



ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA TERRE



Sujet proposé pour un début de contrat en octobre 2014

TITRE du SUJET : Interactions dans les systèmes Césium/matière organique/argiles des sols : application à la décontamination et à la remédiation

Directeur : **Benedetti Marc Pr**, benedetti@ipgp.fr

Co-encadrant: **Reiller Pascal**, expert senior CEA, Pascal.REILLER@cea.fr

Equipe d'accueil :

1- IPGP- Equipe de géochimie des eaux – UMR7154

2- CEA / DEN/DPC/SECR/LANIE/CE Saclay DEN/DANS/DPC/SEARS/LANIE
Bâtiment 391, PC 33 91191 Gif sur Yvette CEDEX

Financement : **Contrat doctoral sans mission**

*Plus de renseignement voir : <http://ed109.ipgp.fr>, Rubrique : Offres_de_thèse
Il est indispensable de faire acte de candidature sur le site de l'Ecole doctorale*

L'interaction du césium avec les argiles, principalement inter stratifiées, est à l'origine de sa fixation dans les horizons supérieurs des sols lors d'une contamination d'un site. Ce phénomène a été observé aussi bien suite aux retombées de détonation d'armes nucléaires [1], que des accidents de Tchernobyl ou Fukushima [2,3]. Dans le cadre des opérations de décontamination, il est important de bien comprendre quels horizons d'un sol sont susceptibles d'être contaminés, sur quelle profondeur et sous quelle forme se trouve le césium afin d'optimiser i.) les opérations de prélèvement des sols contaminés, ii.) les volumes de traitements de décontamination, et iii.) les solutions d'entreposage-stockage des déchets produits après décontamination.

De manière générale, la mobilité du césium dans les sols est limitée aux premiers centimètres [1-3]. Les premiers horizons des sols sont les plus riches en matière organique naturelle (MON), et le césium, comme tous les métaux alcalins, montre une faible interaction spécifique avec la MON [4-6]. La série cosmotrope/chaotrope de Li^+ à Cs^+ [7] fait que Cs^+ possède même l'interaction la plus faible de la série [6]. Néanmoins, l'adsorption du césium sur les minéraux [8-10] est pourtant significativement impactée par la présence de MON [11-14]. L'origine de ce mécanisme est encore peu claire. Dans le cas de la silice, une augmentation significative de l'adsorption de Cs^+ est notée en présence de MON pour des pH acides [14], représentatif de podzols par exemples. Il a d'ailleurs été montré que l'adsorption de la MON sur des oxydes, implique un fractionnement du mélange organique et une affinité supérieure pour les métaux des fractions adsorbées [15-17]. Dans le cas des argiles, la diminution de l'adsorption semble être due au blocage de certains sites de surface par l'adsorption de la MON. L'intensité du phénomène dépend aussi bien du type d'argile que de l'origine de la MON [12,13]. Jusqu'à présent aucune modélisation n'a été proposée.

Lors de cette thèse nous proposons de caractériser les propriétés de transport du césium de différents horizons de sols contenant de la MON et une modélisation associée. Cela nécessite : i.) une clarification et quantification des interactions Cs^+ /MON, complémentaires aux données existantes [5,6] par expériences en batch sur extraits de MON ; ii.) la transposition des propriétés d'adsorption de Cs^+ des fractions minérales pouvant être assimilés à des argiles [18-21] afin de

modéliser les échanges Cs^+/Na^+ , Cs^+/K^+ ou $\text{Cs}^+/\text{Ca}^{2+}$; et iii.) la caractérisation du transport de Cs^+ dans un milieu représentatif d'horizon(s) de surface en présence de MON, qui nécessite à la fois des expériences en batch de dimensionnement et des expériences en colonne. Différentes techniques complémentaires seront utilisées, telles que l'utilisation de traceurs radioactifs (spectrométrie gamma), l'ICP-MS pour des expériences en inactif, les titrages potentiométriques pour les interactions Na/K/Cs MON.

Cette thèse se déroulera dans le cadre du projet RSNR « Demeterres ».

- [1] Fujikawa Y, Zheng J, Cayer I, Sugahara M, Takigami H, Kudo A, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **240** (1999) 69.
- [2] Hou XL, Fogh CL, Kucera J, Andersson KG, Dahlgaard H, Nielsen SP, *Sci. Tot. Environ.* **308** (2003) 97.
- [3] Tanaka K, Takahashi Y, Sakaguchi A, Umeo M, Hayakawa S, Tanida H, Saito T, Kanai Y, *Geochem. J.* **46** (2012) 73.
- [4] Alberic P, Viollier E, Jézéquel D, Grosbois C, Michard G, *Limnol. Oceanogr.* **45** (2000) 1088.
- [5] Lofts S, Tipping EW, Sanchez AL, Dodd BA, *J. Environ. Radioact.* **61** (2002) 133.
- [6] d'Orlyé F, Reiller PE, *J. Colloid Interface Sci.* **368** (2012) 231.
- [7] Marcus Y, Ion Solvation. Wiley, Chichester, UK, 1985.
- [8] Poinssot C, Baeyens B, Bradbury MH, *Geochim. Cosmochim. Acta* **63** (1999) 3217.
- [9] Jacquier P, Ly J, Beaucaire C, *Appl. Clay Sci.* **26** (2004) 163.
- [10] Savoye S, Beaucaire C, Fayette A, Herbette M, Coelho D, *Environ. Sci. Technol.* **46** (2012) 2633.
- [11] Macásek F, Shaban IS, Matel L, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **241** (1999) 627.
- [12] Dumat C, Staunton S, *J. Environ. Radioact.* **46** (1999) 187.
- [13] Staunton S, Dumat C, Zsolnay A, *J. Environ. Radioact.* **58** (2002) 163.
- [14] Kumar S, Tomar BS, Ramanathan S, Manchanda VK, *Radiochim. Acta* **94** (2006) 369.
- [15] Tipping E, Griffith JR, Hilton J, *Croat. Chem. Acta* **56** (1983) 613.
- [16] Davis JA, *Geochim. Cosmochim. Acta* **48** (1984) 679.
- [17] Janot N, Reiller PE, Benedetti MF, *Colloids Surf. A* **435** (2013) 9.
- [18] Gorgeon L. Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux. Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, France, 1994.
- [19] Peynet V. Rétention d'actinides et de produits de fission par des phases solides polyminérales. Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, France, 2003.
- [20] Lu J. Développement de modèles prédictifs décrivant le couplage chimie-transport dans les sédiments naturels. Université de Poitiers, Poitiers, France, 2013.
- [21] Lu J, Tertre E, Beaucaire C, *Appl. Geochem.* (acceptée)