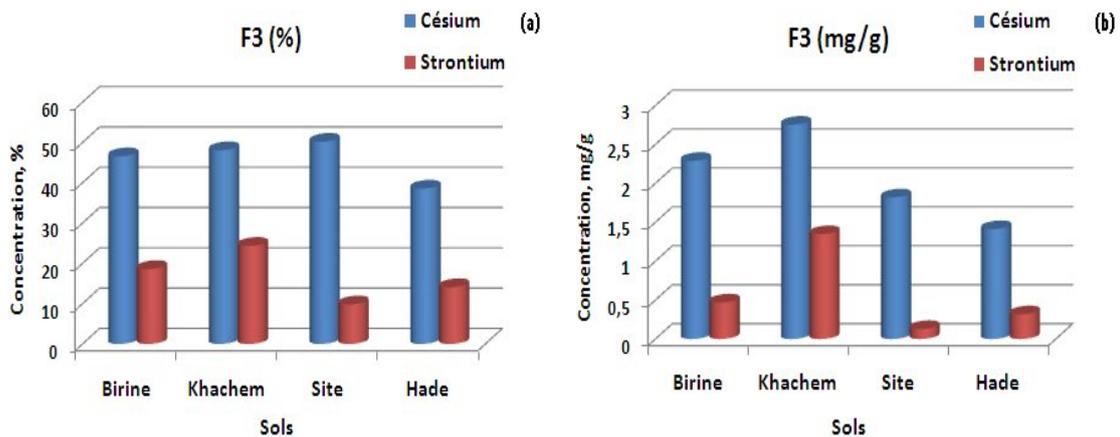


Figure V.18 : Comparaison entre le Cs et le Sr dans la fraction liée la matière organique.

V.5.6. Fraction liée aux carbonates

V.5.6.1. Césium

Les éléments de cette fraction sont précipités ou coprecipités avec les carbonates (Yong et Galvez-Cloutier, 1993). De nombreuses études ont, d'autre part, confirmé l'adsorption de métaux sur la surface des carbonates contenus dans les sols, particulièrement sur la calcite (Zachara et al., 1991 ; Hong et al., 2002). Ce sont donc deux mécanismes de rétention des métaux dans cette fraction (adsorption et précipitation). En ce qui concerne le césium et d'après

la figure V.19, les taux extraits sont faibles et ne reflètent pas les taux des carbonates dans les sols (*Khachem 10.11%*, *Birine 8.54%* et *Hade avec 19.64%*) à l'exception du sol de Site où effectivement il ne contient pas beaucoup de carbonates (2.16%). Ceci est dû au fait que s'il y a formation de carbonates de césium, nous l'avons déjà indiqué dans le chapitre précédent, qu'elles sont solubles dans l'eau et peuvent être extraites prématurément dans la fraction soluble. Néanmoins, la fraction de césium adsorbée bien qu'elle soit faible varie en fonction des taux de carbonates dans les sols (*le Cs extrait, en mg/g, selon l'ordre décroissant : Khachem 0.33 > Birine 0.24 > Hade 0.22 > Site 0.07*) (*le taux des carbonates dans les sols, en % : Khachem 10.11 > Birine 8.54 > Site 2.16*). Excepté le sol de Hade, où le taux de Cs extrait ne correspond pas à la quantité de carbonates dans ce sol qui avoisine les 20%.

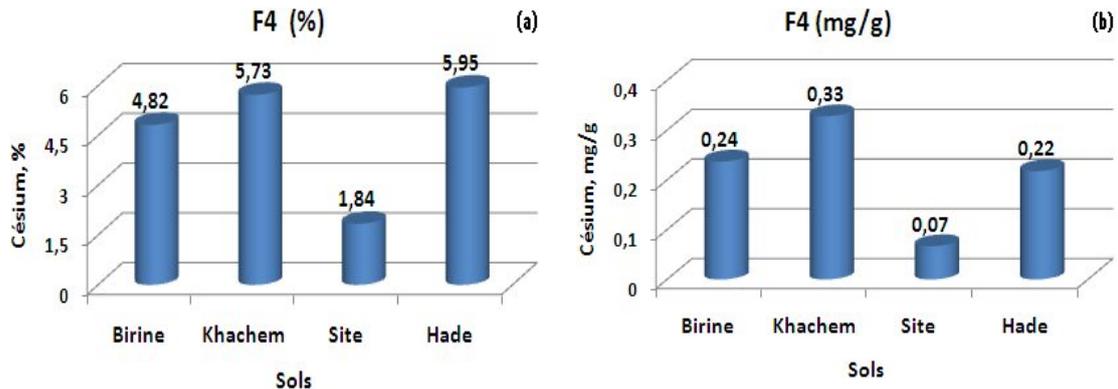


Figure V.19 : Distribution du césium dans la fraction liée aux carbonates.

V.5.6.2. Strontium

Le strontium n'est présent dans l'environnement qu'à l'état d'oxydation +2. De ce fait et par son analogie chimique avec le calcium, le strontium peut le remplacer dans la structure de plusieurs minéraux. Des études ont montré qu'environ 10% de strontium retenu ne peut pas être remobilisé (Ohnuki et Kozai, 1994 ; Brady et al., 1999), en raison de sa substitution partielle au calcium dans des espèces minérales comme la calcite ou l'anhydrite.

Nous avons déjà mentionné dans le chapitre II, que la celestite (SrSO_4) et la strontianite (SrCO_3) sont les deux principaux minerais du strontium. En effet, dans certaines conditions particulières, le strontium peut former des produits insolubles et reconstituer ses minerais d'origine (la celestite et la strontianite). En milieu acide, la celestite peut précipiter et contrôler la concentration de Sr^{2+} dissout si l'activité de Sr^{2+} est supérieure à 10^{-4} mol/L. Alors qu'en milieu basique, comme c'est le cas de nos sols, la précipitation de la strontianite est susceptible de contrôler la concentration de Sr^{2+} en solution.

La figure V.20 présente la distribution du strontium dans cette phase carbonatée. Nous remarquons que les taux extraits sont relativement importants, avoisinant ceux de la fraction précédente (matière organique). Ceci est en harmonie avec les travaux bibliographiques indiquant que le Sr, au vu de son analogie avec le calcium, précipite sous forme de carbonates (strontianite : SrCO_3) ou coprécipités dans les calcites (CaCO_3). Le classement des quantités de Sr extraites selon l'ordre décroissant (*Khachem 0.89 > Birine 0.41 > Hade 0.18 > Site 0.06*) est en accord avec le taux des carbonates dans les sols (*Hade 19.64 > Khachem 10.11 > Birine 8.54 > Site 2.16*). Excepté le sol de Hade, où comme dans le cas du Cs, son taux de carbonate élevé ne traduit pas une rétention importante. Rappelons que les carbonates dans le sol de Hade sont sous forme d'ankérite, un type de carbonate mixte de calcium et de magnésium appartenant à la famille des dolomites. Peu de travaux faisant référence à ce composé minéral particulièrement dans le domaine de la spéciation des cations où nous n'avons absolument rien trouvé. De ce fait, nous ne pouvons interpréter ce comportement que sur la base des résultats que nous avons

obtenus et qui montrent que le strontium est retenu beaucoup plus par les carbonates type calcite que par les carbonates mixtes type ankérite.

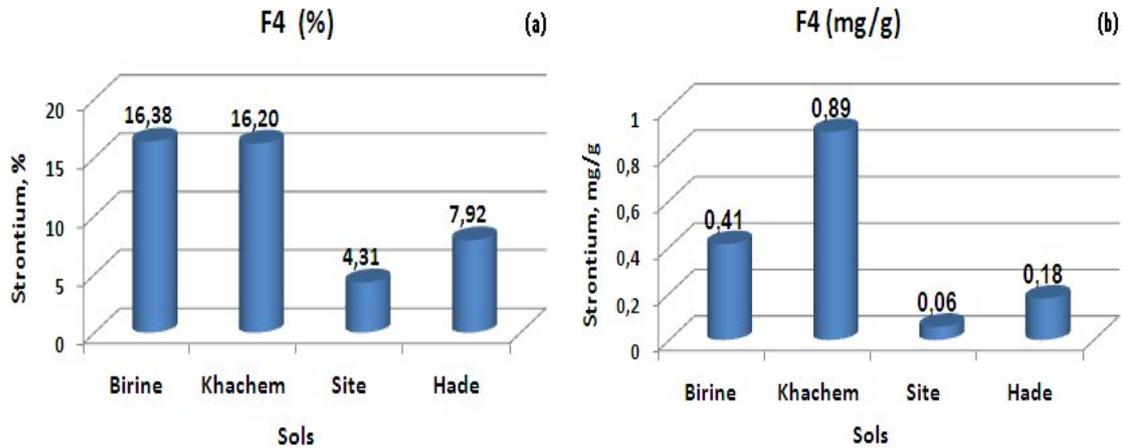


Figure V.20 : Distribution du strontium dans la fraction liée aux carbonates.

V.5.6.3. Comparaison

Pour la fraction liée aux carbonates, le Sr est plus lié que le Cs du fait qu'il est bivalent et donc peut facilement précipiter ou co-précipiter avec les carbonates (figure V.21).

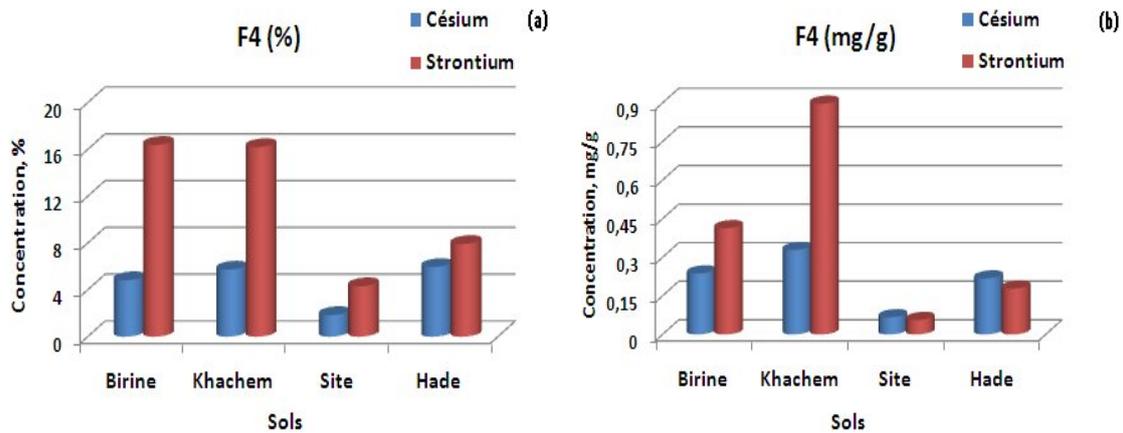


Figure V.21 : Comparaison entre le Cs et le Sr dans la fraction liée aux carbonates.

V.5.7. Fraction liée aux oxyhydroxydes

V.5.7.1. Césium

La matière réductible d'un sol est principalement constituée d'oxyhydroxydes de fer et de manganèse, notamment connue pour fixer les métaux à l'état de traces (Jenne, 1968). Comme les argiles, les oxyhydroxydes métalliques sont des minéraux secondaires issus des processus d'altération, peu solubles dans la gamme de pH des sols. Ils se répartissent dans les trois grandes classes granulométriques sous la forme de "revêtements" ou de "ponts" entre les divers constituants du sol ou de concrétions (particules isolées) (Sposito, 1989).

Les résultats obtenus, de la fraction réductible, (Figure V.22) montrent que peu de césium, moins de 2.5%, est associé aux oxyhydroxydes de fer et de manganèse. Les taux de désorption décroissent respectivement dans l'ordre de *Khachem* > *Hade* > *Site* > *Birine*. Ceci est dû, sans doute, aux quantités très faibles des oxydes de fer et de manganèse présentes dans les quatre sols (Tableau III.11).

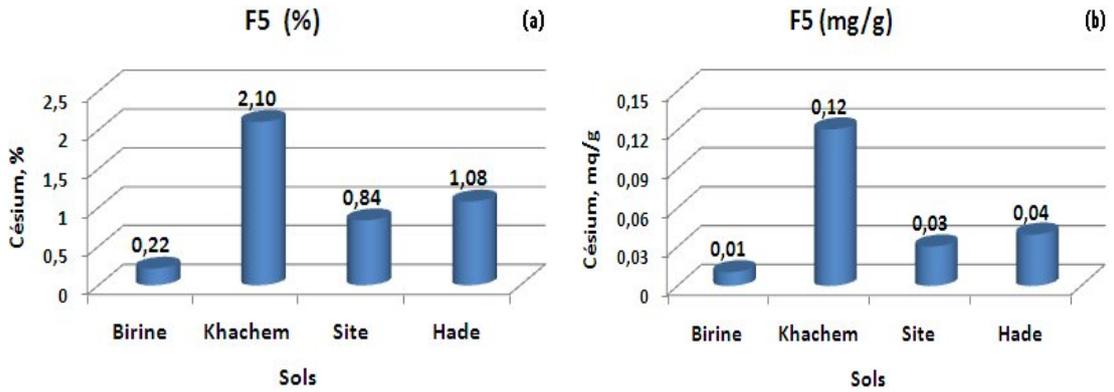


Figure V.22 : Distribution du césium dans la fraction liée aux oxyhydroxydes.

V.5.7.2. Strontium

Les commentaires sur les résultats pour le césium sont valables pour le strontium. En effet, les quantités désorbées lors de cette fraction, dite réductible ou liée aux oxyhydroxydes de fer et de manganèse, sont extrêmement faibles traduisant ainsi les faibles taux d'oxydes de Fe et de Mn dans les sols (figure V.23).

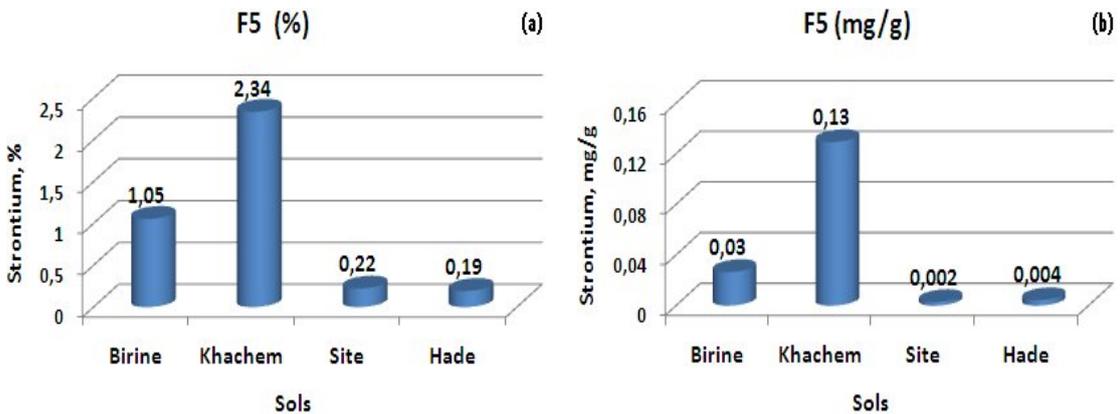


Figure V.23 : Distribution du strontium dans la fraction liée aux oxyhydroxydes.

V.5.7.3. Comparaison

En conclusion, les quantités de Cs et de Sr associées à la fraction réductible sont faibles (figure V.24) et les conséquences liées à cette disponibilité seront minimales.

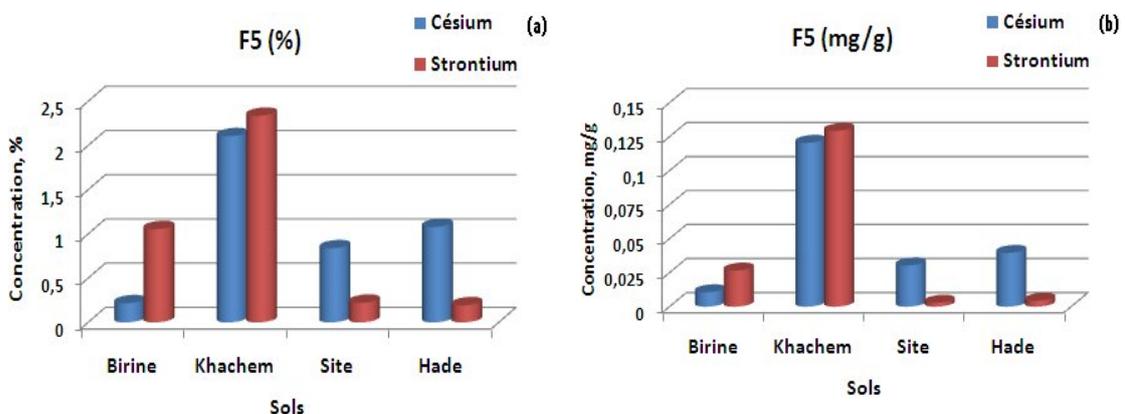


Figure V.24 : Comparaison entre le césium et le strontium dans la fraction liée aux oxyhydroxydes.

Les résultats d'extractions séquentielles tirés de la littérature (Tableau V.4) montrent aussi de faibles valeurs de la fraction F5 (ECP-5, 1996).

Tableau V.4 : Comparaison des fractions (F5) avec des données bibliographiques (Gri, 1999)

	Notre travail %	N. Gri %	Etudes ECP %	Autres études pos-Tchernobyl %
Durée de contamination	1 an	13 ans	10 ans	-
Cs	<2.5	<4	<1	<11
Sr	<2.5	<3	-	<17

- absence de données

V.5.8. Fraction résiduelle

V.5.8.1. Césium

Les radionucléides de la fraction résiduelle (F6), fortement fixés aux constituants du sol, sont considérés comme non disponibles dans les conditions naturelles. En effet, le césium se fixe notamment à l'intérieur des feuillets des illites sur des sites de sorption spécifiques de façon quasi-irréversible.

Les taux du césium, extraits dans cette fraction (figure V.25), (*Hade* 10.60%, *Khachem* 5.66%, *Birine* 4.90% et *Site* 3.61%), sont relativement faibles. Cependant, et au vu du temps de contamination moyennement court (1an) et au regard de la cinétique de fixation de l'élément dans les sites spécifiques à l'intérieur des espaces interfoliaires des argiles, nous pouvons dire que ces quantités sont raisonnables.

Les taux de désorption, décroissant dans l'ordre : *Hade* > *Khachem* > *Birine* > *Site*, sont en accord avec leur contenance en fraction fine, déterminée par analyse granulométrique et exprimée en (%) : *Hade* (24.75) > *Khachem* (16.90) > *Birine* (14.73) > *Site* (12.57).

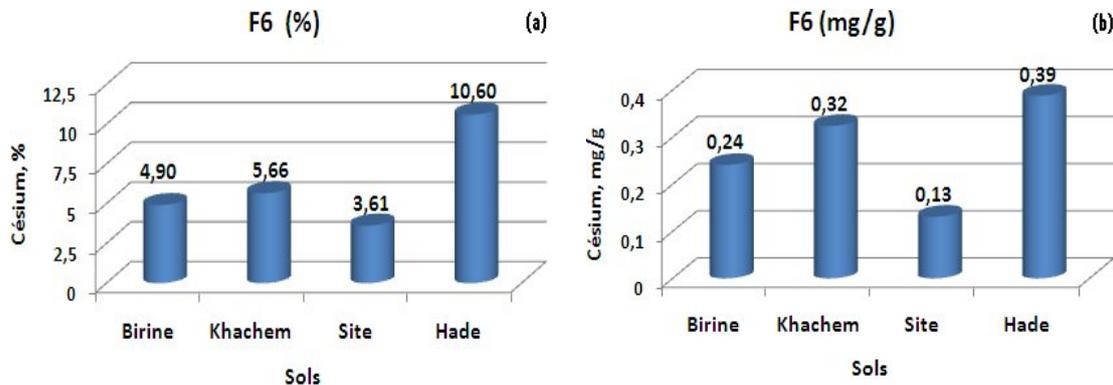


Figure V.25 : Distribution du césium dans la fraction résiduelle.

V.5.8.2. Strontium

En ce qui concerne la cinétique de sorption du strontium, la plupart des auteurs distinguent au moins deux phases dans le processus :

- une phase de courte durée (1 jour à 1 heure) pendant laquelle la concentration de Sr sorbée augmente rapidement (Torstenfelt et al., (1982) ; Bunde et al., (1998) ; Moyes et al., 1998),
- une phase de longue durée (de plusieurs mois à plusieurs années) où on assiste à une augmentation très lente de la concentration sorbée (Torstenfelt et al., 1982).

Ces deux phases correspondent à des mécanismes de sorption différents. La phase de sorption rapide est généralement attribuée à l'échange d'ions sur des sites facilement accessibles à la surface des minéraux (Torstenfelt et al., 1982 ; Moyes et al., 1998). La seconde phase de longue durée traduit soit une étape de diffusion plus ou moins lente à l'intérieur de la matrice des minéraux vers des sites plus spécifiques (Torstenfelt et al., 1982), soit une étape de précipitation ou de co-précipitation.

Le temps de contact entre le sol et la solution (ou temps caractéristiques de transfert en condition dynamique) est donc une des données essentielles lors de la caractérisation des propriétés de sorption du strontium dans un sol.

Les résultats d'extraction après un an de contact (figure V.26) ne semblent pas traduire une diffusion importante du strontium à l'intérieur des aluminosilicates. Ceci ne peut être expliqué que par la lenteur de cette cinétique de fixation du strontium.

En revanche, l'enchaînement décroissant des quantités désorbées (mg/g) du Sr dans les quatre sols (*Hade* > *Khachem* > *Birine* > *Site*) traduit parfaitement leur contenance en fraction fine exprimée en (%) : *Hade* (24.75) > *Khachem* (16.90) > *Birine* (14.73) > *Site* (12.57).

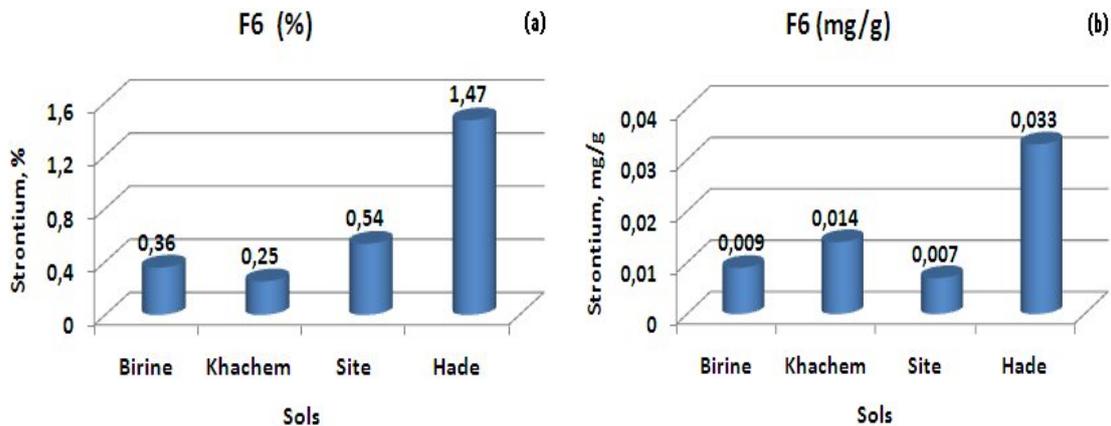


Figure V.26 : Distribution du strontium dans la fraction résiduelle.

V.5.8.3. Comparaison

Les taux extraits dans la dernière fraction dite résiduelle sont : *Khachem* 5.66%, *Birine* 4.90%, *Hade* 10.60% et *Site* 3.61% pour le Cs et respectivement 0.25%, 0.36%, 1.47 et 0.54% pour le Sr. Ces résultats confirment, d'une part, que l'immobilisation du césium par rapport au strontium (figure V.27) est plus importante en raison de sa fixation sur des sites de sorption spécifiques de façon quasi-irréversible à l'intérieur des feuillettes d'argiles de type illites. Et d'autre part, ils montrent que la cinétique de diffusion des deux éléments, de par leur faible taux de rétention, dans les sites spécifiques à l'intérieur des argiles, est extrêmement lente.

Les auteurs ayant précédemment étudié la disponibilité du Cs et du Sr dans des horizons de surface contaminées par les retombées de Tchernobyl via des protocoles d'extractions séquentielles ont montré que l'essentiel du Cs se trouvait dans la fraction résiduelle, contrairement au Sr. Selon les sols étudiés (échantillonnés dans la zone d'exclusion et au-delà entre 1987 et 1994), les fractions de strontium immobiles sont comprises entre 2 et 60%, celles du césium entre 60 et 95% (Salbu et al., 1994 ; Oughton et al., 1995 ; Vidal et al., 1995 ; ECP-2, 1996 ; ECP-5, 1996 ; Ivanov et al., 1996 ; Agapkina et al., 1998 ; Kruglov et al., 1991).

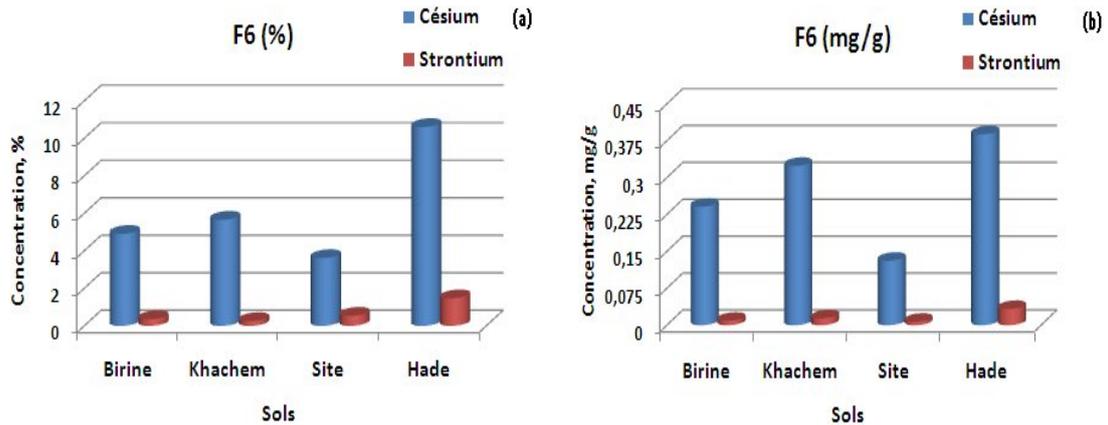


Figure V.27 : Comparaison entre le césium et le strontium dans la fraction résiduelle.

V.6. Analyse statistique

Dans le but d'examiner la reproductibilité des résultats de l'extraction sélective, nous avons répété huit fois la même expérience pour chaque fraction. Ensuite, nous avons calculé la valeur moyenne. Et pour voir la distribution des résultats autour de la valeur moyenne, nous avons calculé l'écart type "S". En mathématiques, plus précisément en statistiques et probabilités, l'écart type mesure la dispersion d'une série de valeurs autour de leur moyenne. Dans le domaine des probabilités, l'écart type est une quantité réelle positive utilisée pour caractériser la répartition d'une variable aléatoire réelle carré-intégrable autour de sa moyenne. En particulier, la moyenne et l'écart type caractérisent entièrement les lois gaussiennes unidimensionnelles.

L'écart type d'une variable aléatoire X carré-intégrable discrète est donné par :

$$S = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (V.1)$$

Où X_i représente les valeurs mesurées de X et \bar{X} leur moyenne. n étant le nombre de répétition, égal à 8 dans notre cas.

Grâce au théorème central limite, il est généralement admis que les résultats d'une expérience suivent une loi gaussienne. Dans ce cas, l'intervalle de confiance 68.2% est donné par [Moyenne - S ; moyenne + S]. Notre but est donc de vérifier ce pourcentage avec un nombre d'expériences égal à 8 (valeur faible en statistique). Evidemment, plus le nombre des valeurs X_i contenues dans l'intervalle [Moyenne - S ; moyenne + S] est important, plus on parle d'une bonne distribution autour de la valeur moyenne. Les résultats de cette analyse, pour le césium et pour le strontium, sont regroupés respectivement dans les tableaux (V.5, 7, 9, 11) et (V.6, 8, 10, 12). L'annexe B donne les autres résultats qui ont servi à cette partie de notre travail.

D'après les tableaux V.5, 7, 9 et 11, nous constatons que plus de 50% (en moyenne 65%) des résultats d'extraction du césium pour les six fractions sont contenus dans l'intervalle de données. Dans le cas du strontium (tableaux V.6, 8, 10 et 12), nous avons presque le même comportement c'est-à-dire, en moyenne, plus de 67% des résultats d'extraction du Sr, (pour l'ensemble des fractions), sont inclus dans cet intervalle. A travers cette analyse statistique, et au vu du nombre d'expériences et aux erreurs accompagnant souvent les manipulations expérimentales, nous pouvons dire que nos résultats d'extraction, que ce soit pour le césium ou

pour le strontium, montrent une assez bonne reproductibilité illustrée par une distribution satisfaisante autour de leur valeur moyenne. Les valeurs de l'écart-type le confirment.

V.7. Conclusion

Au terme de cette étude d'extraction séquentielle appliquée au césium et au strontium dans les sols de la région de Birine, nous pouvons dire qu'environ la moitié du césium (F1+F2) est considérée comme étant mobile et l'autre moitié est essentiellement retenue dans la fraction F3 dite oxydable, le reste est partagé entre les fractions F4, F5 et F6. La fraction résiduelle F6 est désignée comme non disponible tandis que les fractions de F3 à F5 sont considérés comme disponibles sous certaines conditions. Dans la nature, ces conditions sont dictées par des transformations biochimiques souvent à cinétique extrêmement lente faisant partie du processus de l'évolution du sol lui-même. De ce fait, et au regard de la période radioactive du ^{137}Cs , nous pouvons considérer ces fractions comme également non disponibles.

En ce qui concerne le strontium, les données sont totalement différentes. Les fractions dites mobiles (F1+F2) sont relativement élevées (Khachem 56.89%, Birine 62.81%, Hade 76.48% et Site 84.75%). Le reste du strontium est réparti entre les fractions (F3, F4 et F5) alors que la fraction résiduelle ne contient que des traces. Pour ces raisons, le strontium est relativement mobile et, par voie de conséquence, peut être considéré comme disponible et éventuellement biodisponible, particulièrement à court et moyen termes.

Chapitre V: Extraction séquentielle du césium et du strontium

Tableau V.5 : Paramètres statistiques des échantillons de sol de Site pour le césium.

<i>Fraction (F_i)</i>	<i>Teneur de chaque échantillon (mg/g)</i>								<i>Moy. (mg/g)</i>	<i>Ecart- type «S »</i>	<i>[Moyenne – S ; moyenne + S] (mg/g)</i>	<i>Valeurs dans l'intervalle (%)</i>
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>				
F₁	0.257	0.389	0.316	0.262	0.365	0.310	0.238	0.312	0.306	0.0493	0.257-0.355	62.5
F₂	1.262	1.218	1.348	1.263	1.334	1.301	1.225	1.235	1.273	0.0462	1.227-1.319	62.5
F₃	2.149	1.808	1.729	1.588	2.018	1.714	1.609	1.938	1.819	0.1868	1.632-2.006	62.5
F₄	0.068	0.078	0.066	0.055	0.065	0.059	0.067	0.074	0.067	0.0068	0.060-0.073	62.5
F₅	0.031	0.024	0.033	0.034	0.036	0.032	0.022	0.029	0.030	0.0045	0.026-0.035	62.5
F₆	0.142	0.141	0.129	0.122	0.135	0.128	0.122	0.128	0.131	0.0072	0.124-0.138	50

Tableau V.6 : Paramètres statistiques des échantillons de sol de Site pour le strontium.

<i>Fraction (F_i)</i>	<i>Teneur de chaque échantillon (mg/g)</i>								<i>Moy. (mg/g)</i>	<i>Ecart- type «S »</i>	<i>[Moyenne – S ; moyenne + S] (mg/g)</i>	<i>Valeurs dans l'intervalle (%)</i>
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>				
F₁	0.208	0.197	0.237	0.220	0.225	0.192	0.234	0.217	0.216	0.0152	0.201-0.232	50
F₂	0.871	0.894	0.932	0.885	0.902	0.875	0.889	0.918	0.896	0.0196	0.876-0.915	62.5
F₃	0.142	0.129	0.111	0.130	0.131	0.122	0.129	0.127	0.128	0.0080	0.120-0.136	75
F₄	0.044	0.092	0.025	0.063	0.058	0.086	0.079	0.024	0.059	0.0240	0.035-0.083	50
F₅	0.0024	0.0011	0.0066	0.0015	0.0004	0.002	0.0060	0.0030	0.0029	0.0019	0.001-0.005	75
F₆	0.0054	0.0068	0.0075	0.0071	0.0066	0.0052	0.0065	0.0085	0.0067	0.0010	0.006-0.008	62.5

Chapitre V: Extraction séquentielle du césium et du strontium

Tableau V.7 : Paramètres statistiques des échantillons de sol de Khachem pour le césium.

Fraction (F _i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type «S »	[Moyenne – S ; moyenne + S] (mg/g)	Valeurs dans l'intervalle (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0.371	0.398	0.361	0.358	0.368	0.364	0.385	0.399	0.376	0.0153	0.360-0.391	75
F ₂	1.891	1.741	1.720	1.956	1.865	1.735	1.872	1.835	1.827	0.0803	1.746-1.907	50
F ₃	2.618	2.656	2.953	2.783	2.922	2.658	2.681	2.746	2.752	0.1180	2.634-2.870	62.5
F ₄	0.286	0.276	0.357	0.393	0.359	0.379	0.299	0.274	0.328	0.0457	0.282-0.374	62.5
F ₅	0.120	0.102	0.120	0.140	0.121	0.120	0.118	0.128	0.121	0.0098	0.111-0.131	75
F ₆	0.275	0.294	0.502	0.227	0.268	0.276	0.474	0.274	0.324	0.0966	0.227-0.420	75

Tableau V.8 : Paramètres statistiques des échantillons de sol de Khachem pour le strontium.

Fraction (F _i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type «S »	[Moyenne – S ; moyenne + S] (mg/g)	Valeurs dans l'intervalle (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0.307	0.295	0.308	0.296	0.296	0.304	0.306	0.305	0.302	0.0052	0.297-0.307	75
F ₂	2.804	2.847	2.836	2.907	2.852	2.798	2.910	2.838	2.849	0.0388	2.810-2.888	62.5
F ₃	1.476	1.391	1.430	1.089	1.136	1.424	1.436	1.398	1.347	0.1384	1.209-1.486	75
F ₄	0.712	0.833	0.910	1.133	0.871	0.994	1.018	0.704	0.897	0.1399	0.757-1.037	62.5
F ₅	0.123	0.123	0.142	0.120	0.138	0.128	0.125	0.129	0.129	0.0072	0.121-0.136	75
F ₆	0.017	0.014	0.016	0.014	0.013	0.015	0.012	0.014	0.014	0.0016	0.013-0.016	75

Chapitre V: Extraction séquentielle du césium et du strontium

Tableau V.9 : Paramètres statistiques des échantillons de sol de Birine pour le césium.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type «S »	[Moyenne – S ; moyenne + S] (mg/g)	Valeurs dans l'intervalle (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0.162	0.112	0.125	0.219	0.114	0.164	0.172	0.168	0.154	0.0338	0.121-0.188	62.5
F ₂	1.991	1.982	1.976	1.986	1.984	1.9784	1.992	1.984	1.984	0.0053	1.979-1.990	75
F ₃	2.278	2.330	2.316	2.227	2.301	2.229	2.298	2.323	2.288	0.0376	2.250-2.325	62.5
F ₄	0.226	0.198	0.256	0.287	0.227	0.284	0.234	0.181	0.237	0.0353	0.201-0.272	62.5
F ₅	0.0102	0.0109	0.0109	0.0104	0.0100	0.0115	0.0114	0.0100	0.0107	0.00055	0.0101-0.0112	75
F ₆	0.258	0.248	0.217	0.243	0.207	0.251	0.249	0.254	0.241	0.0172	0.224-0.258	75

Tableau V.10 : Paramètres statistiques des échantillons de sol de Birine pour le strontium.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type «S »	[Moyenne – S ; moyenne + S] (mg/g)	Valeurs dans l'intervalle (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0.0605	0.0581	0.0517	0.0620	0.0570	0.0560	0.0610	0.0610	0.0584	0.0033	0.0551-0.0617	87.5
F ₂	1.608	1.546	1.502	1.531	1.527	1.547	1.511	1.602	1.547	0.0366	1.510-1.583	62.5
F ₃	0.461	0.439	0.512	0.463	0.431	0.501	0.431	0.514	0.469	0.0332	0.436-0.502	50
F ₄	0.393	0.372	0.474	0.413	0.414	0.398	0.374	0.462	0.413	0.0351	0.377-0.448	62.5
F ₅	0.0250	0.0261	0.0286	0.0291	0.0284	0.0270	0.0270	0.0260	0.0271	0.0013	0.0259-0.0284	75
F ₆	0.0082	0.0085	0.0072	0.0095	0.0085	0.0102	0.0090	0.0104	0.0089	0.0010	0.0080-0.0099	62.5

Chapitre V: Extraction séquentielle du césium et du strontium

Tableau V.11 : Paramètres statistiques des échantillons de sol de Hade pour le césium.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type «S »	[Moyenne – S ; moyenne + S] (mg/g)	Valeurs dans l'intervalle (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0.155	0.180	0.185	0.193	0.191	0.157	0.168	0.178	0.176	0.0137	0.1621-0.1896	50
F ₂	1.459	1.264	1.445	1.545	1.514	1.346	1.415	1.438	1.428	0.0840	1.3442-1.5122	62.5
F ₃	1.475	1.372	1.282	1.515	1.499	1.437	1.500	1.210	1.411	0.1058	1.3053-1.5169	75
F ₄	0.147	0.233	0.213	0.208	0.240	0.284	0.198	0.222	0.218	0.0366	0.1814-0.2546	75
F ₅	0.036	0.033	0.048	0.041	0.042	0.037	0.034	0.045	0.040	0.0050	0.0345-0.0445	62.5
F ₆	0.387	0.385	0.380	0.390	0.384	0.398	0.388	0.395	0.388	0.0056	0.2686-0.3547	75

Tableau V.12 : Paramètres statistiques des échantillons de sol de Hade pour le strontium.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type «S »	[Moyenne – S ; moyenne + S] (mg/g)	Valeurs dans l'intervalle (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0.204	0.200	0.208	0.206	0.207	0.211	0.181	0.221	0.205	0.0107	0.1941-0.2155	75
F ₂	1.539	1.357	1.525	1.634	1.601	1.624	1.310	1.524	1.514	0.1125	1.4018-1.6267	62.5
F ₃	0.338	0.285	0.279	0.365	0.287	0.311	0.354	0.314	0.317	0.0308	0.2858-0.3473	62.5
F ₄	0.179	0.221	0.168	0.145	0.220	0.159	0.128	0.204	0.178	0.0322	0.1458-0.2101	62.5
F ₅	0.0041	0.0044	0.0043	0.0046	0.0045	0.0049	0.0045	0.0042	0.0043	0.00023	0.0042-0.0047	75
F ₆	0.033	0.034	0.033	0.034	0.034	0.033	0.031	0.033	0.033	0.0010	0.0322-0.0342	87.5

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

L'amélioration de la compréhension des mécanismes qui génèrent la rétention des radionucléides dans les sols est une étape essentielle dans le développement des modèles de transport de la radioactivité, en particulier lorsque ceux-ci sont destinés à des évaluations sur de grandes échelles de temps. Inscrite dans ce contexte, cette thèse a pour objectifs l'identification des mécanismes responsables du comportement du Cs et du Sr dans les sols de la région de Birine à proximité du réacteur Es-Salam, et la quantification de leur influence.

Le sol est le siège de phénomène de rétention de divers polluants, entre autres les cations métalliques. Les propriétés réactives des sols sont à l'origine de nombreuses interactions entre les cations et les constituants du sol. De ce fait, toute étude de disponibilité des polluants dans les sols doit être précédée par une description précise de ces derniers (minéraux argileux, matière organique, état du complexe absorbant...) afin d'appréhender au mieux l'origine de la mobilisation ou de l'immobilisation des dépôts de déchets tels que radioactifs. Dans ce contexte, nous avons effectué une caractérisation plus au moins exhaustive des sols étudiés. Les résultats, d'un point de vue granulométrique, ont montré que le sol de Hade qui contient environ 53% de sable, 22% de limon et 25 % d'argile (fraction fine) est de type limono-argileux sableux, le sol de Khachem qui contient 53% de sable, 30% de limon et 17% d'argile est limono-sableux. Le sol de Birine avec 72 % de sable, 13% de limon et 15% d'argile est également un limono-sableux. En revanche, celui de Site avec ses taux de 80% de sable, 7.45% de limon et 12.5 % d'argile est défini comme étant un sablo-lumineux.

La teneur en matière organique bien que faible, variant de 0.62% pour le sol du Site à 2.14% pour le sol de Khachem, est caractérisée par la présence des substances humiques, qui contribuent d'une manière significative dans le processus de rétention du Cs et du Sr. Les valeurs de la CEC de la fraction fine des sols, sans destruction de la matière organique, témoignent de son apport dans la rétention. L'analyse par FTIR et DRX ont mis en évidence la présence d'espèces argileuses (montmorillonite, l'illite et la kaolinite) reconnues pour leur capacité à retenir ces éléments, particulièrement le Cs dans l'illite où sa rétention est souvent qualifiée d'irréversible. Cette analyse a également indiqué que la fraction fine du sol de Hade n'est pas exclusivement constituée d'argile mais contient un type de carbonates appartenant à la famille des dolomites en l'occurrence l'ankérite. Cette présence d'ankérite en quantité assez importante, d'après l'analyse DRX, a eu des répercussions significatives sur la valeur de la CEC de ce sol. Quant à l'analyse électrochimique, particulièrement en ce qui concerne le pH, montre que les quatre sols sont basiques. Ce constat semble favoriser la rétention du Cs et du Sr au vu des résultats de l'étude de la sorption en fonction du pH.

L'étude de la sorption du Cs et du Sr dans les sols de la région a abouti en termes d'analyse cinétique à une sorption presque instantanée. Cette sorption instantanée est particulière aux adsorptions physiques des cations comme le Cs et le Sr sur des supports argileux tels que l'illite et la montmorillonite. Elle est caractérisée par sa rapidité et aussi par sa réversibilité partielle et elle se manifeste au niveau des sites accessibles sur les surfaces de ces minéraux, se traduisant essentiellement par un mécanisme d'échange ionique. Les énergies d'activation, relativement faibles, variant 8.58 à 11.26 kJ mol⁻¹ pour le césium et de 12.37 à 16.17 kJ mol⁻¹ pour le strontium, confirment, d'une part, la rapidité de cette sorption, et d'autre part, sa nature de physisorption. Ces valeurs ainsi que celles des constantes de vitesse associées aux réactions de sorption indiquent clairement que le césium s'adsorbe mieux que le strontium sur les quatre sols. L'analyse thermodynamique appuie également le fait que ces réactions de sorption sont rapides. En effet, le calcul de l'enthalpie et de l'enthalpie libre montre que les réactions sont exothermiques et spontanées.

Conclusion générale

L'étude des isothermes d'adsorption a révélé que les modèles établis pour les surfaces hétérogènes (Freundlich et Freundlich-Langmuir) s'adaptent parfaitement aux résultats expérimentaux obtenus. Ceci valide la nature des échantillons des sols considérés comme des matrices géologiques à surfaces très hétérogènes. Les constantes des modèles employés confirment également que le césium devance le strontium en matière de sorption sur les sols étudiés.

L'étude de l'évaluation de la sorption en fonction des paramètres qui l'affectent a montré, qu'aux pH(H₂O) des sols, la sorption atteint son maximum pour le césium et également une valeur élevée pour le strontium. Quant à la température, la sorption semble être inversement proportionnel. Les résultats de l'étude de l'influence de la force ionique montrent qu'en présence de potassium et de calcium, la sorption du césium et du strontium est sérieusement affectée.

L'étude de la désorption qui a été conduite avec trois extractants de force ioniques différentes (l'eau déionisée ED, l'eau de forage EF et une solution 0.1M de KCl), a montré que le césium est préférentiellement distribué dans les sites de haute affinité, dans l'ensemble des sols, alors que le strontium a plutôt tendance à se fixer moyennant des liaisons faibles généralement de type "complexe de sphère externe".

Les coefficients de distribution K_d du Cs et du Sr, variant de 500 à 800 mL g⁻¹ pour le césium et de 160 à 240 mL g⁻¹ pour le strontium, sont bien compris dans l'intervalle des valeurs bibliographiques notamment celles publiées dans la base de données de l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs de France (ANDRA).

Au terme de cette étude sur le comportement de ces deux radioéléments dans les sols de la région de Birine, nous pouvons dire qu'il n'est pas envisageable de simuler la rétention à long terme des radionucléides par l'approche de la sorption moyennant la notion du coefficient de distribution telle qu'elle est communément utilisée dans les modèles de transport du fait qu'elle n'est ni réversible ni instantanée alors que ces deux conditions sont nécessaires à la validation du K_d . Néanmoins, cette approche demeure envisageable pour des prédictions à court et moyen terme et servira de support aux modèles de quantification des temps nécessaires à la radioactivité pour rejoindre, par exemple, les nappes phréatiques superficielles.

La deuxième approche adoptée dans ce travail est l'extraction séquentielle qui est une technique indirecte basée sur le suivi de la quantité désorbée lors de la mise en contact de la phase solide avec une solution d'extractant. Le choix des méthodes d'extractions chimiques repose sur leur avantage à pouvoir simuler les phénomènes de lessivage naturel des sols. Toutefois, les réactifs utilisés sont nettement plus agressifs que ceux rencontrés dans l'environnement. En conséquence, nous avons choisi un protocole d'extractions sélectives qui nous a semblé le plus approprié pour l'exécution de cette étude en prenant soin de justifier à chaque étape les conditions expérimentales choisies : choix des réactifs, temps de contact entre les phases solide et liquide, etc. Nous rappelons que l'objectif du présent travail n'est pas de développer une nouvelle technique d'extractions séquentielles mais se limite uniquement à l'étude du comportement des deux éléments. Néanmoins, nous avons ajouté notre propre empreinte au protocole choisi, qui est celui de Schultz, en lui introduisant une nouvelle fraction dite soluble. Cette modification n'est pas faite d'une façon arbitraire mais au contraire, elle repose sur des arguments fiables puisque la fraction ajoutée vise les radionucléides liés aux sels solubles ou simplement présents dans l'eau interstitielle et simule l'action de la pluie. Enfin, le protocole obtenu permet de répartir les radionucléides présents dans le sol en six fractions : fractions soluble F1, échangeable F2, oxydable F3, liée aux carbonates F4, réductible F5 et résiduelle F6. Seules les deux premières fractions peuvent être considérées à court ou moyen terme comme disponibles pour la migration.

Conclusion générale

Les résultats des extractions sélectives montrent que la fraction soluble varie selon les sols : Khachem 6.56%, Birine 3.14%, Hade 4.81% et Site 8.44% pour le Cs et respectivement 5.44%, 2.3%, 9.09 et 16.52% pour le Sr. Cette fraction est considérée comme étant réellement mobile puisqu'elle est extraite uniquement avec l'eau deionisée sans aucune autre contrainte. Au vu de ces résultats, nous dirons que les quantités extraites sont relativement faibles, excepté pour le sol du Site où les taux d'extraction sont plus élevés, particulièrement pour le Sr. La fraction échangeable F2 dont les quantités sont : Khachem 31.89%, Birine 40.36%, Hade 39.02% et Site 35.10% pour le Cs et respectivement 51.45%, 61.33%, 67.26 et 68.62% pour le Sr a été extraite en employant une solution de $MgCl_2$ 0.4M. Les résultats montrent, d'une part, que les taux extraits sont largement supérieurs à ceux extraits dans la fraction soluble sous l'effet de l'échange cationique imposé par le magnésium présent en forte concentration. Et d'autre part, que la mobilité du strontium par rapport au Cs est vérifiée. Quand on additionne les fractions F1 et F2, on obtient : Khachem 38.46%, Birine 43.5%, Hade 43.83% et Site 43.55% pour le Cs et respectivement 56.89%, 63.63%, 76.35 et 84.14% pour le Sr. Nous remarquons qu'en moyenne 40% de césium et environ 70% de strontium sont mobiles est donc disponibles à la migration et éventuellement biodisponibles, mais à court ou moyen terme. Au vu du temps de contamination relativement court (1 an), nous considérons que ces quantités sont raisonnables, excepté pour le sol du Site où les taux sont relativement élevés. Mais la comparaison de ces résultats avec ceux des travaux déjà réalisés dans des sites contaminés notamment près de Tchernobyl, nous permet de dire que les sols de la région présentent des taux de rétentions moyennement satisfaisants.

La matière organique, bien que présente en faible quantité dans les quatre sols, participe remarquablement dans la rétention des deux éléments. En effet, les taux maximums extraits lors de la fraction F3 dite oxydable avoisinent les 50% pour le Cs et 24% pour le Sr. Ceci est certainement dû à la contribution des complexes organo-minéraux que les substances humiques forment avec les argiles. Pour la fraction liée aux carbonates, le Sr est plus lié que le Cs du fait qu'il soit bivalent et donc peut facilement précipiter ou co-précipiter avec les carbonates. Pour la fraction F5, dite réductible, les faibles taux de Cs et de Sr extraits sont en relation avec la teneur des oxydes de fer et de Mn extrêmement faible dans les quatre sols.

Les taux extraits dans la dernière fraction dite résiduelle sont : Khachem 5.66%, Birine 4.90%, Hade 10.60% et Site 3.61% pour le Cs et respectivement 0.25%, 0.36%, 1.47 et 0.54% pour le Sr. Ces résultats, confirment, d'une part, que l'immobilisation du césium est plus importante en raison de sa fixation sur des sites de sorption spécifiques de façon quasi-irréversible à l'intérieur des feuillettes d'argiles de type illites. Et d'autre part, ils montrent que le Sr est plus mobile du fait que c'est un cation hydraté et son encombrement stérique lui permet uniquement d'être sorbé sur les sites de surface des argiles.

A la lumière des résultats obtenus, on s'aperçoit que l'approche basée sur l'extraction séquentielle et sélective semble être bien appropriée à l'étude de la spéciation ou de la répartition des polluants dans les différentes fractions des sols et donnent des indications fiables pour permettre de prédire le comportement à long terme du Cs et du Sr dans les sols de la région de Birine.

Conclusion générale

Au terme de cette étude, il est raisonnable de s'attendre à ce que la plupart des ions Cs ou Sr libérés intentionnellement ou accidentellement, seraient, à moyen et long terme, fortement adsorbés par les matrices géologiques de la région. En considérant le fait que la région étudiée présente une faible pluviométrie, des sols à pH basique, une température moyenne annuelle basse, et sachant, d'après les données bibliographiques (Gri (1999)), que la vitesse moyenne de migration, dans les sols, des deux radioéléments en question est de 1 cm/an, nous pouvons alors conclure qu'une menace de contamination de la nappe phréatique par les deux nucléides radioactifs est considérablement faible. Néanmoins, et à titre de recommandation, il serait intéressant de continuer ce travail par les études suivantes:

- Une étude dynamique du phénomène de rétention (en colonne) est à encourager pour mettre en évidence l'aspect hydrodynamique de la migration des radioéléments.
- Une étude du transfert sol/plante est également nécessaire pour évaluer l'impact radiologique direct sur les êtres vivants et particulièrement l'homme.
- Enfin, en cas d'accident nucléaire, il est important d'établir des programmes de surveillance des aliments et des eaux souterraines dans la région.

***Références
Bibliographiques***

Références bibliographiques

- Agalesdes P., Manesse D., Philippe M., Israël F., Robeau D.**, Inventaire des sources de césium. In: *Le Césium de l'environnement à l'homme*, EDP Sciences (2000) 13-26.
- Agapkina G. I., Shcheglov A. I., Tikhomirov F. A., Merculova L. N.**, Dynamics of Chernobyl fallout radionuclides in soil solutions of forest ecosystems, *Chemosphere*, 36 (1998) 1125-1130.
- Akira T., Hirofumi T., Yuichi T., Naofumi A., Shun'ichi H.**, Plant induced changes in concentrations of caesium, strontium and uranium in soil solution with reference to major ions and dissolved organic matter, *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (2008) 900-911.
- Al Mardini F.**, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Thèse de Doctorat, (2008), France.
- Albrecht R.**, Co-compostage de boues de station d'épuration et de déchets verts nouvelle méthodologie du suivi des transformations de la matière organique, Thèse de Doctorat, Université Paul CEZANNE, (2007).
- Alloway B. J.**, *Metals in soil*. 2nd edition, New York, Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall (1995).
- Ames L. L., Rai D.**, Radionuclide interactions with soil and rock media. Volume I: Processes influencing radionuclide mobility and retention, element chemistry and geochemistry, and conclusions and evaluation. EPA 520/6-78-007A, prepared for the U.S. Environmental Protection Agency by the Pacific Northwest Laboratory, Richland, (1978), Washington.
- Anderson J. U.**, An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter, *Clays Clay Minerals*, 10 (1963) 380-388.
- Anderson k., Allard B.**, Sorption of Radionuclides on geologic media, Departement of Nuclear Chemistry Univesity of Technology, Goteborg, (1983), Suede.
- Andreux F., Munter-Lamy C.**, Genèse et propriétés des molécules humiques, éditions Masson (1994).
- Aquino L. C. L., Miranda E. A., Duarte I. S., Rosa P. T. V., Bueno S. M. A.**, Adsorption of human immunoglobulin G onto ethacrylate and histidine-linked methacrylate, *Braz. J. Chem. Eng.* 20 (2003) 251-262.
- Assifaoui A.**, Etude de la stabilité de barbotines à base d'argiles. Application aux formulations céramiques industrielles, Thèse de Doctorat, Université Hassan II Ain-Chock, Faculté des sciences Casablanca, (2002), Maroc.
- ATSDR**, Toxicological profile for strontium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Department for Health and Human Services, Atlanta (USA) (2004) 387 p.
- Bacon J. R., Hewitt I. J. Copper P.**, Reproducibility of the BCR sequential extraction procedure in a long-term study of the association of heavy metal with soil components in an upland catchment in Scotland. *Sci. Total Environ*, 337(2005) 191-205.
- Baeyens B., Bradbury M. H.**, A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na montmorillonite. Part 1: titration and sorption measurements, *J. Contam. Hydrol.* 27 (1997) 199-222.
- Baize D.**, Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France), INRA Pub., (1997), Paris, 408p.
- Ballet M. D.**, Le strontium 90 : transferts à la biomasse et toxicité pour l'homme, Thèse de doctorat, Bordeaux : Faculté de pharmacie, (1988) France.
- Barona A., Romero F., Elejalde C.**, Soil-metal interactions: associations of macroconstituent fractions in selected soils, *Journal of Hazardous Materials*, 42 (1995) 289-301.

- Barriuso E. B.**, Caracterisation des fractions organo-minérales et des constituants humiques d'un sol de pelouse subalpine, Thèse de doctorat, Université de Nancy I, (1985), France.
- Basçetin E., Atun G.**, Adsorption behavior of strontium on binary mineral mixtures of Montmorillonite and Kaolinite, Elsevier, Applied Radiation and Isotopes 64 (2006) 957-964.
- Blanco P., Vera T. F., Lozano J. C.**, Fractionation of natural radionuclides in soils from a uranium mineralized area in the south-west of Spain, Journal of Environmental Radioactivity 79 (2005) 315-330.
- Blanco P., Vera T. F., Lozano J. C.**, Sequential extraction for radionuclide fractionation in soil Samples: a comparative study, Applied Radiation and Isotopes 61 (2004) 345-350.
- Borchard G. A.**, Montmorillonite and other smectite minerals" in Minerals in Soil Environments: Ed. Dixon, J. B. And Weed, S. B., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin (1977), USA, pp 229-330.
- Bossew P., Gastberger M., Gohla H., Hofer P. et Hubmer A.**, Vertical distribution of radionuclides in soil of a grassland site in Chernobyl exclusion zone, J Environ Radioactiv, 73 (2004) 87-99.
- Boulvain F.**, Une introduction aux processus sédimentaires, Pétrologie sédimentaire, Université de Liège ; Faculté des Sciences, Département de Géologie, (2008), France.
- Bourg A. C. M., Loch J. P. G.**, Mobilization of Heavy Metals as Affected by pH Redox Conditions. In "Biogeodynamics of Pollutants in Soils Sediments , Risk Assessment of Delayed Non-linear Responses", Salomons W., Stigliani B., eds., Springer Verlag, (1996), Berlin, pp 87-102.
- Bourelrier P., Berthelin J.**, Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion, Académie des Sciences, rapport n°42, Lavoisier tech. doc ., (1998), Paris, p 440.
- Bouzidi A., Souahi F., Hanini S.**, Sorption behavior of cesium on Ain Oussera soil under different physicochemical conditions, Journal of Hazardous Materials 184 (2010) 640-646.
- Brady P. V., Spalding B. P., Krupka K. M., Waters R. D., Zhang P., Borns D. J., Brady W. D.**, Site screening and technical guidance for monitored natural attenuation at DOE sites.SAND99-0464, Sandia National Laboratories, Albuquerque, (1999), New Mexico.
- Brasquet C., Le Cloirec P.**, Experimental data modelling using classical models and neural networks, Chemical Engineering Science , 55 (2000) 2767-2778.
- Brummer G.W., Gerth J., Herms U.**, Heavy metal species, mobility and availability in soils, J. Plant Nutr. Soil Sci., 149 (1986) 382-398.
- Bubb J. M., Lester J. N.**, The impact of heavy metals on lowland rivers and the implications for man and the environment, Sci, Total, Environ, 100 (1991) 207-233.
- Buffle J.**, Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach, Ellis Horwood series in analytical chemistry, John and Wiley & sons, Chichester, (1988) 692 p.
- Bunde R. L., Rosentreter J. J., Liszewski M. J., Hemming C. H., Welhan J.**, Effects of calcium and magnesium on strontium distribution coefficients, Environ. Geol. 32 (1997) 219-229.
- Bunde R. L., Rosentreter J. J., Liszewski M. J.**, Rate of strontium sorption and the effects of variable aqueous concentrations of sodium and potassium on strontium distribution coefficients of a superficial sediment at the Idaho National Engineering Laboratory, Idaho. Environ. Geol. 34 (1998) 135-142.
- Burdon J.**, Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic?, Soil Science, 166 (2001) 752-769.
- Busenberg E., Plummer L. N., Parker V. B.**, The solubility of strontianite (SrCO_3) in CO_2 - H_2O solutions between 2 and 91°C, the association constants of SrHCO^{+3} (aq) and SrCO_3 (aq) between 5 and 80°C, and an evaluation of the thermodynamic properties of Sr^{2+} (aq) and SrCO_3 (cr) at 25 °C and 1 atm total pressure. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50 (1984) 2225-2233.

- Caillère S., Henin H.,** Minéralogie des argiles II. Classification et nomenclature, Masson, (1982), Paris, France, p 189.
- Calvet R.,** Le sol, propriétés et fonctions, Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Dunod, Paris, (2003), France.
- Capo R. C., Stewart B. W., Chadwick O. A.,** Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma*, 82 (1998) 197-225.
- Carbol P., Skarnemark G., Skalberg M.,** Speciation of the Chernobyl fallout by sequential chemical separation, *The Science of the Total Environment*, 130 (1993) 129-137.
- CEFAS,** Radioactivity in food and the environment, 2003. RIFE-9, Environment Agency, Environment and Heritage Service, Food Standards Agency, Scottish Environment Protection Agency, Centre for Environment Fisheries and Aquaculture Science (2004).
- Chamayou H., Legros J. P.,** Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol, Agence de coopération culturelle et technique, conseil international de la langue française, presses universitaires de France, (1989).
- Chao J.H., Chiu C. Y., Lee H. P.,** Distribution and uptake of ^{137}Cs in relation to alkali metals in a perhumidmontane forest ecosystem, *Applied Radiation and Isotopes* 66 (2008) 1287-1294.
- Chao T. T.,** Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *J. Geochemical Exploration* 20 (1984) 101-135. (Cité par Cornu et Clozel, 2000).
- Chao T. T., Zhou L.,** Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47 (1983) 225-231. (Cité par Cornu et Clozel, 2000).
- Chatain V.,** Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère, Thèse de Doctorat, École doctorale : École doctorale de Chimie de Lyon, (2004), France.
- Chen Y., Chefetz B., Hadar Y.,** Formation and properties of humic substance originating from composts. In: *The science of composting. Proceedings of European Commission International Symposium. Bologna (Italy) 30 Mai-2 Juin 1995.* Eds. M. de Bertoldi, P. Sequi, B. Lemmes, P. Tiziano. Blackie Academic & professional, (1996), Italy, pp 382-393.
- Chiu C. Y., Wang C. J., Huang C. C.,** Availability and immobilization of ^{137}Cs in subtropical high mountain forest and grassland soils, *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (2008) 882-889.
- Clapp R. B., Hornberger M.,** Empirical equations for some soil hydraulic properties *Water Resources Research* 14 (1978) 601-604.
- Clark S., Johnson W., Malek M., Serkiz S., Hinton T.,** A comparison of sequential extraction techniques to estimate geochemical controls on the mobility of fission products, actinide and heavy metal contaminants in soils, *Radiochimica Acta* 74 (1996) 173-179.
- Cook D., Newcombe G., Sztajn bok P.,** The application of PAC for MIB and Geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters, *Water Research*, 35 (2001) 1325-1333.
- Cornell R. M.,** Adsorption behaviour of cesium on Marl, *Clay Minerals* 27 (1992) 363-371.
- Cornell R. M.,** Adsorption of caesium on minerals: A review, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 171(1993) 483-500.
- Cornu S., Clozel B.,** Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans Les sols naturels. *Analyse critique, Etude et Gestion des Sols*, 7 (2000) 179-189.
- Cremers A., Elsen A., De Preter P., Maes A.,** Quantitative analysis of radiocaesium in organic matter soils, *Nature*, 333 (1988) 247-249 .
- Crist R. H., Martin R.J., Crist D. R.,** Interaction of metal ions with acid sites of biosorbents peat moss and vaucheria and model substances alginic and humic acids, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2252-2256.

Davidson C. M., Rhodri P. T., Sharon E., Reijo P., David L., Allan M. U., Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments, *Analytica Chimica Acta* 291 (1994) 277-286. (Cité par Cornu et Clozel, 2000).

De Bertoldi M., Vallini G., Pera A., The biology of composting: A review, *Waste Management & Research* 1 (1983) 157-176.

Desmet G. M., Vanloon L. R., Howard B. J., Chemical speciation and bioavailability of elements in the environment and their relevance to radioecology, *The Science of Total Environment*, 100 (1991) 105-124.

Duchaufour P., Abrégé de Pédologie : sol, végétation, environnement, MASSON 5è Edition (1997), France, p291.

Duchaufour P., Introduction à la science du sol, Dunod, Paris, (2001).

Duchaufour P., Souchier B., Pédologie : 2. Constituants et propriétés du sol, MASSON 2ème édition, (1994). (cité par Gri, 1999).

Elenbogen, G., Sauyer, B., Lue-Hing, C., Zenz, D. R., Sludge metal species as determined by their solubilities in different reagents phase I report "Research and development department, Report N°83-31", The Metropolitan Water Reclamation District of Greater, (1993), Chicago.

Emmerich W. E., Lund L. J., Page A. L., Chang A. C., Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils, *J. Environ. Qual.* 11 (1982) 178-186. (Cité par Cornu et Clozel, 2000).

Eslinger E., Peaver D., Clay Minerals for petroleum geologists and engineers, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists short course, Tulsa, 22, , (1988), 413 p.

Experimental Collaboration Project N°2: The transfer of radionuclides through the terrestrial environment to agricultural products, including the evaluation of agrochemical practices, European Commission, Belarus, the Russian Federation, Ukraine. International scientific collaboration on the consequences of the Chernobyl accident 1991-1995. EUR 16531 EN., (1996), p 182.

Experimental Collaboration Project N°5: Behavior of radionuclides in natural and semi-natural environments, European Commission, Belarus, the Russian Federation, Ukraine . International scientific collaboration on the consequences of the Chernobyl accident 1991-1995 . EUR 16531 EN., (1996), p 147.

Eyheraguibel B., Caractérisation des substances humiques biomimétiques: effets sur les végétaux, Thèse 3ème cycle, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2004).

Farmer V. C., The layer silicates. In: V.C. Farmer (Ed): *The infrared spectra of minerals*, Mineralogical Society, (1974), London, pp 331-363.

Feller C., Burtin G., Gérard B., Balesdent J., Utilisation des résines sodiques et des ultrasons dans le fractionnement granulométrique de la matière organique des sols .intérêt et limites, *sciences du sol*, 29 (1991) 77-93.

Flogeac K., Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux modèles des sols. influence de la présence des cations métalliques, Thèse de Doctorat, Université de Reims, (2004), France.

Foucault A., Raoult J. F., Dictionnaire de géologie, édition Masson, Vol.76, Num. 3 (1988) 303 p.

Franck D., Daburon F., Mesure du césium chez l'homme et les grands animaux domestiques, IPSN, Institut de Protection et de Sécurité Nucléaire, DPHP/SDOS, (2000), France.

Freundlich H., *Kapillarchemie*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Germany (1909), 591p.

Galle P., *Toxiques nucléaires*. Masson, Paris (1997) 400 p.

Gasser U. G., Walker W. J., Dahlgren R. A., Borch R. S., Burau R.G., Lead release from smelter and mine waste impacted materials under simulated gastric conditions and relation to speciation, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 761-769. (Cité par Cornu et Clozel, 2000).

- Gates W. P.**, Infrared spectroscopy and the chemistry of dioctahedral smectites, CMS Workshop Lectures Vol 13 Klopogge ed. the Clay Mineral Society Aurora CO (2004) p 125.
- Giannakopoulou F., Haidouti C., Chronopoulou A., Gasparatos D., Sorption** behavior of cesium on various soils under different pH levels, *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 553-556.
- Giles C. H., Smith D., Huitson A.**, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, *Colloid Interface Science*, 47 (1974) 755-765.
- Gil-Garcia C. J., Rigol A., Rauret G., Vidal M.**, Radionuclide sorption-desorption pattern in soils from Spain, *Appl. Radiat. Isot.* 66 (2008) 126-138.
- Gomez A. J. L., Giráldez I., Sánchez-Rodas D., Morales, E.**, Selectivity assessment of a sequential extraction procedure for metal mobility characterization using model phases, *Talanta*, 52 (2000) 545-554.
- Gommy C.**, Optimisation d'un schéma de spéciation des métaux Pb, Zn, Cd et Cu : application à des sols pollués du nord de la France, Thèse de Doctorat, Université de technologie de Compiègne, (1997).
- Gooddy D. C., Shand P., Kinniburgh D. G., Van Riemsdijk W. H.**, Field-based partition coefficients for trace elements in soil solutions, *Europ. J. Soil Sci.* 46(1995) 265-285.
- Granato T. C., Sawyer B., Elenbogen, G., Zenz D. R., Rao K. C., Lue-Hing C.**, Effect of sludge type, total soil metal concentration, and the concentration of metal in chemical fractions of sludge amended soil on the accumulation of Cd, Cr, Ni and Zn in spinach leaf. Report n° 93-11. Metropolitan water reclamation district of greater Chicago, Research and Development Department, (June 1993), USA.
- Greanga M. C.**, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007), France.
- Gri N.**, Etude du comportement du ^{137}Cs et du ^{90}Sr dans les sols contaminés de la région de Tchernobyl, Thèse de Doctorat, CEA, (1999), France.
- Gulten A., Yurdakoc M. K.**, Nonyl and Dodecylamines Intercalated Bentonite and Illite From Turkey, *Turk J. Chem.* 23 (1999) 105-113.
- Gupta S. K., Aten C.**, Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 51 (1993) 25-46. (Cité par Cornu et Clozel, 2000).
- Gupta S., Chen K. Y.**, Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments, *Environmental Letters*, 10 (1975) 129-158.
- Hall G. E. M., Vaive J. E., Beer R., Hoashi M.**, Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction, *J. Geochem. Explor.* 56 (1996) 59-78. (Cité par Cornu et Clozel, 2000).
- Hamdaoui O., Naffrechoux E.**, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II .Models with more than two parameters, *Hazardous Materials*, 147 (2007) 401-411.
- Han F. X., Banin A.**, Selective sequential dissolution techniques for trace metals in arid-zone soils: the carbonate dissolution step, *Commun. SoilSci. Plant Anal.* 26 (1995) 553-576. (Cité par Cornu et Clozel, 2000).
- Helferrich F.**, Ion Exchange, McGraw-Hill, (1962), New York.
- Hidalgo C.**, Utilisation de la spectroscopie IR pour l'étude d'une séquence d'altération de tufs pyroclastiques (région de Texcoco, Mexique). In: *Résumen Journée d'étude: "Spectroscopie infrarouge et analyse minéralogique quantitative des roches"*, ORSTOM.- MNHN; Bondy, (1993), France, pp 35-37.
- Hinz C.**, Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, 99 (2001) 225-243.

Ho Y. S., McKay G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry* 34 (1999) 451-465.

Ho Y. S., McKay G., Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal* 70 (1998) 115-124.

Ho Y. S., MCKAY G., The Kinetics of sorption of divalent metal ions onto Sphagnum moss peat, *Wat. Res.* 34 (2000) 735-742.

Hong S. C., Kim M. S., Chung J. G., Adsorption characteristics of Pb(II) on calcite-type calcium carbonate by batch and continuous reactors, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 8 (2002) 305-312.

IRSN, Tchernobyl, 17 ans après - Avril 2003. Chapitre 3 : L'environnement de Tchernobyl et la gestion des territoires contaminés. Document de l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (2003).

IRSN, Fiche Radionucléide, Strontium 90 et environnement, Rédaction : Roussel-Debet S., Beaugelin K., Vérification : Colle C., Document de l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (2005).

Ishikawa N. K., Shigeo U., Keiko T., Estimation of soil soil solution distribution coefficient of radiostrontium using soil properties, *Applied Radiation and Isotopes* 67 (2009) 319-323

Ivanov Y., Mobility of radionuclides in meadow soils, *Rapport UIAR*, (1996), Kiev.

Izrael Y. A., Rovinskii F. Y., Hydrological uses of isotopes produced in underground nuclear explosions for peaceful purposes. UCRL-Trans-10458, IAEA, (1970), Vienna, Austria.

Jackson R. E., Inch K. J., Partitioning of ⁹⁰Sr among aqueous and mineral species in a contaminated aquifer, *Environmental Science Technology* 17 (1983) 231-237.

Jankowska H., Swiatkowski A., Choma J., Active Carbon, Military Technical Academy, Warsaw, (1991), Poland.

Jean-Philippe B., Siobhan S., Adsorption and desorption of ⁸⁵Sr and ¹³⁷Cs on reference minerals, with and without inorganic and organic surface coatings, *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (2008) 831-840.

Jeanroy E., Guillet B., The occurrence of suspended ferruginous particles in pyrophosphate extracts of some soil horizons, *Geodema* 26 (1981) 95-105. (Cité par Cornu et Clozel, 2000).

Jenne E. A., Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and waters: the dominant role of hydrous Mn and Fe oxides. In: *Trace Inorganics in Water*, Advance in Chemistry Series, American Chemical Society, Washington D. C., 73 (1968) 337-387.

Kheboian C., Bauer C. F., Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.* 59 (1987) 1417-1423. (Cité par Cornu et Clozel, 2000).

Kloprogge J. T., Spectroscopic studies of synthetic and natural beidellites: A review, *Applied Clay Science*, 31 (2006) 165-179.

Kögel K., The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter, *Soil Biology and Biochemistry* 34 (2002) 139-162.

Kokotov Y. A., Popova R. F., Sorption of long-lived fission products by soils and argillaceous minerals III: Selectivity of soils and clays towards ⁹⁰Sr under various conditions. *Soviet Radiochemistry* 4 (1962) 292-297.

Konan K. L., Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, thèse de Doctorat, (2006) France.

Kononova M. M., Les substances humiques du sol, Les sciences Allemande, Berlin, (1958).

Konoplev A. V., Bulgakov A. A., Popov V. E., Bobovnikova T. I., Behaviour of long-lived Chernobyl radionuclides in soil-water system, *Analyst*, 117 (1992) 1041-1047.

Kowal-Fouchard A., Drot R., Simoni E., Ehrhardt J. J., Use of spectroscopic techniques for uranium(VI)/montmorillonite interaction modeling, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 1399-1407.

- Kruglov S. V., Alexakhin R. M., Vasilyeva N. A., Kurinov A. D., Ratnikov A. N.,** Evolution of the radionuclides composition of soils near the Chernobyl-Nuclear-Power-Station, *Soviet Soil Science*, 23 (1991) 58-66 .
- Kryshev I. I., Romanov G. N., Chumichev V. B., Sazykina T. G., Isaeva L. N., Lee J. O., Kang I. M., Cho W. J.,** Smectite alteration and its influence on the barrier properties of smectite clay for a repository, *Applied Clay science*, 47 (2010) 99-104.
- Lefèvre F., Sardin M., Schweich D.,** Migration of strontium in clayey and calcareous sandy soil: precipitation and ion exchange, *J. Contam. Hydrol.* 13 (1993a) 215-229.
- Lide D.,** Handbook of Chemistry and Physics. 79 th. edition. Chemical Rubber Company CRC press, Florida (1999) (USA).
- Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M.,** Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement - *Applied Geochemistry*, 22 (2007) 249-275.
- Liu C. X., Zachara J. M., Smith S. C., Mckinley J. P., Ainsworth C. C.,** Desorption kinetics of radiocesium from subsurface sediments at Hanford Site, USA, *Geochim. Cosmochim.* 67 (2003) 2893-2912.
- Liu D., Hsu C., Chuang C.,** Ion-exchange and sorption kinetics of cesium and strontium in soils, *Appl. Radiat. Isotopes* 46 (1995) 839.
- Mabit L., Bernard C., Makhlof M., Laverdière M. R.,** Spatial variability of erosion and soil organic matter content estimated from ¹³⁷Cs measurements and geostatistics, *J. Geoderma* 145 (2008) 245-251.
- Madejova J., Komadel P.,** Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods, *Clays and Clay Minerals* 49 (2001) 410-432.
- Maiz I., Esnaola M. V., Millan E.,** Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure, *The Science of Total Environment*, 206 (1997) 107-115.
- Mantin I.,** Mesure de la capacité d'échange des minéraux argileux par l'éthylènediamine et les ions complexes de l'éthylène diamine. *Compte rendu de l'Académie des Sciences de Paris, Série D* 269 (1969) 815-818.
- Marel H. W. V. D., Beutelspacher H.,** Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures, (1976), Amsterdam.
- Maurice B., Souchier B.,** constituants et propriétés du sol, (1994), France p. 621.
- McBride M. B.,** Environmental Chemistry of Soils, Oxford University Press, New York, (1994), USA.
- Mckay G.,** Application of surface diffusion model to the adsorption of dyes on bagasse pith, *Adsorption*, 4 (1998) 361-372.
- Mclaren R. G. et al.,** The forms of cobalt in some Scottish soils as determined by extraction and isotopic exchange. *J. Soil Sci.* 37 (1986) 223-234. (Cité par Cornu et Clozel, 2000).
- Meguellati N.,** A new chemical extraction procedure in the fractionation of heavy metals in sediments. Interpretation. In: *Proc. Int. Conference on heavy metals in the environment*, (1983). (Cité par Cornu et Clozel, 2000).
- Métivier H., Lorthioir S.,** Propriétés Physiques du Césium, IPSN, Institut de Protection et de Sécurité Nucléaire, (2000) France.
- Miessler G. L., Tarr D.A.,** Inorganic Chemistry, second ed., Prentice-Hall International, NJ, (1991).
- Milacic R., Stupar J.,** Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste- and sewage sludge-amended soils, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 506-514. (Cité par Cornu et Clozel, 2000).
- Miller W. P., Martens D. C., Zelazny, L. W.,** Effect of sequence in extraction of trace metals from soils, *Soil Science Society of America*, 50 (1986) 598-601.

- Millot G.**, Géologie des argiles, Chapitre 3, Nomenclature et classification, Edition Masson, (1964).
- Moore D. M., Reynolds R. C.**, X Ray Diffraction and the identification and Analysis of minerals, Oxford univ. press, (1989).
- Morel R.**, Les sols cultivés, Lavoisier, Paris, (1996).
- Morel R.**, La fertilité des sols. In : Les sols cultivés, Lavoisier, coll. Tec. & Doc, Paris, (1989), pp 341-363.
- Morel-Seytoux. H. J.**, Advanced Research Workshop, 1988, Arles (France) Unsaturated Flow in Hydrologic Modeling, Theory and Practice éd., Academic Publishers, (1989), France, p. 531.
- Moyes L. N., Bunker D. J., Smith J. T., Livens F. R., Hughes C. R., Hilton J.**, Sorption kinetics of uranium-238, neptunium-237, caesium-134 and strontium-85 on a glacial deposit. Mat. Res. Soc. Proc. 506, Symposium sept.28-oct., Davos, Material Research Society (1998).
- Muller A. B., Langmuir D., Duda L. E.**, Formulation of an integrated physicochemical-hydrologic model for predicting waste-nuclide retardation in geologic media, 6. International Symposium on the Scientific Basis for Radioactive Waste Management, (Nov 1982) Boston, MA, USA.
- Murali M. S., Mathur J. N.**, Sorption characteristics of Am(III), Sr(II) and Cs(I) on bentonite and granite, J. Radioanal. Nucl. Chem. 254 (2002) 129-136.
- Ndira V.**, Substances humiques du sol et du compost analyse élémentaire et groupements atomiques fictifs : Vers une approche thermodynamique, Thèse de Doctorat, Université Paris XI ORSAY, (2006), France.
- Neyroud, J. A., M. Schnitzer**, The alkaline hydrolysis of humic substances, Geoderma 13 (1975) 171-188.
- Oades J. M.**, An introduction to organic matter In: Minerals in Soil Environments , 2nd ed. Soil Science Society of America, Madison, WI. (1989), p. 89-159.
- Ohnuki T., Kozai N.**, Sorption Characteristics of radioactive caesium and strontium on smectite, RadiochemicaActa 66/67 (1994) 327-331.
- Oughton D. H., Salbu B., Strand P., Ratnikov A. V., Firsakova S. K.**, Time-dependent changes in mobility of radionuclides in soil-water systems, IAEA-SM, (1995), pp. 339-147.
- Pais I., Benton-Jones J.**, Handbook of Trace Elements. St Lucie Press, Boca-Raton, Florida, (1997), USA.
- Paller M. H., Jannik G. T., Fledderman P. D.**, Changes in ¹³⁷Cs concentrations in soil and vegetation on the floodplain of the Savannah River over a 30 year period, Journal of Environmental Radioactivity 99 (2008) 1302-1310.
- Pannetier R.**, Vade-Mecum du Technicien Nucléaire, tome II. S.C.F. du Bastet, Massy, (1980), France.
- Pansu M., Gautheyrou J.**, Handbook of Soil Analysis Mineralogical, Organic and Inorganic Methods, Springer, (2006), Netherlands, pp. 15-48 et 593- 604.
- Papp C. S. E., Filipek L. H., Smith K. S.**, Selectivity and effectiveness of extractants used to release metals associated with organic matter. Appl. Geochem. 6 (1991) 349-353. (Cité par Cornu et Clozel, 2000).
- Paul E. A., Clark J. S.**, Soil microbiology and biochemistry, Academic Press, San Diego, (1996).
- Paulin R.**, Strontium. In Galle P., ed. Toxiques nucléaires, Paris: Masson, (1997) p 105-123.
- Pelletier M., Michot L. J., Barres O., Humbert B., Petit S., Robert J. L.**, Influence of KBr conditioning on the infrared hydroxyl-stretching region of saponites, Clay Minerals., 34 (1999) 439-445.
- Pichtel J., Anderson M.**, Trace metal bioavailability in municipal solid waste and sewage sludge composts. Bioresource Technol. 60 (1997) 223-229.
- Pochon J., Barjac H.**, Traité de Microbiologie des Sols, Dunod, Paris, (1958).

- Poinssot C., Baeyens B., Bradbury M. H.**, Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochim Cosmo chim .Ac.* 63 (1999) 3217-3227.
- Pouget M.**, Les relations sol-végétation dans les steppes sud-algéroises, éditions de l'office de la recherche scientifique et technique outre-mer, (1980), Paris.
- Pourcelot L., Stille P., Aubert D., Solovitch-Vella N., Gauthier-Lafaye F.**, Comparative behaviour of recently deposited radiostrontium and atmospheric common strontium in soils (Vosges mountains, France), *Applied Geochemistry* 23 (2008) 2880-2887.
- Quenea K.**, Etude structurale et dynamique des fractions lipidiques et organiques réfractaires de sols d'une chrono-séquence forêt/maïs (Cestas, sud ouest de la France), Thèse de Doctorat Université PARIS 6 (2004), France.
- Quevauviller P., Rauret G., Muntau H., Ure A. M., Rubio R., Pez-S Nchez J. F. L., Fiedler H. D., Griepink B.**, Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments, *Fresenius J. Anal. chem.* 349 (1994) 808-814.
- Ramasamy V., Ponnusamy V., Sabari S., Anishia R., Gomathi S. S.**, Effect of grinding on the crystal structure of recently excavated dolomite, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 47 (2009) 586-591.
- Ramos G., Hernandez L. M., Gonzalez M. J.**, Sequential fractionation of copper, lead, cadmium, and zinc in soils from or near Donana National Park, *J. Environ. Qual.* 23 (1994) 50-57.
- Rauret G., Rubio R., Lopez-Sachez J. F.**, Optimization of Tessier procedure for metal solid speciation in river sediments, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 36 (1989) 69-83.
- Rauret G.**, Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment, *Talanta* 46 (1998) 449-455.
- Ray L. F.**, fourier transform raman spectroscopy of kaolinite, dickite and halloysite, *Clays and Clay Minerals*, 43 (1995) 191-195.
- Reardon E. J., Armstrong D. K.**, Celestite (SrSO₄(s)) solubility in water, seawater and NaCl solution, 51 (1987) 63-72.
- Renaud P., Beaugelin-Seiller K., Maubert H. et Ledenvic P.**, Les retombées en France de l'accident de Tchernobyl., EDP Sciences, (1999) 146 p.
- Rigol A, Vidal M., Rauret G.** An overview of the effect of organic matter on soilradiocaesium interaction: implications in root uptake, *J Environ Radioactive* 58 (2002) 191-216.
- Riise G., Bjoernstad H., Lien H., Oughton D.**, A study on radionuclide association with soil components using a sequential extraction procedure, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 142 (1990) 531.
- Robeau D., Deburon F., Métivier H.**, Le césium de l'environnement à l'homme, In: Franck D., Deburon F. (Eds.), *Mesure du césium chez l'homme et les grands animaux domestiques*, (2000), France pp. 27-38.
- Rodier J.**, L'analyse de l'eau, 8ème édition, DUNOD, (1996), Paris, p. 1383.
- Romero-Gonzalez M. E., Williams C. J., Gardiner P. H. E.**, Study of the Mechanisms of Cadmium Biosorption by Dealginated Seaweed Waste, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3025-3030.
- Salbu B., Krekling T., Ostby G., Kashparov V. A., Brand T. L., Day J. P.**, Hot particles in accidental releases from Chernobyl windscale nuclear installations, *Analyst*, 119 (1994) 125-130.
- Salim I. A. et al.**, Sorption isotherm-sequential extraction analysis of heavy metal retention in landfill liners. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 60 (1996) 107-114. (Cité par Cornu et Clozel, 2000).
- Schultz M. K., Burnett W. C., Inn K. G. W., Thomas J. W. L., Lin Z.**, Partitioning of radioactive elements in NIST natural-matrix standards, *Journal of ResearchNational Institute of Standard and Technology* 101 (1996) 707-715.

Schultz M. K., William C., Burnett, Kenneth G. W. Inn, Evaluation of a Sequential Extraction Method for Determining Actinide Fractionation in Soils and Sediments, *J. Environ. Radioactivity* 40 (1998) 155-174.

Shahwan T., Akar D., Eroglu A. E., Physicochemical characterization of the retardation of aqueous Cs⁺ ions by natural kaolinite and clinoptilolite minerals, *J. Colloid Interface Sci.* 285 (2005) 9-17.

Shand C. A., Cheschire M. V., Smith S., Distribution of radiocaesium in organic soils, *Journal of Environmental Radioactivity* 23 (1994) 285-302.

Shih-Chin T., Tsing-Hai W., Ming-Hsu L., Yuan-Yaw W., Shi-Ping T., Cesium adsorption and distribution onto crushed granite under different physicochemical conditions, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 854-861.

Shuman L. M., Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter, *Soil Science Society of America* 47, (1983) 656-660.

Sims J. T., Sklin J., Chemical fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composted sewage sludge, *J. Environ. Qual.* 20 (1991) 387-395.

Sposito G., Lund L. J., Chang A., Trace metal chemistry in arid- zone field soils amended with sewage sludge. I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases, *Soil sci. Soc. Am. J.* 46 (1982) 260-264.

Sposito G., *The Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, (1989), USA, p. 277.

Srasra E., Ariguib N. K., Ayadi F., Bergaya F., Van Damme H., Mineralogical identification of a bentonite clay deposit located near Gabes (TUNISIA), *J. Soc. Chim. Tunisie II*: 7 (1988) 37-45.

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

Stevenson F. J., Extraction, fractionation and general chemical composition of soil organic matter. In: Stevenson FJ (ed) *Humus chemistry, genesis, composition, reactions*, New York, NY: John Wiley & Sons, (1982), pp 26-54.

Stevenson F. J., Fitch A., Chemistry of complexation metal ions with soil solution organics. In *Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes*. Huang P.M. and Schnitzer M. (eds.), SSSA special publication n°17. Soil Sci. Soc. Am. Inc., Madison, (1986), Wisconsin.

Stevenson F. J., *Humus Chemistry. Genesis, composition, reactions*, 2nd Ed. New York : John Wiley & Sons (1994) p. 496.

Szabo G., Guzi J., Nisbet A., Investigation of the solid phase speciation of ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ²³⁹Pu and ²⁴¹Am in soils determined by extraction and ultra-filtration methods, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 226 (1996) 255-259.

Szenknect S., Transfert de radioéléments en zone non saturée. Etude expérimentale et modélisation appliquée au Site Pilote de Tchernobyl, (Oct. 2003).

Tam N. F. Y., Wong Y. S., Retention and distribution of heavy metals in mangrove soils receiving wastewater. *Environ. Pollut.* 94 (1996) 283-291. (Cité par Cornu et Clozel, 2000).

Temime-Roussel B., Contribution à l'étude de la partition des HAP entre les phases gazeuse et particulaire : validation de la technique de prélèvement par tube dénudé annulaire, Thèse de Doctorat, université d'Aix-Marseille I (2002), France.

Terrisse H. V., Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, (2000) France.

Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M., Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry* 51 (1979) 844-851.

Torstenfelt B., Andersson K., Allard B., Sorption of cesium and strontium on rocks and minerals, *Chem. Geol.* 36 (1982) 123-137.

Tsai S. C., Wang T. H., Li M. H., Wei Y. Y., Teng S. P., Cesium adsorption and distribution onto crushed granite under different physicochemical conditions, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 854-861.

Tsing-Hai W., Ming-Hsu L., Shi-Ping T., Bridging the gap between batch and column experiments: A case study of Cs adsorption on granite, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 409-415.

Tsipursky S. I., Drits V. A., The Distribution of Octahedral Cations in the 2:1 Layers of Dioctahedral Smectites Studied by Oblique-Texture Electron Diffraction *Clay Minerals* 19 (1984) 177-193.

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

Uchida S., Tagami K., Shang Z. R., Choi Y. H., Uptake of radionuclides and stable elements from paddy soil to rice: a review, *Journal of Environmental Radioactivity* 100 (2008) 739-745.

UNSCEAR, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation Report to the General Assembly, Sources and Effects of Ionizing Radiation. Vol I, Annex C, Exposures from man-made sources of radiation, (2000) 134 p.

Ure A. M., Davidson C. M., Thomas R. P., Single and sequential extraction schemes for trace metal speciation in soil and sediment. in: Quality assurance for environmental analysis. Method evaluation within the measurements and testing programme (BCR). Quevauviller P. et al., Elsevier. 17 (1995) 505-523. (Cité par Cornu et Clozel, 2000).

Ure A. M., Quevauviller Ph., Muntau H., Griepink B., Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European Communities, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51 (1993) 135-151.

Van Der Stricht S., Jansens A., Radioactive effluents from nuclear power stations and nuclear fuel reprocessing plants in the European Union, 1995-1999. European Commission, Radiation Protection 127 (2001).

Van Spronsen J. W., The periodic system of elements, a history of the first hundred years, Elsevier publishing Co., (1969).

Vantelon D., Montarges-Pelletier E., Michot L. J., Briois V., Pelletier M., Thomas F., Iron distribution in the octahedral sheet of dioctahedral smectites. An Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy study, *Phys. Chem. Minerals* 30 (2003) 44-53.

Vejsada J., Hradil T. D., Randa Z., Jelinek E., Stulik K., Adsorption of cesium on Czech smectite-rich clays. A comparative study, Elsevier, *Applied Clay Science* 30 (2005) 53-66.

Vidal M., Roig A., Llauro M., Rauret G., Wauters J., Elsen A., Cremers A., Two approaches to the study of radiocaesium partitioning and mobility in agricultural soils from the Chernobyl area, *Analyst* 120 (1995) 1785-1791.

Wang X., Dong W., Li Z., Du J., Tao Z., Sorption and desorption of radiocesium on red earth and its solid components: relative contribution and hysteresis, *Appl. Radiat. Isotopes*, 52 (2000) 813-819.

Wauters J., Elsen A., Cremers A., Konoplev A. V., Bulgakov A. V., Comans R. N. J., Prediction of solid/liquid distribution coefficients of radiocaesium in soils and sediments, part one: a simplified procedure for the solid phase characterisation, *Applied Geochemistry*, 11 (1996) 589-594.

Weaver C. E., Pollard L. D., *The Chemistry of Clay Minerals*, Elsevier, Amsterdam, (1973), 213 p.

Xiangke W., Wenming D., Jinzhou D., Zuyi T., Sorption and desorption of radiocesium on calcareous soil: Results from batch and column investigations, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 240 (1999) 783-787.

- Xiongxin D., Zuyi T.,** Effect of carbonates on sorption and migration of radiostrontium in calcareous soil, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 242 (1999) 727-730.
- Xu D., Tan X. L., Chen C. L., Wang X. K.,** Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature, *Appl. Clay Sci.* 41 (2008) 37-46.
- Yong R. N., Galvez-Cloutier R.,** Selective sequential extraction analysis of heavy-metal retention in soil, *Can. Geotech. J.* 30 (1993) 834-847. (Cité par Cornu et Clozel, 2000).
- Yong R. N., Mourato D.,** Extraction and characterization of organics from two Champlain Sea subsurface soils, *Canadian Geotech. Journal*, 25 (1988) 599-607.
- Yong-Ho C., Kwang-Muk L., In J., Dong-Kwon K., Chang-Woo L.,** Effects of the simultaneous application of potassium and calcium on the soil-to-Chinese cabbage transfer of radiocesium and radiostrontium, *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (2008) 1853-1858.
- Yuh-Shan H.,** Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, 59 (2004) 171-177.
- Yuh-Shan H.,** Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials* 136 (2006) 681-689.
- Zachara J. M., Cowain C. E., Resch C. T.,** Sorption of divalent metals on calcite, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (1991) 1549-1562.

Annexes

Annexe A

Description du protocole d'extractions sélectives

Une masse « m » de sol est mise en contact avec un volume « v » d'extractant dans un tube à centrifuger en Téflon avec un ratio sol/solution déterminé au préalable. L'ensemble est mélangé à l'aide d'un agitateur, à température ambiante, pendant un temps donné, le tube étant recouvert de papier Parafilm pour limiter l'évaporation. A l'issue du temps de contact, le flacon est centrifugé dans des conditions assurant une séparation optimale de la phase liquide avec la phase solide (1 heure à 3500 tr/mn, centrifugeuse Sigma 80028). Le surnageant est alors filtré sous vide (utilisation d'un verre fritté) avec un filtre Millipore en nitrate de cellulose (0.22 μm). Après mesure du pH au pH-mètre, le lixiviat est versé dans des flacons en PE pour mesurer la concentration des éléments d'intérêt (Cs, Sr, Ca, Al, Fe, Ma, et Si) par absorption atomique. En cas de pH neutre, le lixiviat est acidifié à pH 1-2 avec une solution de HNO_3 concentré afin d'éviter tout développement de l'activité bactérienne et la fixation des éléments sur les parois des flacons. Le sol est rincé avec de l'eau déionisée (toutes fractions sauf F1), le rinçat est filtré puis ajouté au flacon du lixiviat pour analyse. Les filtres sont grattés et les résidus résultant sont ajoutés à l'échantillon de sol. La Figure A.1 décrit une étape d'extraction sélective telle qu'elle est réalisée au laboratoire.

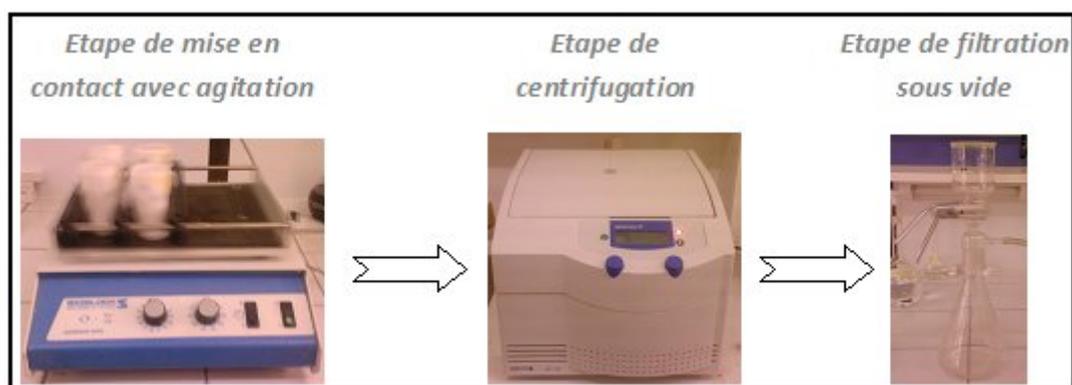


Figure A.1 : Descriptif d'une étape d'extraction sélective

Dans le cas d'extractions répétées (fractions F3 et F4, voir tableau V.2), le sol est à nouveau mis en contact avec un volume « v » d'extractant et l'ensemble des actions décrites ci-dessus est renouvelé. Ainsi de suite, les extractions se poursuivent d'une fraction à l'autre en séquentielle conformément aux indications portées sur le tableau V.2 (réactif, pH, temps de contact, température et rapport sol/extractant). A la dernière extraction (F6) la quantité restante du sol est simplement dissoute par attaque aux acides ($\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{HF}/\text{HClO}_4$).

Annexe B

Analyse statistique

Dans la partie étude de la sélectivité du protocole choisi, nous avons analysé par spectrométrie d'absorption atomique après chaque fractionnement les éléments indicateurs des phases ciblées. Il s'agit du calcium indicateur de la phase échangeable et carbonatée, du carbone indicateur de la fraction F3 (liée à la matière organique), du fer et du manganèse indicateurs de la phase des oxyhydroxydes et d'aluminium et de silicium indicateurs de la phase résiduelle. Les tableaux suivants présentent les résultats de l'analyse statistique effectuée à cette étape de l'étude.

Tableau B.1: Paramètres statistiques des échantillons de sol de Site pour le calcium.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0.100	0.113	0.122	0.140	0.120	0.112	0.103	0.139	0.118	0.0142	0.104-0.132	62.5
F ₂	3.550	3.960	3.662	3.770	3.846	3.666	3.594	3.748	3.724	0.1264	3.598-3.851	75
F ₃	0.871	0.938	0.893	0.966	0.958	0.864	0.937	0.975	0.925	0.0407	0.885-0.966	62.5
F ₄	4.272	4.371	5.062	5.159	4.917	4.272	4.568	5.098	4.715	0.3599	4.355-5.075	50
F ₅	0.114	0.122	0.114	0.109	0.107	0.118	0.104	0.111	0.112	0.0054	0.107-0.118	75
F ₆	0.0077	0.0066	0.0040	0.0030	0.0035	0.0049	0.0010	0.0015	0.0035	0.0026	0.001-0.006	75

Tableau B.2: Paramètres statistiques des échantillons de sol de Site pour le carbone.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	3.7	3.6	3.602	3.45	3.48	3.62	3.58	3.81	3.605	0.107	3.498-3.712	62.5
F ₂	2.9	2.89	2.91	3.05	3.08	2.99	2.74	2.71	2.909	0.123	2.786-3.032	62.5
F ₃	0.5	0.49	0.56	0.51	0.501	0.489	0.478	0.478	0.501	0.020	0.481-0.520	87.5
F ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-0	100
F ₅	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-0	100
F ₆	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-0	100

Annexe B

Tableau B.3 : Paramètres statistiques des échantillons de sol de Site pour le fer.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0.0063	0.0076	0.0042	0.0071	0.0051	0.0070	0.0063	0.0072	0.0063	0.0011	0.0053-0.0074	62.5
F ₂	0.0024	0.0026	0.0026	0.0025	0.0028	0.0027	0.0027	0.0022	0.0026	0.0002	0.0024-0.0027	75
F ₃	0.025	0.0228	0.0234	0.0232	0.0239	0.0239	0.0236	0.0238	0.0236	0.0005	0.023-0.024	75
F ₄	0.122	0.141	0.140	0.139	0.142	0.128	0.132	0.132	0.135	0.0067	0.128-0.141	62.5
F ₅	0.045	0.0489	0.0565	0.0499	0.0496	0.0577	0.0559	0.0400	0.0504	0.0057	0.045-0.056	62.5
F ₆	7.635	5.606	8.464	9.223	7.455	8.098	7.326	8.049	7.732	0.9851	6.747-8.717	75

Tableau B.4: Paramètres statistiques des échantillons de sol de Site pour le manganèse.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0.0002	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0004	0.0003	0.00029	0	0.0003-0.0003	75
F ₂	0.0220	0.0223	0.0226	0.0218	0.0224	0.0216	0.0225	0.0222	0.0222	0.0003	0.0218-0.0225	75
F ₃	0.0098	0.0099	0.0091	0.0092	0.0099	0.0099	0.0098	0.0096	0.0098	0.0014	0.010-0.0090	62.5
F ₄	0.0147	0.0130	0.0094	0.0094	0.0113	0.0112	0.0110	0.0130	0.0116	0.0017	0.0099-0.0134	62.5
F ₅	0.0104	0.0108	0.0116	0.0128	0.0119	0.0114	0.0125	0.0115	0.0116	0.0008	0.0109-0.0124	50
F ₆	0.0361	0.0367	0.0353	0.0349	0.0344	0.0350	0.0350	0.0361	0.0355	0.0007	0.0347-0.0362	75

Tableau B.5 : Paramètres statistiques des échantillons de sol de Site pour l'aluminium.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0.0088	0.0122	0.0064	0.0121	0.0134	0.0090	0.0100	0.0086	0.0101	0.0022	0.008-0.012	75
F ₂	0.0040	0.0030	0.0034	0.0031	0.0030	0.0028	0.0035	0.0028	0.0032	0.0004	0.0028-0.0036	87.5
F ₃	0.0163	0.0145	0.0156	0.0194	0.0180	0.0190	0.0130	0.0098	0.0157	0.0032	0.012-0.019	75
F ₄	0.296	0.286	0.288	0.289	0.284	0.289	0.279	0.299	0.289	0.0057	0.283-0.294	62.5
F ₅	0.195	0.135	0.178	0.202	0.187	0.169	0.199	0.149	0.177	0.0230	0.154-0.200	62.5
F ₆	10.430	11.255	10.643	11.593	10.788	10.954	10.931	11.499	11.012	0.3823	10.63-11.39	62.5

Annexe B

Tableau B.6: Paramètres statistiques des échantillons de sol de Site pour le silicium.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0.0068	0.0068	0.0071	0.0067	0.0073	0.0073	0.0065	0.0075	0.0070	0.0003	0.0067-0.0073	75
F ₂	0.04	0.038	0.035	0.042	0.041	0.038	0.039	0.04	0.039	0.002	0.037-0.041	75
F ₃	0.105	0.111	0.109	0.108	0.107	0.115	0.098	0.091	0.106	0.007	0.098-0.113	87.5
F ₄	0.86	0.848	0.957	0.798	0.884	0.798	0.854	0.874	0.859	0.047	0.812-0.906	62.5
F ₅	0.72	0.686	0.721	0.684	0.763	0.724	0.727	0.714	0.717	0.024	0.693-0.741	62.5
F ₆	46.05	45.21	45.85	45.83	47.016	46.001	46.74	45.98	46.085	0.524	45.561-46.610	62.5

Tableau B.7: Paramètres statistiques des échantillons de sol de Khachem pour le calcium.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0.563	0.571	0.547	0.586	0.564	0.577	0.576	0.555	0.567	0.0117	0.556-0.579	62.5
F ₂	7.859	9.057	7.163	8.205	7.108	8.932	8.102	8.145	8.071	0.6647	7.407-8.736	50
F ₃	11.086	9.492	12.719	11.098	10.364	12.018	12.498	9.518	11.099	1.1751	9.924-12.274	50
F ₄	81.885	97.704	122.83	102.83	89.928	111.52	101.95	101.85	101.315	11.6759	89.639-112.99	75
F ₅	2.666	2.624	2.471	3.209	2.637	2.598	2.616	3.120	2.742	0.2505	2.492-2.993	62.5
F ₆	0.029	0.000	0.011	0.025	0.027	0.002	0.029	0.008	0.016	0.0116	0.005-0.028	50

Tableau B.8 Paramètres statistiques des échantillons de sol de Khachem pour le carbone.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	12.540	13.050	12.380	12.290	11.920	11.910	12.440	12.990	12.440	0.397	12.043-12.837	50
F ₂	12.040	11.840	12.040	12.100	11.990	12.000	12.210	12.102	12.040	0.100	11.940-12.141	75
F ₃	0.790	0.740	0.800	0.890	0.810	0.680	0.840	0.870	0.803	0.064	0.738-0.867	62.5
F ₄	0.015	0.008	0.009	0.010	0.014	0.008	0.015	0.010	0.011	0.0028	0.0084-0.0139	75
F ₅	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-0	100
F ₆	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-0	100

Annexe B

Tableau B.9: Paramètres statistiques des échantillons de sol de Khachem pour le fer.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0.00087	0.00088	0.00090	0.00081	0.00089	0.00091	0.00094	0.00091	0.00089	0.00004	0.00085-0.00093	75
F ₂	0.00322	0.00363	0.00332	0.00333	0.00320	0.00320	0.00365	0.00360	0.00339	0.0002	0.00320-0.00358	62.5
F ₃	0.0337	0.0334	0.0367	0.0385	0.0364	0.0338	0.0338	0.0381	0.0356	0.0020	0.0336-0.0375	62.5
F ₄	0.150	0.138	0.152	0.149	0.148	0.148	0.149	0.139	0.147	0.0047	0.142-0.151	62.5
F ₅	0.351	0.348	0.348	0.350	0.350	0.357	0.346	0.350	0.350	0.0030	0.347-0.353	75
F ₆	13.035	13.778	13.973	12.443	13.196	13.015	12.378	13.845	13.208	0.5765	12.631-13.784	50

Tableau B.10: Paramètres statistiques des échantillons de sol de Khachem pour le manganèse.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0.000372	0.0004	0.00054	0.000403	0.00045	0.00041	0.00041	0.00042	0.00043	0.00005	0.0004-0.00047	75
F ₂	0.0105	0.0158	0.0132	0.0136	0.0130	0.0126	0.0137	0.0138	0.0133	0.0014	0.0119-0.0147	75
F ₃	0.00731	0.00706	0.00784	0.00753	0.00750	0.00745	0.00721	0.00712	0.00738	0.0002	0.00714-0.0076	62.5
F ₄	0.0472	0.0472885	0.047005	0.0471	0.0471	0.0472	0.0472	0.0471	0.0471	0.0001	0.0471-0.0472	87.5
F ₅	0.06231	0.06432	0.06466	0.0642	0.0632	0.0645	0.0644	0.0625	0.0638	0.0009	0.0629-0.0646	75
F ₆	0.067912	0.02529	0.082336	0.067865	0.067865	0.0448	0.0614	0.0698	0.0609	0.0166	0.0443-0.0775	75

Tableau B.11 : Paramètres statistiques des échantillons de sol de Khachem pour l'aluminium.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0.0012	0.0010	0.0009	0.0012	0.0010	0.0012	0.0010	0.0008	0.0010	0.0002	0.0009-0.0012	87.5
F ₂	0.0033	0.0050	0.0045	0.0054	0.0046	0.0038	0.0041	0.0051	0.0045	0.0006	0.0038-0.0051	75
F ₃	0.0233	0.0223	0.0232	0.0219	0.0232	0.0232	0.0239	0.0219	0.0229	0.0007	0.0222-0.0236	50
F ₄	0.426	0.445	0.436	0.437	0.443	0.443	0.420	0.435	0.436	0.0082	0.427-0.444	62.5
F ₅	0.383	0.353	0.348	0.369	0.350	0.350	0.380	0.357	0.361	0.0131	0.348-0.374	75
F ₆	22.121	20.466	21.900	21.021	20.415	22.232	21.198	20.995	21.293	0.6672	20.626-21.961	50

Annexe B

Tableau B.12 : Paramètres statistiques des échantillons de sol de Khachem pour le silicium.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0.022	0.022	0.022	0.021	0.021	0.021	0.022	0.022	0.022	0.00052	0.021-0.022	75
F ₂	0.033	0.033	0.033	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.00044	0.032-0.033	75
F ₃	0.101	0.101	0.097	0.101	0.102	0.098	0.105	0.102	0.101	0.0023	0.098-0.103	87.5
F ₄	0.754	0.758	0.757	0.761	0.781	0.684	0.764	0.751	0.751	0.027	0.724-0.778	75
F ₅	1.615	1.615	1.624	1.583	1.564	1.652	1.684	1.584	1.615	0.037	1.578-1.652	75
F ₆	58.321	57.984	59.418	58.702	58.330	56.914	57.948	59.020	58.330	0.713	57.616-59.043	75

Tableau B.13: Paramètres statistiques des échantillons de sol de Birine pour le calcium.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0.096	0.105	0.105	0.098	0.107	0.102	0.107	0.084	0.101	0.00746243	0.107-0.084	87.5
F ₂	5.890	6.460	5.980	6.092	6.402	6.815	6.902	6.725	6.408	10.3212873	6.902-5.890	75
F ₃	10.913	9.708	10.260	10.707	9.215	9.5021	9.34	9.611	9.907	4.73410553	10.913-9.215	50
F ₄	76.910	80.275	80.160	80.150	79.61	75.58	83.621	79.541	79.481	129.261567	83.621-75.58	75
F ₅	7.801	7.310	7.889	7.698	7.343	8.645	7.61	8.502	7.850	12.5442137	8.645-7.31	75
F ₆	0.114	0.091	0.052	0.039	0.0521	0.077	0.108	0.0545	0.074	0.02648025	0.114-0.039	62.5

Tableau B.14: Paramètres statistiques des échantillons de sol de Birine pour le carbone.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	9.060	9.080	9.050	9.070	9.100	9.050	9.090	9.060	9.070	0.017	9.053-9.087	75
F ₂	8.970	8.940	8.980	8.870	9.160	8.980	9.050	8.890	8.980	0.086	8.894-9.066	75
F ₃	0.640	0.551	0.600	0.670	0.541	0.597	0.640	0.564	0.600	0.044	0.557-0.644	62.5
F ₄	0.0054	0.0045	0.0051	0.0052	0.0057	0.0048	0.0049	0.0050	0.0051	0.00034	0.0047-0.0054	75
F ₅	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-0	100
F ₆	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-0	100

Annexe B

Tableau B.15: Paramètres statistiques des échantillons de sol de Birine pour le fer.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0.0019	0.0013	0.0016	0.0021	0.0019	0.0021	0.0011	0.0016	0.0017	0.00035	0.0013-0.0020	50
F ₂	0.0051	0.0053	0.0054	0.0052	0.0053	0.0055	0.0054	0.0050	0.0053	0.00017	0.0051-0.0054	62.5
F ₃	0.0341	0.0342	0.0351	0.0346	0.0350	0.0360	0.0340	0.0370	0.035	0.00110	0.0339-0.0361	87.5
F ₄	0.343	0.315	0.319	0.333	0.322	0.334	0.351	0.301	0.327	0.0152	0.312-0.342	75
F ₅	0.299	0.265	0.275	0.269	0.276	0.284	0.291	0.242	0.275	0.0161	0.259-0.291	75
F ₆	11.534	9.008	9.715	10.317	9.854	10.84	8.915	10.971	10.144	0.8803	9.264-11.025	50

Tableau B.16: Paramètres statistiques des échantillons de sol de Birine pour le manganèse.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
F ₂	0.0228	0.0223	0.0219	0.0221	0.0224	0.0226	0.0219	0.0227	0.0223	0.00035	0.0220-0.0227	75
F ₃	0.0076	0.0089	0.0057	0.0082	0.0060	0.0091	0.0082	0.0071	0.0076	0.0012	0.0064-0.0088	62.5
F ₄	0.0214	0.0198	0.0204	0.0229	0.0198	0.0214	0.0201	0.0232	0.0211	0.0013	0.0199-0.0224	75
F ₅	0.0335	0.0368	0.0386	0.0347	0.0357	0.044	0.0314	0.0327	0.0359	0.0037	0.0322-0.0397	87.5
F ₆	0.0597	0.0520	0.0589	0.0367	0.0517	0.0594	0.0435	0.0529	0.0518	0.0077	0.0442-0.0595	62.5

Tableau B.17: Paramètres statistiques des échantillons de sol de Birine pour l'aluminium.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0.0041	0.0046	0.0046	0.0046	0.0045	0.0046	0.0046	0.0040	0.0044	0.00023	0.0042-0.0047	75
F ₂	0.0142	0.0144	0.0140	0.0141	0.0142	0.0139	0.0142	0.0143	0.0142	0.00015	0.014-0.014	75
F ₃	0.048	0.054	0.056	0.054	0.047	0.056	0.055	0.057	0.0534	0.0037	0.050-0.057	75
F ₄	0.335	0.276	0.306	0.283	0.296	0.334	0.284	0.286	0.300	0.0217	0.278-0.322	62.5
F ₅	0.054	0.059	0.063	0.052	0.059	0.065	0.051	0.051	0.057	0.0052	0.052-0.062	50
F ₆	17.808	11.224	10.949	38.324	20.791	18.042	19.548	19.924	19.576	7.9273	11.649-27.504	62.5

Annexe B

Tableau B.18: Paramètres statistiques des échantillons de sol de Birine pour le silicium.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F1	0.0080	0.0076	0.0069	0.0084	0.0081	0.0082	0.0084	0.0090	0.0081	0.00060	0.0075-0.0087	75
F2	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.015	0.017	0.016	0.00053	0.015-0.016	75
F3	0.034	0.032	0.034	0.029	0.035	0.028	0.032	0.034	0.032	0.0024	0.030-0.035	62.5
F4	0.330	0.334	0.315	0.310	0.324	0.319	0.345	0.325	0.325	0.0104	0.315-0.336	75
F5	0.364	0.368	0.364	0.359	0.374	0.354	0.365	0.372	0.365	0.0061	0.359-0.371	75
F6	45.015	45.120	44.890	44.950	45.060	44.585	45.426	45.024	45.009	0.220	44.789-45.229	75

Tableau B.19 : Paramètres statistiques des échantillons de sol Hade pour le calcium.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0.223	0.208	0.229	0.229	0.233	0.221	0.207	0.227	0.222	0.0091	0.2131-0.2313	75
F ₂	21.088	21.171	20.879	20.792	21.112	20.647	21.025	21.148	20.983	0.1776	20.805-21.160	62.5
F ₃	11.220	8.585	11.273	13.485	9.721	13.214	11.524	9.751	11.097	1.5981	9.4985-12.695	62.5
F ₄	165.10	160.04	170.01	150.31	150.10	160.92	160.19	170.14	160.853	12.662	173.5-148.2	100
F ₅	1.599	1.431	3.510	2.876	3.012	2.876	1.845	1.683	2.354	0.7455	1.6086-3.0995	75
F ₆	3.581	3.712	3.770	4.468	4.384	4.667	3.865	3.742	4.024	0.3878	3.6358-4.4114	62.5

Tableau B.20 : Paramètres statistiques des échantillons de sol Hade pour le carbone.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	9.390	8.978	9.500	9.380	9.410	9.390	9.490	9.410	9.361	0.154	9.207-9.515	87.5
F ₂	9.090	9.280	9.180	9.240	9.100	8.840	8.910	9.245	9.111	0.151	8.960-9.262	62.5
F ₃	0.690	0.650	0.750	0.687	0.750	0.700	0.680	0.720	0.703	0.033	0.671-0.736	62.5
F ₄	0.009	0.009	0.012	0.010	0.008	0.010	0.010	0.012	0.010	0.0013	0.0087-0.0113	87.5
F ₅	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-0	100
F ₆	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-0	100

Annexe B

Tableau B.21 : Paramètres statistiques des échantillons de sol Hade pour le fer.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0.0011	0.0017	0.0025	0.0007	0.0019	0.0015	0.0009	0.0024	0.0016	0.00061	0.0010-0.0022	50
F ₂	0.0052	0.0046	0.0046	0.0050	0.0047	0.0046	0.0054	0.0047	0.0048	0.00030	0.0045-0.0051	75
F ₃	0.036	0.035	0.033	0.035	0.035	0.035	0.033	0.035	0.035	0.00085	0.0338-0.0355	62.5
F ₄	0.314	0.286	0.281	0.299	0.287	0.299	0.295	0.294	0.295	0.0096	0.2849-0.3041	75
F ₅	0.308	0.306	0.306	0.306	0.312	0.301	0.303	0.308	0.306	0.0031	0.3032-0.3095	75
F ₆	6.078	2.881	9.504	9.546	7.841	7.951	6.215	6.004	7.002	2.0551	4.9474-9.0576	62.5

Tableau B.22 : Paramètres statistiques des échantillons de sol de Hade pour le manganèse.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
F ₂	0.027	0.024	0.027	0.028	0.024	0.025	0.027	0.027	0.026	0.0015	0.0245-0.0275	87.5
F ₃	0.0052	0.0050	0.0050	0.0051	0.0050	0.0051	0.0054	0.0051	0.0051	0.00013	0.005-0.0052	87.5
F ₄	0.022	0.019	0.020	0.022	0.019	0.018	0.019	0.016	0.019	0.0019	0.0174-0.0212	62.5
F ₅	0.011	0.011	0.013	0.012	0.014	0.013	0.013	0.013	0.013	0.00093	0.0116-0.0135	87.5
F ₆	0.058	0.046	0.066	0.072	0.051	0.067	0.051	0.068	0.060	0.0091	0.051-0.069	75

Tableau B.23 : Paramètres statistiques des échantillons de sol de Hade pour l'aluminium.

Fraction (F_i)	Teneur de chaque échantillon (mg/g)								Moy. (mg/g)	Ecart- type (S)	Intervalle (mg/g)	Pourcentage (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8				
F ₁	0.0054	0.0052	0.0059	0.0049	0.0052	0.0058	0.0051	0.00499	0.0053	0.00035	0.0050-0.0057	62.5
F ₂	0.0072	0.0065	0.0080	0.0093	0.0068	0.0086	0.0090	0.0071	0.0078	0.001	0.0068-0.0088	50
F ₃	0.026	0.028	0.034	0.031	0.0297	0.0267	0.0201	0.032	0.028	0.0041	0.0243-0.0325	75
F ₄	0.329	0.326	0.332	0.317	0.342	0.34	0.314	0.308	0.326	0.0114	0.3147-0.3375	62.5
F ₅	0.255	0.235	0.325	0.232	0.308	0.294	0.211	0.2371	0.262	0.0387	0.2234-0.3009	62.5
F ₆	17.683	19.394	19.879	18.715	19.851	19.524	19.981	19.351	19.297	0.7177	18.58-20.015	87.5

Annexe B

Tableau B.24 : Paramètres statistiques des échantillons de sol de Hade pour le silicium.

<i>Fraction (F_i)</i>	<i>Teneur de chaque échantillon (mg/g)</i>								<i>Moy. (mg/g)</i>	<i>Ecart- type (S)</i>	<i>Intervalle (mg/g)</i>	<i>Pourcentage (%)</i>
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>				
F ₁	0.018	0.017	0.017	0.017	0.018	0.019	0.018	0.020	0.018	0.00098	0.017-0.019	75
F ₂	0.026	0.030	0.027	0.028	0.028	0.028	0.026	0.027	0.027	0.0012	0.026-0.029	75
F ₃	0.082	0.083	0.085	0.086	0.085	0.084	0.089	0.078	0.084	0.0030	0.081-0.087	75
F ₄	0.608	0.627	0.632	0.567	0.626	0.705	0.617	0.627	0.626	0.0356	0.590-0.662	75
F ₅	1.326	1.345	1.345	1.355	1.331	1.394	1.324	1.351	1.346	0.0210	1.325-1.367	75
F ₆	48.618	49.021	48.152	48.244	48.210	49.020	49.110	48.490	48.608	0.3717	48.236-48.980	50

