

# THÈSE

UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR  
École doctorale des sciences exactes et de leurs applications

Présentée et soutenue le 20 décembre 2018

par **Marine ROULIER**

pour obtenir le grade de docteur  
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour  
**Spécialité : Chimie Analytique et Environnement**

## CYCLE BIOGÉOCHIMIQUE DE L'IODE EN ÉCOSYSTÈMES FORESTIERS

### CO-DIRECTRICES DE THÈSE

Florence Pannier, Professeur/Université de Pau et des Pays de l'Adour  
Isabelle Le Hécho, Maître de conférence/Université de Pau et des Pays de l'Adour

### CO-ENCADRANTS DE THÈSE

Maïté Bueno, Maître de conférence/Université de Pau et des Pays de l'Adour  
Frédéric Coppin, Chercheur/IRSN

### RAPPORTEURS

Hervé Gallard, Professeur/Université de Poitiers  
Jérôme Viers, Professeur/Université Paul Sabatier

### EXAMINATEURS

Anne Probst, Directrice de recherche/CNRS, EcoLab  
David Amouroux, Directeur de recherche/CNRS, IPREM  
Yves Thiry, Chercheur/Andra

### INVITÉ

Manuel Nicolas, Responsable RENECOFOR/ONF







# Remerciements

C'est au terme de ce travail de thèse que je tiens à remercier avec sincérité les nombreuses personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'avancée de ces travaux.


En tout premier lieu, je désire grandement remercier mes co-encadrants Maïté Bueno et Frédéric Coppin pour leur implication dans cette thèse. Je vous suis reconnaissante pour le temps conséquent que vous m'avez accordé, tant dans les manipulations que dans la réflexion/rédaction, pour vos qualités pédagogiques et scientifiques, votre patience et confiance, et surtout votre bienveillance à mon égard. Merci Maïté pour nos discussions, tes conseils avisés, ton écoute et attention. Merci Fred pour toute la pédagogie dont tu sais faire preuve ainsi que ta bonne humeur ! J'ai beaucoup appris à vos côtés et je n'aurais pu rêver meilleurs encadrants, ce qui m'a permis d'apprécier pleinement cette aventure et pour cela vous avez toute ma gratitude !

J'adresse ensuite de chaleureux remerciements à mes co-directrices de thèse, Florence Pannier et Isabelle Le Hécho, pour la confiance qu'elles m'ont accordée durant ces trois années. Merci pour votre soutien, vos conseils, votre gentillesse (en particulier de m'avoir rassuré dans la dernière ligne droite), mais également pour vos critiques et votre recul vis-à-vis de mon sujet m'ayant permis d'améliorer ce manuscrit.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse, Hervé Gallard et Jérôme Viers, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. J'associe à ces remerciements Anne Probst et David Amouroux pour avoir accepté d'examiner ce travail. Je vous remercie plus particulièrement pour vos nombreux conseils quant à l'amélioration de mes publications.

Mes sincères remerciements vont également à Yves Thiry et Manuel Nicolas pour leur contribution dans cette thèse, ainsi que leur sympathie. Merci Yves pour ton enthousiasme vis-à-vis de mon sujet d'une façon générale, pour tes remarques et corrections qui m'ont permis d'améliorer mes publications et pour la mise en avant de ce sujet au sein d'Amorad ! Manuel, je tiens à te remercier pour nos discussions, tes remarques et corrections de ce manuscrit, pour avoir toujours répondu à mes demandes de données et d'informations.

Je remercie l'Agence Nationale de la Recherche (ANR11-RSNR-0002) et la région Nouvelle Aquitaine pour avoir financé cette thèse. Atteindre les objectifs fixés dans ce travail n'aurait pas été possible sans la collaboration avec l'Andra et l'équipe INRA-BEF, et avec l'Office National des Forêts et l'équipe du REseau National de suivi à long-terme des ECOsystèmes FORestiers. Je remercie plus particulièrement Paul-Olivier Redon pour sa contribution et sa réactivité vis-à-vis de l'étude du cycle de l'iode sur le site de Montiers ; et les agents responsables des placettes du réseau RENECOFOR pour leur soutien logistique pour l'échantillonnage des humus sélectionnés : Caroline Bruyere, Geoffroy Perals, Mauryne Vincent, Henri Juif, Didier Lagrede et Yves Le Vallegant.



J'aimerais fortement remercier Loïc Carasco, Daniel Orjolle et Anne-Cécile Grégoire au sein de l'IRSN pour leur intervention dans l'étude « incubation ». Plus spécifiquement, merci Anne-Cécile pour ton aide précieuse lors de la mise en place de cette étude, pour tes conseils, ton aide logistique et ta gentillesse ; Loïc pour ton aide d'une façon générale et la réalisation d'une partie des manipulations, mais également pour ton « toujours prêt à aider » et ton enthousiasme ; Daniel pour les mesures de spectrométrie gamma et le traitement des nombreux (désolée pour ton poigné !) spectres ainsi que ta bonne humeur !

Je remercie les membres du LCABIE de l'IPREM et ceux du SRTE de l'IRSN pour leur aide, de près ou de loin, et de leur accueil permettant ma bonne intégration dans ces deux instituts : Julie Baldanza, Hervé Pinaly, Jérôme Frayret, Géraldine Bourguet, Mickael Maysonnave, Marie Simon-Cornu, Philippe Calmon, Marc-André Gonze, Olivier Masson, Rodolfe Gilbin, Sylvie Pierrisnard, Nicolas Dubourg, Vanessa Tormos, Clara Theuret, etc. Je remercie plus particulièrement Arnaud Martin-Garin pour son accueil dans son laboratoire LR2T de l'IRSN et ses conseils, ainsi que Pierre Hurtevent pour ses remarques/conseils dans le cadre d'Amorad. Je remercie également Claire Della Vedova d'avoir pris le temps de m'initier et de m'avoir aidé pour les stat sur R, ainsi que Laureline Février et Laurent Garcia-Sanchez pour leur aide et être toujours prêt à répondre à mes questions sur le sujet !

Je remercie l'équipe des doctorants du LCABIE pour la bonne ambiance au labo : Manue, Mathieu, Maxime, Marina, Sarah, Andréa, Bastien, Dimitri, Gélito, etc. J'ai une pensée toute particulière pour mes amis Manoucx, Mathmath et Maximus qui m'ont permis de passer deux années de folie à Pau !! Je remercie également l'ensemble des doctorants du LR2T et du LECO qui m'ont plus que bien accueilli et intégré : Caro, Sophia, Rémi, Audrey, Cécile, Marie, (Peter). Et une pensée particulière à mon co-bureau Alex et mon co-étage Hamza pour l'entraide et la bonne ambiance de cette dernière année, et pour m'avoir donné la possibilité de rédiger au calme ! Un énorme merci à vous tous ☺

Je remercie très fort ma coloc pour toujours et amie, Babinette, pour ta joie de vivre que tu m'as transmise, ton soutien et tes encouragements, pour m'avoir changé les idées et tous les bons moments ensemble quoi !! J'ai également une pensée pour mes amis en dehors du labo qui sont là pour les bons et mauvais moments, et leur écoute : Cécilou, Lulu et Dédé.

Un immense merci à Guy Lumia qui m'a donné l'opportunité de découvrir le monde de la recherche et grâce à qui j'en fais à présent parti.

Au moment où je rédige ces dernières lignes, je pense très fort à ma famille, mes parents et mon Roumiii, pour leur confiance ces 27 dernières années, leur encouragement quotidien malgré la distance, leur amour indéfectible, et simplement pour avoir cru en moi, même quand ce n'était pas mon cas : je vous dédicace ce manuscrit.

# Résumé

Des radioisotopes de l'iode ( $^{131}\text{I}$ :  $t_{1/2} = 8,07$  jours et  $^{129}\text{I}$ :  $t_{1/2} = 15,7 \cdot 10^6$  ans) peuvent être introduits dans l'environnement par l'industrie nucléaire (retraitement et stockage de déchets nucléaires, accidents majeurs du type de Tchernobyl et Fukushima) et/ou par des applications médicales. En raison de leur accumulation possible dans la glande thyroïde, les radioisotopes de l'iode sont préoccupants pour la santé humaine. Du fait de sa longue période radioactive et de son intégration potentielle au cycle biogéochimique naturel de son isotope stable ( $^{127}\text{I}$ ), la persistance de  $^{129}\text{I}$  dans l'environnement revêt une grande importance en radioécologie. Alors que les forêts couvrent près du tiers du territoire français et européen et se caractérisent par l'interception puis le recyclage et l'accumulation de polluants et radionucléides émis dans l'environnement, très peu d'études se sont intéressées à la distribution de l'iode dans ces écosystèmes. Dans ce contexte, des axes de recherche ont été développés dans cette thèse afin de décrire qualitativement et quantitativement le cycle de l'iode et améliorer les prédictions à long-terme du comportement de  $^{129}\text{I}$  dans les écosystèmes forestiers.

Les pluies constituent une source majeure d'iode pour les sols et la végétation forestière (flux d'iode =  $7 - 48 \text{ g ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ ), les quantités apportées dépendant de la distance côtière et de la pluviométrie. L'iode apporté sous forme inorganique ( $\text{I}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ) ne représente que 35 à 62 %, le reste étant sous d'autres formes non identifiées. Lors de leur percolation au travers de la canopée, les pluies sont globalement enrichies en iode avec une modification de leur spéciation en iode, la proportion de l'iode inorganique diminuant jusqu'à 8 %. Ces retours au sol sous forme liquide restent majoritaires contrairement au retour au sol sous forme de litière (64 – 93 et 7 – 36 %, respectivement). L'humus représente un compartiment d'accumulation provisoire d'iode associé à la matière organique (taux d'accumulation d'iode dans l'humus =  $0,02 - 15,8 \text{ g ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ ). Ce compartiment constitue également une zone de réémission possible de l'iode par volatilisation (0,01 – 0,47 % volatilisé sur 4 mois lors d'expériences en laboratoire) ou de transfert vers le sol par lessivage lors d'évènements pluvieux. Du fait d'une stabilisation de l'iode sous des formes moins mobiles, ces deux processus, bien que présents dans le cas d'un apport continu, ont tendance à diminuer avec le temps. Cette thèse a montré que les teneurs d'iode dans les sols forestiers ( $0,4 - 35,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ) dépendent à la fois des apports atmosphériques et des chutes de litière, mais également de la capacité du sol à fixer l'iode. Ainsi, les conditions environnementales conduisant à une accumulation de matière organique et à la présence d'(oxy)hydroxydes métalliques dans les sols favorisent la rétention de I. Au final, le sol constitue le principal réservoir en iode (~99,9%), l'arbre ne représentant que < 0,03% du stock total en iode, confirmant que les quantités en cet élément recyclées par la végétation sont faibles, l'iode n'étant pas un oligo-élément pour les végétaux.

Ces travaux de thèse ont permis de combler le manque de données relatives d'une part à la répartition de l'iode au sein des écosystèmes forestiers et d'autre part, aux processus de réémissions (lessivage et volatilisation) liés à la dégradation de la matière organique. Les données générées lors de cette thèse permettent de mieux appréhender la modélisation du cycle de l'iode dans les écosystèmes forestiers.

Mots clés : Iode, Forêt, Cycle biogéochimique, Dépôt atmosphérique, Spéciation, Matière organique.



# Abstract

Radioisotopes of iodine ( $^{131}\text{I}$ :  $t_{1/2} = 8.07$  days and  $^{129}\text{I}$ :  $t_{1/2} = 15.7 \cdot 10^6$  years) can be introduced into the environment by the nuclear industry (reprocessing and storage of nuclear waste, major accidents such as Chernobyl and Fukushima) and medical applications. As radioisotopes of iodine may concentrate in thyroid gland, radioisotopes of iodine are of health concern.  $^{129}\text{I}$  is of major radioecological importance because it can potentially integrate natural biogeochemical cycle of its stable isotope ( $^{127}\text{I}$ ) due to its long half-life. While forests cover almost a third of French and European territory and are characterized by the interception, recycling and accumulation of pollutants and radionuclides released into environment, very few studies have focused on iodine distribution in these ecosystems. In this context, research developed in this thesis had the purpose of qualitative and quantitative description of the iodine cycle and long-term prediction of iodine behavior in forest ecosystems.

Rainfall appears to be a significant input flux of I in forests (iodine flux =  $7 - 48 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ), depending on coast distance and precipitation amount. Iodine input in inorganic forms ( $\text{I}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ) represents only 35 to 62 %, the rest being in other unidentified forms. During their percolation through the canopy, rainfall are generally enriched in iodine with a change in iodine speciation, the proportion of inorganic iodine decreasing to 8 %. These returns to soil in liquid form remain majority, contrary to returns to soil in litterfall form (64 – 93 and 7 – 36 %, respectively). Humus would act as a temporary iodine accumulation layer through its association with organic matter (iodine accumulation rates in humus =  $0.02 - 15.8 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ). Humus layer also behaves as potential iodine mobilisation source by volatilization (0.01 – 0.47 % volatilized over 4 months during laboratory experiments) or transfer to the soil by leaching during rainy events. Due to iodine stabilization in less mobile forms, these two processes, although present in the case of a continuous supply, tend to decrease with time. This thesis has demonstrated that iodine levels in soils ( $0.4 - 35.7 \text{ mg kg}^{-1}$ ) depend both on its atmospheric and litterfall inputs, but also on the soil's ability to fix iodine. Thus, environmental conditions characterized by organic matter accumulation and presence of metal (oxy)hydroxides in soils promote iodine retention. Thereafter, soil is the main iodine reservoir (~99.9%), tree accounting for less than 0.03 % of the total I stock confirming that the amounts of this element recycled by vegetation are low, iodine being not an essential element for vegetals.

This thesis contributes thus to fill some gaps in the knowledge of iodine distribution within forests and on the re-emission processes (leaching and volatilization) linked to organic matter degradation. The data issued from this thesis help to better understand the modeling of iodine cycle in forest ecosystems.

***Keywords*** : Iodine, Forest, Biogeochemical cycling, Atmospheric deposition, Speciation, Organic Matter.

# Sommaire

Remerciements .....	I
Résumé .....	III
Abstract .....	IV
Sommaire .....	V
Liste des Figures.....	VII
Liste des Tableaux.....	XI
Avant-propos .....	XVII
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE 1 : Synthèse bibliographique & Problématique scientifique.....	5
Partie 1 : Etat de l'art.....	7
I. Généralités sur l'iode.....	7
I.1. Chimie de l'iode .....	7
I.2. Sources naturelles et anthropiques de I dans l'environnement.....	8
I.3. Iode et santé humaine .....	10
II. L'iode dans l'environnement.....	10
II.1. Les apports atmosphériques en I vers les écosystèmes terrestres .....	10
II.2. Iode et sol .....	13
II.2.1. Le compartiment sol .....	13
II.2.2. L'iode dans les sols .....	15
II.2.2.1. Sorption de l'iode sur les phases solides du sol .....	16
II.2.2.2. Rôle des microorganismes du sol .....	17
II.2.2.3. L'iode dans la phase liquide du sol .....	17
II.2.2.4. Volatilisation de l'iode du sol.....	19
II.3. Iode et végétation terrestre .....	21
II.3.1. Prélèvement racinaire de l'iode .....	22
II.3.2. Absorption foliaire de l'iode .....	24
III. Dynamique des éléments au sein des écosystèmes forestiers.....	26
III.1. Cycle biogéochimique d'un élément en milieu forestier .....	27
III.1.1. Principe général d'un cycle biogéochimique.....	27
III.1.2. Modèle conceptuel à compartiments et à flux .....	29
III.1.3. Interaction des apports atmosphériques avec la canopée forestière .....	31
III.2. L'iode dans les écosystèmes forestiers.....	33

III.2.1. Iode et sols forestiers .....	33
III.2.2. Iode et végétation forestière .....	37
III.2.3. Modélisation du comportement de l'iode dans ce système .....	39
Partie 2 : Problématique scientifique et objectifs visés .....	43
CHAPITRE 2 : Cycle biogéochimique de l'iode dans un écosystème forestier .....	45
I. Introduction .....	46
II. Article 1 « Iodine distribution and cycling in a beech ( <i>Fagus sylvatica</i> ) temperate forest » .....	48
III. Conclusions du chapitre .....	74
CHAPITRE 3 : Etude de l'influence des conditions environnementales sur la répartition de l'iode dans les écosystèmes forestiers français .....	75
I. Introduction .....	76
II. Article 2 « Impact of forest canopy on iodine, selenium and cesium atmospheric inputs on forests ecosystems » .....	79
III. Article 3 « Iodine budget in forest soils : influence of environmental conditions and soil physicochemical properties » .....	113
IV. Conclusions du chapitre .....	145
CHAPITRE 4 : Etude de la disponibilité et de la volatilisation de l'iode à partir de l'humus .....	147
I. Introduction .....	148
II. Article 4 : « Iodine availability and volatilization from contrasted humus » .....	150
III. Conclusions du chapitre .....	200
Discussion générale et perspectives .....	201
I. Discussion générale .....	202
II. Conclusion générale .....	208
III. Perspectives .....	210
Références bibliographiques .....	213
Annexe I .....	230
Annexe II .....	233



# Liste des Figures

## Chapitre 1

<b>Figure chap1 - 1:</b> Diagramme potentiel (Eh) – pH pour l'iode dans l'eau à 25 °C (Fuge and Johnson, 2015).	7
<b>Figure chap1 - 2:</b> Cycle biogéochimique global de l'iode (Yeager <i>et al.</i> , 2017).	8
<b>Figure chap1 - 3:</b> Schéma simplifié d'un profil de sol.	14
<b>Figure chap1 - 4:</b> Hypothèses proposées par Kato <i>et al.</i> (2013) pour l'absorption de I par des racines de riz.	23
<b>Figure chap1 - 5:</b> Schéma simplifié du fonctionnement d'un écosystème forestier avec les trois sous-cycles constituant le cycle biogéochimique. Pluiolessivats : percolation des eaux pluviales à travers le feuillage.	27
<b>Figure chap1 - 6:</b> Schéma récapitulatif des principaux flux considérés dans le modèle conceptuel.	29
<b>Figure chap1 - 7:</b> Schéma simplifié de la modification de la composition des apports atmosphériques suite à leur interaction avec la canopée forestière.	31
<b>Figure chap1 - 8:</b> Concentrations en iode stable et ratio molaire iode : carbone (I : C) selon la profondeur de sol pour des sols forestiers (Woodland 1 et 2) et arables (Arable 1 et 2) en Angleterre (Shetaya, 2011).	35
<b>Figure chap1 - 9:</b> Concentrations en iode stable et ratio molaire iode : carbone (I : C) selon la profondeur de sol pour des sols de forêt de feuillus et de conifères (respectivement, Deciduous et Coniferous forest) et rizière (Paddy) au Japon (Xu <i>et al.</i> , 2016).	35
<b>Figure chap1 - 10:</b> Comparaison des ratios $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ dans l'orme à Rochester, l'acacia à West Valley et l'acacia à Karlsruhe (site de comparaison forestier allemand) pour différents compartiments environnementaux (Trunk = bois du tronc ; Deep soil = couche de sol profonde ; Bark = écorce ; Surface = couche de sol de surface ; Water = eau de rivière) (Rao <i>et al.</i> , 2002).	39
<b>Figure chap1 - 11:</b> Modèle dynamique pour le cycle de l'iode en écosystème forestier de conifères développé par Bostock (2004) (Atmospheric deposition = apports atmosphériques ; Tree tissues = tissus de l'arbre ; Trunk wood = bois du tronc ; Needle = aiguilles ; Organic soil = sol organique ; Mineral soil = sol minéral ; Soil solution = solution du sol ; Fast and Slow sorption = sorption rapide et lente).	41
<b>Figure chap1 - 12:</b> Axes de recherche développés dans ce travail de thèse.	44

## Chapitre 2

<b>Figure chap2.I - 1:</b> Localisation des trois stations biogéochimiques du site de recherche expérimentale de Montiers (S1: parcelle 1, S2: parcelle 2 et S3: parcelle 3) et de la tour à flux (FT). Adaptée de Calvaruso <i>et al.</i> (2017).	47
--	----

## Article 1

<b>Figure art.1 - 1:</b> Total iodine concentration in soil. Mean values with Relative Standard Deviation (RSD) for each three sub-plots (S21, S22 and S23). Dots correspond to the mean depth of layer sampling.	60
<b>Figure art.1 - 2:</b> (a) Proportion of I in water-soluble soil fraction ( $I_{\text{labile}}$ ) and I associated to the pool of soil organic matter ( $I_{\text{OM}}$ ) according to depth. (b) Molar ratio of $I_{\text{OM}}$ to $C_{\text{org}}$ as a function of depth. Results presented as average and standard deviation of values of the three sub-plots. Dots correspond to the mean depth of layer	

sampling. (c) Organic carbon ( $C_{org}$ ) concentration in the calci-brunisol according to depth (adapted from Calvaruso et al., 2017)..... 62

**Figure art.1 - 3:** Iodine stocks ( $g\ ha^{-1}$ ), water fluxes ( $-$ ) measured in the period March 2014 – March 2017 and annual fluxes ( $g\ ha^{-1}y^{-1}$ ) involved in I cycling ( $--$ ) (mean value  $\pm$  standard deviation). ..... 65

### Chapitre 3

**Figure chap3.I. - 1:** Sites forestiers étudiés et les compartiments environnementaux suivis du réseau français RENECOFOR (soil = sol ; litter = litière ; rainfall = pluie ; throughfall = pluviollessivat ; soil solution = solution de sol). ..... 78

### Article 2

**Figure art.2 - 1:** Annual rainfall amount ( $n = 27$  sites) and its interception by canopy ( $n = 14$  sites) for studied sites. CHP: Pedunculate Oak; CHS: Sessile Oak; CPS: Pedunculate/Sessile Oak; HET: Beech; DOU: Douglas; EPC: Spruce; PS: Scots Pines; SP: Silver Fir. .... 87

**Figure art.2 - 2:** Monthly throughfall amount as function of monthly rainfall amount for each deciduous trees stand and according to season. HET: Beech; CHP: Pedunculate Oak; CHS: Sessile Oak; CPS: Pedunculate/Sessile Oak. .... 89

**Figure art.2 - 3:** Relationship between annual VWM  $I_{tot}$  concentrations in rainfall and coast distance and annual VWM  $Na_{tot}$  concentrations in rainfall. Relationship between annual VWM  $Cl_{tot}$  concentrations in rainfall and those of  $Na_{tot}$ . Relationship between I/Na enrichment factors relative to seawater and coast distance..... 91

**Figure art.2 - 4:** Relationship between annual VWM  $Se_{tot}$  concentrations in rainfall and coast distance and annual VWM  $Na_{tot}$  concentrations in rainfall. Relationship between annual VWM  $I_{tot}$  and  $Se_{tot}$  concentrations in rainfall. Relationship between I/Na and Se/Na enrichment factors relative to seawater composition. .... 92

**Figure art.2 - 5:** Annual rainfall fluxes of  $I_{tot}$ ,  $Se_{tot}$  and  $C_{Stot}$  in studied sites ( $n = 27$  sites). CHP: Pedunculate Oak; CHS: Sessile Oak; CPS: Pedunculate/Sessile Oak; HET: Beech; DOU: Douglas; EPC: Spruce; PS: Scots Pines; SP: Silver Fir..... 94

**Figure art.2 - 6:** Annual proportions of iodide, iodate and « other » iodine in rainfall ( $n = 27$  sites). CHP: Pedunculate Oak; CHS: Sessile Oak; CPS: Pedunculate/Sessile Oak; HET: Beech; DOU: Douglas; EPC: Spruce; PS: Scots Pines; SP: Silver Fir. .... 96

**Figure art.2 - 7:** Correlation between annual VWM total I and iodate and iodide concentrations in rainfall. Annual VWM iodate and iodide concentrations as function of coast distance. .... 96

**Figure art.2 - 8:** Annual throughfall fluxes of  $I_{tot}$ ,  $Se_{tot}$  and  $C_{Stot}$  of studied sites ( $n = 14$  sites). CHP: Pedunculate Oak; CHS: Sessile Oak; CPS: Pedunculate/Sessile Oak; HET: Beech; EPC: Spruce; PS: Scots Pines; SP: Silver Fir. Correlations between NTF of  $I_{tot}$  and those of  $Na_{tot}$ ,  $Se_{tot}$  and  $C_{Stot}$ . .... 98

**Figure art.2 - 9:** Annual net throughfall (NTF), dry depositions washed off by TF ( $DD_{TF}$ ) and canopy exchange (CE) fluxes of  $I_{tot}$ ,  $Se_{tot}$  and  $C_{Stot}$  for studied sites. CHP: Pedunculate Oak; CHS: Sessile Oak; CPS: Pedunculate/Sessile Oak; HET: Beech; EPC: Spruce; PS: Scots Pines; SP: Silver Fir. .... 99

**Figure art.2 - 10:** Annual net throughfall (NTF) for  $I_{tot}$  as function of annual NTF for “other” I. Annual NTF for I as function of annual estimated iodine dry depositions washed off by throughfall ( $DD_{TF}$ ). .... 102

**Figure art.2 - S1:** Boxplot distribution of monthly DOC concentrations in throughfall according to month and tree species. Letters represent significant different distributions according to pairwise Wilcoxon test, with Holm adjustment for  $p$ -values. Black dots correspond to mean value. Kruskal-Wallis rank for global test:  $\chi^2 = 67.24$ ,  $p$ -value  $< 0.001$  and  $\chi^2 = 34.49$ ,  $p$ -value  $< 0.001$ , respectively. .... 108

**Figure art.2 - S2:** Example of IC-ICP-MS chromatograms of inorganic iodine species in rainfall and throughfall (sample EPC08, February 2017)..... 109

### Article 3

<b>Figure art.3 - 1:</b> Boxplots of iodine concentrations in litterfall (n = 49 sites), humus (n = 51 sites) and soil (n = 50 sites).....	120
<b>Figure art.3 - 2:</b> Litterfall iodine concentrations as a function of average annual iodine concentrations in rainfall (n = 27 sites). .....	122
<b>Figure art.3 - 3:</b> Soil iodine concentrations as function of total iodine input to soil (n = 13 sites).....	127
<b>Figure art.3 - 4:</b> Iodine in situ KD (Ln-transformed) as function of organic carbon in situ concentration ratio (Ln-transformed) (n = 14 sites). Dots and error bars correspond to mean value and standard error, respectively. Period: September 2016 – August 2017.....	128
<b>Figure art.3 - S1.</b> Studied forest sites and the corresponding compartments of the French RENECOFOR network. CHP=Pedunculate Oak; CHS=Sessile Oak; CPS=Sessile/Ped. Oak; DOU=Douglas fir; EPC=Spruce; HET=Beech; PL=Black Pine; PM=Maritime Pine; PS=Scots Pine; SP=Silver fir. ....	133
<b>Figure art.3 - S2.</b> Iodine inventories in French forests. Range, <i>mean</i> and median values. ....	134
<b>Figure art.3 - S3.</b> Boxplot distribution of litterfall iodine concentrations against climatic conditions. The letters represent significant different distributions according to pairwise Wilcoxon test, with Holm adjustment for p-values. Black dots correspond to mean value. Kruskal-Wallis rank for global test: $\chi^2 = 19.49$ , p-value < 0.001.....	134
<b>Figure art.3 - S4.</b> Boxplot distribution of humus iodine stocks against tree species. The letters represent significant different distributions according to pairwise Wilcoxon test, with Holm adjustment for p-values. Black dots correspond to mean value. Kruskal-Wallis rank for global test: $\chi^2 = 20.74$ , p-value < 0.001...	135
<b>Figure art.3 - S5.</b> Boxplot distribution of iodine accumulation rate in humus against tree species. The letters represent significant different distributions according to pairwise Wilcoxon test, with Holm adjustment for p-values. Black dots correspond to mean value. Kruskal-Wallis rank for global test: $\chi^2 = 28.30$ , p-value < 0.001.....	135
<b>Figure art.3 - S6.</b> Boxplot distribution of humus iodine concentrations against humus forms. The letters represent significant different distributions according to pairwise Wilcoxon test, with Holm adjustment for p-values. Black dots correspond to mean value. Kruskal-Wallis rank for global test: $\chi^2 = 6.19$ , p-value < 0.05. ....	136
<b>Figure art.3 - S7.</b> Boxplot distribution of soil iodine concentrations against tree species. The letters represent significant different distributions according to pairwise Wilcoxon test, with Holm adjustment for p-values. Black dots correspond to mean value. Kruskal-Wallis rank for global test: $\chi^2 = 23.15$ , p-value < 0.001...	136
<b>Figure art.3 - S8.</b> Boxplot distribution of soil iodine concentrations against climatic conditions. The letters represent significant different distributions according to pairwise Wilcoxon test, with Holm adjustment for p-values. Black dots correspond to mean value. Kruskal-Wallis rank for global test: $\chi^2 = 13.82$ , p-value < 0.01.....	137

### Chapitre 4

<b>Figure chap4 - 1 :</b> Localisation des sites d'échantillonnage sur le territoire français. ....	149
<b>Figure chap4 - 2 :</b> Chambres d'incubation à 28°C avec 6 flacons contenant les humus non dopés et 12 flacons contenant les humus dopés avec <sup>125</sup> I équipés de pièges à charbon actif pour l'iode 125 volatil. ....	149

## Article 4

<b>Figure art.4 - 1</b> : The experimental incubation system. ....	155
<b>Figure art.4 - 2</b> : Carbon sources proportion of Biolog Microplates accounted as positives for each sampling time for (a) spiked humus (R1) and (b) unspiked humus (R3) (n = 1). ....	160
<b>Figure art.4 - 3</b> : Evolution of added <sup>125</sup> I water-available, organic and residual fractions according to incubation time for mull and moder humus. Dots correspond to experimental mean of duplicates with standard deviation and lines correspond to model fitted to experimental data.....	162
<b>Figure art.4 - 4</b> : Native <sup>127</sup> I water-available, organic and residual fractions at the end of experiment (t-112) for unspiked humus, compared to those of added <sup>125</sup> I at t-112. Mean values for duplicates and standard deviation.....	163
<b>Figure art.4 - 5</b> : <sup>125</sup> I concentration in solution as function of those of dissolved organic carbon for water-available fraction according to (a) mull and (b) moder humus. ....	166
<b>Figure art.4 - 6</b> : Cumulative flux of volatilized <sup>125</sup> I over the 125 days monitoring period for each humus. R1 and R2 correspond to duplicates. Dots correspond to experimental value with standard deviation and lines correspond to model fitted to experimental data. ....	168
<b>Figure art.4 - 7</b> : Mean of <sup>125</sup> I volatilization rate by sampling time as function of water-available <sup>125</sup> I fraction according to humus. ....	170
<b>Figure art.4 - S1</b> : Localisation of sampling sites (CHP40, CHS35, HET25, HET29, SP25 and SP63) in French territory.....	177
<b>Figure art.4 - S2</b> : Evolution of water content of spiked <sup>125</sup> I humus during incubation time for duplicates (R1 and R2) of studied humus.....	178
<b>Figure art.4 - S3</b> : Fluorescence index measured in water-extracts (water) and TMAH-extracts (TMAH) of studied humus. Mean values for duplicates (R1 and R2) with standard deviation. ....	179
<b>Figure art.4 - S4</b> : Total <sup>125</sup> I activity of spiked humus during incubation time. Dots correspond to mean ( $\pm$ standard deviation) for duplicates (R1 and R2) at each sampling time. Black line correspond to total <sup>125</sup> I activity mean for the seven samplings with dotted black lines as standard deviation.....	180
<b>Figure art.4 - S5</b> : Iodine-125 volatilization rates from humus over 125 days period. Uncertainties correspond to standard deviation.....	181

## Discussion générale

<b>Figure D. - 1</b> : Représentation en boxplot des stocks en iode dans les sols forestiers de l'ONF et de Montiers. ....	204
<b>Figure D. - 2</b> : (a) à (d) Corrélations entre les concentrations en iode et en carbone organique dissous dans les solutions de sol de 0, -10, -30 et -60cm pour le site de Montiers. (e) et (f) Corrélations entre les concentrations en <sup>125</sup> I et en carbone organique dissous dans les extraits à l'eau des humus dopés. ....	207
<b>Figure D. - 3</b> : Schéma récapitulatif des grandes conclusions de la thèse. ....	209

# Liste des Tableaux

## Chapitre 1

<b>Tableau chap1 - 1:</b> Les sources anthropiques majeures de $^{129}\text{I}$ dans l'environnement (d'après Yeager al., 2017). .....	9
<b>Tableau chap1 - 2:</b> Concentrations totales en iode stable mesurées dans des eaux de pluie et proportions des espèces iodées reportées dans la littérature. Les gammes de valeurs sont données entre parenthèses. ....	12
<b>Tableau chap1 - 3:</b> Valeurs de $K_d$ pour l'iode, le sélénium, le chlore et le césium selon le type de sol (d'après AIEA, 2010). .....	19
<b>Tableau chap1 - 4:</b> Concentrations naturelles en iode dans les échantillons végétaux (d'après Fuge and Johnson, 2015). .....	22
<b>Tableau chap1 - 5:</b> Tableau récapitulatif des concentrations en iode stable ( $^{127}\text{I}$ ) rapportées dans la littérature pour des sols forestiers. ....	33
<b>Tableau chap1 - 6:</b> Concentrations en iode stable ( $^{127}\text{I}$ ), en iode 129 ( $^{129}\text{I}$ ) et leur rapport dans différents compartiments des arbres et pour différents groupes de végétaux. ....	37
<b>Tableau chap1 - 7:</b> Tableau bilan présentant le modèle de bilan de masse et le modèle dynamique développé par Bostock (2004) pour l'iode dans les écosystèmes forestiers. ....	40

## Article 1

<b>Table art.1 - 1:</b> Standing dry mass and annual biomass production in the stand compartments of "Montiers" site (mean value $\pm$ standard deviation). .....	56
<b>Table art.1 - 2:</b> Equations used to calculate mean annual fluxes involved in I cycling. ....	58
<b>Table art.1 - 3:</b> Iodine concentrations and stocks in the stand compartments of "Montiers" site (mean value $\pm$ standard deviation), and its relative distribution in aboveground biomass or stand plot. ....	59
<b>Table art.1 - 4:</b> Pearson's correlation matrix of the soil parameters and water soluble .....	61
<b>Table art.1 - 5:</b> Annual water fluxes, I concentrations and I annual water fluxes measured in the period March 2014 – March 2017 (mean value $\pm$ standard deviation). RF: rainfall flux; BCF: below canopy flux; NT: net throughfall; NBCF: net below canopy flux; $\text{DD}_{\text{TF}}$ : dry deposition driven by throughfall; $\text{DD}_{\text{BCF}}$ : dry deposition driven by BCF. ....	66
<b>Table art.1 - 6:</b> Iodine annual fluxes involved in I cycling (mean value $\pm$ standard deviation). ....	67

## Article 2

<b>Table art.2 - S1:</b> Environmental conditions characteristics of studied sites and type of water monitored. ....	109
<b>Table art.2 - S2 :</b> Annual average of water amount, pH and dissolved organic carbon (DOC) concentration (conc.) of rainfall and throughfall of studied sites. ....	110
<b>Table art.2 - S3 :</b> Annual average of total iodine concentrations (conc.) and proportions of $\text{I}^-$ , $\text{IO}_3^-$ and $\text{I}^{\text{other}}$ , total selenium and cesium concentrations of rainfall and throughfall of studied sites. ....	111
<b>Table art.2 - S4:</b> Spearman correlation coefficients ( $p > 0.05$ , $p < 0.05$ , $p < 0.01$ , $p < 0.001$ ) for all months by site and element between elemental concentration and water amount, between element flux and water amount, and between element concentration and their flux. ....	112

### Article 3

<b>Table art.3 - 1:</b> Statistical analyses for soil I concentrations. Summary of <i>p</i> -values obtained with univariate linear regression (ULR) and multiple linear regression (MLR) analyses. Non-significant variables are in black and significant variables are in blue. ....	121
<b>Table art.3 - 2:</b> Statistical analyses for soil I concentrations. Summary of <i>p</i> -values obtained with univariate linear regression (ULR) and multiple linear regression (MLR) analyses. Non-significant variables are in black and significant variables are in blue. ....	125
<b>Table art.3 - S1.</b> Environmental condition characteristics of studied sites. ....	138
<b>Table art.3 - S2.</b> Physicochemical properties of soils (0 – 40 cm) and humus, humus and litterfall masses and dry mass residence time in humus (tresDM) in studied sites (data provided by ONF – RENECOFOR). ....	139
<b>Table art.3 - S3.</b> Numerical and categorical candidate explanatory variables versus studied response variables. ....	141
<b>Table art.3 - S4.</b> Dataset related to average annual iodine concentrations and fluxes in rainfall, throughfall and soil solution, iodine concentrations, stocks and fluxes in litterfalls, humus and soils, iodine accumulation rates in humus and residence time of I in humus and soil in the studied sites. ....	142
<b>Table art.3 - S5.</b> Pearson correlation matrix of selected explanatory variables in order to explain humus I concentrations. ....	143
<b>Table art.3 - S6.</b> Pearson correlation matrix of selected explanatory variables in order to explain soil I concentrations. ....	144

### Article 4

<b>Table art.4 - 1 :</b> Sites description for the six studied humus. ....	154
<b>Table art.4 - 2 :</b> Mean values ( $\pm$ standard deviation) of pH <sub>water</sub> , carbon content (%C) and carbon-to-nitrogen (C/N) ratio of spiked (R1 and R2) and unspiked (R3 and R4) humus. ....	159
<b>Table art.4 - S1 :</b> Evolution of pH <sub>water</sub> , carbon content (%C) and carbon-to-nitrogen (C/N) ratio of spiked (R1 and R2) humus. ....	182
<b>Table art.4 - S2 :</b> Evolution of pH <sub>water</sub> , carbon content (%C) and carbon-to-nitrogen (C/N) ratio of unspiked (R3 and R4) humus. ....	183
<b>Table art.4 - S3 :</b> Concentrations of dissolved organic carbon (mg L <sup>-1</sup> ) for the three successive water-extractions (W1, W2 and W3) of spiked (R1 and R2) humus. ....	184
<b>Table art.4 - S4 :</b> Concentrations of <sup>125</sup> I for the three successive water-extractions (Bq mL <sup>-1</sup> ; W1, W2 and W3) and TMAH-extractions (Bq mL <sup>-1</sup> ; TM1, TM2 and TM3), and total <sup>125</sup> I concentration (Bq g <sup>-1</sup> ) of spiked (R1 and R2) humus. ....	185
<b>Table art.4 - S5 :</b> Concentrations of native <sup>127</sup> I for the three successive water-extractions ( $\mu$ g L <sup>-1</sup> ; W1, W2 and W3) and TMAH-extractions ( $\mu$ g L <sup>-1</sup> ; TM1, TM2 and TM3), and total <sup>125</sup> I concentration (mg kg <sup>-1</sup> ) of unspiked (R3 and R4) humus. ....	188
<b>Table art.4 - S6 :</b> The rate coefficient (k) and the percentage of <sup>125</sup> I initial (A <sub>0</sub> ) and final (A <sub>f</sub> ) determined by modelling for water-available (w) and residual (r) fractions according to humus samples. ....	190
<b>Table art.4 - S7 :</b> Evolution of <sup>125</sup> I water-available, organic and residual fractions (%) of spiked (R1 and R2) humus. ....	191
<b>Table art.4 - S8 :</b> Evolution of stable iodine water-available, organic and residual fractions (%) of unspiked (R3 and R4) humus. ....	192
<b>Table art.4 - S9 :</b> Iodine-125 volatilization rates and cumulative flux of volatilised <sup>125</sup> I from spiked humus. ....	193

**Table art.4 - S10:** The rate constant (k) and the total percentage of  $^{125}\text{I}$  final (t-final) determined by modelling and the total percentage of  $^{125}\text{I}$  after 125 days of incubation (t-125) measured for volatilized fraction according to study conditions..... 199

### *Discussion générale*

**Tableau D. - 1 :** Liste des processus impliqués dans les modèles TRIPS (Thiry *et al.*, 2018) et TREE4 (Rapport IRSN, 2018) et les sources d'information..... 212





# Glossaire

## -A-

**AF** : acide fulvique

**AH** : acide humique

**AMORAD** : Amélioration des MOdèles de prévision de la dispersion et d'évaluation de l'impact des RADionucléides au sein de l'environnement

**Andra** : Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs

**ANR** : Agence Nationale de la Recherche

## -B-

**BEF** : unité de Biogéochimie des Écosystèmes Forestiers

## -C-

**CATAENAT** : Charge Acide Totale d'origine Atmosphérique dans les Ecosystèmes Naturels Terrestres

**CE** : flux d'échange avec la canopée

**CEC** : Capacité d'Echange Cationique

**CH<sub>3</sub>I** : iodure de méthyle ou iodométhane

**CIGEO** : Centre Industriel de stockage GEOlogique

**CNRS** : Centre National de la Recherche Scientifique

**C<sub>org</sub>** : carbone organique

## -D-

**DD** : dépôts secs atmosphérique

**DM** : matière sèche

**DOC** : carbone organique dissous

## -F-

**FE** : facteur d'enrichissement

**F<sub>t</sub>** : facteur de translocation

**FT** : facteur de transfert

## -H-

**HA-MAVL** : déchets radioactifs de haute et moyenne activités et à vie longue

**HAVL** : déchets radioactifs à haute activité et à vie longue

**HIO** : acide hypoiodeux

**HMW** : molécule à haut poids moléculaire

**HPLC** : chromatographie liquide à haute performance

## -I-

**ICOBTE** : International Conference On the Biogeochemistry of Trace Elements

**ICP Forests** : International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests

**ICP-MS** : spectrométrie de masse à plasma induit

**ICRER** : International Conference on Radioecology and Environmental Radioactivity

**INRA** : Institut National de la Recherche Agronomique

**IPREM** : Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux

**IRSN** : Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire

## -K-

**K<sub>d</sub>** : coefficient de partage solide – liquide

**-L-**

**LCABIE** : Laboratoire de Chimie Analytique, Bio-Inorganique et Environnement

**LD** : limite de détection

**LF** : chute de litière

**LMW** : molécule à bas poids moléculaire

**LR2T** : Laboratoire de Recherche sur les Transferts de radionucléides dans les écosystèmes Terrestres

**-M-**

**MO** : matière organique

**MOF** : matière organique fraîche

**MOL** : matière organique labile

**MOS** : matière organique stable

**-N-**

**NTF** : flux net sous couvert

**-O-**

**OF** : couche organique de fragmentation

**OH** : couche organique humifié

**OL** : couche organique de litière

**ONF** : Office National des Forêts

**Ope** : Observatoire pérenne de l'environnement

**-R-**

**R** : flux de demande annuel en élément par l'arbre dans le modèle conceptuel à compartiments et à flux

**RENECOFOR** : REseau National de suivi à long terme des ECOsystèmes FORestiers

**RF** : flux *via* les pluies (rainfall)

**RN** : radionucléides

**-S-**

**SEC** : chromatographie d'exclusion stérique

**SH** : substance humique

**-T-**

**TF** : flux *via* les pluiolessivats (throughfall)

**TI** : flux de transfert interne annuel en élément par l'arbre dans le modèle conceptuel à compartiments et à flux

**TMAH** : tétra méthyle ammonium hydroxyde

**-U-**

**U** : flux de prélèvement annuel en élément par l'arbre dans le modèle conceptuel à compartiments et à flux

**UPPA** : Université de Pau et des Pays de l'Adour

**UV** : ultraviolet

**-X-**

**XANES** : spectroscopie d'absorption des rayons X

# Avant-propos

Le travail de recherche mené durant cette thèse a été réalisé au sein de deux laboratoires aux compétences complémentaires : le LR2T (Laboratoire de Recherche sur les Transferts de radionucléides dans les écosystèmes Terrestres) de l'IRSN menant des recherches concernant l'ensemble des voies de transfert des radionucléides au sein de la biosphère terrestre, et l'IPREM (Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux) au sein de l'équipe LCABIE (Laboratoire de Chimie Analytique, Bio-Inorganique et Environnement), unité mixte de recherche entre le CNRS et l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA), menant des recherches concernant, entre autres, le développement de nouveaux outils et méthodes d'analyse pour la compréhension des mécanismes physico-chimiques et (micro)biologiques contrôlant le devenir et les effets des contaminants et des éléments traces dans l'environnement.

Cette thèse a été cofinancée par la Région Nouvelle Aquitaine et par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dans le programme "Investissements d'Avenir" (ANR11-RSNR-0002).

Dans le cadre du premier axe de recherche de cette thèse (**Chapitre 2**), ce travail a bénéficié d'une collaboration avec l'Andra fournissant, avec l'équipe INRA-BEF, les échantillons nécessaires pour l'étude du cycle biogéochimique complet de l'iode réalisée dans la forêt domaniale de Montiers de l'Observatoire Pérenne de l'Environnement (Ope) (responsable scientifique : Paul-Olivier Redon).

Pour l'étude de la distribution de l'iode dans les écosystèmes forestiers français (**Chapitre 3**), ce travail a bénéficié d'une collaboration avec l'Office National des Forêts (ONF). L'ensemble des échantillons, ainsi que leurs caractéristiques physiques et chimiques (hors teneurs en iode, sélénium et césium), ont été fournis par l'équipe du REseau National de suivi à long-terme des ECOsystèmes FORestiers (RENECOFOR). De même, dans le cadre de l'étude relative à l'évolution de la disponibilité de l'iode et de sa volatilisation dans l'humus (**Chapitre 4**), cette thèse a bénéficié de la collaboration de l'ONF *via* le soutien logistique des agents responsables des placettes du réseau pour l'échantillonnage des humus sélectionnés (responsable scientifique et technique: Manuel Nicolas).



Ce travail de thèse a été valorisé, ou est en cours de valorisation, dans le cadre de publications et de communications :

#### *Publications*

- Roulier, M., Bueno, M., Thiry, Y., Coppin, F., Redon, P-O., Le Hécho, I., Pannier, F. 2018. Iodine distribution and cycling in a beech (*Fagus sylvatica*) temperate forest. *Science of Total Environment*, 645:431-440.
- Roulier, M., Coppin, F., Bueno, M., Nicolas, M., Thiry, Y., Della Vedova, C., Février, L., Pannier, F., Le Hécho, I. Iodine budget in forest soils: influence of environmental conditions and soil physicochemical properties. Soumis dans *Chemosphere*.
- Roulier, M., Bueno, M., Coppin, F., Nicolas, M., Thiry, Y., Le Hécho, I., Pannier, F. Impact of forest canopy on iodine, selenium and cesium atmospheric inputs on forests ecosystems. En préparation pour soumission dans *Atmospheric Environment*.
- Roulier, M., Carasco, L., Orjollet, D., Bueno, M., Pannier, F., Le Hécho, I., Nicolas, M., Coppin, F. Iodine availability and volatilization from contrasted humus. En préparation pour soumission dans *Geoderma*.

#### *Communications*

- ICOBTE : 14<sup>th</sup> International conference on the biogeochemistry of trace elements (Juillet 2017; Zurich, Suisse)  
Marine Roulier, M. Bueno, Y. Thiry, F. Coppin, F. Pannier and I. Le Hécho  
“Deciphering the biogeochemical cycle of iodine in forest ecosystems” (Poster)
- ICRER : 4<sup>th</sup> International conference on radioecology and environmental radioactivity (Septembre 2017; Berlin, Allemagne)  
Marine Roulier, M. Bueno, Y. Thiry, F. Coppin, I. Le Hécho and F. Pannier  
“Deciphering the biogeochemical cycles of iodine and caesium in a temperate forest ecosystem” (Oral)
- Colloque 25 ans RENECOFOR (octobre 2017; France, Beaune)  
Marine Roulier, M. Bueno, F. Coppin, Y. Thiry, I. Le Hécho and F. Pannier  
“Iode dans les écosystèmes forestiers français: teneurs, formes chimiques et influence des conditions environnementales” (Poster)

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'iode (I) est un élément important pour la santé humaine pouvant être à la fois bénéfique en tant qu'élément essentiel constitutif des hormones thyroïdiennes ou néfaste en tant que cancérigène potentiel sous forme d'iode radioactif généré par les activités nucléaires anthropiques.

Bien que l'iode soit naturellement présent à l'état de trace, cet élément est ubiquiste dans l'environnement. Il existe dans plusieurs états d'oxydation (-1, 0, +1, +3, +5, +7) pouvant conduire à des formes inorganiques et organiques iodées. La mobilité de l'iode dans l'environnement dépend de sa spéciation (i.e. sa forme chimique) et des processus physico-chimiques et biologiques. Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été conduites sur la biogéochimie de l'iode largement motivées par l'intérêt du devenir de l'iode radioactif dans l'environnement.

L'iode est pris en compte dans le contexte de l'évaluation du risque radiologique associé aux zones de stockage à long-terme des déchets radioactifs dans les formations géologiques du fait de la présence, avec  $^{79}\text{Se}$  et  $^{36}\text{Cl}$ , de l'isotope  $^{129}\text{I}$  ( $t_{1/2} = 15,7 \times 10^6$  ans) dans les déchets de haute activité et à vie longue (HAVL). En effet, bien que l'évaluation des risques n'ait montré aucun impact environnemental attendu, la fuite potentielle de  $^{129}\text{I}$  à partir de ces déchets et son transfert ultérieur dans des environnements de surface proches de ces zones de stockage pourraient représenter une source de contamination sur le long-terme (Andra, 2005). Par ailleurs, les isotopes radioactifs  $^{131}\text{I}$  et  $^{129}\text{I}$  sont émis dans l'environnement dans le cadre de diverses activités nucléaires (i.e. centrales nucléaires et milieu médical), mais également en cas d'accident nucléaires majeurs de type Tchernobyl (1986) et Fukushima (2011).

Alors que de nombreuses études ont été dédiées au devenir des polluants dans les écosystèmes agricoles, celles consacrées aux écosystèmes forestiers sont bien moins nombreuses. D'un point de vue écologique, les forêts sont caractérisées par leur longévité (plantes pérennes), un haut niveau de recyclage de la biomasse et une forte influence sur les cycles hydrologiques, des nutriments et des radionucléides (RN). Depuis l'accident de Tchernobyl, l'importance de la contamination des forêts comme source significative d'exposition aux radiations pour les êtres vivants a été reconnue de même que la persistance d'un niveau élevé de contamination des produits forestiers et du bois (Calmon *et al.* 2009). Même s'il apparaît évident que le développement de la végétation forestière affecte la redistribution des radionucléides, son influence sur leur cycle à long-terme est rarement documentée. La connaissance des processus et du fonctionnement des écosystèmes forestiers impliquant la prise en compte des interactions sol – plante en tant que système intégré reste incomplète, ce qui représente une source d'incertitude significative pour la modélisation opérationnelle sur de longues échelles de temps. C'est pourquoi une meilleure compréhension du cycle biogéochimique des radionucléides dans les écosystèmes forestiers est nécessaire pour identifier à différentes échelles de temps les compartiments puits et les sources qui les approvisionnent afin de quantifier la dynamique temporelle des flux de radionucléides entre les différents compartiments de ces écosystèmes.

Dans ce contexte, le projet AMORAD (« Amélioration des MODèles de prévision de la dispersion et d'évaluation de l'impact des RADionucléides au sein de l'environnement »), débuté en

novembre 2013, a vocation à répondre à la question centrale "Comment évaluer plus précisément les conséquences d'un rejet de substances radioactives sur l'homme et sur l'environnement ?" ([www.irsn.fr/projet-Amorad](http://www.irsn.fr/projet-Amorad); consulté le 02/08/2018). Ce projet vise à améliorer les modèles de prévision de la dispersion des radionucléides dans l'environnement et à évaluer l'impact de ces radionucléides sur le milieu marin (Axe 1) et les écosystèmes terrestres et eaux de surface associées (Axe 2). Cette thèse fait partie du deuxième axe de recherche dont le programme CYCL a pour objectif d'aboutir à l'amélioration d'un modèle opérationnel de transfert des RN, applicable à une variété d'écosystèmes forestiers, permettant d'identifier le passage d'une situation post-accidentelle transitoire à une situation d'équilibre apparent. Il s'appuie notamment sur la description quantitative du cycle biogéochimique des RN en écosystèmes forestiers qui est un pré requis à toute modélisation.

Dans le **Chapitre 1**, une synthèse bibliographique est présentée, exposant les sources naturelles et anthropiques de l'iode, sa distribution dans l'atmosphère, les eaux, les sols et les végétaux. Les processus et mécanismes impliqués dans la rétention de l'iode dans le sol, les échanges avec les phases liquide et gazeuse ainsi que dans le transfert de l'iode du sol ou de l'atmosphère vers la végétation, sont rappelés. Un état des lieux des connaissances actuelles relatives à la distribution de l'iode dans les forêts a également été réalisé. A la fin de ce chapitre, les objectifs et axes de recherche de cette thèse sont présentés.

Le **Chapitre 2** présente pour la première fois la quantification des stocks et flux caractérisant le cycle complet de l'iode pour une forêt tempérée de hêtres. Les apports atmosphériques constituent une source importante en iode pour les écosystèmes forestiers. Dans un contexte d'apports anthropiques, l'évaluation de l'impact de l'iode dans ces écosystèmes nécessite la connaissance des interactions avec la canopée, le couvert forestier modifiant les flux entrants sur les sols forestiers.

Ainsi, le **Chapitre 3** se concentre sur le rôle de la canopée forestière dans l'interception et la modification des apports atmosphériques en iode vers le sol (**Chapitre 3 II.**) puis sur sa distribution dans les sols forestiers (**Chapitre 3 III.**) pour différentes espèces forestières et climats à l'échelle du territoire national. Dans ces écosystèmes, l'humus a un rôle majeur en tant que compartiment à l'interface entre l'atmosphère et le sol.

Le **Chapitre 4** se focalise ainsi, à partir d'une étude *in vitro*, sur l'évaluation de la disponibilité de l'iode dans l'humus et de sa volatilisation à partir de ce compartiment.

Enfin, le **dernier chapitre** établit une synthèse des principaux résultats obtenus au cours de ce travail de recherche, ainsi qu'une discussion générale ouvrant vers de nouvelles perspectives.





CHAPITRE 1 :  
Synthèse  
bibliographique &  
Problématique  
scientifique

L'étude du cycle biogéochimique de l'iode dans les écosystèmes forestiers est un sujet à l'interface de plusieurs disciplines (i.e. biogéochimie, chimie du sol et de la plante, écologie). Elle nécessite la compréhension des différents processus se produisant dans cet écosystème complexe incluant plusieurs compartiments (atmosphère, sol et végétation) et leurs interactions.

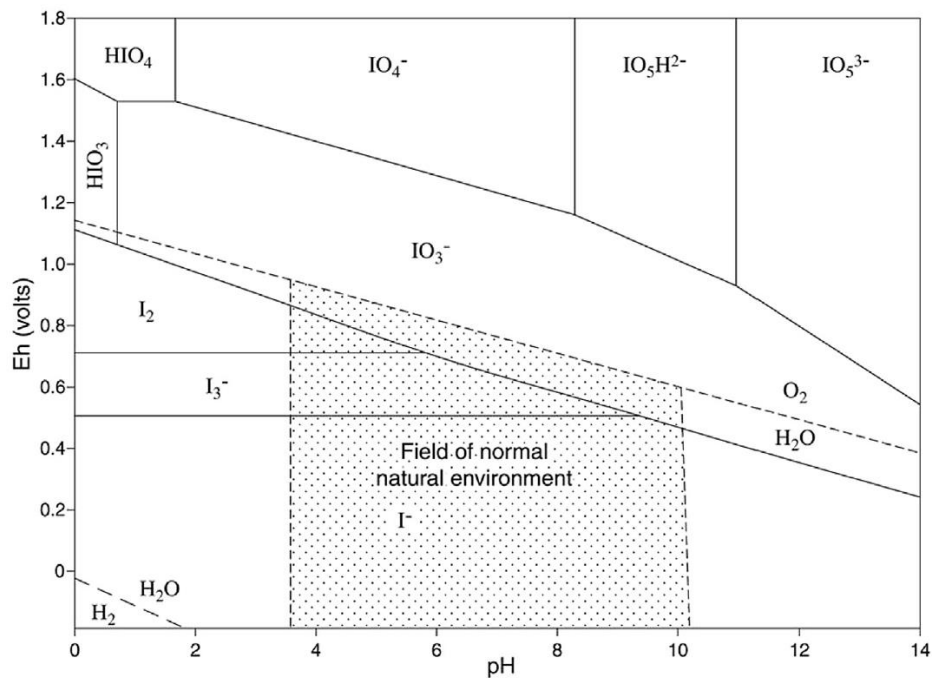
Le but de ce chapitre est donc tout d'abord de présenter un état de l'art (**Partie 1**) le plus exhaustif possible sur les études menées jusqu'à présent traitant des différents aspects de la biogéochimie de l'iode dans l'environnement, en mettant en évidence ceux encore mal connus. Cette première partie commencera par une présentation générale sur l'iode avec ses sources naturelles et anthropiques ainsi que son rôle biologique et sa toxicité pour l'Homme. Ensuite, afin d'avoir une vision globale, cette synthèse fait le point sur la distribution de l'iode en termes de concentration et spéciation au sein des différents compartiments constitutifs de l'environnement (i.e. atmosphère, sol, plante), ainsi que les différents processus de transfert, d'accumulation et de transformation de l'iode. Enfin, le dernier point d'étude de cette première partie concerne la dynamique des éléments au sein des écosystèmes forestiers constituant le système d'étude de ce travail. Dans un second temps (**Partie 2**), un bilan est fait sur les lacunes concernant la connaissance du comportement de l'iode en milieu forestier, pour ensuite présenter la problématique scientifique générale de cette thèse ainsi que les objectifs auxquels elle cherche à répondre.

## Partie 1 : Etat de l'art

### I. Généralités sur l'iode

#### I.1. Chimie de l'iode

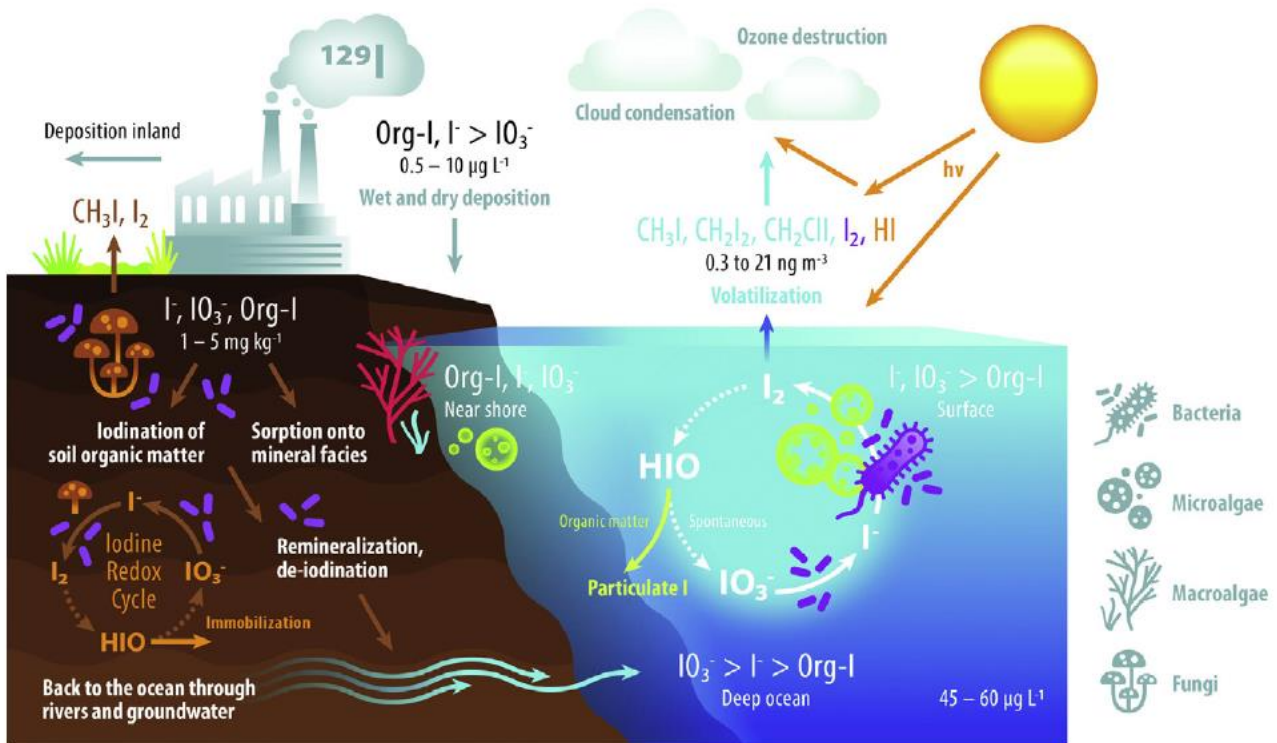
L'iode (I), de numéro et masse atomiques respectifs de 53 et 126,9, appartient à la famille des halogènes. Cet élément existe sous six états d'oxydation :  $-1$  (iodure  $I^-$ ),  $0$  (iode élémentaire  $I_2$ ),  $+1$  (acide hypoiodeux  $HIO$ ),  $+3$  (trichlorure d'iode  $ICl_3$ ),  $+5$  (iodate  $IO_3^-$ ),  $+7$  (périodate  $IO_4^-$ ), rendant le cycle de l'iode dans l'environnement extrêmement complexe. Le diagramme potentiel (Eh) – pH de l'iode (**Figure chap1 - 1**) montre que l'iodure et l'iodate sont ses principales formes inorganiques dans les conditions environnementales (Fuge and Johnson, 2015). Il existe également de nombreux composés organiques iodés (ex.  $CH_3I$ ,  $CH_2I_2$ , etc.) dont l'iodure de méthyle ( $CH_3I$ ) serait la forme organique iodée la plus fréquemment retrouvée dans l'environnement (Fuge and Johnson, 2015).



**Figure chap1 - 1:** Diagramme potentiel (Eh) – pH pour l'iode dans l'eau à 25 °C (Fuge and Johnson, 2015).

## I.2. Sources naturelles et anthropiques de I dans l'environnement

L'iode est un élément trace ubiquiste dans l'environnement et la **Figure chap1 - 2** représente son cycle biogéochimique global.



**Figure chap1 - 2:** Cycle biogéochimique global de l'iode (Yeager *et al.*, 2017).

Généralement, les concentrations en I sont de 0,1 – 3 mg kg<sup>-1</sup> dans les roches, de 1 – 5 mg kg<sup>-1</sup> dans les sols, de 0,5 – 10 µg L<sup>-1</sup> dans les eaux de pluie, de 2 – 10 µg L<sup>-1</sup> dans les eaux douces et de 45 – 60 µg L<sup>-1</sup> dans l'eau de mer (Fuge and Johnson, 2015). Bien que les concentrations en I des sols puissent être en partie attribuables à l'altération de la roche mère, la contribution réelle de cette source n'est pas bien établie. En revanche, il est clairement admis que l'iode dans les écosystèmes terrestres provient en grande partie des océans et mers en raison de sa volatilisation vers l'atmosphère, puis de son apport vers les écosystèmes terrestres via les dépôts secs et humides (Fuge and Johnson, 2015).

L'iode naturel est composé du seul isotope stable, <sup>127</sup>I, et du radionucléide à vie longue, <sup>129</sup>I, d'une période radioactive de 15,7×10<sup>6</sup> ans. L'isotope <sup>129</sup>I est produit naturellement par la fission spontanée de l'uranium (U) et du thorium (Th) dans l'écorce terrestre, par réaction de spallation du xénon (Xe) dans la haute atmosphère et par réactions induites par des neutrons sur le tellure (Te) (Edwards, 1962). Cette production d'iode 129 fournirait un rapport naturel <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I de 10<sup>-14</sup> – 10<sup>-12</sup> dans l'hydrosphère, l'atmosphère et la biosphère (Edwards, 1962 ; Hou *et al.*, 2009). L'iode 129 est également produit dans l'industrie nucléaire. En plus de cet isotope, l'iode possède 23 autres isotopes

artificiels dont les masses varient de 117 à 141 (IRSN, 2002). D'un point de vue radio-écologique, les isotopes  $^{129}\text{I}$  et  $^{131}\text{I}$  ( $t_{1/2} = 8,07$  jours), qui sont les seuls radio-iodes produits par fission dont la période  $t_{1/2}$  est supérieure à un jour, ont tous deux été introduits dans l'environnement suite aux activités nucléaires humaines. Du fait de sa période radioactive extrêmement longue,  $^{129}\text{I}$  est l'un des radionucléides anthropogéniques les plus persistants dans les écosystèmes. Depuis le commencement de l'ère atomique en 1945, des quantités importantes en  $^{129}\text{I}$  ont été produites et émises dans l'environnement (**Tableau chap1 - 1**) avec pour conséquence une augmentation du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  à  $10^{-11} - 10^{-10}$  pour l'environnement marin et à  $10^{-11} - 10^{-9}$  pour l'environnement terrestre (Hou *et al.*, 2009 et ses références). Les usines de retraitement des déchets radioactifs représentent également des sources de rejet en  $^{129}\text{I}$  dans l'environnement, celles de La Hague (France) et de Sellafield (Royaume-Uni) étant considérées comme les plus importantes en Europe avec approximativement 5640 kg de  $^{129}\text{I}$  rejetés dans la Mer d'Irlande, la Manche et l'atmosphère de ces deux usines (**Tableau chap1 - 1**). De plus, bien que l'évaluation des risques ait montré qu'aucun impact environnemental n'est attendu, la fuite potentielle de  $^{129}\text{I}$  présent dans les déchets radioactifs de haute activité et à vie longue (HAVL) et son transfert ultérieur dans des environnements de surface proches des zones de stockage de ces déchets ont reçu une attention considérable (Andra, 2005). Enfin, les accidents nucléaires tels que ceux de Tchernobyl (1986) et de Fukushima (2011) sont également responsables de rejets atmosphériques en  $^{129}\text{I}$  et  $^{131}\text{I}$  (**Tableau chap1 - 1**). L'isotope  $^{131}\text{I}$  constitue une menace pour la santé humaine en tant que produit de fission majeur possédant une haute activité spécifique (4600 TBq g<sup>-1</sup>; Beta, 0,19 MeV et Gamma, 0,38 MeV). A l'inverse,  $^{129}\text{I}$  présente une activité spécifique beaucoup plus faible (6,6 MBq g<sup>-1</sup>; Beta, 0,064 MeV et Gamma, 0,025 MeV) (Yeager *et al.*, 2017). Ainsi,  $^{131}\text{I}$  représente essentiellement un danger important et immédiat pour la santé suite aux événements nucléaires à grande échelle, tandis que  $^{129}\text{I}$  pose un défi en termes de remédiation de l'environnement et de gestion à long-terme des déchets nucléaires (Yeager *et al.*, 2017). En raison de leur décroissance rapide,  $^{131}\text{I}$  est également utilisé à des fins médicales et  $^{125}\text{I}$  ( $t_{1/2} = 59,41$  jours) mis en oeuvre dans de nombreuses études expérimentales sur le comportement de l'iode dans le système sol – plante (ex. Ashworth and Shaw, 2006 ; Henner *et al.*, 2013 ; Hurtevent *et al.*, 2013 ; Kashparov *et al.*, 2005 ; Landini *et al.*, 2011).

**Tableau chap1 - 1:** Les sources anthropiques majeures de  $^{129}\text{I}$  dans l'environnement (d'après Yeager *et al.*, 2017).

Source	Rejet $^{129}\text{I}$ (kg)	Références
Essais d'armes nucléaires	50- 150	Aldahan <i>et al.</i> , 2007; Raisbeck and Yiou, 1999; Wagner <i>et al.</i> , 1996
Site de Hanford	266	Kaplan <i>et al.</i> , 2014
Site de Savannah River	32	Kaplan <i>et al.</i> , 2014
Usines de La Hague et Sellafield	5640	Hou <i>et al.</i> , 2009
Accident de Tchernobyl	1,3 - 6	Hou <i>et al.</i> , 2009
Accident de Fukushima	0,8 - 1,4	Hou <i>et al.</i> , 2013; UNSCEAR, 2016

### I.3. Iode et santé humaine

L'iode, oligo-élément pour les mammifères, est impliqué dans la biosynthèse des hormones thyroïdiennes (thyroxine (T4) et triiodothyronine (T3)) qui régulent de nombreux processus métaboliques dans l'ensemble de l'organisme (World Health Organization, 2014). Dans la période pré et néonatale, ce nutriment joue un rôle crucial dans le développement neurologique. Une quantité insuffisante d'iode dans l'alimentation conduit à une carence appelée « Iodine Deficiency Disorders » (IDD) avec comme conséquences majeures pour la santé le goitre endémique et le crétinisme. Environ un tiers de la population mondiale vit dans des zones où les sources naturelles d'iode sont faibles, nécessitant une supplémentation permanente. On estime malgré tout que ces apports sont insuffisants pour environ 30 % des enfants dans le monde (World Health Organization, 2014).

L'exposition aux isotopes radioactifs  $^{131}\text{I}$  et  $^{129}\text{I}$  peut conduire à leur accumulation dans la glande thyroïdienne provoquant par la suite un cancer de la thyroïde (UNSCEAR, 2011). Cette exposition peut se faire par voie directe (inhalation) et/ou indirecte (*via* la chaîne alimentaire).

## II. L'iode dans l'environnement

L'étude du cycle biogéochimique de l'iode dans les écosystèmes forestiers comprend : l'étude des apports en iode vers ces écosystèmes et de son interaction avec le sol et la végétation, des interactions sol – végétation et des processus internes à la végétation. Ainsi, l'objectif de ce paragraphe est de faire une synthèse des connaissances générales sur les teneurs en iode et ses formes chimiques ainsi que sur les processus se produisant au niveau de l'atmosphère, du sol, des interactions entre l'atmosphère/le sol et la végétation, et au sein même de la végétation.

### II.1. Les apports atmosphériques en I vers les écosystèmes terrestres

Le transfert de l'iode des océans vers les continents via l'atmosphère joue un rôle très important dans son cycle géochimique global.

L'eau de mer est riche en I avec des concentrations comprises entre 45 et 60  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Fuge and Johnson, 2015). Dans l'eau de mer oxygénée, l'iodate est la forme thermodynamiquement stable de l'iode inorganique. Néanmoins l'iodure est formé dans les eaux côtières et de surface par la réduction de  $\text{IO}_3^-$  par des réactions biologiques, photochimiques et chimiques entraînant des variations considérables de la fraction de chaque espèce suivant la localisation géographique ( $\text{I}^-$  :  $< 1 - 25 \mu\text{g L}^{-1}$  et  $\text{IO}_3^-$  : 25 – 60  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) (Chance *et al.*, 2014 ; Hou *et al.*, 2009 ; Wong, 1991).

Les mécanismes contribuant au transfert de I vers l'atmosphère, ainsi que les espèces iodées impliquées, sont complexes et ne sont pas encore clairement établis (Carpenter *et al.*, 2013 ; Prados-Roman *et al.*, 2015). Dans l'atmosphère, plusieurs espèces iodées ont été détectées comprenant l'iode associé aux particules (majoritairement de l'iode organiquement lié), l'iode inorganique gazeux (ex.  $\text{I}_2$ ,

HI, HIO) et des espèces organiques (iodo-alcanes) volatiles (ex.  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{ICl}$ ,  $\text{CH}_2\text{IBr}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ), avec des concentrations naturelles totales de 0,3 à 21 ng(I)  $\text{m}^{-3}$  dans les régions côtières (Prados-Roman *et al.*, 2015 ; Saiz-Lopez *et al.*, 2012). Gilfedder *et al.* (2008) ont émis l'hypothèse que l'iode lié organiquement serait formé par réaction entre la matière organique dérivée de la couche superficielle de l'océan et HOI et/ou  $\text{I}_2$  produits par oxydation des ions  $\text{I}^-$  et/ou réduction des ions  $\text{IO}_3^-$ . Selon eux, la conséquence la plus importante de la présence d'iode organique dans les aérosols serait d'augmenter le temps de séjour de I dans les particules pouvant faciliter son transport hors de la couche limite marine dans la troposphère. De plus, grâce à l'analyse par chromatographie ionique, Gilfedder *et al.* (2008) ont mis en évidence la présence de deux espèces chimiques iodées non identifiées dans les aérosols et les pluies, suggérant que ces espèces sont transférées des aérosols vers les eaux de pluie. Ainsi, un apport d'iode important dans les écosystèmes terrestres provient des dépôts secs et des pluies. Pour les particules d'aérosol, Baker (2005) et Lai *et al.* (2008) ont montré que leur fraction soluble contenait plus d'ions  $\text{I}^-$  par rapport aux ions  $\text{IO}_3^-$ , alors que Baker (2004) et Gilfedder *et al.* (2008) ont mesuré des teneurs plus élevées d'ions  $\text{IO}_3^-$ . Ces particules peuvent être capturées par les gouttelettes de pluie, puis lessivées avec un transfert d'iode vers la solution (Hou *et al.*, 2009). La pluie est considérée comme une source importante de transfert de I vers les environnements terrestres (Aldahan *et al.* 2009 ; Truesdale et Jones 1996 ; Shaw *et al.*, 2007), cependant Baker *et al.* (2001) ont suggéré que les dépôts secs seraient tout aussi importants. La teneur en iode dans les précipitations se situe entre 0,2 et 6  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Tableau chap1 - 2 ; Aldehan *et al.*, 2009 ; Bowley, 2013 ; Gilfedder *et al.*, 2007 ; Neal *et al.*, 2007 ; Truesdale et Jones, 1996). Les flux d'iode résultants sont principalement conditionnés par la quantité de précipitations (Yeager *et al.*, 2017). En Europe, Aldahan *et al.* (2009) et Bowley (2013) ont montré que les eaux de pluie étaient plus riches en I dans les zones côtières par rapport aux zones continentales. Concernant la spéciation de l'iode dans les eaux de pluie, Campos *et al.* (1996) et Truesdale et Jones (1996) ont mesuré des quantités égales d'ions  $\text{I}^-$  et  $\text{IO}_3^-$ , tandis que Gilfedder *et al.* (2007) ont constaté des teneurs supérieures pour les ions  $\text{I}^-$ . Gilfedder *et al.* (2008) ont observé que l'iode organique (calculé par différence entre l'iode total et les espèces d'iode inorganique) était la fraction dominante dans tous les échantillons de pluie collectés en Australie, Nouvelle-Zélande, Patagonie, Allemagne, Irlande et Suisse, représentant généralement de 50 à 80 % de l'iode total. Bien que l'iodate soit l'espèce la moins abondante, ses concentrations étaient toujours plus élevées dans les échantillons côtiers que dans ceux échantillonnés plus à l'intérieur des terres.

**Tableau chap1 - 2:** Concentrations totales en iode stable mesurées dans des eaux de pluie et proportions des espèces iodées reportées dans la littérature. Les gammes de valeurs sont données entre parenthèses.

Références	Pays	Concentration totale en I ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	% iodure	% iodate	% iode "autre"
Aldehan <i>et al.</i> 2009	Suède et Danemark	1.1-2.8	-	-	-
Baker <i>et al.</i> 2001	Angleterre	2.2 (0.3-20)	-	-	-
Baker <i>et al.</i> 2001	Angleterre	1.0 (0.2-5.2)	-	-	-
Baker <i>et al.</i> 2001	Angleterre	0.5 (0.2-1.3)	-	-	-
Bowley 2013	Angleterre	2.3 (0.8-6.4)	-	-	-
Campos <i>et al.</i> 1996	Angleterre	0.9	46	54	0
Gilfedder <i>et al.</i> 2007	Allemagne	1.5 (0.6-3.3)	34	8	63
Gilfedder <i>et al.</i> 2007	Suisse	1.3	41	2	56
Gilfedder <i>et al.</i> 2007	Chili	1.8	24	14	62
Gilfedder <i>et al.</i> 2008	Allemagne	3.7 (2.3-4.7)	18 (11-26)	13 (4-18)	69 (64-83)
Neal <i>et al.</i> 2007	Angleterre	1.6	-	-	-
Xu <i>et al.</i> 2016	Japon	0.5-10	-	-	-
Xu <i>et al.</i> 2016	Japon	2.3	21	8	72

### *Iode et atmosphère – à retenir*

- ✚ L'iode est volatilisé à partir des milieux marins vers l'atmosphère ;
- ✚ Dans l'atmosphère, différentes formes et espèces iodées sont retrouvées (i.e. formes particulaires et gazeuses, espèces iodées inorganiques et organiques) ;
- ✚ Ces espèces sont transférées des aérosols vers les eaux de pluie ;
- ✚ Les dépôts secs et les pluies représentent des apports vers les écosystèmes terrestres, ces apports étant plus importants pour les zones côtières par rapport aux zones continentales ;
- ✚ Les proportions des différentes espèces inorganiques et organiques dans les pluies sont variables du fait de la complexité de la chimie de l'iode atmosphérique.



## II.2. Iode et sol

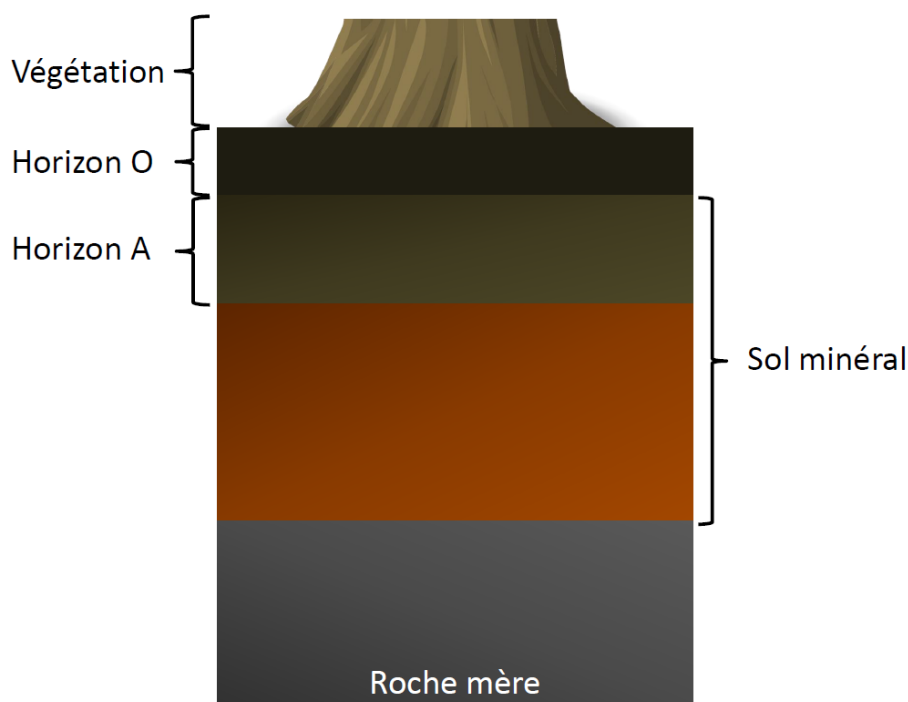
Le sol occupe une place centrale au sein des cycles biogéochimiques des écosystèmes forestiers (cf. §3.1) jouant un rôle clé dans les cycles des éléments et de l'eau, ce dernier permettant les échanges entre le sol et les arbres (Duchaufour, 1984). Ainsi, l'objectif de ce paragraphe est de rappeler la constitution d'un sol puis le comportement de l'iode dans ce système.

### II.2.1. Le compartiment sol

Le compartiment sol joue un rôle clé dans le cycle des éléments traces. Il est généralement défini comme la couche supérieure de la croûte terrestre. Il est constitué de particules minérales, de matières organiques (MO), d'eau, d'air et d'organismes vivants. C'est un compartiment complexe à l'interface entre atmosphère, hydrosphère, lithosphère et biosphère. De façon simplifiée, le sol peut être considéré comme une matrice triphasée comprenant une phase solide, une phase liquide et une phase gazeuse.

La **phase solide** du sol est constituée de **minéraux** et de **matière organique**. Les minéraux des sols sont hérités de la roche mère (minéraux primaires tel que le quartz) ou sont formés dans les sols (minéraux secondaires : oxydes, hydroxydes et phyllosilicates). Communément, les constituants de la fraction minérale sont classés selon leur taille granulométrique en trois catégories: (i) les sables (entre 2 mm et 50  $\mu\text{m}$ ) ; (ii) les limons (entre 50  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$ ) et les argiles (< 2  $\mu\text{m}$ ). Les argiles présentent la particularité d'avoir localement des sites amphotères pouvant donc être chargés négativement ou positivement en fonction du pH (charges négatives en milieu alcalin et charges positives en milieu acide) (Sposito 1984). Ainsi, à pH élevé les espèces anioniques sont en compétition avec les ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) pour les sites chargés positivement, alors qu'à pH bas il y a plus de sites chargés positivement permettant de lier plus facilement les anions. Les oxydes et hydroxydes les plus abondants dans les sols sont la goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) et la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (Sposito 1984). La matière organique du sol se trouve sous différentes formes selon l'état de transformation des débris végétaux liée à l'activité biologique du sol. La matière organique fraîche (MOF) composée des chutes de litière (ex. feuilles ou aiguilles mortes, débris végétaux) forme une couche de **litière** au sol (**horizon OL**). Ce matériel s'accumulant, il subit une décomposition microbienne active dans la couche de fermentation (**horizon OF**) résultant en une matière organique labile (MOL) avec l'accumulation de matériaux humifiés dans l'**horizon OH** menant à une matière organique stable (**humus**). Ce compartiment assure une réserve des nutriments à moyen et long terme. Les molécules les plus simples (ex. sucres) de la MOF sont facilement décomposées par les microorganismes et souvent complètement converties en composés minéraux solubles ou gazeux comme le  $\text{CO}_2$  (**minéralisation**). Les constituants plus complexes de la MOF (ex. lignine) sont en partie décomposés en molécules plus simples qui sont métabolisables. Le reste est utilisé pour la formation de molécules de plus en plus complexes (**humification**). Ces composés, les **substances humiques**, peuvent être minéralisés à leur tour plus

lentement que les molécules de la MOF. Ces substances humiques représentent environ 80 – 90 % de la MO des sols. Les principaux facteurs ayant un effet sur la minéralisation sont : la température, l'humidité, la teneur en oxygène, le pH, la composition du sol et la teneur en calcaire (IT2 2013). L'**horizon A** (ou horizon organominéral) est l'horizon de surface du sol minéral en contact avec la litière (**Figure chap1 - 3**). La distinction des horizons OL, OF et OH est indispensable pour l'identification des formes d'humus. En forêt, les humus **mull** sont à dégradation rapide des litières liée à une activité notable des vers de terre, les humus **moder** sont caractérisés par une activité biologique plus faible et donc un renouvellement intermédiaire et les humus **mor** sont caractérisés par une quasi-absence d'activité biologique résultant en un renouvellement de la MO extrêmement faible (Baize 2009).



**Figure chap1 - 3:** Schéma simplifié d'un profil de sol.

La **phase liquide** du sol est alimentée par les précipitations et/ou par les irrigations. Les pertes se font par drainage et évapotranspiration. Les eaux du sol, en entrant en contact avec les phases solide et gazeuse, se chargent en substances minérales et organiques dissoutes et en gaz dissous pouvant par la suite être disponibles pour les plantes.

La **phase gazeuse** du sol est constituée (i) de l'oxygène ( $O_2$ ) contrôlant la respiration des racines et de la flore microbienne, il est utilisé dans les réactions d'oxydation et (ii) du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) formé suite à la respiration cellulaire. De plus, la phase gazeuse du sol contient d'autres gaz qui sont produits et/ou consommés par les organismes vivants (tels que  $NO$ ,  $N_2O$ ,  $NH_3$  et  $CH_4$ ) ou encore de la vapeur d'eau (Duchaufour *et al.*, 2001).

### II.2.2. L'iode dans les sols

Les roches magmatiques (ou roches ignées) contiennent moins d'iode que les roches sédimentaires (moyenne = 0,24 et 2,0 mg kg<sup>-1</sup>, respectivement) et la plupart des sols contiennent plus d'iode (moyenne = 5 mg kg<sup>-1</sup>) que les roches et les sédiments dont ils dérivent (Christiansen and Carlsen, 1989 ; Fuge and Johnson, 1986 ; Johnson, 2003). Bien que les concentrations en I des sols puissent être en partie dues à l'altération du substrat rocheux, la contribution réelle de cette source n'est pas totalement claire. Plusieurs auteurs ont affirmé que l'altération du substrat rocheux représentait un apport d'iode dans le sol bien inférieur aux entrées atmosphériques (Christiansen and Carlsen, 1989 ; Fuge and Johnson, 1986 ; Johnson, 2003).

Dans une revue compilant les données de la littérature mondiale, Johnson (2003) indique que la teneur en iode des sols varie considérablement : < 0,1 – 150 mg kg<sup>-1</sup>, la moyenne de toutes les valeurs étant de 5,1 mg kg<sup>-1</sup> et la moyenne géométrique de 3,0 mg kg<sup>-1</sup>. Selon la base de données de Johnson (2003), la concentration moyenne en I pour des sols arables allemands est de 2,2 ± 1,3 mg kg<sup>-1</sup>. Au Royaume-Uni, les concentrations en I dans le sol se situent entre 0,5 et 98,2 mg kg<sup>-1</sup> (Johnson, 2003 ; Whitehead, 1984), avec des concentrations plus élevées dans les zones côtières. En effet, les concentrations d'iode sont généralement plus élevées dans les sols côtiers que dans les sols continentaux. Par exemple, en Irlande Bowley (2013) a observé les concentrations en I les plus élevées (127 et 274 mg kg<sup>-1</sup>) pour des sols proches de la côte (< 1 km). Cependant, Fuge and Johnson (2015) indiquent que l'influence directe de l'environnement maritime sur les terres est limitée à 50 – 80 km et aucune corrélation claire n'a été trouvée entre les concentrations en I des sols et leur distance à la côte (Bowley 2013 ; Whitehead, 1973). En revanche, plusieurs auteurs ont souligné le lien entre la teneur en I des sols et la quantité de pluie (Aldehan *et al.*, 2009 ; Bowley, 2013 ; Fuge, 1996 ; Schnell et Aumann, 1999), confirmant l'influence des flux atmosphériques dans la distribution de I dans les sols.

Ainsi, il existe une variation considérable de la teneur en iode dans les sols, même lorsque ces derniers se situent dans une zone d'influence marine, reflétant les capacités différentes des sols à retenir les apports d'iode. En effet, une combinaison de processus physiques, chimiques et biologiques contrôle le comportement de l'iode dans les sols. L'iode peut être distribué entre les composants solide, liquide et gazeux d'un sol. L'ampleur de cette distribution est cruciale puisqu'elle détermine à son tour la distribution environnementale de l'iode. Par exemple, un degré élevé de sorption de l'iode sur la phase solide d'un sol suggère que cet élément est susceptible d'être immobilisé. En revanche, une affinité pour les phases liquides ou gazeuses (faible sorption sur la phase solide) suggère une mobilisation potentielle ayant pour conséquence son absorption par les racines des plantes, son drainage dans les eaux de surface ou sous-terraines ou sa diffusion gazeuse (volatilisation) dans l'atmosphère (Ashworth *et al.*, 2009). Dans le paragraphe suivant, les processus contrôlant la répartition de l'iode dans les différentes phases du sol sont récapitulés.

### II.2.2.1. Sorption de l'iode sur les phases solides du sol

#### *Sorption de I sur les phases minérales*

Les oxydes et hydroxydes métalliques tels que  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et  $\text{MnO}_2$  peuvent jouer un rôle important dans la rétention de I dans le sol du fait de la présence à leur surface de sites amphotères (Bowley, 2013 ; Dai *et al.*, 2004 ; Muramatsu *et al.*, 1990 ; Shetaya *et al.*, 2012 ; Whitehead, 1973, 1978 ; Xu *et al.*, 2011). Ainsi, suite à un ajout de  $^{129}\text{IO}_3^-$  à des sols ayant une teneur en carbone organique < 38 %, Bowley (2013) a montré que l'iodate s'adsorbait rapidement sur les oxydes métalliques (Fe, Mn et Al). Après dopage de sols à partir de solution de  $^{129}\text{I}^-$  et  $^{129}\text{IO}_3^-$ , Shetaya *et al.* (2012) ont démontré qu'un faible pH augmentait la sorption instantanée de ces deux composés sur les oxydes métalliques du sol.

Ces oxydes et hydroxydes métalliques peuvent également être responsables du changement de spéciation de l'iode dans le sol. Il a été démontré que le dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) oxydait l'iodure en iode élémentaire puis en iodate et initiait la formation de composés organiques iodés tels que l'iodoforme (Allard *et al.*, 2009 ; Allard *et al.*, 2010 ; Gallard *et al.*, 2009 ; Fox *et al.*, 2009). Allard *et al.* (2010) ont montré que la formation de  $\text{CH}_3\text{I}$  pouvait avoir lieu par oxydation de la MO par le dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) et en présence d'iodure. La production de  $\text{CH}_3\text{I}$  augmente avec l'augmentation des concentrations initiales en iodure et en manganèse et avec une diminution du pH de 7 à 5.

#### *Iode et matière organique du sol*

Le lien entre teneurs en iode et matière organique du sol a été largement rapporté (ex. Bostock *et al.*, 2003 ; Dai *et al.*, 2009 ; Santschi *et al.*, 2017 ; Schwehr *et al.*, 2009 ; Shimamoto *et al.*, 2011 ; Steinberg *et al.*, 2008a,b ; Xu *et al.*, 2011a,b ; Whitehead, 1973 ; Xu *et al.*, 2012 ; Xu *et al.*, 2016). L'iode est lié au carbone de la MO par liaison covalente forte (Ashworth *et al.*, 2003 ; Hansen *et al.*, 2011 ; Mercier *et al.*, 2000 ; Reiller *et al.*, 2006 ; Schlegel *et al.*, 2006 ; Xu *et al.*, 2011). Les mécanismes régissant l'incorporation de l'iode inorganique dans la matière organique ont fait l'objet de plusieurs études. Il a été démontré que l'iodate et l'iodure étaient respectivement réduits et oxydés en espèces intermédiaires réactives ( $\text{HIO}$  et  $\text{I}_2$ ) réagissant avec les molécules organiques possédant des groupes donneurs d'électrons tels que les phénols (Franke et Kupsch, 2010 ; Fukui *et al.*, 1996 ; Reiller *et al.*, 2006 ; Schlegel *et al.*, 2006 ; Warner *et al.*, 2000 ; Whitehead, 1974 ; Xu *et al.*, 2011). En comparant les spectres d'absorption des rayons X d'acides humiques et fulviques iodés aux spectres des composés phénoliques de référence, Schlegel *et al.* (2006) ont déduit que dans les substances humiques naturellement iodées, l'iode était lié aux cycles aromatiques. L'iodation des amines par la formation de liaisons iode – azote provenant d'acides aminés de la MO a également été démontrée à partir de solutions synthétiques par Franke and Kupsch (2010) et à partir de substances humiques extraites de sol par Xu *et al.* (2013).

Ainsi, prédire la structure des composés organoiodés est difficile en raison de la nature complexe de la MO. En effet, la composition des substances humiques est complexe ; dans 1 kg de substance humique, seulement deux molécules d'acide humique identiques sont attendues (Keppler *et al.*, 2003). De plus, la présence de divers groupes fonctionnels sur chaque atome de carbone peut indirectement affecter la liaison des espèces iodées au carbone.

### II.2.2.2. Rôle des microorganismes du sol

De nombreuses études indiquent que les microorganismes du sol sont également impliqués dans la rétention de l'iode dans ce compartiment (ex. Amachi *et al.*, 2005 ; Amachi, 2008 ; Muramatsu et Yoshida, 1999 ; Muramatsu *et al.*, 1990 ; Seki *et al.*, 2013 ; Li *et al.*, 2012). En 2005, une bactérie accumulatrice d'iode, désignée souche C-21, a été isolée d'un sédiment marin par Amachi *et al.* (2005). Cultivée dans un milieu liquide contenant de l'iodure, cette souche C-21 a éliminé 80 % de l'iode du milieu en 24 heures et l'a accumulé dans ses cellules. Pour examiner le rôle des microorganismes dans la rétention de l'iode dans le sol, Muramatsu et Yoshida (1999) ont utilisé des échantillons de sols stérilisés par autoclavage et des échantillons de sols frais non stérilisés. Les résultats ont montré la sorption des ions  $I^-$  et  $IO_3^-$  ajoutés dans le cas des sols frais, tandis que dans le cas des sols stérilisés la sorption des ions iodures diminue de plus de 80 %. Bien qu'une destruction des composés du sol puisse en partie avoir lieu, la diminution de la sorption de I sur les sols stérilisés pourrait être due à la destruction des microorganismes, qui agissent dans la fixation de l'iode, ou à la décomposition des produits (e.g enzymes) qui affectent la fixation de l'iode (Muramatsu et Yoshida, 1999). L'étude de Seki *et al.* (2013) met en avant le rôle d'une enzyme (la laccase) dans la sorption et l'incorporation de l'iode dans la MO du sol. D'après ces auteurs, la laccase catalyse l'oxydation de l'iodure en iode élémentaire ou en acide hypoiodéux, qui sont par la suite incorporés dans la MO avec pour conséquence la formation d'iode organiquement lié. Les laccases ayant une activité oxydante vis à vis de l'iodure sont largement distribuées parmi les microorganismes du sol (Seki *et al.*, 2013). Ainsi, les microorganismes du sol (en particulier les bactéries) participent à l'accumulation, l'oxydation, la réduction et la rétention de l'iode dans le sol.

### II.2.2.3. L'iode dans la phase liquide du sol

#### *Fraction labile de l'iode dans le sol et sa spéciation*

Des études réalisées à partir d'extractions chimiques afin d'évaluer l'importance de la fraction labile (hydrosoluble ou disponible) de I dans le sol, ont montré que cette fraction n'était pas négligeable. Par exemple, Johnson (1980) a déterminé que la fraction d'iode extractible à l'eau représentait de < 0,1 à 25 % de l'iode total pour 183 sols anglais. Pour un sol de Tchernobyl, Hou *et al.* (2003) ont observé que les fractions hydrosoluble et échangeable de  $^{129}I$  représentaient environ 20 % de  $^{129}I$  total. Après extraction à l'acétate de sodium, Luo *et al.* (2013) ont trouvé que la fraction disponible (fractions

hydrosoluble + échangeable) représentait 6 – 18 % de  $^{127}\text{I}$  total dans des profils de loess prélevés en Chine. Selon l'étude de Hansen *et al.* (2011), les fractions hydrosolubles et échangeables contribuaient à respectivement 11 et 22 % de  $^{127}\text{I}$  total pour un composite de 12 sols danois, tandis que pour des sols de prairie japonais riches en MO ( $95 \text{ g kg}^{-1}$ ), la fraction disponible en iode naturellement présent comptait pour seulement 0,3 – 0,6 % de l'iode total du sol selon Takeda *et al.* (2016).

La réactivité et la mobilité de l'iode dans les sols dépendent des interactions solide/liquide de ses formes chimiques, pourtant les concentrations des espèces iodées naturellement présentes dans les extraits à l'eau de sol ou les solutions de sol sont rarement mesurées. Shimamoto *et al.* (2011) ont déterminé la spéciation de l'iode dans l'eau interstitielle du sol par HPLC–ICP–MS pour des échantillons prélevés à une profondeur de 0 – 12 cm (sources chaudes de Yoro, Japon). L'eau interstitielle contenait 50 – 60 % d'iode lié à la matière organique dissoute observé par SEC–ICP–MS (le reste étant de l'iodure) à une profondeur de 0 – 6 cm, alors que pour la profondeur 9 – 12 cm 98 % de l'iode se trouvait sous forme d'iodure dissous, montrant que l'iode organiquement lié semble plus abondant dans l'eau interstitielle de surface. Takeda *et al.* (2015) ont étudié l'évolution de la disponibilité des ions  $\text{IO}_3^-$  et  $\text{I}^-$  ajoutés individuellement à des sols de forêt japonais, ainsi que le changement de spéciation dans la fraction labile (HPLC–ICP–MS). Dans le sol de surface (horizon organique) et ses extraits, l'iode inorganique s'est transformé en formes organiquement liées après 14 jours d'incubation (proportions en iodure ou iodate à 14 jours  $<0,05\%$ ), entraînant une diminution de la solubilité de l'iode. En revanche, dans les sols à faible teneur en matière organique ( $10 \text{ g kg}^{-1}$ ), après le même temps d'incubation, la quantité d'iode extractible à l'eau ne diminuait pas sensiblement et la forme chimique prédominante de l'iode ne différait pas de celle ajoutée ( $\text{IO}_3^-$  ou  $\text{I}^-$ ). Bien que la matière organique diminue la solubilité de l'iode, elle peut également être une source d'iode mobilisable. En effet, l'importance du lien entre l'iode et la matière organique dissoute a été rapportée par Xu *et al.* (2011) expliquant qu'une petite fraction de MO du sol, qui peut être facilement mobilisée, pourrait se comporter comme une source d'iode libéré sous forme organique colloïdale.

### ***Coefficients de partage solide – liquide ( $K_d$ ) de l'iode***

Le coefficient de partage solide – liquide ( $K_d$ ) permet de déterminer le partitionnement d'un élément entre les phases solide et liquide du sol, calculé comme le rapport entre la concentration en élément dans la phase solide et celle dans la phase liquide. Ainsi, une valeur élevée de  $K_d$  signifie un haut degré de sorption de l'élément sur la phase solide alors qu'une faible valeur est significative d'un élément plutôt présent en phase soluble.

En 2010, l'AIEA a compilé des valeurs de  $K_d$  pour différents radionucléides selon le type de sol (Tableau chap1 - 3). Pour l'iode, une gamme de 0,01 à  $580 \text{ L kg}^{-1}$  pour tout type de sol a été rapportée avec une moyenne de  $6,9 \text{ L kg}^{-1}$ . Comparé aux autres éléments rapportés (Se, Cl et Cs donnés à titre d'exemples ; Tableau chap1 - 3), les valeurs de  $K_d$  obtenues pour l'iode sont nettement plus

faibles que celles pour le sélénium et le césium suggérant une plus forte mobilité dans le sol pour I en comparaison avec les autres radionucléides. De plus, cette compilation de données montre qu'en moyenne la rétention de l'iode est supérieure dans les sols organiques par rapport aux sols de type minéral (**Tableau chap1 - 3**). Ceci est confirmé par l'étude d'Unno *et al.* (2017) ayant étudié la distribution verticale de  $^{125}\text{I}$  dans des sols de prairie et de forêt japonais, riches en MO en surface et pauvres pour les couches plus profondes. Après extraction à l'eau, les auteurs ont observé que les valeurs de  $K_d$  de  $^{125}\text{I}^-$  ajouté étaient significativement positivement corrélées avec celles du carbone organique du sol, suggérant que l'apport de MO au sol peut prévenir la migration de l'iode radioactif dans le profil de sol.

**Tableau chap1 - 3:** Valeurs de  $K_d$  ( $\text{L kg}^{-1}$ ) pour l'iode, le sélénium, le chlore et le césium selon le type de sol (d'après AIEA, 2010).

Elément	Groupe de sol	N	Moyenne	Minimum	Maximum
Iode (I)	Tout type de sol	250	6,9	0,01	580
	Minéral	196	7	0,01	540
	Organique	11	32	8,5	580
Sélénium (Se)	Tout type de sol	172	200	4	2100
	Sable	15	56	4	1600
	Loam et argile	134	220	12	2100
	Organique	2	1000	2300	1800
Chlore (Cl)	Tout type de sol	22	0,3	0,04	1,2
Césium (Cs)	Tout type de sol	469	1200	4,3	380000
	Sable	114	530	9,6	35000
	Loam et argile	227	370	39	380000
	Organique	108	270	4,3	95000

#### II.2.2.4. Volatilisation de l'iode du sol

Comme détaillé précédemment, l'iode se lie à la MO et aux (hydr)oxydes métalliques du sol. S'il n'est pas lié aux phases solides, une partie de l'iode contenu dans les sols peut être transformée en composés volatils libérés dans l'atmosphère. Ainsi, la volatilisation de l'iode est principalement déterminée par les procédés de sorption du sol. Plusieurs études à partir d'analyses par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) mettent en évidence que la plupart de l'iode gazeux émis du système sol – plante se trouve sous forme organique, et plus particulièrement sous forme d'iodure de méthyle ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) (Muramatsu et Yoshida, 1995 ; Keppler *et al.*, 2003). Toutefois, il est également possible que l'iode moléculaire contribue aux émissions d'iode de sources terrestres.

Un mécanisme abiotique pour la formation de  $\text{CH}_3\text{I}$  est proposé par Allard and Gallard (2013) montrant que l'oxyde de manganèse (birnessite  $\delta\text{-MnO}_2$ ) peut catalyser la formation de l'iodométhane en présence de MO et d'iodure. Allard and Gallard (2013) proposent également un mécanisme de

formation abiotique de l'iodométhane à partir du pyruvate, qui est un composé organique provenant de l'oxydation des substances humiques. En général, la formation abiotique de composés organiques volatils est favorisée en milieu acide : la production d'iodométhane augmente avec la diminution du pH (Allard *et al.*, 2010 ; Keppler *et al.*, 2003).

D'un autre côté, bien que les mécanismes précis impliqués ne soient pas encore clarifiés, il a été démontré que le processus de volatilisation de l'iode est stimulé par la présence des plantes et par l'activité biologique dans le sol, par les organismes vivants, les enzymes externes excrétées par les micro-organismes ou par une grande variété de bactéries (Amachi, 2008 ; Johanson, 2000 ; Muramatsu and Yoshida, 1995 ; Muramatsu *et al.*, 2004). Amachi *et al.* (2003) ont montré que CH<sub>3</sub>I est produit dans des sols en conditions aérobies suite à une action microbienne, en particulier des bactéries, et qu'un large éventail de bactéries du sol a la capacité de métyler l'iode. De plus, Ban-nai *et al.* (2006) utilisant des cultures de laboratoire, ont observé que les champignons filamenteux présents dans les sols accumulaient <sup>125</sup>I et le volatilisaient (jusqu'à 3,4 %) sous forme de CH<sub>3</sub>I. Shimamoto *et al.* (2011) et Seki *et al.* (2013) ont proposé que l'enzyme oxydase laccase, produite par des champignons et des bactéries du sol, soit capable d'oxyder I<sup>-</sup> en I<sub>2</sub> dans les couches superficielles du sol (cf. §2.2.2.2). Bien que ces auteurs suggèrent que I<sub>2</sub> réagisse avec la matière organique pour produire des composés organoiodés retenus dans le sol, il est probable qu'une partie soit directement volatilisée et que certains composés organoiodés soient convertis en CH<sub>3</sub>I puis volatilisés.

Bien que la volatilisation de l'iode à partir du sol soit possible, les taux d'iode volatilisé rapportés sont relativement faibles. Par exemple, à partir d'une parcelle de terrain contaminée Sheppard *et al.* (1994) ont déterminé une perte de seulement 0,07 % sur 66 jours par volatilisation de <sup>125</sup>I à partir d'un sol de tourbe. De même, Bostock *et al.* (2003) ont quantifié une faible perte en <sup>125</sup>I par volatilisation (perte totale de 0,011 % sur une période de 22 jours) à partir de sols forestiers, du fait de la forte rétention de I par la matière organique. Ces auteurs ont également constaté l'absence de volatilisation de I à partir de sols gelés. Manley *et al.* (2006) estiment que les zones humides côtières pourraient produire 0,8 % des émissions totales en CH<sub>3</sub>I. Redecker *et al.* (2000) ont détecté de « fortes » émissions de CH<sub>3</sub>I provenant des rizières et estimé que cette source fournissait 5 % des émissions mondiales de CH<sub>3</sub>I. Ces différentes études rapportent des taux de volatilisation de l'iode à partir de différents types de sol, mais à ce jour, aucune étude n'a été réalisée pour établir le lien entre la dégradation de la matière organique de différents types d'humus forestier et la volatilisation de I à partir de ce compartiment.



### *Iode et sol – à retenir*

- ✚ Les (hydr)oxydes métalliques (Fe, Al et Mn) peuvent jouer un rôle important dans la rétention de I dans le sol par sorption de l'iode et/ou par modification de sa spéciation;
- ✚ Le lien entre I et MO du sol a été largement rapporté, mais prédire la structure des composés organoiodés reste difficile en raison de la nature complexe de la MO;
- ✚ Il n'y a que très peu d'études sur le comportement de I dans les sols forestiers tempérés présentant pourtant des quantités et natures de MO importantes et variées (cf. §3.1);
- ✚ Les microorganismes du sol (enzymes, bactéries) participent à l'oxydation, la réduction et la rétention de I dans le sol;
- ✚ Une fraction de I dans les sols peut être volatilisée vers l'atmosphère sous forme de I<sub>2</sub> et iodoalcanes suite à des processus abiotiques (à partir de MO, Fe, Mn et pyruvate) et biotiques.
- ✚ Les quantités d'iode volatilisé rapportées sont relativement faibles (< 5 %), mais il n'existe à notre connaissance aucune étude comparant l'influence de différentes natures de MO sur la volatilisation.

### **II.3. Iode et végétation terrestre**

La compréhension des mécanismes de transfert de l'iode du sol ou de l'atmosphère vers la végétation est essentielle du fait que les plantes sont un lien entre les sources (l'atmosphère et le sol) et les récepteurs d'iode (les mammifères). De plus, comme la carence en iode chez l'homme peut entraîner des problèmes de santé tels que le goitre et le crétinisme, de nombreuses recherches ont été réalisées sur l'absorption de I par les végétaux afin d'augmenter la teneur de cet élément dans la chaîne alimentaire (ex. Landini *et al.*, 2011 ; Zhu *et al.*, 2003). L'iode n'est pas catégorisé comme un élément essentiel pour les plantes terrestres (Ashworth, 2009 ; Kato *et al.*, 2013). Certains auteurs ont même rapporté des effets néfastes sur la croissance de certains végétaux pour des concentrations en I dans le sol ou la solution nutritive entre 1 et 50 ppm : pak choi (Dai *et al.*, 2004); épinards (Dai *et al.*, 2004 ; Zhu *et al.*, 2003); riz (Mackowiak and Grossl, 1999); tomates, salades, carottes et choux chinois (Hong *et al.*, 2008). Inversement, Weng *et al.* (2008) et Landini *et al.* (2011) ont constaté que de faibles quantités d'iode (environ 0,5 – 1 ppm) pouvaient stimuler la croissance de chou chinois et de tomate.

Les teneurs naturelles en iode des plantes sont relativement faibles avec des valeurs généralement inférieures à  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  (**Tableau chap1 - 4**). Son absorption par la végétation peut se faire par le prélèvement racinaire à partir de la solution du sol et/ou par les feuilles à partir de la pluie, des particules atmosphériques et des formes gazeuses d'iode (Fuge, 2005 ; Whitehead, 1984).

**Tableau chap1 - 4:** Concentrations naturelles en iode dans les échantillons végétaux (d'après Fuge and Johnson, 2015).

Type d'échantillon	Concentration en iode ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Références
Herbe/herbage (revue de littérature)	0,05 - 0,5	Whitehead (1984)
Plantes/pâturage (environnement côtier)	0,185 - 3,62	Bowley (2013)
Echantillons de plantes (Russie)	0,121 - 0,221	Korobova (2010)
Aiguilles d'arbres (environnement côtier)	0,11 - 3,39	Al-Ajely (1985)
Echantillons d'arbre (Russie)	0,072 - 0,186	Korobova (2010)
Herbage mixé - parties aériennes (Russie)	0,162	Korobova (2010)
Herbage mixé - parties racinaires (Russie)	0,701	Korobova (2010)
Lichens (Russie)	1,089	Korobova (2010)
Mousses (Russie)	0,743	Korobova (2010)

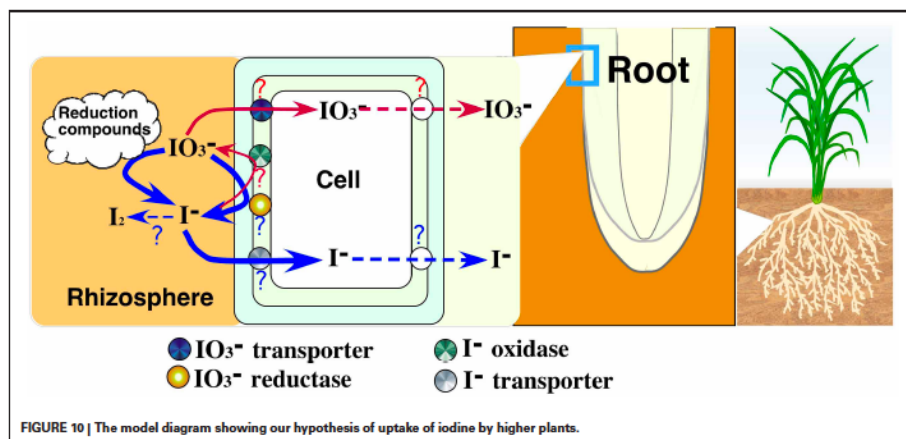
### II.3.1. Prélèvement racinaire de l'iode

L'absorption racinaire de l'iode varie selon les espèces végétales, les concentrations et formes d'iode ainsi que selon la capacité du sol à fixer cet élément (ex. Ashworth *et al.*, 2009 ; Kashparov *et al.*, 2005 ; Sheppard *et al.*, 2010). Par exemple, Kashparov *et al.* (2005) ont montré que l'absorption racinaire de I par les plantes était inversement proportionnelle au contenu en MO du sol. Ainsi, la rétention de l'iode par la matière organique du sol limite son absorption par les racines des plantes. Hong *et al.* (2008) ont étudié l'absorption racinaire de l'iode entre autres par un chou chinois après ajout de différentes concentrations d'iode inorganique dans le sol. Selon ces travaux, les flux estimés montrent que l'absorption racinaire augmente légèrement de  $0,17$  à  $0,25 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ jour}^{-1}$  avec l'augmentation de la concentration en I dans le sol de  $10$  à  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ , puis re-diminue à environ  $0,11 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ jour}^{-1}$  quand la concentration du sol est de  $150 \text{ mg kg}^{-1}$ , ceci pouvant correspondre à une réaction de détoxification d'un excès d'iode absorbé.

Afin d'évaluer l'absorption de I du sol par les plantes, le facteur de transfert (FT) est calculé comme le rapport entre les concentrations en I dans la plante et le sol (en  $\text{mg kg}^{-1}$  de matière sèche). Ainsi, des facteurs de transfert élevés indiquent un degré élevé de transfert de I du sol à la plante. Par exemple, Ashworth et Shaw (2006) ont rapporté un FT allant jusqu'à 785 dans le cas du chlore pour du ray-grass. En revanche, les FT pour l'iode ont tendance à être faibles. Ces mêmes auteurs ont calculé un FT du sol vers les parties comestibles des légumes variant entre 0,01 et 1 après un ajout de  $^{125}\text{I}^-$  à une concentration finale de  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  dans le sol (d'après Ashworth *et al.*, 2009). Kashparov *et al.*, (2005) ont calculé des FT de  $0,01 - 0,03$  pour des racines de radis et des feuilles de laitue, de  $0,003 - 0,004$

pour des gousses de haricot et de 0,001 pour des grains de blé après ajout de  $^{125}\text{I}$  aux sols. *Shinonaga et al. (2001)* ont obtenu des valeurs de 0,0005 à 0,02 pour les FT des grains de céréales cultivées dans 38 sites en Autriche. Ces valeurs étaient corrélées négativement avec la concentration en iode des sols dans lesquels les céréales étaient cultivées, ainsi qu'avec la quantité d'argile dans les sols, suggérant que plus la quantité d'argile est importante, plus l'iode est retenu dans le sol diminuant ainsi sa disponibilité pour les plantes. Dans l'ensemble, les facteurs de transfert pour l'iode sont faibles, indiquant que cet élément n'est pas facilement transféré du sol vers les plantes. Cela est cohérent avec le fait que l'iode est non essentiel pour les plantes (*Kato et al., 2013 ; Ashworth, 2009*).

Le rôle de la spéciation, notamment la proportion des ions iodure et iodate, pour l'absorption végétale a également été étudié. *Voogt et al. (2010)*, *Whitehead (1973)* et *Zhu et al. (2003)* ont constaté que le ray-grass, le riz et la laitue cultivés en hydroponie absorbaient jusqu'à 20 fois plus d'iodure que d'iodate. Lorsque le ray-grass était cultivé dans le sol, l'absorption des ions iodate apparaît supérieure à celle des iodures, du fait de la fixation de l'iodure à la MO du sol (*Whitehead, 1975*). Bien que l'iode puisse se trouver dans la solution de sol sous forme(s) organiquement liée(s) (cf. §2.2.2.3), à notre connaissance aucune étude sur l'absorption de forme organique iodée par les végétaux n'a été menée. Inversement, les racines des végétaux peuvent indirectement influencer la spéciation de l'iode dans le sol. *Kato et al. (2013)* ont suggéré que les racines des plantes réduiraient biologiquement l'iodate en iodure contribuant à l'absorption de cette espèce iodée (**Figure chap1 - 4**). La réduction de  $\text{IO}_3^-$  en  $\text{I}^-$  par les racines suggère l'existence d'enzymes réductases d'iodate. Ces auteurs émettent l'hypothèse que des oxydases d'iodure peuvent également exister et que l'absorption de l'iode peut être régulée par des transporteurs dans la membrane plasmique. D'après *Yamada et al. (2005)*, les plants de riz pourraient même oxyder les ions iodures en iode élémentaire via le pouvoir oxydant de leurs racines, et absorber  $\text{I}_2$ . Une corrélation importante entre le pouvoir oxydant des racines du riz et la quantité d'iode absorbée a été montrée par ces auteurs. Cependant, la façon dont les racines des plantes fonctionnent physiologiquement pour modifier la spéciation de l'iode dans la rhizosphère reste incertaine (*Kato et al., 2013*).



**Figure chap1 - 4:** Hypothèses proposées par *Kato et al. (2013)* pour l'absorption de I par des racines de riz.

Il existe des preuves contradictoires concernant la translocation de l'iode des racines vers les parties supérieures des plantes, probablement du fait que ces conclusions sont issues de conditions expérimentales différentes (i.e. concentrations et formes iodées ajoutées variables, espèces végétales différentes). Ainsi, certaines études suggèrent que l'iode absorbé à partir du sol s'accumule principalement dans les racines et que seule une faible proportion est transportée dans le reste de la plante (Hong *et al.*, 2008 ; Korobova, 2010 ; Tsukada *et al.*, 2008 ; Voogt *et al.*, 2010 ; Whitehead, 1973). En effet, Tsukada *et al.* (2008) ont constaté que dans les plants de riz cultivés dans des sols naturellement riches en iode ( $48 \text{ mg kg}^{-1}$ ), la concentration la plus élevée ( $53 \text{ mg kg}^{-1}$ ) était mesurée dans les racines et la concentration la plus faible ( $0,034 \text{ mg kg}^{-1}$ ) dans les grains de riz. Bien que cette partie comestible représentait 32% du poids sec total, elle ne contribuait qu'à 0,055% de l'iode retrouvé dans l'ensemble des plants de riz. Korobova (2010) a constaté que les racines contenaient environ quatre fois plus d'iode que les parties aériennes pour des échantillons d'herbes mélangées provenant de la plaine russe. Au contraire, la redistribution de l'iodure ou de l'iodate après leur absorption racinaire à partir de solutions nutritives ou de sol vers les parties comestibles de la plante a été rapportée par Landini *et al.* (2011), Muramatsu *et al.* (1993), Weng *et al.* (2009) et Zhu *et al.* (2003). Weng *et al.* (2009) ont montré qu'après ajout de  $^{125}\text{I}$ , plus de 80 % de l'iode absorbé par le chou chinois étaient transférés dans la partie aérienne de la plante.

### II.3.2. Absorption foliaire de l'iode

L'absorption d'iode par les plantes peut également se produire par voie foliaire. L'iode radioactif pouvant être émis dans l'atmosphère en cas d'accident nucléaire, la compréhension des processus impliqués dans son absorption par les feuilles est particulièrement pertinente. Toutefois, les données concernant cette voie d'entrée au sein des végétaux restent rares pour cet élément. En outre, l'interception de l'iode par les surfaces foliaires dépend de phénomènes physiques et chimiques résultant des interactions entre les formes chimiques présentes, des propriétés des dépôts (i.e. dépôts humides ou secs et taille des particules) et des caractéristiques de la canopée des plantes (i.e. structure et taille des feuilles) liées à l'espèce végétale et son stade de croissance (Hurtevent *et al.*, 2013 ; Tschiersch *et al.*, 2009). Collins *et al.* (2004) ont montré que l'absorption de l'iode sous forme d'iodure de méthyle ( $^{125}\text{ICH}_3$ ) était possible par des feuilles de choux, de carottes et de haricots. Hasegawa *et al.* (2014) ont étudié l'absorption foliaire des formes inorganiques,  $\text{IO}_3^-$  et  $\text{I}^-$ , par des plants de radis et ont montré une différence importante entre ces deux formes avec environ 80 % de rétention pour les ions iodure et seulement 10 % pour les ions iodate, impliquant que la forme chimique de I affecte son absorption par les végétaux. De plus, Henner *et al.* (2013) et Hurtevent *et al.* (2013) ont étudié la translocation de  $^{125}\text{I}$  au sein de plants de radis, pommes de terres et haricots après contamination foliaire par voie humide et ont montré que  $^{125}\text{I}$  avait la plus faible mobilité (facteur de translocation  $F_t$  entre 0,1 et 2,6 %) par

rapport à  $^{75}\text{SeO}_3^{2-}$  ( $F_t$  entre 1,6 et 32,6 %) et  $^{36}\text{Cl}^-$  ( $F_t$  entre 0,5 et 31,5 %) du fait de sa fixation préférentielle dans ou sur les feuilles.

Bien que plusieurs auteurs indiquent la probabilité de la volatilisation de l'iode absorbé par les plantes, à ce jour, seule l'étude de [Saini et al. \(1995\)](#) portant sur 118 espèces herbacées a examiné ce processus. Leur étude en laboratoire a montré que la majorité des espèces étudiées était capable de produire  $\text{CH}_3\text{I}$ , après contamination foliaire par les ions iodure. En outre, certaines études ont montré que l'iode pouvait être phytotoxique ([Dai et al., 2004](#); [Hong et al., 2008](#) ; [Mackowiak and Grossl, 1999](#) ; [Zhu et al., 2003](#)), sa volatilisation par les plantes représenterait donc un mécanisme de détoxification ([Redeker et al., 2004](#)).

### *Iode et végétation – à retenir*

- ✚ L'iode n'est pas catégorisé comme un élément essentiel pour les plantes terrestres, pouvant même être phytotoxique ;
- ✚ Les teneurs naturelles en iode des plantes sont relativement faibles ( $< 1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) ;
- ✚ Son prélèvement racinaire à partir de la solution du sol se traduit par des facteurs de transfert faibles (0,0005 – 0,90) et variables selon les espèces végétales, les concentrations et formes en iode, indiquant que cet élément n'est pas facilement transféré du sol vers les plantes ;
- ✚ L'étude de cette voie de transfert est généralement limitée à l'iode inorganique ;
- ✚ Le fonctionnement physiologique des racines des plantes permettant cette absorption racinaire ainsi que les changements de la spéciation de l'iode dans la rhizosphère reste incertaine ;
- ✚ Les connaissances concernant les mécanismes impliqués dans l'absorption foliaire de I par les végétaux, ainsi que son importance par rapport au prélèvement racinaire, sont limitées.
- ✚ L'importance et les processus impliqués dans l'immobilisation et la translocation de I au sein des végétaux après prélèvement racinaire ou foliaire sont encore peu connus.

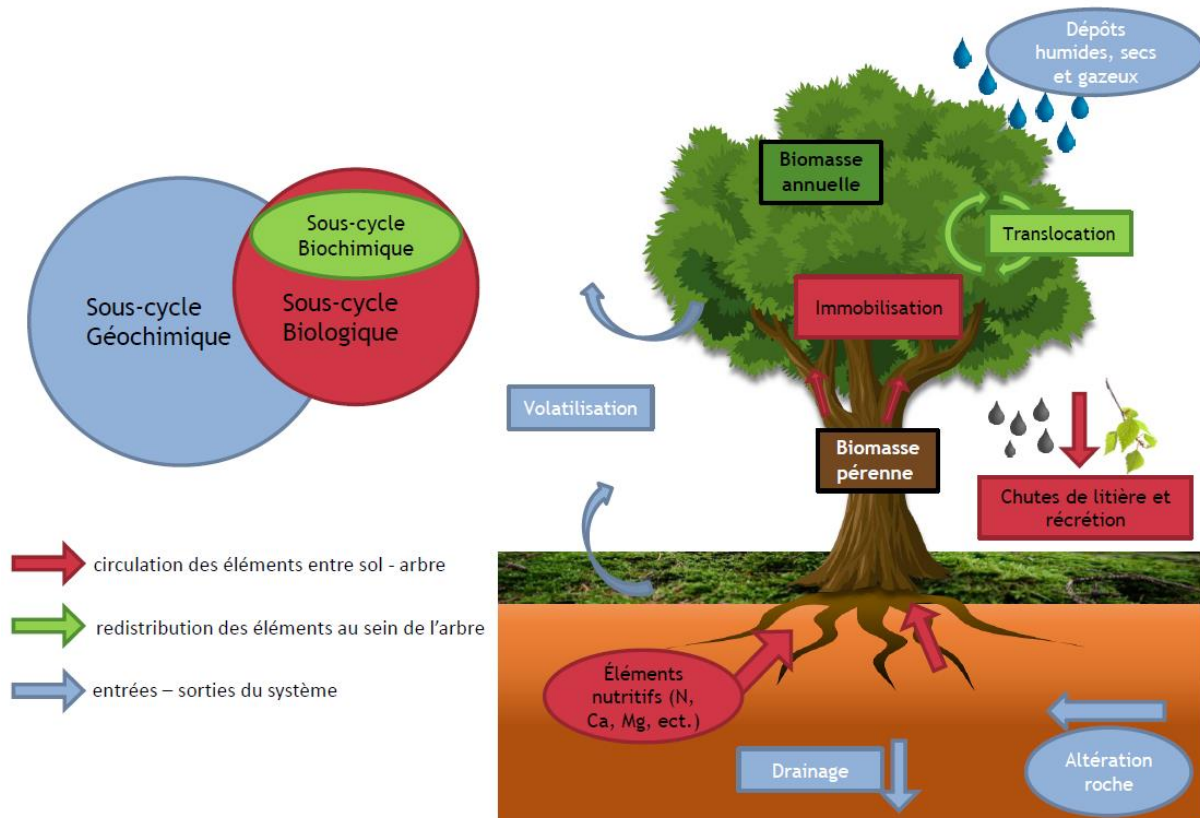
### III. Dynamique des éléments au sein des écosystèmes forestiers

L'écosystème forestier est constitué de la biomasse de l'arbre (racines, tronc, écorce, branches et feuilles), de la végétation de sous-bois (ex. champignons, mousses), de la litière, de l'humus, des couches de sol et d'un ensemble d'êtres vivants (ex. mammifères, insectes, organismes décomposeurs). Les écosystèmes forestiers européens sont des écosystèmes « semi-naturels ». En France, les forêts sont en majorité exploitées depuis des siècles mais, étant rarement amendées/fertilisées et les retombées atmosphériques constituant les principaux apports extérieurs, elles ont un fonctionnement proche d'un fonctionnement naturel (Ranger *et al.*, 2005). Étant donné que leur surface recouvre environ un tiers de la surface terrestre mondiale (FAO, 2016), les écosystèmes forestiers constituent une interface importante entre l'atmosphère et les eaux continentales. En raison de leur longévité et de leur biomasse élevée, les forêts peuvent intercepter et accumuler des quantités importantes de polluants à l'état de trace ou de radionucléides rejetés dans l'environnement. Il est donc nécessaire de procéder à une surveillance de ce type d'écosystème. Toutefois, à ce jour, peu d'études ont été menées sur l'interception de l'iode par les forêts et son comportement au sein de cet écosystème. Ainsi, ce paragraphe présente (i) le fonctionnement particulier de cet écosystème avec le principe d'un cycle biogéochimique d'un élément et le modèle conceptuel décrivant ce cycle ainsi que le rôle de la canopée forestière dans ce système puis (ii) les informations tirées des études relatives à l'iode dans l'objectif d'en tirer un bilan des connaissances et des lacunes sur le recyclage de I par les forêts.

### III.1. Cycle biogéochimique d'un élément en milieu forestier

#### III.1.1. Principe général d'un cycle biogéochimique

Le cycle biogéochimique représente la circulation permanente de l'eau et des éléments entre les compartiments de l'écosystème, les végétaux et les horizons du sol prospectés par les racines. Le cycle biogéochimique d'un élément dans un écosystème forestier est constitué de trois sous-cycles schématisés **Figure chap1 - 5** (Cole and Rapp, 1981 ; Ranger and Bonneau, 1984 ; Ulrich *et al.*, 1973).



**Figure chap1 - 5** : Schéma simplifié du fonctionnement d'un écosystème forestier avec les trois sous-cycles constituant le cycle biogéochimique. Pluivolessivats : percolation des eaux pluviales à travers le feuillage.

Le **sous-cycle biologique** correspond à la circulation des éléments entre le sol et l'arbre et vice versa. Les éléments prélevés au sol sont utilisés pour la production de biomasse annuelle. De plus, une partie est définitivement immobilisée dans la biomasse pérenne et l'autre est restituée au sol sous formes liquide (récréation) et solide (chutes de litière). Le **sous-cycle biochimique** correspond à la redistribution des éléments au sein de l'arbre, il s'agit des translocations internes des organes âgés (ou sénescents) vers les organes en croissance pour soutenir la production de biomasse. Le **sous-cycle géochimique** correspond à l'ouverture de ces sous-cycles avec l'extérieur via les entrées (i.e. apports atmosphériques et altération des minéraux) et les sorties (i.e. drainage en dehors de la zone racinaire, érosion et pertes gazeuses). Le cycle biogéochimique des éléments au sein des forêts est donc fortement lié à celui de la matière organique. Ces écosystèmes peuvent être à la fois un puits en éléments par leur interception et

accumulation, mais également une source du fait de leur réémission vers l'atmosphère et/ou de leur drainage vers des écosystèmes voisins. De plus, il est important de souligner que dans ce système, l'humus a une place centrale car il constitue une zone de transition entre l'atmosphère et le sol.

Le sol occupe une place centrale au sein des cycles biogéochimiques des milieux forestiers, les propriétés du sol impactant généralement les essences s'y développant (Londo *et al.*, 2006). La nature de la roche-mère et la texture du sol impactent la croissance des arbres. Ainsi, l'altération de la roche-mère enrichit les solutions du sol en minéraux de façon variable selon le type de roche, alors que la texture du sol influence la capacité de rétention des nutriments et de l'eau (Miller, 2004 ; Nehlig et Egal, 2010). En effet, une texture fine présente une surface spécifique plus élevée et des pores plus petits, la capacité d'échange et la réserve utile sont donc augmentés par rapport à une texture plus grossière (Miller, 2004). Inversement, les arbres impactent les propriétés du sol et des solutions de sol du fait de : (i) leur besoin en éléments nutritifs, (ii) de la dégradation de la litière et des racines, (iii) de la qualité des humus, (iv) de la distribution du réseau racinaire dans le profil du sol, (v) des échanges d'ions au niveau des racelles modifiant la chimie des solutions du sol et (vi) de l'effet filtre des apports externes de la canopée liés aux caractéristiques de la biomasse foliaire (ex. Moore, 1922 ; Ranger *et al.*, 1995 ; Salmon, 2018 ; Talkner, 2010). De plus, cette influence mutuelle entre les arbres et le sol forestier repose sur le cycle de l'eau permettant les échanges entre ces deux compartiments (Duchaufour, 1984). Il reste difficile de déterminer et de quantifier les différents facteurs à l'origine de l'impact du type de sol sur la croissance des peuplements forestiers du fait de la complexité des interactions du sol avec la végétation et les solutions du sol.

Les forêts sont caractérisées par une bonne gestion des nutriments dans les cycles biogéochimiques, et l'efficacité des différents sous-cycles est spécifique à l'élément considéré (Académie des Sciences, 2007). Les végétaux pérennes possèdent la particularité de recycler par voie interne via les feuilles, les écorces et le bois une très grande partie des éléments indispensables à leur développement (Ranger *et al.*, 1995). Toutefois, la quantification de ces flux et leur variation en fonction des essences restent mal connues (Académie des Sciences, 2007).

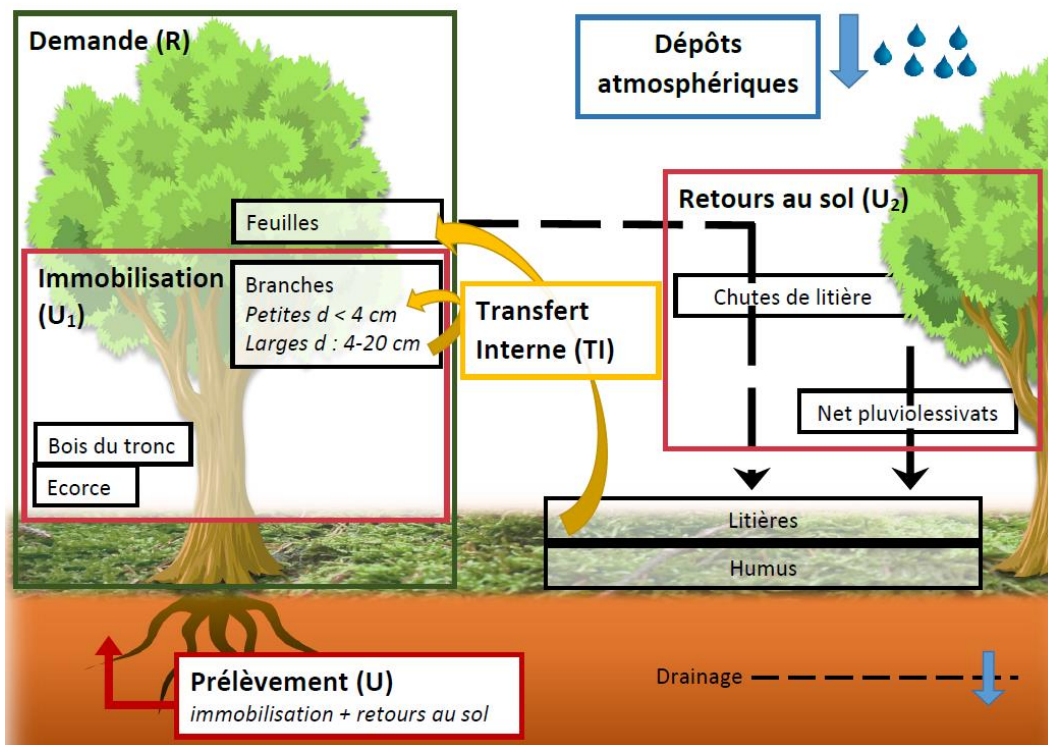


### III.1.2. Modèle conceptuel à compartiments et à flux

Le fonctionnement général d'un écosystème forestier avec ses trois sous-cycles est décrit par un modèle conceptuel à compartiments et à flux (Cole and Rapp, 1981). Il permet d'estimer l'évolution de chaque compartiment à partir des différents flux et stocks, et d'établir des bilans entrées-sorties pour des échelles spatiales et temporelles fixées. Ce modèle décrit les flux des éléments pour un cycle en équilibre apparent.

Plus précisément, les sous-cycles biologique et biochimique d'un élément sont décrits quantitativement par trois principaux flux annuels en élément ( $\text{g h}^{-1} \text{ an}^{-1}$ ) (Cole and Rapp, 1981 ; Ranger and Bonneau, 1984 ; Ranger *et al.*, 1997 ; Ulrich *et al.*, 1973) (**Figure chap1 - 6**) :

- (1) La **demande (R)** représente la quantité de l'élément associée à la production annuelle de la biomasse (feuilles, branches, bois, écorce) ;
- (2) Le **prélèvement (U)** représente la fraction prélevée au sol par absorption racinaire pour contribuer à la demande ; elle correspond à la somme des quantités d'élément immobilisées dans la biomasse ligneuse ( $U_1$ ) et celles restituées au sol ( $U_2$ ) sous formes solide ((a) chutes de litière) ou liquide ((b) récrétion) ;
- (3) Le **transfert interne (TI)** correspond à la remobilisation interne en élément lors de la sénescence des organes (feuilles, branches et écorce) pour soutenir la nouvelle production de biomasse.



**Figure chap1 - 6:** Schéma récapitulatif des principaux flux considérés dans le modèle conceptuel.

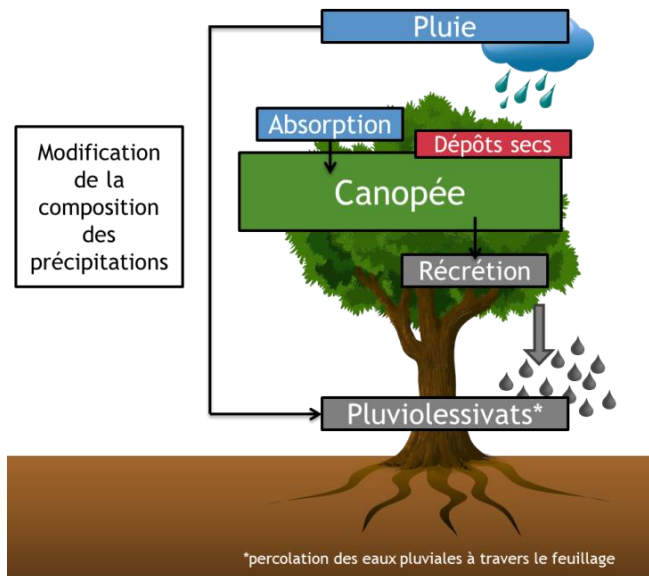
Ces flux sont calculés à l'aide d'un système d'équations basé sur la production annuelle de biomasse et les concentrations en élément dans les compartiments des arbres (cf. **Chapitre 2**). Ainsi, ce modèle permet d'estimer certains flux inaccessibles à la mesure, tel que le prélèvement d'éléments par un peuplement.

Ce modèle a déjà été utilisé pour décrire le cycle biogéochimique de certains oligo-éléments ou radionucléides tels que l'uranium (U) (Thiry *et al.*, 2005), le césium (Cs) (Goor and Thiry, 2004) et le sélénium (Se) (Di Tullo, 2015). En effet, les voies et processus de redistribution des radionucléides dans les différents compartiments de l'écosystème forestier sont semblables à ceux des éléments essentiels. Par contre l'importance et les taux des processus impliqués varient d'un élément à l'autre. Néanmoins, c'est dans ce cadre général que le comportement écologique des polluants tels que les radionucléides peut être évalué. Ainsi les forêts agissent comme des récepteurs efficaces des rejets chroniques et aigus de polluants (Shaw, 2007) avec l'accumulation potentielle à long-terme de radionucléides à vie longue tels que  $^{137}\text{Cs}$  ( $t_{1/2} = 30,2$  ans) (Goor and Thiry, 2004),  $^{36}\text{Cl}$  ( $t_{1/2} = 3 \times 10^5$  ans) (Van den Hoof and Thiry, 2012) et  $^{79}\text{Se}$  ( $t_{1/2} = 3,3 \times 10^5$  ans) (Di Tullo, 2015) ayant fait l'objet d'études précédentes. Par exemple, suite aux rejets en  $^{137}\text{Cs}$  par l'accident nucléaire de Tchernobyl, Goor and Thiry (2004) ont étudié son recyclage à l'aide du modèle conceptuel présenté précédemment pour la description quantitative des flux annuels de  $^{137}\text{Cs}$  et du potassium (K) (Cs étant un analogue de K) dans des peuplements de pins sylvestres d'une forêt contaminée du sud-est du Bélarus. Qualitativement, il a été démontré que  $^{137}\text{Cs}$  est rapidement recyclé dans les arbres par les mêmes voies que le potassium et qu'il se redistribue de la même manière entre les compartiments de l'arbre. Par rapport à K, une fraction plus élevée de  $^{137}\text{Cs}$ , correspondant à environ la moitié de l'absorption annuelle, est immobilisée dans les organes pérennes. Avec le développement des arbres, le bois du tronc et l'écorce deviennent les puits principaux de  $^{137}\text{Cs}$  du fait de leur biomasse croissante. Le sélénium 79 est un des radionucléides d'intérêt du fait de sa présence dans les déchets HAVL. Dans le cadre de sa thèse, Di Tullo (2015) a déterminé pour la première fois le cycle biogéochimique du sélénium en écosystème forestier à partir de ce modèle conceptuel montrant un rôle mineur du cycle biologique dans le cycle global de Se dans le système et l'influence du couvert végétal dans l'interception de la moitié des apports atmosphériques en Se. Ainsi, l'importance des sous-cycles dans le cycle biogéochimique est spécifique à l'élément considéré et le niveau de connaissance actuel de ces cycles n'est pas le même selon les éléments.

### III.1.3. Interaction des apports atmosphériques avec la canopée forestière

Les retombées atmosphériques constituent un apport majeur dans ce système (Ranger *et al.*, 2005). Parmi les apports atmosphériques, on distingue les dépôts par temps sec (dépôt sec) et les dépôts arrivant avec la pluie (dépôt humide). L'étude de la distribution des éléments au sein des forêts nécessite la connaissance (i) de la forme chimique et physique de ces apports influençant leur (bio)disponibilité et (ii) de leur interaction avec la canopée puisque les flux incidents sur les sols forestiers peuvent être modifiés.

La canopée forestière joue un rôle central, au-delà de la production de litière, au sein des cycles biogéochimiques en milieu forestier (Ulrich, 1983). Elle constitue une surface de contact importante et complexe avec l'atmosphère. Les principales essences forestières françaises ont une surface spécifique foliaire (i.e. LAI « Leaf Area Index ») comprise entre 3 et 10 m<sup>2</sup> par m<sup>2</sup> de sol, correspondant donc à une surface réceptrice nettement supérieure à celle du sol nu (Ulrich *et al.*, 1995). L'interaction de la canopée forestière avec les apports atmosphériques induit des modifications de la composition chimique des pluies sous cette canopée (i.e. pluviolessivats ; Ulrich *et al.*, 1995; **Figure chap1 - 7**). En plus des dépôts humides traversant la canopée, des dépôts secs s'y accumulent et plus particulièrement à la surface des aiguilles ou des feuilles. La récréation de molécules organiques par la canopée (Mellec *et al.*, 2010 ; Michalzik and Stadler, 2005) peut induire la dissolution totale ou partielle de ce dépôt sec. Les éléments apportés par l'atmosphère par voies humide ou sèche peuvent ainsi être assimilés par les feuilles et aiguilles. De plus, les éléments peuvent être assimilés directement par le couvert et/ou être excrétés. Ces processus d'absorption et de récréation d'élément constituent l'échange avec la canopée.



**Figure chap1 - 7:** Schéma simplifié de la modification de la composition des apports atmosphériques suite à leur interaction avec la canopée forestière.

L'étude couplée de la composition des pluies et des pluviolessivats permet d'identifier les processus dominants ayant lieu au niveau de la canopée en fonction des éléments. L'étude du flux net

sous couvert (différence entre le flux d'éléments présents dans les pluies et celui dans les pluiolessivats) permet de différencier le flux dû aux dépôts secs du flux d'échange avec la canopée (Staelens *et al.*, 2008 ; Talkner *et al.*, 2010 ; Ulrich, 1983, 1994). Pour cela, les flux de dépôts secs lessivés par les pluiolessivats (i.e.  $DD_{TF}$ ) et les flux d'échange (i.e. CE) avec la canopée peuvent être estimés à l'aide du modèle de l'effet de la canopée (« Canopy Budget Model ») (Staelens *et al.*, 2008 ; Talkner *et al.*, 2010 ; Ulrich, 1983, 1994). Ce modèle estime l'interaction des éléments avec la canopée forestière en se basant sur les mesures des pluiolessivats et des pluies dans le but de distinguer l'importance relative de chacun de ces flux (**Equation 1**).

$$NTF = TF - RF = DD_{TF} + CE \quad (1)$$

Où NTF : flux net sous couvert ( $g\ ha^{-1}\ an^{-1}$ ); TF : flux *via* les pluiolessivats ( $g\ ha^{-1}\ an^{-1}$ ); RF : flux *via* les pluies ( $g\ ha^{-1}\ an^{-1}$ );  $DD_{TF}$  : flux de dépôts secs lessivés par les pluiolessivats ( $g\ ha^{-1}\ an^{-1}$ ); CE : flux d'échange avec la canopée ( $g\ ha^{-1}\ an^{-1}$ ).

La différenciation des deux composantes du pluiolessivat net ( $DD_{TF}$  et CE) n'est pas aisée, mais elle est nécessaire dans le cadre de l'étude du cycle biogéochimique en forêt. En effet, elle permet d'évaluer le flux de récréation d'éléments par la canopée contribuant aux processus de recyclage interne (cycle biologique), s'ajoutant à la chute de litière.

La mesure directe des dépôts secs est impossible dans les écosystèmes forestiers en raison de la complexité de la canopée, d'où leur estimation par une méthode de calcul (« filtering approach ») utilisant le sodium (Na) comme ion de référence inerte (Adriaenssens *et al.*, 2012 ; Gandois *et al.*, 2010 ; Ulrich, 1983). En effet, comme aucune interaction entre Na et la canopée n'est supposée (i.e. absorption et récréation par l'arbre supposées négligeables), la différence entre le flux de Na sous la canopée et celui des précipitations est uniquement due aux dépôts secs. Dans cette approche, les particules et aérosols contenant du sodium et l'élément étudié sont supposés être déposés avec la même efficacité sur le couvert forestier. Par conséquent, le flux de dépôt sec de l'élément lessivé par les pluiolessivats ( $DD_{TF}(i)$ ;  $g\ ha^{-1}\ an^{-1}$ ) est calculé comme (**Equation 2**) :

$$DD_{TF}(i) = RF(i) \times \frac{NTF(Na)}{RF(Na)} \quad (2)$$

Où  $RF(i)$ : flux en élément *via* les pluies ( $g\ ha^{-1}\ an^{-1}$ );  $NTF(Na)$ : flux net sous couvert en Na ( $g\ ha^{-1}\ an^{-1}$ );  $RF(Na)$ : flux en Na *via* les pluies ( $g\ ha^{-1}\ an^{-1}$ ).

De nombreuses études se sont attachées à distinguer ces différents processus pour les éléments majeurs (e.g. Lovett et Lindberg, 1984 ; Probst *et al.*, 1990 ; Probst *et al.*, 1992 ; Ulrich, 1983). Ainsi, généralement dans les pluiolessivats le potassium et la magnésium ont principalement une origine interne à l'écosystème (récréation) contrairement à Na, Cl et  $SO_4$  ayant une origine atmosphérique (dépôts secs) majoritaire, en revanche Ca, Mg et  $NO_3^-$  ont une origine mixte (récréation et dépôts secs) (Gandois, 2009).

## III.2. L'iode dans les écosystèmes forestiers

### III.2.1. Iode et sols forestiers

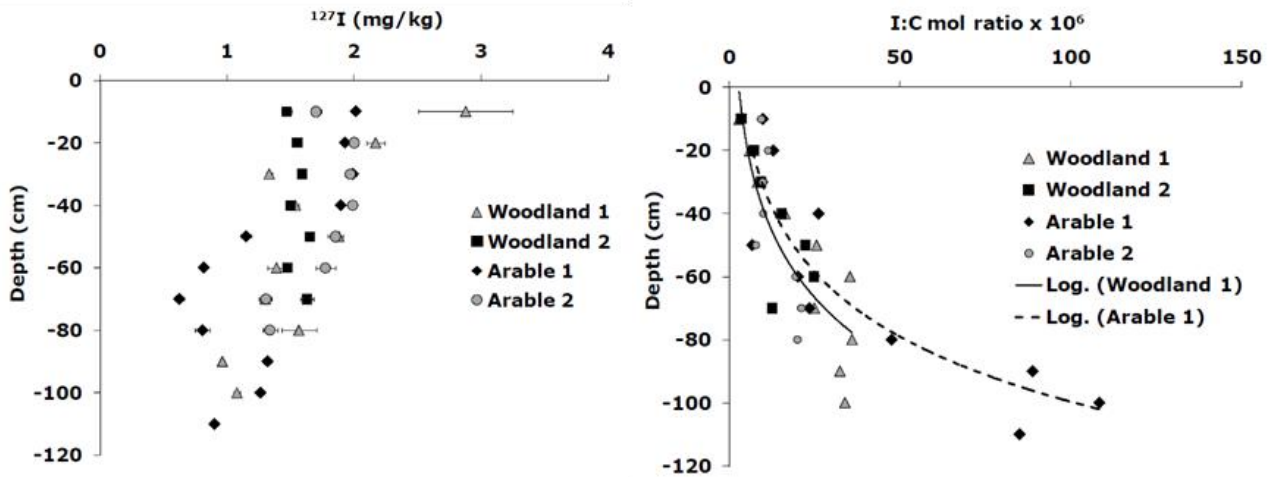
Le **Tableau chap1 - 5** rassemble les concentrations en iode stable naturellement présent dans les sols forestiers rapportées dans la littérature, mettant en évidence leur variabilité (de 1 à 40 mg kg<sup>-1</sup>). Ces études ayant été réalisées pour différentes épaisseurs de sol et les auteurs n'indiquant pas toujours les apports atmosphériques en iode, la composition ou type de sol, il est difficile de conclure quant à la raison de ces différences de concentrations. De plus, il est à noter que bien que l'humus représente un compartiment important de l'écosystème forestier de par sa localisation entre l'atmosphère et le sol, peu de données sont relatives aux concentrations en I dans les humus (**Tableau chap1 - 5**).

**Tableau chap1 - 5:** Tableau récapitulatif des concentrations en iode stable (<sup>127</sup>I) rapportées dans la littérature pour des sols forestiers.

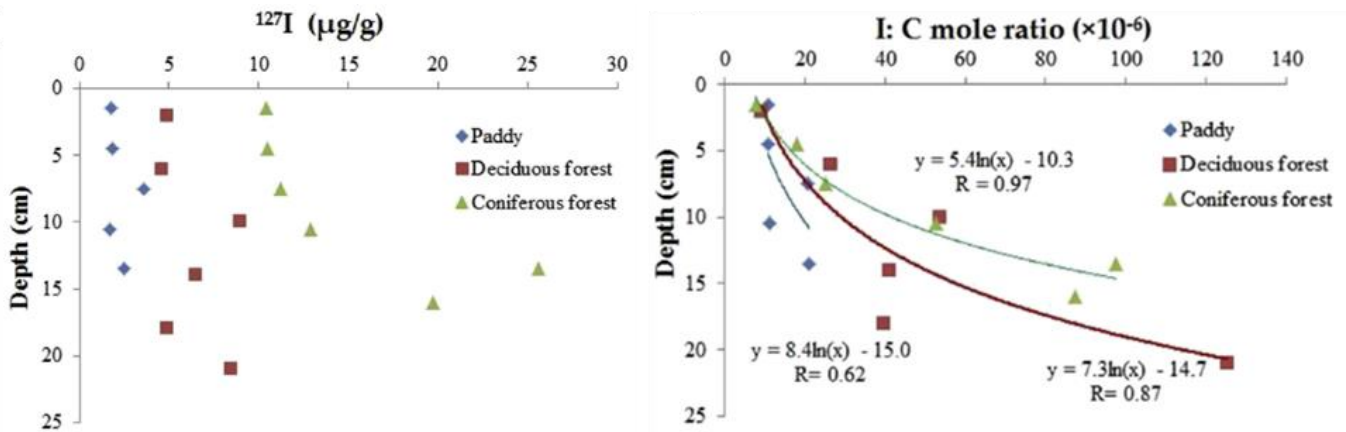
Auteurs	Pays	Type d'essence forestière	Couche de sol	Concentration en <sup>127</sup> I (mg kg <sup>-1</sup> )
Muramatsu et al. (2004)	Japon	Conifère	0 – 10 cm	5.7 – 32
			0 – 10 cm	3.2 – 36
Takeda et al. (2015)	Japon	Conifère	Litière/Humus	11
			0 – 10 cm	17
			30 – 70 cm	9
Xu et al. (2016)	Japon	Conifère	0 – 3 cm	10.4
			3 – 6 cm	10.5
			6 – 9 cm	11.2
			9 – 12 cm	12.9
			12 – 15 cm	25.6
Bostock (2004)	Angleterre	Conifère	Litière/Humus Horizons A et B	6 – 14 4
Xu et al. (2016)	Japon	Feuillu	Litière	4.84
			0 – 4 cm	4.89
			4 – 8 cm	4.61
			8 – 12 cm	8.94
			12 – 16 cm	6.46
			16 – 20 cm	4.88
			20 – 22 cm	8.42
Shetaya (2011)	Angleterre	Feuillu	0 – 10 cm	2.8
			10 – 20 cm	2.2
			20 – 110 cm	1.4
		Feuillu	0 – 10 cm	1.5
			10 – 20 cm	1.6
			20 – 70 cm	1.6
Almahayni et al. (2017)	Angleterre	Feuillu	0 – 10 cm	4.41
			40 – 50 cm	1.98
Yuita and Kihou (2005)	Japon	-	0 – 40 cm	40.1
			40 – 120 cm	19.9
			120 – 240 cm	11.8
Muramatsu et al. (2008)	Japon	-	0 – 10 cm	25.5

Certaines études rapportent la capacité des forêts à capter plus d'iode atmosphérique en comparaison d'autres écosystèmes (Muramatsu *et al.*, 2008 ; Xu *et al.*, 2016). Au Japon Muramatsu *et al.* (2008) ont mesuré les teneurs en  $^{127}\text{I}$  et  $^{129}\text{I}$  dans des forêts, des champs de cultures et des rizières. La concentration moyenne en  $^{129}\text{I}$  du sol de surface (0 – 20 cm) était plus importante dans les sols forestiers ( $2,2 \times 10^{-3} \text{ Bq kg}^{-1}$ ) par rapport aux sols de cultures ( $0,16 \times 10^{-3} \text{ Bq kg}^{-1}$ ) et des rizières ( $0,062 \times 10^{-3} \text{ Bq kg}^{-1}$ ), ce que les auteurs ont attribué à une surface d'interception de l'iode atmosphérique plus importante pour ce type d'écosystème. Xu *et al.* (2016) ont également quantifié la différence de concentration en iode stable dans des sols de surface (< 4 cm) selon la catégorie d'écosystème pour des sites proches de la centrale de Fukushima-Daiichi. Ainsi, les sols de forêts de conifères et feuillus présentaient de plus fortes concentrations (14,12 et 6,15  $\text{mg kg}^{-1}$ ) que les sols urbains et de rizières (2,06 et 2,27  $\text{mg kg}^{-1}$ ).

En termes de profil de sol forestier, Bostock (2004) et Shetaya (2011) ont mesuré des concentrations en I stable plus importantes dans les couches supérieures plus riches en matière organique. Dans la thèse de Bostock (2004), les résultats obtenus pour des échantillons de sols prélevés sur le site forestier de Swinley (Angleterre) montraient de plus fortes concentrations en I dans les horizons organiques (6 – 14  $\text{mg kg}^{-1}$ ) par rapport aux couches minérales (4  $\text{mg kg}^{-1}$ ). De même, Shetaya (2011) a observé que la concentration en I diminuait généralement avec la profondeur (**Figure chap1 - 8**), l'iode étant retenu dans les couches supérieures plus riches en MO. De plus, cet auteur a également observé une augmentation du rapport molaire I/C avec la profondeur dans les sols forestiers, suggérant que la nature réfractaire de la matière organique au renouvellement dans les couches plus profondes pouvait expliquer le piégeage plus efficace de I dans ces couches en raison du temps de contact plus long pour sa fixation. En revanche, au Japon Xu *et al.* (2016) ont observé une distribution uniforme dans le profil de sol de feuillus, à l'inverse du sol de conifères montrant une augmentation de la concentration en iode en dessous de 10 cm (**Figure chap1 - 9**). Ces auteurs suggèrent que le profil de concentration en I dans le sol de forêt de conifères pourrait impliquer une strate souterraine concentrée en iode, et ainsi une origine géogénique de l'iode dans les couches de sol les plus profondes. Les concentrations en I dans les différentes couches de la colonne de sol de la forêt de conifères étaient environ 2 – 4 fois plus élevées que celles de la colonne de sol de forêt de feuillus (**Tableau chap1 - 5**), ce qui semble s'expliquer en partie par une teneur plus élevée en MO (facteur 1,5 – 3) dans le sol des conifères par rapport au sol des feuillus. Cependant, les rapports molaires I/C n'étaient pas uniformes dans toute la colonne. Xu *et al.* (2016) ont donc également émis l'hypothèse que les teneurs en I dans les différents types de sols forestiers pouvaient non seulement dépendre de la teneur en MO mais également de sa composition.



**Figure chap1 - 8:** Concentrations en iode stable et ratio molaire iode : carbone (I : C) selon la profondeur de sol pour des sols forestiers (Woodland 1 et 2) et arables (Arable 1 et 2) en Angleterre (Shetaya, 2011).



**Figure chap1 - 9:** Concentrations en iode stable et ratio molaire iode : carbone (I : C) selon la profondeur de sol pour des sols de forêt de feuillus et de conifères (respectivement, Deciduous et Coniferous forest) et rizière (Paddy) au Japon (Xu *et al.*, 2016).

Certains auteurs ont également étudié la distribution verticale des radio-isotopes,  $^{131}\text{I}$  et  $^{129}\text{I}$ , émis lors de rejets anthropiques (Muramatsu and Ohmomo, 1986 ; Ohno *et al.*, 2012). Suite à l'accident de la centrale nucléaire de Fukushima-Daiichi (Japon) libérant dans l'atmosphère entre autres  $^{131}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  et  $^{137}\text{Cs}$ , Ohno *et al.* (2012) ont étudié leurs distributions dans les sols d'une forêt de cèdres située à environ 60 km de la centrale. L'échantillonnage a été réalisé environ un mois après l'accident. Ces auteurs ont quantifié plus de 90 % de ces radionucléides dans les 4 premiers centimètres de sol (litière incluse). Le rapport  $^{131}\text{I}/^{137}\text{Cs}$  tendait à augmenter avec la profondeur (de 1,2 à 5,4 pour la litière et la couche de sol 2 – 4 cm, respectivement), suggérant que l'iode radioactif déposé migrait dans les couches de sol plus profondes par rapport au radiocésium, probablement du fait de sa disponibilité plus importante. Des mesures par activation neutronique ont été réalisées par Muramatsu and Ohmomo (1986) afin de déterminer les concentrations en  $^{129}\text{I}$  et le ratio  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dans plusieurs échantillons environnementaux

prélevés à Tokai-mura (Japon), zone qui comprend plusieurs installations nucléaires y compris une usine de retraitement de combustible nucléaire. L'étude de la distribution verticale de  $^{129}\text{I}$  dans un sol collecté dans une forêt de conifères, indiquait que la concentration en  $^{129}\text{I}$  ainsi que le ratio  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  étaient plus importants dans la couche supérieure (0 – 2 cm) et, que la majeure partie de  $^{129}\text{I}$  était retenue dans les 10 premiers cm de sol. Ainsi, l'iode radioactif émis anthropiquement dans l'atmosphère et se déposant sur les écosystèmes forestiers, s'accumule dans les couches supérieures du sol probablement du fait de son affinité pour la matière organique limitant sa migration verticale.

Plusieurs études ont été réalisées sur l'évolution de la disponibilité d'ajouts d'iode (stable ou radioactif) dans des sols forestiers (Bostock *et al.*, 2003 ; Seki *et al.*, 2013 ; Takeda *et al.*, 2015). A la suite d'une expérience de sorption en batch utilisant  $^{125}\text{I}^-$ , Seki *et al.* (2013) ont déterminé que plus de 80 % de  $^{125}\text{I}^-$  ajouté étaient sorbés sur un sol forestier japonais en moins de 2,5 heures. De même, Bostock *et al.* (2003) ont mené des études de sorption en batch afin d'examiner le comportement de  $^{125}\text{I}$  dans des sols de forêts de conifères sur une période de 6 mois. Ils ont constaté une forte diminution de la disponibilité à l'eau de  $^{125}\text{I}$  au cours du premier mois (de 54 à 6 %), puis une légère diminution au cours des 5 derniers mois pour atteindre environ 3 %. Leur étude a également montré qu'environ 30 % de  $^{125}\text{I}$  ajouté étaient indisponibles à l'eau au bout de 30 minutes seulement, impliquant une sorption de l'iode très rapide (Bostock, 2004). Pour des sols de forêts de pins japonais enrichis en iode stable (ajouts  $\text{I}^-$  et  $\text{IO}_3^-$ ) et incubés 1 à 14 jours dans des tubes de centrifugation à température ambiante, Takeda *et al.* (2015) ont constaté une diminution importante de la disponibilité de l'iode avec le temps d'incubation (de 75 à 7 et de 33 à 5% pour  $\text{I}^-$  et  $\text{IO}_3^-$ , respectivement).



### III.2.2. Iode et végétation forestière

La **Tableau chap1 - 6** regroupe les données disponibles dans la littérature des concentrations en iode stable ( $^{127}\text{I}$ ) et/ou en iode 129 ( $^{129}\text{I}$ ) de sources anthropiques ainsi que leur rapport dans différents compartiments des arbres et pour différents groupes de végétaux.

**Tableau chap1 - 6:** Concentrations en iode stable ( $^{127}\text{I}$ ), en iode 129 ( $^{129}\text{I}$ ) et leur rapport dans différents compartiments des arbres et pour différents groupes de végétaux.

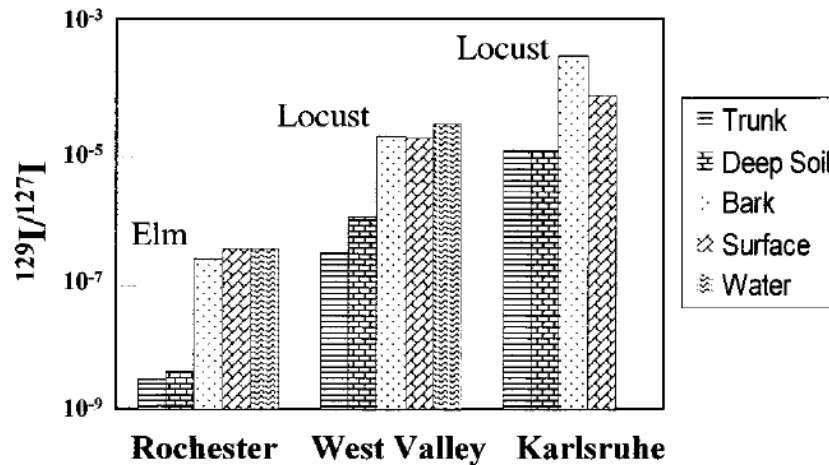
Groupes biologiques	N	Echantillon analysé	$^{127}\text{I}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	$^{129}\text{I}$ (μBq kg <sup>-1</sup> )	Ratio $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ (×10 <sup>-8</sup> )	Référence
Acéracée	1	Cernes de bois	-	0,03	-	a
	1	Ecorce	-	0,10	-	a
Betulacée	30	Feuilles	0,153	-	-	b
	16	Branches	0,121	-	-	b
	25	Ecorces	0,104	-	-	b
Cupressacée	2	Feuilles fraîches	0,39	1,56	83,8	c
	2	Feuilles mortes	3,06	3,57	24,6	c
Fagacée	7	Feuilles	0,092	-	-	b
	5	Branches	0,072	-	-	b
	5	Ecorces	0,14	-	-	b
Fagacée	1	Cernes de bois	0,09	1,24	127	a
Fabacée	1	Cernes de bois	0,30	1,72	113	a
	1	Ecorces	0,35	38,9	1700	a
Pinacée	55	Aiguilles	0,132	-	-	b
	37	Branches	0,186	-	-	b
	48	Ecorces	0,106	-	-	b
Pinacée	7	Aiguilles	0,24 – 0,41	1200 – 32000	56 - 1800	d
Pinacée	3	Aiguilles (> 1 an)	12,5	-	-	e
	1	Aiguilles (< 1 an)	7	-	-	e
	3	Branches	18	-	-	e
	3	Ecorces	12,5	-	-	e
	1	Bois du tronc	5	-	-	e
Rosacée	1	Cernes de bois	-	0,01	-	a
Salicacée	17	Feuilles	0,155	-	-	b
	6	Branches	0,085	-	-	b
	8	Ecorces	0,129	-	-	b
Ulmacée	1	Cernes de bois	0,92	0,06	0,85	a
	1	Ecorces	2,19	3,05	22	a
Lichens	14	-	1,089	-	-	b
Mousses	46	-	0,743	-	-	b

<sup>a</sup>Rao *et al.*, 2002 ; <sup>b</sup>Korobova 2010; <sup>c</sup>Xu *et al.* 2016; <sup>d</sup>Muramatsu *et al.*, 2004; <sup>e</sup>Bostock 2004

Les concentrations en iode stable sont généralement inférieures à 1 mg kg<sup>-1</sup>, exceptée dans l'étude de [Bostock \(2004\)](#) reportant des concentrations (déterminées par activation neutronique (INAA))

nettement supérieures ( $5 - 18 \text{ mg kg}^{-1}$ ) dans des tissus de trois pins sylvestre en Angleterre. Dans cette étude, les teneurs en  $^{127}\text{I}$  étaient plus élevées dans l'écorce, les branches et les plus anciennes aiguilles en comparaison avec le bois de tronc et les aiguilles de l'année. Dans la plaine russe, [Korobova \(2010\)](#) a déterminé les plus fortes concentrations en I pour les lichens et les mousses (respectivement  $0,7$  et  $1,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) connus pour leur capacité à accumuler les retombées aériennes, soutenant l'hypothèse des apports atmosphériques d'iode sur les terres continentales. En revanche, les concentrations moyennes en I dans les différents compartiments des arbres étaient relativement faibles ( $0,07 - 0,19 \text{ mg kg}^{-1}$ ) et présentaient de faibles variations entre les compartiments étudiés (facteur  $< 2$ ). En outre, dans cette étude les concentrations en I n'ont pas été mesurées dans le bois du tronc et les racines, et les stocks dans ces différents compartiments n'ont pas été établis, ne permettant pas de faire un bilan quant à la répartition de l'iode dans les différents compartiments des arbres selon le type d'essence forestière.

[Muramatsu and Ohmomo \(1986\)](#) ont suggéré, suite aux mesures de  $^{127}\text{I}$  et  $^{129}\text{I}$  réalisées pour plusieurs échantillons environnementaux proches d'installations nucléaires y compris une usine de retraitement de combustible nucléaire, que  $^{129}\text{I}$  libéré dans l'atmosphère par ces installations pourrait être piégé par les aiguilles ou les feuilles et transféré au sol par lessivage (récrétion) et/ou par leur chute, puis s'accumuler dans le sol de surface. Selon ces auteurs, les aiguilles de pin pourraient ainsi être un indicateur approprié à des fins de surveillance environnementale. Le même constat a été réalisé par [Xu et al. \(2016\)](#) qui attribuent les concentrations élevées en  $^{129}\text{I}$  mesurées dans des feuilles de cèdre japonais à leur exposition directe aux retombées radioactives suite à l'accident nucléaire de Fukushima, mais également à sa translocation interne des parties les plus anciennes de l'arbre vers les feuilles développées après ces retombées atmosphériques. Aux Etats-Unis, [Rao et al. \(2002\)](#) ont déterminé des concentrations en iode stable et  $^{129}\text{I}$  dans des cernes de plusieurs arbres présents sur un ancien site de retraitement de combustibles nucléaires à West Valley et d'un arbre sans influence anthropique situé à Rochester. La comparaison de la distribution en  $^{129}\text{I}$  entre ces arbres suggérait que ceux à bois poreux (les acacias (Fabacées), les chênes (Fagacées) et les ormes (Ulmacées)) pour lequel le xylème est localisé dans la couche de croissance la plus externe, diffusent moins l'iode au sein de l'arbre que ceux à bois semi-diffus ou diffus (les cerisiers (Rosacées) et les érables (Acéracées)) dont le xylème est disséminé dans l'aubier offrant ainsi un plus grand transport de l'iode à travers les cernes de différentes années. De plus, les rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  pour les écorces sont très similaires aux valeurs obtenues pour les couches de sol de surface, tandis que les cernes intérieurs ont des ratios similaires à ceux des couches de sol plus profondes (**Figure chap1 - 10**). Ces comparaisons indiquent que l'aubier recevrait l'iode du sol, mais que les valeurs dans l'écorce refléteraient principalement l'absorption de l'iode *via* l'atmosphère.



**Figure chap1 - 10:** Comparaison des ratios  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dans l'orme à Rochester, l'acacia à West Valley et l'acacia à Karlsruhe (site de comparaison forestier allemand) pour différents compartiments environnementaux (Trunk = bois du tronc ; Deep soil = couche de sol profonde ; Bark = écorce ; Surface = couche de sol de surface ; Water = eau de rivière) (Rao *et al.*, 2002).

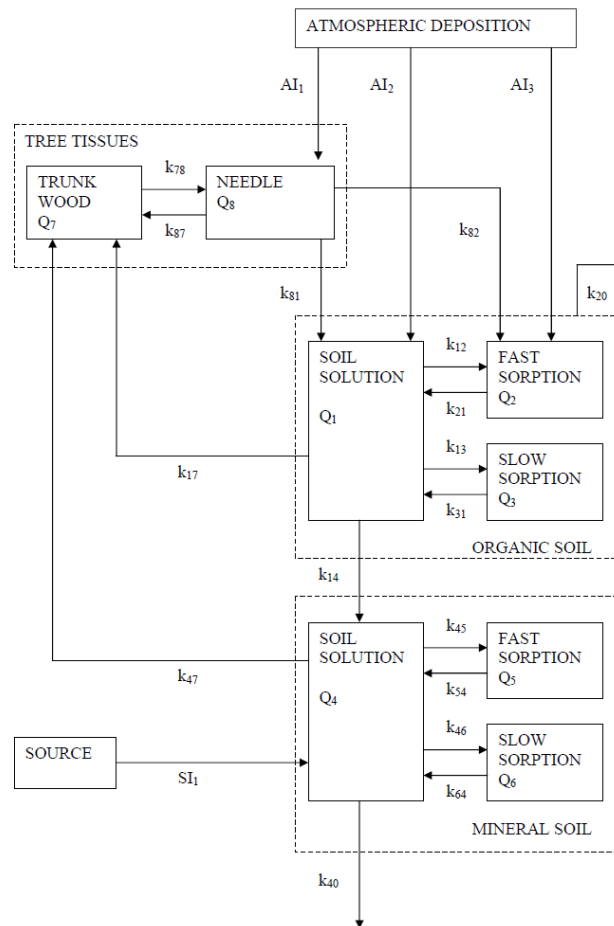
Ainsi, bien que plusieurs études aient été réalisées sur la répartition de l'iode dans la biomasse forestière permettant de tirer certaines conclusions sur son comportement au sein des forêts, aucun bilan sur les stocks en iode dans les différents compartiments de l'écosystème incluant les flux entre ces compartiments n'a été réalisé.

### III.2.3. Modélisation du comportement de l'iode dans ce système

La thèse de Bostock (2004) avait pour objectif d'améliorer les connaissances relatives au comportement de  $^{129}\text{I}$  sur le long-terme dans des écosystèmes forestiers de type boréal dans le cadre de la radioprotection de la population vis-à-vis des stockages des déchets radioactifs. Le modèle de bilan de masse à l'équilibre et le modèle dynamique développés par Bostock (2004) sont présentés dans le **Tableau chap1 - 7** et la **Figure chap1 - 11**.

**Tableau chap1 - 7:** Tableau bilan présentant le modèle de bilan de masse et le modèle dynamique développé par Bostock (2004) pour l'iode dans les écosystèmes forestiers.

Modèle	Description du modèle, équations & paramètres	Inconvénients & lacunes mises en évidence
Modèle de bilan de masse à l'équilibre	<ul style="list-style-type: none"> <li>Le modèle est composé de 5 compartiments (S: sols, 1 à 4: bois de tronc, aiguilles, écorce et branches) et de 2 groupes de paramètres (i.e. biomasses : M et ratios de concentration : R).</li> <li><math>A_T</math>: stock total en I dans le système, <math>A_S</math>: stock en I dans le sol, <math>A_{1\text{à}4}</math>: stocks en I dans chaque compartiment de l'arbre, <math>C_s</math>: concentration en I dans le sol et <math>C_{1\text{à}4}</math>: concentration en I dans chaque compartiment de l'arbre.</li> </ul> $A_T = A_S + A_1 + A_2 + A_3 + A_4$ <p>Où <math>A_i = C_i \times M_i</math> (avec <math>i = s, 1, 2, 3</math> et <math>4</math>)            Et <math>C_i = C_s \times R_i</math> (pour <math>i = 1, 2, 3</math> et <math>4</math>)            Ainsi <math>A_T = C_s(M_s + R_1M_1 + R_2M_2 + R_3M_3 + R_4M_4)</math></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>Nécessité d'estimer les masses des compartiments et les rapports de concentration;</li> <li>L'hypothèse d'état d'équilibre supposé par ce modèle n'est pas toujours valide, dépendant entre autres des apports relatifs en iode à partir de l'atmosphère ou de la géosphère.</li> </ol>
Modèle dynamique	<ul style="list-style-type: none"> <li>Le modèle est composé de 8 compartiments reliés entre eux par des flux représentés par des coefficients d'échange (k). AI: entrées atmosphériques et SI: entrées "source" (<b>Figure chap1 - 11</b>)</li> <li>Les transferts de I entre et à l'intérieur des compartiments sont déterminés par la résolution simultanée d'une série d'équations différentielles.</li> </ul>	<ol style="list-style-type: none"> <li>L'auteur n'a pas pris en compte le système racinaire des arbres;</li> <li>La détermination de certains coefficients k nécessite des hypothèses difficiles à vérifier (e.g. distinction des transferts internes aux tissus de l'arbre);</li> <li>Peu ou absence de données sur I relatives à : absorption racinaire/foliaire par l'arbre, récréation par feuilles/aiguilles, transfert entre les tissus de l'arbre, interceptions par canopée, flux dû aux chutes de litière, aux dépôts secs, aux pertes par drainage et volatilisation.</li> </ol>



**Figure chap1 - 11:** Modèle dynamique pour le cycle de l'iode en écosystème forestier de conifères développé par Bostock (2004) (Atmospheric deposition = apports atmosphériques ; Tree tissues = tissus de l'arbre ; Trunk wood = bois du tronc ; Needle = aiguilles ; Organic soil = sol organique ; Mineral soil = sol minéral ; Soil solution = solution du sol ; Fast and Slow sorption = sorption rapide et lente).

Le modèle de bilan de masse à partir de biomasses et de rapports de concentration de la littérature indique que l'iode  $^{129}\text{I}$  serait majoritairement présent dans le compartiment sol (> 96%) résultant de la forte affinité de l'iode pour la MO du sol. Les distributions relatives de  $^{129}\text{I}$  au sein de l'arbre prédites par le modèle indiquent que la majorité de  $^{129}\text{I}$  serait dans le bois des branches et du tronc en comparaison avec les aiguilles et les écorces. Toutefois, Bostock (2004) a utilisé des rapports de concentration ( $R_i$ ) similaires pour tous les tissus des arbres et provenant de données relatives à des cultures céréalières, ces valeurs n'étant pas disponibles dans la littérature pour des arbres. De plus, il indique que l'hypothèse d'état d'équilibre supposé par ce modèle n'est pas toujours valide, dépendant entre autres des apports en iode à partir de l'atmosphère ou de la géosphère, d'où le développement d'un modèle dynamique plus approprié pour l'estimation des distributions de I à l'état d'équilibre. Cet exercice de modélisation effectué par l'auteur met en avant le peu, voire l'absence, de données se rapportant à l'iode en ce qui concerne: son absorption racinaire/foliaire par l'arbre, sa récréation par feuilles/aiguilles, son transfert entre les tissus de l'arbre, son flux d'interception par la canopée, les flux dûs aux chutes de litière, aux dépôts secs, aux pertes par drainage et volatilisation.

### *L'iode dans les écosystèmes forestiers – à retenir*

- ✚ Les concentrations en I stable naturellement présent dans les sols forestiers sont très variables (de 1 à 40 mg kg<sup>-1</sup>) ;
- ✚ Aucune étude spécifique à l'humus (i.e. concentrations et stocks en I) et à l'influence de sa dégradation sur la disponibilité de l'iode selon la forme d'humus n'a été réalisée à ce jour ;
- ✚ Certains auteurs mettent en avant la capacité des forêts à capter plus d'iode atmosphérique que les autres types d'écosystème (e.g. prairies, cultures, rizières) du fait de leur surface d'interception plus importante ;
- ✚ Les profils de sol forestier indiquent des apports d'iode naturel et anthropique préférentiellement retenus dans les couches supérieures plus riches en MO ;
- ✚ Le renouvellement important de la MO en forêts pourrait favoriser les conditions d'accumulation de l'iode dans les sols forestiers mais l'impact de différentes conditions écologiques sur la persistance de l'iode n'a pas été étudié ;
- ✚ Les concentrations en I stable naturellement présent dans la végétation forestière sont relativement faibles (généralement < 1 mg kg<sup>-1</sup>) ;
- ✚ Il n'existe à notre connaissance aucune donnée sur les concentrations en I dans les racines ;
- ✚ Les études portant sur la distribution de I dans la biomasse forestière sont ponctuelles et n'ont pas établi de bilan des stocks en I dans les différents compartiments de l'écosystème ni évalué les flux entre ces compartiments ;
- ✚ L'exercice de modélisation réalisé par [Bostock \(2004\)](#) met en avant le manque ou l'absence de données relatives à l'iode pour des processus tels que: son absorption racinaire/foliaire par l'arbre, sa récréation par feuilles/aiguilles, son transfert entre les tissus de l'arbre, son flux d'interception par la canopée, le flux dû aux chutes de litière, aux dépôts secs, aux pertes par drainage et volatilisation.

## Partie 2 : Problématique scientifique et objectifs visés

Les problématiques environnementales relatives aux rejets d'iode radioactif et à la biofortification des végétaux nécessitent d'évaluer la distribution de l'iode et sa spéciation dans les compartiments environnementaux ainsi que son transfert entre ces compartiments. L'iode  $^{131}\text{I}$  représente un danger important et immédiat pour la santé suite aux événements nucléaires à grande échelle, tandis que  $^{129}\text{I}$  pose un défi en termes de remédiation de l'environnement et de gestion à long-terme des déchets nucléaires. En effet, l'iode est pris en compte dans le contexte de l'évaluation du risque radiologique associé au stockage des déchets nucléaires du fait de la présence, avec  $^{79}\text{Se}$  et  $^{36}\text{Cl}$ , de l'isotope  $^{129}\text{I}$  dans les déchets HAVL. Ainsi, afin d'évaluer la migration de l'iode entre les compartiments de l'écosystème terrestre et son temps de résidence, une prédiction correcte à long-terme est nécessaire.

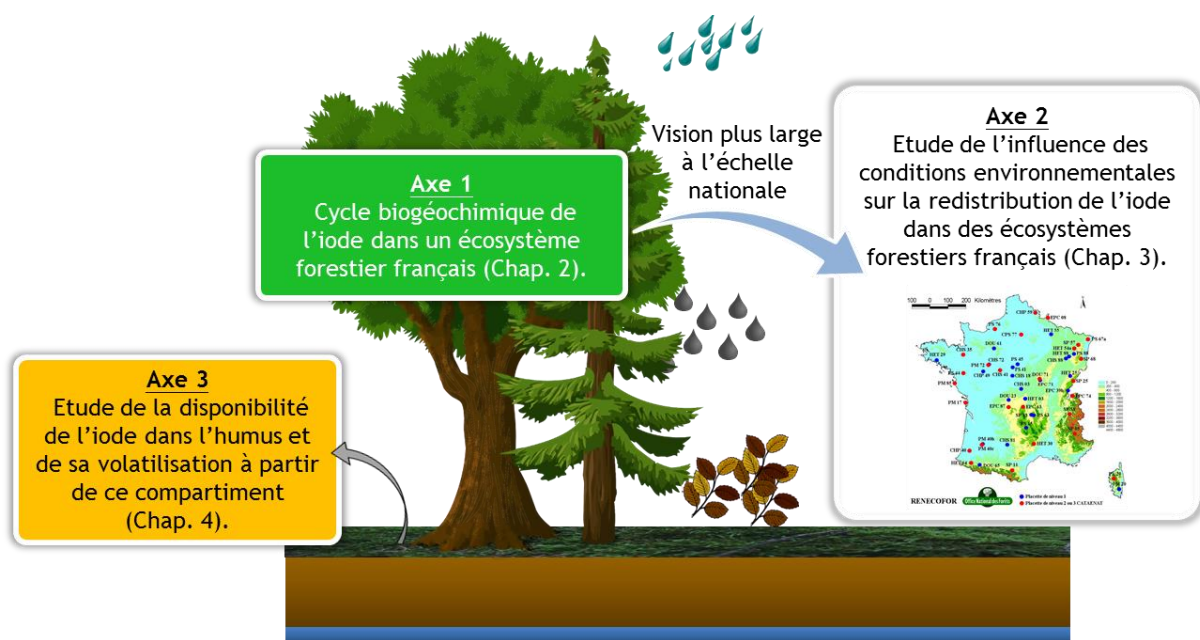
Cette synthèse bibliographique a rappelé les teneurs en iode ainsi que ses formes chimiques dans l'atmosphère, les eaux, les sols et les végétaux. Néanmoins, aucune de ces études ne présente la répartition de l'iode au sein d'un système sol – plante – atmosphère complet en quantifiant les flux entre ces différents compartiments. Nous avons vu que l'iode a comme source naturelle principale les océans et mers à partir desquels il est volatilisé avant de retomber dans les différents compartiments terrestres. Les concentrations en iode des sols résultent de plusieurs processus tels que la rétention des apports en iode, le drainage et la redistribution de I au sein de la colonne de sol. Plusieurs études ont montré que l'iode était lié à différents constituants du sol ((hydr)oxydes métalliques et matière organique) par des processus biotiques et abiotiques. Comme nous l'avons vu précédemment, des quantités non négligeables d'iode peuvent être libérées dans la phase liquide du sol pouvant influencer par la suite sa distribution dans les sols, les eaux souterraines et de surface, et la végétation. Cependant, la majorité des études concernant les mécanismes de sorption/désorption de l'iode sur les phases solides du sol a été réalisée sur la base d'expérimentations en laboratoire après une contamination en iode sous forme inorganique et des temps de contact relativement courts. Les valeurs de  $K_D$  pourraient ainsi ne pas prendre en compte l'état d'équilibre ayant lieu en conditions environnementales réelles, en ne tenant pas compte de la cinétique des processus biologiques et chimiques impliqués dans la rétention de l'iode dans le sol. Les voies d'entrée de l'iode au sein de la végétation ont été rappelées. La compréhension de ces mécanismes de transfert de l'iode du sol ou de l'atmosphère vers la végétation est essentielle du fait que les plantes sont le lien entre ces apports en iode et les Hommes et animaux. Cette synthèse montre que les connaissances sur les mécanismes contrôlant l'absorption de I par la végétation, sa translocation au sein des plantes et son élimination par volatilisation *via* les feuilles et/ou excrétion racinaire sont très limitées. Ensuite, cette synthèse a permis de faire le point sur le rôle des forêts d'un point de vue écologique, rappelant que ces écosystèmes peuvent être un puits biosphérique pour les contaminants mais également une source, via les processus de drainage et de volatilisation. Cet écosystème représente un modèle d'étude à long-terme du fait de sa végétation pérenne. Même s'il apparaît évident que la

matière organique est un paramètre important contrôlant la distribution et la spéciation de l'iode dans les sols, son influence sur la persistance et la biodisponibilité de l'iode dans les écosystèmes forestiers n'est pas bien documentée.

Dans ce contexte, le travail de recherche mené durant cette thèse a donc pour objectif général de contribuer à cette prévision à long-terme en répondant aux questions suivantes :

- 1) Quelle est la dynamique du cycle biogéochimique de l'iode dans un écosystème forestier ?
- 2) Quels facteurs physico-chimiques et environnementaux impactent la persistance de l'iode dans les forêts ?
- 3) Quel est le rôle de la matière organique sur la rétention et la perte (lessivage ou volatilisation) de l'iode dans ce type d'écosystème ?

Pour répondre à ces questions, et en supposant que les radio-isotopes suivent à long-terme des voies similaires à leurs isotopes stables, ce travail s'est articulé autour de trois axes de recherche complémentaires (**Figure chap1 - 12**).



**Figure chap1 - 12:** Axes de recherche développés dans ce travail de thèse.

Le premier axe (**Chapitre 2**) concerne la quantification des stocks et flux caractérisant le cycle de l'iode pour une forêt tempérée de hêtres. Dans l'objectif d'une vision plus large à l'échelle du territoire français, le deuxième axe (**Chapitre 3**) se concentre sur le rôle de la canopée forestière dans les modifications des apports atmosphériques d'iode aux sols (**Chapitre 3 II.**) puis sur sa distribution dans les sols forestiers français (**Chapitre 3 III.**) pour différentes espèces forestières et climats. Enfin, le troisième axe (**Chapitre 4**) se focalise sur l'évaluation, à partir d'une étude *in vitro*, de la disponibilité de l'iode dans l'humus et de sa volatilisation à partir de ce compartiment.



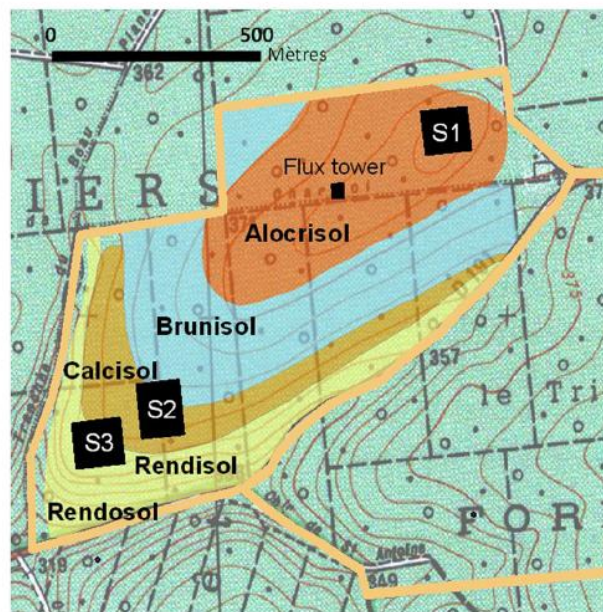
# CHAPITRE 2 : Cycle biogéochimique de l'iode dans un écosystème forestier

## I. Introduction

Du fait de leur végétation pérenne, les écosystèmes forestiers représentent un modèle d'observation et d'expérimentation pour l'évaluation à long-terme des risques radio-éco-toxicologiques. Le manque de données sur les teneurs en iode en forêt entraîne de grandes incertitudes sur (i) l'absorption, l'immobilisation ou la récrétion de l'iode par la végétation forestière, (ii) sa répartition au sein des arbres et (iii) les processus liés au renouvellement de la matière organique (i.e. chutes de litière et dégradation de la matière organique). Par conséquent, la manière dont le cycle forestier interne affecte la biogéochimie globale de l'iode et sa persistance dans les sols forestiers est peu connue. La connaissance et la prévision du cycle biogéochimique de l'iode dans un écosystème forestier nécessitent l'acquisition de nombreuses données (ex. les concentrations en I dans les différents compartiments de l'écosystème, leurs biomasses, les concentrations en I des apports atmosphériques et des eaux de drainage et leurs flux hydriques, pour un nombre d'échantillons ainsi qu'une durée représentatifs) reposant sur des stations équipées pour ce suivi *in situ*.

Ce chapitre traite de la détermination du cycle biogéochimique de l'iode après un suivi de trois années (de mars 2014 à mars 2017) dans une hêtraie mature. Le site étudié est situé dans la forêt domaniale de Montiers de l'Observatoire Pérenne de l'Environnement (Ope) dans le nord-est de la France dans le département de la Meuse (48° 31' 54" N, 5° 16' 08" E). Cet observatoire, mis en place dès 2007 dans le cadre du projet de création du Centre Industriel de stockage GEOlogique (CIGEO) pour les déchets radioactifs de haute et moyenne activités et à vie longue (HA-MAVL), a pour vocation de faire un état des lieux de l'environnement du futur site de stockage avant sa construction et un suivi de cet environnement sur une centaine d'années. Ce site expérimental, construit en 2011 et cogéré par l'Andra et l'INRA-BEF, est utilisé pour la recherche écologique multidisciplinaire incluant des études sur les dépôts atmosphériques (Lequy *et al.*, 2014 ; Pupier *et al.*, 2016 ; Roux *et al.*, 2018), sur l'effet de la variabilité des sols sur le bilan hydrique, la croissance et la nutrition des arbres, sur les communautés microbiennes dans les écosystèmes forestiers (Calvaruso *et al.*, 2017; Kirchen *et al.*, 2017; Jeanbille *et al.*, 2016; Nicolitch *et al.*, 2016) et a également fait l'objet de l'étude du cycle biogéochimique du sélénium (Se) (Di Tullo, 2015). Ce site est constitué d'une tour à flux et de trois stations biogéochimiques (S1, S2 et S3) d'un hectare subdivisées en quatre sous-stations (triplicats et une réserve) et établies sur trois sols contrastés (rendisol, calci-brunisol et alocrisol) (Figure chap2.I. - 1; Calvaruso *et al.*, 2017). L'étude du cycle de l'iode a été réalisée sur la station biogéochimique située sur le sol de type calci-brunisol (placette S2). Sur cette parcelle, le peuplement est principalement composé de hêtres (89 %) d'une moyenne d'âge de 54 ans en 2009 (Genet *et al.*, 2011 ; Calvaruso *et al.*, 2017). Les trois sous-stations (S21, S22 et S23) sont équipées des mêmes dispositifs de surveillance conçus pour l'échantillonnage des pluviollessivats, des écoulements de troncs, des solutions de sol et des chutes de litière. Cette thèse a donc pu bénéficier des échantillonnages périodiques réalisés par l'INRA-BEF en collaboration avec l'Andra (i.e. feuilles vivantes, chutes de litière, racines, eaux de pluie, pluviollessivats,

écoulements de tronc et solutions de sol) complétés d'échantillonnages antérieurs à cette étude datant de 2010 (i.e. humus, couches de sol, compartiments ligneux des arbres).



**Figure chap2.I. - 1:** Localisation des trois stations biogéochimiques du site de recherche expérimentale de Montiers (S1: parcelle 1, S2: parcelle 2 et S3: parcelle 3) et de la tour à flux (FT). Adaptée de Calvaruso *et al.* (2017).

A travers le suivi de ce site forestier français non contaminé, cette étude vise une meilleure description du cycle biogéochimique naturel à long terme de l'iode. Le modèle conceptuel utilisé permet de décrire quantitativement le cycle annuel des éléments en termes de stock et flux (Cole and Rapp, 1981 ; Ulrich, 1973) dans un système à l'équilibre apparent et n'est donc *à priori* pas utilisable en phase post-accidentelle court terme < 5 ans (Calmon *et al.*, 2009). Cependant ce modèle permet une estimation des flux internes de l'arbre non mesurables directement, paramètres essentiels pour aboutir à un modèle opérationnel de transfert des RN au niveau de l'écosystème forestier en situation post-accidentelle comme à long terme. Les résultats obtenus font l'objet de l'**Article 1** « Iodine distribution and cycling in a beech (*Fagus sylvatica*) temperate forest » publié dans le journal « Science of Total Environment » et présenté dans la suite de ce chapitre.

## II. Article 1 « Iodine distribution and cycling in a beech (*Fagus sylvatica*) temperate forest »

### Résumé en français

Du point de vue de la radioprotection de la population, l'iode radioactif est préoccupant en cas d'accident nucléaire.  $^{129}\text{I}$  est d'une importance radio-écologique majeure du fait de son intégration potentielle au cycle biogéochimique naturel de son isotope stable ( $^{127}\text{I}$ ) en raison de sa longue demi-vie. Comprendre le cycle de l'iode en forêt implique l'étude de l'écosystème dans son ensemble. Dans ce contexte, nous avons déterminé les teneurs et la répartition de  $^{127}\text{I}$  dans le sol, les compartiments de l'arbre et les apports atmosphériques dans le cadre d'un suivi *in situ* de trois années dans une forêt tempérée de hêtres. Le cycle de l'iode a d'abord été caractérisé en termes de stocks en mesurant ses concentrations dans: l'arbre, les chutes de litière, l'humus et le sol. Les principaux flux annuels (demande, absorption et transferts internes) et le bilan des entrées-sorties à l'échelle de la placette ont également été estimés à l'aide d'un modèle conceptuel. Nos résultats montrent que: (i) le sol est le principal réservoir en iode représentant environ 99,9 % du stock total de cet élément dans l'écosystème; (ii) l'absorption d'iode par les arbres représente une fraction mineure de l'iode disponible dans le sol (< 0,2 %); (iii) la répartition de l'iode entre les compartiments de l'arbre implique une faible immobilisation dans le bois du tronc et une séquestration dans les racines; (iv) la translocation de l'excès d'iode vers le feuillage sénescant apparaît comme un potentiel processus d'élimination des arbres, et (v) les chutes de litière sont une voie majeure dans son cycle biologique. Dans nos conditions de sol, le bilan entrées-sorties montre que l'écosystème se comporte comme une source potentielle d'iode pour les eaux souterraines.

Roulier, M., Bueno, M., Thiry, Y., Coppin, F., Redon, P.-O., Le Hécho, I., Pannier, F. 2018. Iodine Distribution and Cycling in a Beech (*Fagus Sylvatica*) Temperate Forest. *Science of the Total Environment* 645: 431-40. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.039>.

## **Iodine distribution and cycling in a beech (*Fagus sylvatica*) temperate forest**

Marine Roulier <sup>a, b</sup>, Maïté Bueno <sup>b</sup>, Yves Thiry <sup>c</sup>, Frédéric Coppin <sup>a</sup>, Paul-Olivier Redon <sup>c</sup>, Isabelle Le Hécho <sup>b</sup> and Florence Pannier <sup>b</sup>.

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

<sup>b</sup> CNRS/Univ. Pau & Pays de l'Adour, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR 5254, Avenue du Président Angot, 64000 Pau, France (E-mail addresses: [roulier.marine@univ-pau.fr](mailto:roulier.marine@univ-pau.fr); [maite.bueno@univ-pau.fr](mailto:maite.bueno@univ-pau.fr); [florence.pannier@univ-pau.fr](mailto:florence.pannier@univ-pau.fr); [isabelle.lehecho@univ-pau.fr](mailto:isabelle.lehecho@univ-pau.fr))

<sup>c</sup> Andra, Research and Development Division, Parc de la Croix Blanche, 1-7 rue Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry Cedex, France (E-mail adress: [yves.thiry@andra.fr](mailto:yves.thiry@andra.fr); [paul-olivier.redon@andra.fr](mailto:paul-olivier.redon@andra.fr))

## ABSTRACT

Radioiodine is of health concerns in case of nuclear events. Possible pathways and rates of flow are essential information for risk assessment. Forest ecosystems could influence the global cycle of long-lived radioiodine isotope ( $^{129}\text{I}$ ) with transfer processes similar to stable isotope ( $^{127}\text{I}$ ). Understanding iodine cycling in forest involves study of the ecosystem as a whole. In this context, we determined the  $^{127}\text{I}$  contents and distribution in soil, tree compartments and atmospheric inputs during a three years *in situ* monitoring of a temperate beech forest stand. The iodine cycle was first characterized in terms of stocks by measuring its concentrations in: tree, litterfall, humus, soil, rainfall, throughfall, stemflow and soil solutions. Main annual fluxes (requirement, uptake and internal transfers) and forest input-output budget were also estimated using conceptual model calculations. Our findings show that: (i) soil is the main I reservoir accounting for about 99.9 % of ecosystem total stock; (ii) iodine uptake by tree represents a minor fraction of the available pool in soil (< 0.2 %); (iii) iodine allocation between tree compartments involves low immobilization in wood and restricted location in the roots; (iv) translocation of excess iodine towards senescing foliage appears as an elimination process for trees, and (v) litterfall is a major pathway in the I biological cycling. In our soil conditions, the input – output budget shows that the ecosystem behaves as a potential source of I for groundwater.

**Keywords:** Iodine; Forest; Biogeochemical cycling; Annual terrestrial flux

## 1. Introduction

Natural iodine (I), composed of stable isotope  $^{127}\text{I}$  and single long-lived  $^{129}\text{I}$  ( $t_{1/2} = 15.7 \cdot 10^6$  years), is a trace element in environment and an essential nutrient for mammals necessary for the production of thyroid hormones. Iodine is not considered as an essential element for terrestrial plants but I deficiency in humans can lead to health problems such as goitre and cretinism. Therefore, many studies have been devoted to its behaviour in soil-plant system in order to increase I content in the human diet (Fuge and Johnson, 2015). As radioisotopes of iodine may concentrate in thyroid gland,  $^{131}\text{I}$  ( $t_{1/2} = 8.07$  days) and  $^{129}\text{I}$  are of health concern notably following a major nuclear accident such as the one that occurred at Chernobyl.  $^{129}\text{I}$  is also present in high-level and long-lived radioactive wastes. Although safety assessment showed that no environmental impact is expected, the potential leakage of  $^{129}\text{I}$  and its further transfer into surfaces environments close to deep geological radioactive waste disposals received considerable attention (Andra, 2005).

Given its surface covering about one third of the world's land surfaces (FAO, 2016), forest ecosystems represent an important interface between atmosphere and continental waters. Due to its longevity and high standing biomass, forests can intercept and accumulate significant amounts of trace pollutants or radionuclides released in the environment. Wet atmospheric fallout are modified by crossing of canopy with (i) absorption or foliar leaching and (ii) accumulation of dry deposits (Gandois *et al.*, 2010). Most elements integrate the biological cycle through root uptake. A conceptual model was proposed to describe the cycling of major nutrients in terms of compartments and fluxes (Cole and Rapp, 1981; Ulrich, 1973). This model was already used to describe the biogeochemical cycle of some trace elements or radionuclides as uranium (U) (Thiry *et al.*, 2005), caesium (Cs) (Goor and Thiry, 2004) and selenium (Se) (Di Tullo, 2015). The calculation of iodine stocks and fluxes depends on numerous data which are ideally integrated into a single monitoring. The lack of dataset on I contents in forests (Bostock, 2004; Korobova, 2010; Muramatsu *et al.*, 2004) results in large uncertainties on (i) iodine uptake, immobilization or leaching by forest vegetation, (ii) iodine allocation within trees and (iii) processes linked to organic matter turnover. Accordingly very little is known about how internal forest cycling affects the overall biogeochemistry of iodine and its persistence in forest soils.

In this study, a three years monitoring was conducted in a beech (*Fagus sylvatica*) forest to quantitatively describe the local biogeochemical cycling of stable iodine. The objectives were (i) to establish the iodine partitioning between vegetation and soil, (ii) to quantify the main iodine annual fluxes and (iii) to deduce a reliable input – output budget at the forest stand scale.

## 2. Material and Methods

### 2.1. Study area

The study site is located in the “Montiers” beech forest experimental site built in 2011 and managed by Andra (French National Radioactive Waste Management Agency) and INRA-BEF (French National Institute for Agricultural Agency) since 2011. This experimental site, made up of three instrumented one ha-plots (S1, S2 and S3) as described in [Calvaruso \*et al.\* \(2017\)](#) and [Kirchen \*et al.\* \(2017\)](#), is used for multidisciplinary ecological research. This temperate forested area is located in Northeastern France in the Meuse department (48° 31' 54''N, 5° 16' 08'' E). The climate is semi-continental with a mean annual rainfall and temperature of 1100 mm and 12.6 °C respectively (Météo-France, French National weather institute). The “Montiers” forest has been classified as a deciduous forest since at least 1830, involving no major change in land-use has occurred during the last 200 years ([Calvaruso \*et al.\*, 2017](#); [Kirchen \*et al.\*, 2017](#)).

The present iodine study focused on the plot S2, built on a calci-brunisol soil (Eutric Cambisol). In this plot, the stand is mainly composed of beech (89 %, 822 trees per hectare, including 739 beeches) with an average age of 54 years in 2009 ([Genet \*et al.\*, 2011](#); [Calvaruso \*et al.\*, 2017](#)). The remaining tree species are 6 % sycamore maple and 5 % other deciduous species (whitebeam, ash, oak, hornbeam and wildcherry) ([Kirchen \*et al.\*, 2017](#)). The dominant height of beeches in 2011 was  $26.8 \pm 2.2$  m ([Kirchen \*et al.\*, 2017](#)). The humus is classified as an acid mull (fast litter decomposition and high macro-biological activity). The plot S2 is subdivided into four 2500 m<sup>2</sup> subplots (triplicates S21, S22 and S23, and one reserve). The three replicates are equipped with the same monitoring devices designed for the sampling of throughfall, stemflow, soil solutions and litterfall.

### 2.2. Sampling procedure and sample treatment

#### 2.2.1. Tree parts, humus and soil sampling

For tree parts and soil, the current study benefited from previous samplings performed by INRA-BEF for this experimental site (sampling procedures has been described in [Calvaruso \*et al.\* \(2017\)](#)). Briefly, the tree parts samplings (branches of small size 0 – 4 cm and large size 4 – 20 cm, stembark and stemwood compartments) were performed in 2009. Soil was sampled in June 2010. Different layers were separated (humus layer, soil 0 – 5, 5 – 15, 15 – 30, 30 – 45 and 45 – 60 cm) and dried at 35 °C. The soil was sieved at 2 mm and the < 2 mm bulk density was estimated for each soil layer.

Additional samplings were conducted specifically for our study. In December 2015, small (< 2 mm) and coarse (> 2 mm) roots were collected at 0 – 15 cm depths in a trench dug near the S2 plot. The roots were cleaned from soil particles with a strong jet of tap water and rinsed 10 times with MilliQ water. All samples were dried at 65 °C and crushed to obtain homogeneous powder. In May 2017, a stembark sampling was done from the trunk of three beeches near the studied plot to separate outer (n = 3 environmental replicates) and inner (n = 3) stembark. Mosses and lichens were also sampled.



### 2.2.2. Leaves and litterfall sampling

For leaves and litterfall, we benefited from samplings performed by INRA-BEF in collaboration with Andra (sampling procedures has been described in [Lequy \*et al.\* \(2014\)](#)). Samples of leaves and litterfall were collected annually from 2012 to 2016. Leaving foliage was sampled by rifle shooting at three different canopy levels of five trees in each sub-plot in August. Litterfall were collected throughout the year by six litter-traps of 0.3364 m<sup>2</sup> placed 40 cm above the forest floor, their content was collected five times a year in March, late May – early June, late August, mid-October and mid-December. They were sorted on site according to three fractions (leaves, branches (< 2 mm diameter) and “other”, i.e. fine components of flowers, bud scales, seeds).

### 2.2.3. Rainfall, throughfall, stemflow and soil solution sampling

Rainfall, throughfall, stemflow and soil solution (drained water) were collected every 28 days from March 2014 to February 2017.

The sampling procedure has been described in [Kirchen \*et al.\* \(2017\)](#) and [Turpault \*et al.\* \(2018\)](#). Rainfall was collected with three polyethylene collectors (0.24 m<sup>2</sup> opening) placed on top of the flux tower of 45 m high close to plot S1. Throughfall, stemflow and soil solution were sampled in each subplot of plot S2 (S21, S22 and S23). Throughfall was collected by four polyethylene gutters (0.39 m<sup>2</sup> opening) placed 1.2 m above the forest ground. Stemflow was collected on six trees of different sizes using polyethylene collars attached horizontally to the stem at 1.50 m. Gravitational soil solutions (zero-tension lysimeters) were collected beneath humus (noted as 0 cm) and at different soil depths (–10, –30 and –60 cm) with plate lysimeters (40 cm × 30 cm, 0.12 m<sup>2</sup>; 3 repetitions per soil depth).

For our study, monthly composite samples were filtered through a 0.45 µm polyethersulfone (PES) filter and were not acidified to avoid losses of I by volatilization in acidic medium.

## 2.3. Soil physicochemical properties

Soil physicochemical properties are described in [Kirchen \*et al.\* \(2017\)](#) and [Calvaruso \*et al.\* \(2017\)](#). Soil texture, organic carbon and exchangeable major elements were measured by the Laboratory of Soil Analysis (INRA-Arras, France) using international and French normalized methods. For soil texture, organic matter destruction was followed by sedimentation for clay and silt fractions and sieving for sand fractions (NFX31-107). Organic carbon was determined by dry combustion followed by elemental analysis of gas using thermal conductivity (NF ISO 10694; Flash 2000, Thermo Scientific, Courtaboeuf, France). Exchangeable Al, Fe, and Mn were extracted by cobaltihexamine method and analysed by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) (NF ISO 24370; iCAP 7400, Thermo Scientific, Courtaboeuf, France). The total major elements (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnO) were analyzed at Rock and Mineral Analysis Service (SARM-CNRS, France) by ICP-OES after alkaline

fusion. The bulk density was determined by drying at 105 ° C and weighing soil samples taken using calibrated cylinder method.

## 2.4. Iodine extractions and analysis

### 2.4.1. Total iodine determination

Alkaline extraction with tetra methyl ammonium hydroxide (TMAH) was used to extract total I from solid environmental samples before analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (Bowley, 2013; Shetaya *et al.*, 2012; Watts and Mitchell, 2008; Zia *et al.*, 2015). Accuracy of the method was checked by analysing the certified reference materials NCS DC 73322 (soil CRM from National Analysis Center for Iron & Steel, Beijing, China) and BCR-129 (Hay powder CRM from the Community Bureau of Reference, Brussels, Belgium). The results obtained ( $9.2 \pm 0.1 \text{ mg kg}^{-1}$  for NCS DC 73322;  $159 \pm 2 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  for BCR-129) agreed very well with the certified values ( $9.4 \pm 1.2 \text{ mg kg}^{-1}$  for NCS DC 73322;  $167 \pm 24 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  for BCR-129).

Approximately 400 mg (dry weight) of vegetal material and 200 mg (dry weight) of soil or humus were weighed directly into a 50 ml DigiTUBE (polypropylene) and mixed with 5 ml of 5 % TMAH (Sigma-Aldrich, Germany, 25 % wt. in H<sub>2</sub>O). Blanks were added in each digestion run. Tubes were placed in a temperature-controlled digestion system (DigiPREP MS, SCP Science) at 90 °C for 3 hours. After heating, sample solutions were diluted to 10 mL with ultrapure water (Milli-Q System, 18.2 Ωcm; Elix, Millipore). After centrifugation at 4 000 rpm (Universal 16, Hettich Zentrifugen) for 10 min, digested samples were filtered at 0.45 μm (PES filter) and stored at 4 °C until analysis. For analysis, digested soil and humus samples were diluted 50-fold and digested leaf, litterfall and wood samples 25-fold.

### 2.4.2. Soil iodine fractionation

A sequential extraction procedure, adapted from Hansen *et al.* (2011) and Shetaya *et al.* (2012), was used to estimate pools of water soluble I ( $I_{\text{labile}}$ ) and I associated to soil organic matter ( $I_{\text{OM}}$ ). Operationally defined I pools were obtained after 1) three successive extractions by ultrapure water ( $I_{\text{labile}}$ ) followed by 2) three successive extractions by 5 % TMAH ( $I_{\text{OM}}$ ) at room temperature. Compared to previously published protocols, three successive extractions were used in order to recover the full extractable fraction of defined pools (Teramage *et al.*, 2018). Therefore, for each soil layer and sub-plot, about 0.7 g of dry soil was weighted in a polypropylene centrifuge tube and 7 mL of extracting solution (ultrapure water or TMAH) were added. For each extraction step, tubes were mechanically stirred at room temperature for 3 h at 250 rpm (Rotator Drive STR4, Stuart). After centrifugation at 4000 rpm for 20 min, supernatants were filtered (0.45 μm, PES filter) and stored at 4°C until analysis. Blanks were subjected to the same procedure. Residual solid phase was digested for the determination of residual I and to check the mass balance.

### 2.4.3. External and internal iodine concentrations in leaves

In July 2017, fresh green leaves were sampled from three beeches close to the study site to estimate the internal/external I concentration and amounts of I due to dry deposit. Samples were analysed after drying at 60°C performed (i) without any washing, (ii) after ultrapure water washing and, (iii) after washing with mixture of tetrahydrofuran/toluene (1/1) to dissolve waxy layer of leaf. Based on protocol of Gandois (2009), leaves were vigorously shaken for 2 min in solvents mixture before being rinsed with ultrapure water for 1 min. The water washing allows estimating dry deposit amount on leaves. Distinction between internal and external iodine was based on the difference in measured concentrations after water or solvents washing for leaves of each tree.

### 2.4.4. Instrumentation

Iodine concentrations were determined with an Agilent 7500ce ICP-MS (Agilent Technologies, Tokyo, Japan). External calibration in ultrapure water (water samples), 0.1 % (digested leaf, litterfall and wood samples) or 0.05 % (digested soil and humus samples) TMAH according to samples was used. The instrumental detection limits of I ranged between 0.04 and 0.23  $\mu\text{g L}^{-1}$  depending on the sample matrix leading to a detection limit of 5.7  $\mu\text{g kg}^{-1}$  in solid samples. Typical analytical precision was lower than 5 % (relative standard deviation (RSD), 10 replicates).

## 2.5. Calculations

### 2.5.1. Biomass of tree compartments and annual biomass production

Aboveground compartment biomasses (branches, stemwood, stembark) and their annual biomass production estimated by Calvaruso *et al.* (2017) were used to calculate average biomasses between 2014 and 2016. Root biomasses estimated by Turpault *et al.* (2018) for the “Montiers” site were used. Biomass and annual biomass production of litterfall and humus were determined by weighting after sampling. To calculate the leaving foliage biomass, the sampling litter biomass was multiplied by a correction coefficient of 1.276 to take into account the leaf mass loss during senescence. This coefficient corresponds to an average leaf mass loss of 21.6 % from litter to fallen biomass determined for deciduous woody angiosperms by Vergutz *et al.* (2012). Mass and annual biomass production values used in the current study are summarized in **Table art.1 - 1**.

**Table art.1 - 1:** Standing dry mass and annual biomass production in the stand compartments of “Montiers” site (mean value  $\pm$  standard deviation).

	Mass (t ha <sup>-1</sup> )	Annual biomass production (t ha <sup>-1</sup> y <sup>-1</sup> )
<b>Total tree</b>	<b>184 <math>\pm</math> 10</b>	
Green leaves	5.1 $\pm$ 0.5	5.1 $\pm$ 0.5
Small branches (< 4 cm) <sup>a</sup>	18.0 $\pm$ 1.7	0.7 $\pm$ 0.1
Large branches (> 4 cm) <sup>a</sup>	22.6 $\pm$ 2.7	1.5 $\pm$ 0.2
Stembark <sup>a</sup>	6.1 $\pm$ 0.6	0.4 $\pm$ 0.0
Stemwood <sup>a</sup>	95.3 $\pm$ 9.1	4.5 $\pm$ 0.4
Fine roots (< 2 mm) <sup>b</sup>	4.6 $\pm$ 2.1	
Large roots (> 2 mm) <sup>b</sup>	32.3 $\pm$ 1.2	
<b>Total litterfall</b>		<b>6.6 <math>\pm</math> 1.8</b>
Dead leaves fraction		4.0 $\pm$ 0.4
Branche (< 2 mm) fraction		0.6 $\pm$ 0.6
"Other" fraction		2.0 $\pm$ 1.7
<b>Humus</b>	<b>11 <math>\pm</math> 4</b>	
<b>Total soil<sup>a</sup></b>	<b>7275 <math>\pm</math> 238</b>	
0 - 5 cm	515 $\pm$ 20	
5 - 15 cm	910 $\pm$ 60	
15 - 30 cm	1845 $\pm$ 105	
30 - 45 cm	2025 $\pm$ 120	
45 - 60 cm	1980 $\pm$ 165	

<sup>a</sup>Calvaruso *et al.* 2017; <sup>b</sup>Turpault *et al.* 2018

### 2.5.2. Iodine stocks in ecosystem compartments

Iodine stocks in each tree compartment and humus were calculated by multiplying I concentration by the corresponding compartment biomass. Stocks of I in each soil layer were calculated by multiplying the depth of the considered soil layer, the element concentration in the fraction < 2mm and its bulk density.

### 2.5.3. Iodine water fluxes

Iodine annual fluxes (g ha<sup>-1</sup> y<sup>-1</sup>) of rainfall, throughfall and stemflow were calculated as the sum of monthly I concentrations in waters multiplied by corresponding monthly water fluxes. Rainfall water fluxes are issued from Météo-France weather station located at Biencourt-sur-Orge distant from 4.3 km of the “Montiers” site. The monthly throughfall water fluxes were calculated by dividing the water volume collected each month in collectors by the collecting area (m<sup>2</sup>). On the other hand, the monthly stemflow water fluxes were estimated from rainfall fluxes assuming that stemflow flux was 4.2 % of rainfall flux (corresponding to the average value previously measured in the period 2012-2015 by Kirchen *et al.* (2017)). These iodine annual fluxes allow to determine the net throughfall (NT; g ha<sup>-1</sup> y<sup>-1</sup>) and the net below canopy fluxes (NBCF; g ha<sup>-1</sup> y<sup>-1</sup>) as the difference between throughfall or below canopy flux (BCF= throughfall + stemflow) and rainfall flux (RF), respectively.

Iodine annual drainage flux ( $\text{g ha}^{-1} \text{y}^{-1}$ ) at the base of soil profile was calculated as the sum of monthly I concentrations of soil solution at -60 cm depth multiplied by monthly drainage water flux estimated as 70.8 % of throughfall flux (Kirchen *et al.*, 2017).

Therefore, iodine input – output budget at the scale of stand was calculated by difference between rainfall and drainage fluxes. The input – output balance distinguishes a dynamic of accumulation (positive budget) or loss (negative budget) of element in the studied stand over a given period.

#### 2.5.4. Estimation of I atmospheric dry deposition

To estimate I dry deposits in canopy, the filtering approach using sodium (Na) as an inert reference ion was used (Adriaenssens *et al.*, 2012; Beier *et al.*, 1992; Gandois *et al.*, 2010). As no interaction of Na with canopy (low uptake and leaching by tree) is supposed, its net throughfall is only due to dry deposition. In this approach, particles and aerosols containing sodium and iodine are assumed to be deposited with the same efficiency onto the forest canopy. Therefore, the flux of dry deposition for I leached by throughfall ( $\text{DD}_{\text{TF}}(\text{I})$ ;  $\text{g ha}^{-1} \text{y}^{-1}$ ) and by BCF ( $\text{DD}_{\text{BCF}}(\text{I})$ ;  $\text{g ha}^{-1} \text{y}^{-1}$ ) was calculated using **Equations 1 and 2** :

$$\text{DD}_{\text{TF}}(\text{I}) = \text{RF}(\text{I}) \times \frac{\text{TF}(\text{Na}) - \text{RF}(\text{Na})}{\text{RF}(\text{Na})} \quad (1)$$

$$\text{DD}_{\text{BCF}}(\text{I}) = \text{RF}(\text{I}) \times \frac{\text{BCF}(\text{Na}) - \text{RF}(\text{Na})}{\text{RF}(\text{Na})} \quad (2)$$

Where:  $\text{RF}(\text{I})$ = rainfall flux for I ( $\text{g ha}^{-1} \text{y}^{-1}$ ),  $\text{TF}(\text{Na})$ : throughfall flux for Na ( $\text{g ha}^{-1} \text{y}^{-1}$ );  $\text{RF}(\text{Na})$ = rainfall flux for Na ( $\text{g ha}^{-1} \text{y}^{-1}$ );  $\text{BCF}(\text{Na})$ : below canopy flux for Na ( $\text{g ha}^{-1} \text{y}^{-1}$ ). Na concentrations of rainfall and BCF were provided by INRA-BEF.

The fluxes of I dry deposits leached by TF and BCF were subtracted from NT and NBCF to estimate net I leaching by canopy and net I leaching by canopy and stem bark, respectively.

#### 2.5.5. Determination of I cycling through vegetation

In forest ecosystems, biogeochemical cycling of element includes (i) circulation of element in soil-tree system (i.e. element uptake through roots for annual biomass production, immobilization in perennial parts and return to soil with litterfall and leaching); (ii) internal translocations of element within tree from older to younger organs to support production of new organs and (iii) inputs (i.e. wet, dry and gaseous atmospheric deposition, and weathering of parental material) and outputs (i.e. drainage losses and volatilization). Based on annual biomass production and I concentrations in tree compartments, the iodine cycling in the ecosystem was quantitatively described with three main annual fluxes (Cole and Rapp, 1981; Ranger et Bonneau, 1984; Ulrich, 1973): requirement (R), uptake (U) and

internal translocation (IT). Requirement corresponds to the total quantity of I associated with annual production of biomass (leaves, branches, stemwood and stembark). Uptake reflects the amount of I taken up from the soil through roots absorption to contribute to the annual requirement. It was calculated as the sum of I immobilized and returning to soil. Translocation corresponds to internal remobilization of I from senescing tree parts (leaves, branches and stembark) to support new biomass production. These fluxes were calculated with equations (**Table art.1 - 2**) previously applied for other elements (Di Tullo, 2015; Goor and Thiry, 2004; Thiry *et al.*, 2005).

**Table art.1 - 2:** Equations used to calculate mean annual fluxes involved in I cycling.

Annual flux	Equation	Variables
<b>Requirement (R)</b>	$R = \sum_i (\text{annual biomass production})_i \times [I]_i$	i = green leaves, branches, bark and stemwood
<b>Uptake (U)</b>	$U = U_1 + U_2$	
<i>(U<sub>1</sub>) Immobilization</i>	$U_1 = \sum_i (\text{annual biomass production})_i \times [I]_i$	i = branches, bark and stemwood
<i>(U<sub>2</sub>) Return to soil</i>	$U_2 = (a) + (b)$	
<i>(a) Total litterfall</i>	$(a) = \sum_i (\text{annual biomass production})_i \times [I]_i$	i = litter fraction (e.i. dead leaves, branches, "other")
<i>(b) Leaching by canopy</i>	$(b) = (\text{throughfall} - \text{dry deposition leached by throughfall}) - \text{rainfall}$	
<b>Internal Translocation (IT)</b>		
<i>Leaves</i>	$IT_{\text{leaves}} = (\text{annual biomass production})_i \times ([I]_j - [I]_i) - (b)$	i = dead leaves fraction of litterfall ; j = green leaves
<i>Branches</i>	$IT_{\text{branches}} = (\text{annual biomass production})_i \times ([I]_j - [I]_i)$	i = large branches ; j = small branches
<i>Bark</i>	$IT_{\text{bark}} = (\text{annual biomass production})_{\text{bark}} \times ([I]_j - [I]_i)$	i = outer bark ; j = inner bark

#### 2.5.6. Determination of $K_d$

The *in situ* solid-liquid partition coefficient  $K_d$  ( $L \text{ kg}^{-1}$ ) has been estimated for the different soil depths as the ratio of I concentrations in the soil layers ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) upon those in the corresponding soil solution ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

#### 2.6. Statistical analyses

Statistical analyses were performed using the interface R Commander implemented within the R software (R Core Team, 2013, version 3.4.3). For the soil properties effects study, data were found to be normally distributed (Shapiro-Wilks Normality Test,  $p$ -values > 0.05) and a Pearson's correlation test was therefore applied. Results are reported as mean values  $\pm$  standard deviation.

### 3. Results & Discussion

#### 3.1. Iodine distribution in the soil column

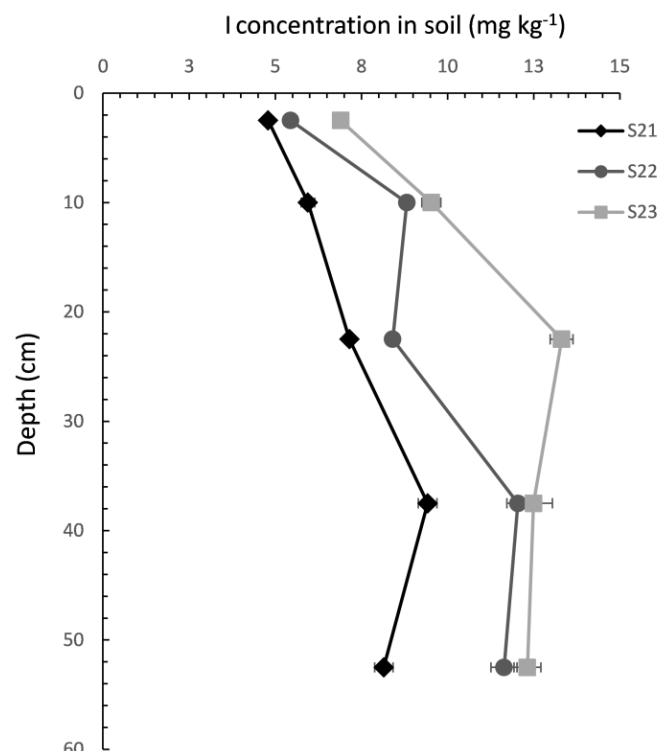
**Table art.1 - 3** presents mean values of total I concentration in soil as a function of depth. The average I concentration of soil is  $9.3 \pm 1.8 \text{ mg kg}^{-1}$ , a little higher than the European mean of  $5.6 \text{ mg kg}^{-1}$  (Fuge and Johnson 2015). In the work of Xu *et al.* (2016) conducted in conifer and deciduous forests in the Fukushima Dai-ichi region, the average soil I concentration was  $6.4 \text{ mg kg}^{-1}$  at 0 – 22 cm depth, close to our results ( $6.8 \pm 1.2 \text{ mg kg}^{-1}$  at 0 – 15 cm depth).

**Table art.1 - 3:** Iodine concentrations and stocks in the stand compartments of “Montiers” site (mean value  $\pm$  standard deviation), and its relative distribution in aboveground biomass or stand plot.

	I concentration ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	I stock ( $\text{g ha}^{-1}$ )	I distribution (%)	
			aboveground biomass	stand plot
<b>Total tree</b>	<b>161 <math>\pm</math> 33</b>	<b>20.4 <math>\pm</math> 2.1</b>		0.028 $\pm$ 0.004
Green leaves	241 $\pm$ 46	1.2 $\pm$ 0.3	30 $\pm$ 8	
Small branches (< 4 cm)	47 $\pm$ 9	0.8 $\pm$ 0.2	21 $\pm$ 5	
Large branches (> 4 cm)	16 $\pm$ 6	0.4 $\pm$ 0.1	9 $\pm$ 3	
Stembark	180 $\pm$ 33	1.1 $\pm$ 0.2	27 $\pm$ 6	
Inner Stembark	< 6.3	ND		
Outer Stembark	329 $\pm$ 108	ND		
Stemwood	< 5.7	0.5 $\pm$ 0.1	13 $\pm$ 2	
Fine roots (< 2 mm)	748 $\pm$ 55	3.4 $\pm$ 1.6		
Large roots (> 2 mm)	399 $\pm$ 37	12.9 $\pm$ 1.3		
<b>Understorey</b>				
Lichens	6684 $\pm$ 363	ND		
Mosses	4708 $\pm$ 249	ND		
<b>Total litterfall</b>	<b>570 <math>\pm</math> 162</b>	<b>3.6 <math>\pm</math> 0.4</b>		0.005 $\pm$ 0.001
Dead leaves fraction	583 $\pm$ 71	2.3 $\pm$ 0.2		
Branche (< 2 mm) fraction	420 $\pm$ 150	0.2 $\pm$ 0.1		
"Other" fraction	965 $\pm$ 812	1.0 $\pm$ 0.2		
<b>Humus</b>	<b>1812 <math>\pm</math> 61</b>	<b>19 <math>\pm</math> 7</b>		0.03 $\pm$ 0.01
	I concentration ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	I stock ( $\text{kg ha}^{-1}$ )		
<b>Total soil</b>	<b>9.3 <math>\pm</math> 1.8</b>	<b>72.2 <math>\pm</math> 7.4</b>		99.9 $\pm$ 14.4
0 - 5 cm	5.7 $\pm$ 0.9	2.9 $\pm$ 0.5		
5 - 15 cm	8.1 $\pm$ 1.6	7.4 $\pm$ 1.5		
15 - 30 cm	9.6 $\pm$ 2.7	17.8 $\pm$ 5.0		
30 - 45 cm	11.3 $\pm$ 1.4	22.9 $\pm$ 3.2		
45 - 60 cm	10.7 $\pm$ 1.9	21.2 $\pm$ 4.1		

ND: not determined

**Figure art.1 - 1** shows the evolution of total I concentration in soil with depth in each sub-plot. Iodine concentration in soil increased with depth (on average  $+46 \pm 6\%$  in the deeper layer compared to the surface layer) but the main influencing factors remained uncertain. Alteration of the parent material might be a significant source of I in soils. [Fuge and Johnson \(2015\)](#) showed that I concentration of soils over limestone is strongly enriched in comparison with other rocks. In Great Britain, [Whitehead \(1984\)](#) also measured important I levels in soils (mean of  $13 \text{ mg kg}^{-1}$ ) derived from limestone. In our study stand, parent material consists of the superposition of two substrates, a limestone bedrock surmounted by detrital acidic sediments ([Calvaruso et al., 2017](#)). Furthermore, the limestone stone concentration derived from the weathering of calcareous bedrock increases from 1 to 36 % with depth ([Calvaruso et al., 2017](#)), supporting the hypothesis that enrichment of deepest soil layers could result from bedrock weathering. Other processes might influence the vertical I distribution. Indeed, iodine volatilization from soil may partly explain lower I concentrations of topsoil. [Allard et al. \(2010\)](#) showed that formation of iodomethane ( $\text{CH}_3\text{I}$ , volatile compound) could be initiated in solution from iodide, OM and manganese dioxide ( $\text{MnO}_2$ ). In our study, the negative correlation between total I concentration and  $\text{C}_{\text{org}}$  and MnO for each depth (**Table art.1 - 4**,  $p < 0.05$ ) denotes favourable conditions for iodine volatilisation in surface layers.



**Figure art.1 - 1:** Total iodine concentration in soil. Mean values with Relative Standard Deviation (RSD) for each three sub-plots (S21, S22 and S23). Dots correspond to the mean depth of layer sampling.



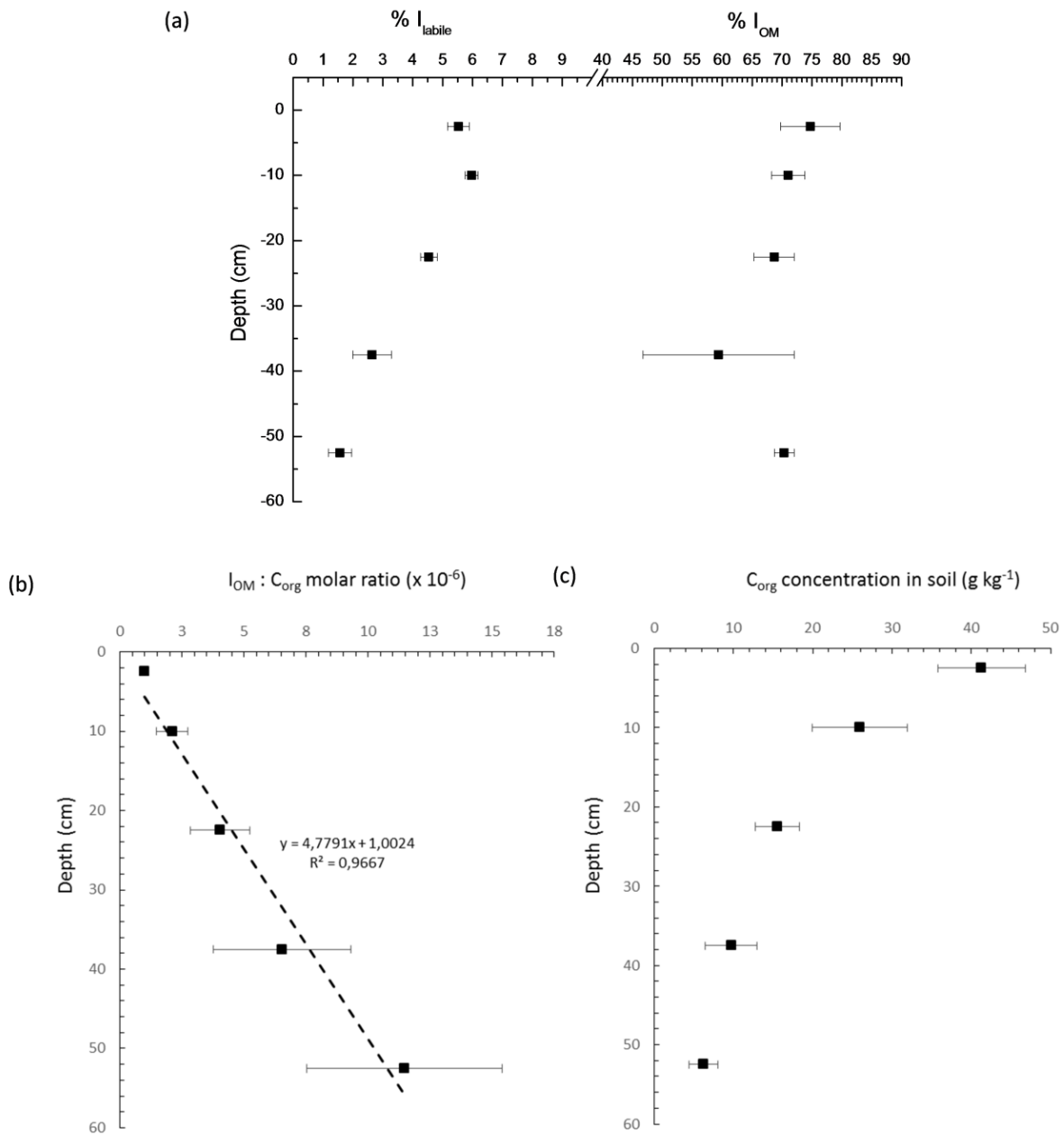
**Table art.1 - 4:** Pearson's correlation matrix of the soil parameters and water soluble

Parameters of soil	I (mg kg <sup>-1</sup> )	I <sub>OM</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	I <sub>labile</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	I <sub>labile</sub> (%)	I <sub>OM</sub> (%)
I (mg kg <sup>-1</sup> )	ND	0.942*	-0.338	-0.811	-0.790
I <sub>OM</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	0.942*	ND	-0.366	-0.807	-0.540
I <sub>labile</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	-0.338	-0.366	ND	0.822	-0.807
C <sub>org</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	-0.983**	-0.987**	0.380	0.834	0.664
Al <sub>exch</sub> (cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup> )	0.967**	0.958**	-0.458	-0.862	-0.670
Fe <sub>exch</sub> (cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup> )	0.846	0.914*	-0.709	-0.957**	-0.425
Mn <sub>exch</sub> (cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup> )	-0.967**	-0.953**	0.436	0.847	0.683
MnO (% dw)	-0.883*	-0.963**	0.445	0.811	0.441
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% dw)	0.701	0.781	-0.849	-0.952**	-0.289
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% dw)	0.610	0.717	-0.860	-0.903*	-0.176
Clay (g kg <sup>-1</sup> )	0.789	0.816	-0.828	-0.988***	-0.447
Fine silt (g kg <sup>-1</sup> )	-0.748	0.421	0.860	0.981**	0.421
Coarse silt (g kg <sup>-1</sup> )	-0.761	0.430	0.851	0.984**	0.430
Fine sand (g kg <sup>-1</sup> )	-0.789	0.468	0.824	0.983**	0.468
Coarse sand (g kg <sup>-1</sup> )	-0.791	0.383	0.412	0.766	0.382

\*\*\*Correlation is significant at the 0.001 level; \*\*Correlation is significant at the 0.01 level;

\*Correlation is significant at the 0.05 level; ND: not determined.

The evolution with depth of I<sub>labile</sub> and I<sub>OM</sub> proportions, C<sub>org</sub> concentration and I<sub>OM</sub>:C<sub>org</sub> molar ratio is presented in **Figure art.1 - 2**. I<sub>labile</sub> concentration accounted for 2 – 6 % of total I concentration and its proportion decreased with soil depth, involving higher water solubility of I in the upper layers and therefore a higher (bio)availability than in the deeper layers. **Table art.1 - 4** shows that positive correlations were found between proportion of I<sub>labile</sub> and silt and fine sand concentrations, but negative correlations were identified with Fe<sub>exch</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and clay concentrations. This result is in agreement with literature data showing that clays are linked to I retention (Hong et al., 2011; Sheppard and Thibault, 1992) and that inorganic iodine forms may be retained by sorption on positively charged metal oxides and hydroxides (e.g. Fe(OH)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>) (e.g. Shetaya et al., 2012), decreasing their mobility. Although the link between high OM concentration and I retention has often been reported (e.g. Kashparov et al., 2005; Muramatsu et al., 2004), no correlation was found in our study between C<sub>org</sub> and I<sub>labile</sub> concentrations.



**Figure art.1 - 2:** (a) Proportion of I in water-soluble soil fraction ( $I_{labile}$ ) and I associated to the pool of soil organic matter ( $I_{OM}$ ) according to depth. (b) Molar ratio of  $I_{OM}$  to  $C_{org}$  as a function of depth. Results presented as average and standard deviation of values of the three sub-plots. Dots correspond to the mean depth of layer sampling. (c) Organic carbon ( $C_{org}$ ) concentration in the calci-brunisol according to depth (adapted from Calvaruso *et al.*, 2017).

The OM-associated I concentration represented 59 – 75 % of total I (**Figure art.1 - 2**) but no significant vertical variation was highlighted due to the related uncertainties, contrary to  $C_{org}$  concentration in soil that decreased as a function of depth. The absence of vertical gradient of  $I_{OM}$  suggests a balance between (i) the trapping of iodine inputs from bedrock weathering by organic matter and (ii) the soil capacity to retain iodine associated to humus degradation. Surprisingly, the Pearson's test shows a strong negative correlation between  $I_{OM}$  and  $C_{org}$  concentrations (**Table art.1 - 4**,  $p < 0.01$ ).

Furthermore, **Figure art.1 - 2** shows a positive correlation between  $I_{OM}:C_{org}$  molar ratio and soil depth ( $R^2 = 0.9667$ ), indicating different affinity between I and OM according to depth. Thus,  $I_{OM}$  in soil may not only depend on  $C_{org}$  concentration but also on OM composition. *Shetaya et al. (2012)* and *Xu et al. (2016)* also observed an increase of I:C molar ratio with depth in forest soils. They suggested that the refractory nature of OM to turnover in the deeper layers could explain the more effective trapping of I in these layers due to longer contact time for I fixation. Our results support previous assumptions of the impact of OM quality on I distribution in soil column.

### 3.2 Iodine concentration in beech tree

**Table art.1 - 3** presents I concentrations in beech tree. Iodine concentrations measured in tree compartments ranged from a few  $\mu\text{g kg}^{-1}$  to several hundred  $\mu\text{g kg}^{-1}$  and decreased in the following order: roots > green leaves > stembark > small branches > large branches > stemwood whose concentration is below detection limit ( $< 5.7 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Excepting roots which were not analysed, *Bostock (2004)* obtained the same gradient in ligenous pine organs from a UK forest site.

Iodine concentration in roots ( $748 \pm 55$  and  $399 \pm 37 \mu\text{g kg}^{-1}$  for fine and large roots, respectively) was much higher than in other compartments (on average 6-fold higher). For aboveground biomass, green leaves presented the greatest I concentration ( $241 \pm 46 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). There are very limited data available from previous study on I concentration in forest trees (*Bostock, 2004*; *Korobova, 2010*; and *Muramatsu et al., 2004* for conifers; *Korobova, 2010* for deciduous trees). *Korobova (2010)* measured even lower stable I concentrations from  $90 - 160 \mu\text{g kg}^{-1}$  in deciduous tree leaves. Iodine is not an essential element for higher plants, moreover some studies underlined its phytotoxicity (e.g. *Blasco et al., 2011*; *Weng et al., 2008*). In our study, the very low iodine concentration in stemwood in addition to its low content in leaves confirms that iodine is only slightly translocated to aboveground compartments. Thus, iodine sequestration in root system could be regarded as a defence mechanism to limit its transfer towards the aerial parts as it has been demonstrated for other elements (*Aount, 2008*). We cannot exclude that a part of I contained in beech's green leaves is the result of foliar uptake. Indeed, for many elements including halogens, foliar uptake of gaseous or soluble compounds with subsequent accumulation in green leaves is well-established (e.g. *Henner et al., 2013*). Part of element concentration measured in green leaves may be located only in the leaves cuticle due to dry deposition, and not incorporated inside leaves. In the current study, the washing procedure evidenced that I concentration of unwashed green leaves was around 13 % higher than the leaves washed with water or tetrahydrofuran/toluene mixture (results not shown). No significant difference was observed in I concentrations between leaves washed with water or solvents. These results suggest that (i) there is a low overestimation of I concentration as its measurement integrates the dry deposits and (ii) the majority of I is incorporated inside the leaves. *Tschiersch et al. (2009)* reported also that washing green leaves of vegetables with water had little effect on I concentration.

### 3.3 Iodine concentration in litterfall and humus

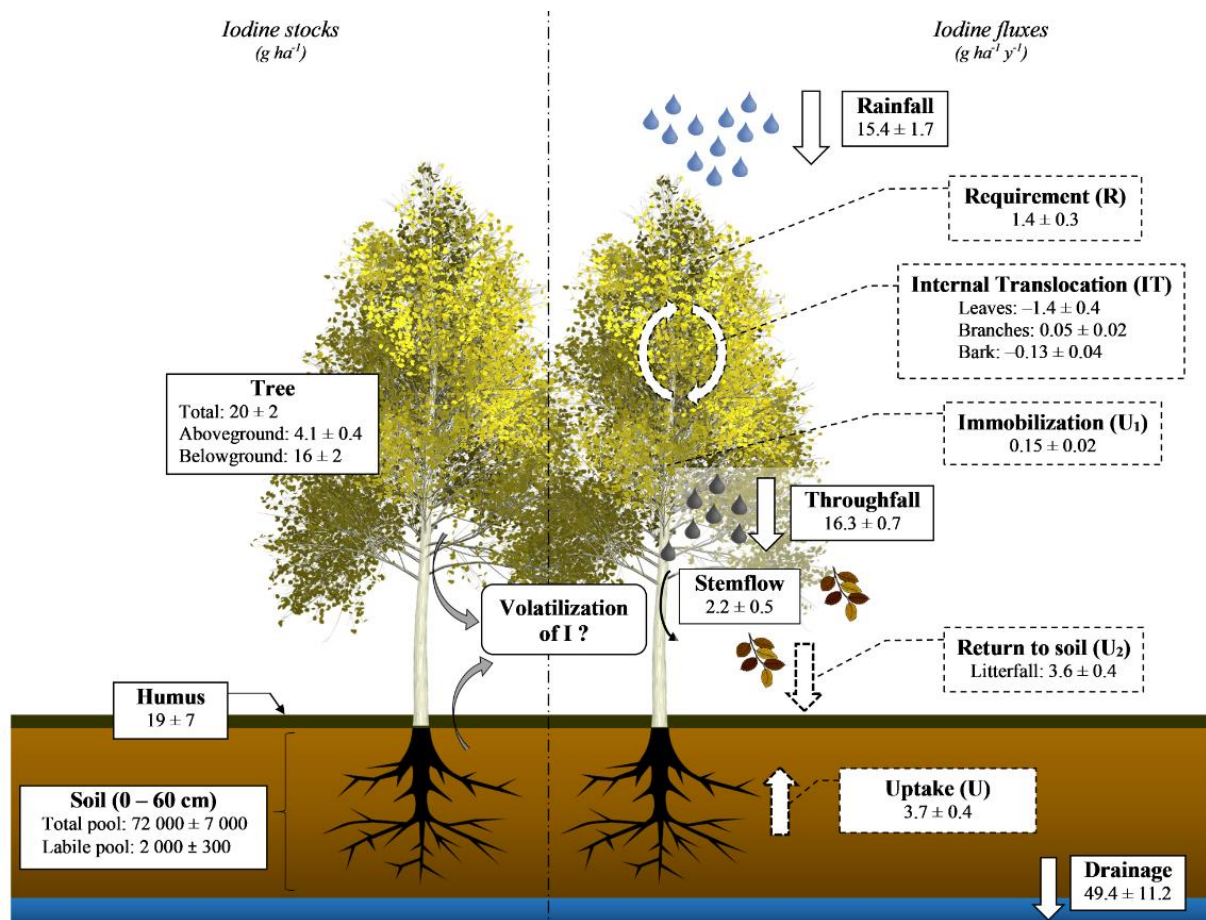
**Table art.1 - 3** presents I concentrations and stocks in litterfall and humus. Iodine concentrations of litter fractions ranged in the following order: “other” (residues of flowers, bud scales, seeds) > dead leaves > small branches (< 2 mm). Due to the interannual variation of its composition, the “other” litter fraction presented a large variability ( $965 \pm 812 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Average I concentration in total litterfall ( $570 \pm 162 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) was twice higher than in living organs (green leaves and small branches) but was three times lower than that of humus ( $1812 \pm 61 \mu\text{g kg}^{-1}$ ).

Iodine enrichment of litterfall compared to living organs indicates a partial accumulation in senescing organs which is an opposite trend to that of classical mobile nutrients. Similarly, [Bostock \(2004\)](#) found higher I concentrations in older pine needles suggesting that translocation from younger to older or senescing foliage occurred. This has also been observed for other trace elements and nutrients such as U, Se, Ca, Mn, Zn, Fe and Hg ([Di Tullo, 2015](#); [Navrátil \*et al.\*, 2016](#); [Thiry \*et al.\*, 2005](#); [Ukonmaanaho \*et al.\*, 2001](#)). The sequestration of elements, especially nonessential elements, in senescing foliage seems to be a possible detoxification pathway achieved through further defoliation ([Aznar \*et al.\*, 2009](#)). In parallel, a direct passive uptake from atmospheric depositions could also partly explain I enrichment of litterfall. Indeed, [Hintelmann \*et al.\* \(2002\)](#) found that the newly deposited dissolved Hg was easily retained on the litter surface.

Iodine enrichment in humus can occur through transfer from atmospheric deposits and retention in decomposition products. The net accumulation of chlorine, another halogen, in humus was shown to result from atmospheric inputs and further chlorination of organic matter during degradation ([Redon \*et al.\*, 2011](#)). In our study, the dry matter residence time and the I accumulation rate in humus, obtained by using their equations, were  $5 \pm 2$  years and  $2.9 \pm 1.6 \text{ g ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$ , respectively. In the same forest stand as the current study, [Di Tullo \(2015\)](#) also found higher Se content in humus compared to litterfall suggesting the retention of atmospheric deposits by humus and/or microorganisms. Although no information is available about iodine, [Tyler \(2005\)](#) hypothesizes that upward transport from surface soil horizons by microorganisms represents an additional source of net enrichment of trace elements in humus. The same finding was made by [Ma \*et al.\* \(2017\)](#) showing that Hg accumulated in dead leaves was attributed both to the atmospheric depositions, and the migration from lower soil layers to surface by microorganisms. Although these conclusions are related to other elements, given I concentration in the surface soil layer (150 times higher than in humus layer based on surface concentrations; **Table art.1 - 3**) and considering that humus is characterised as mull, i.e. fast turnover involving thin layer, a partial I enrichment of the humus layer from the underlying soil is likely.

### 3.4 Iodine stock in the forest stand

Table art.1 - 3 and Figure art.1 - 3 present I stocks of each compartment of the “Montiers” forest stand.



**Figure art.1 - 3:** Iodine stocks ( $\text{g ha}^{-1}$ ), water fluxes (–) measured in the period March 2014 – March 2017 and annual fluxes ( $\text{g ha}^{-1}\text{y}^{-1}$ ) involved in I cycling (–) (mean value  $\pm$  standard deviation).

These results highlight the important stock of I in soil ( $72 \pm 7 \text{ kg ha}^{-1}$ ) accounting for  $99.9 \pm 14.4 \%$  of ecosystem total stock. Iodine stock in humus accounted only for  $0.03 \pm 0.01 \%$  ( $19 \pm 7 \text{ g ha}^{-1}$ ) due to its low biomass. Total I stock in tree ( $20 \pm 2 \text{ g ha}^{-1}$ ) was close to humus stock. Regarding I distribution in tree compartments, roots accounted for  $80 \pm 13 \%$  of I inventory in tree. Although stemwood is an obligatory pathway for elements translocation from roots to aboveground biomass, and represented close to 50 % of the tree biomass, this compartment stored, at most (concentration below the detection limit), only  $2.6 \pm 0.4 \%$  of total I stock in the tree. Furthermore, total iodine amounts stored in tree compartments appeared low accounting for less than 0.9 % of the labile I pool in the 60 cm depth soil. This could be explained by the fact that (i) I is not essential for tree and (ii) in soil solution iodine can be present as mobile colloidal organo-iodine species (Chang *et al.*, 2014) and thus not easily taken up by plants.

### 3.5. Forest ecosystem input – output iodine budget

Average annual I fluxes through rainfall and drainage waters are reported in **Table art.1 - 5** and **Figure art.1 - 3**. Iodine input from rainfall was  $15.4 \pm 1.7 \text{ g ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$ . Mean annual I concentrations in soil solutions decrease from 16 to  $9 \mu\text{g L}^{-1}$  at the forest floor and -60 cm depth, respectively. The *in situ*  $K_d$  values are  $106 \pm 14$  and  $329 \pm 79 \text{ L kg}^{-1}$  for humus and upper layers (0 – 15 cm) respectively and  $1031 \pm 362 \text{ L kg}^{-1}$  for the deeper layers (15 – 60 cm). These  $K_d$  values are consistent with those calculated from the first step of water batch extraction ( $307 \pm 26$  for 0 – 15 cm and  $922 \pm 262$  for the deeper layer). Hence, iodine present in topsoil exhibits higher availability compared to deeper layers, and can be mobilized towards deeper layers during drainage events, thus depleting to some extent I pool in topsoil. Annual I losses by drainage are estimated at  $49 \pm 11 \text{ g ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$ . Accordingly the input – output balance at the scale of the forest ecosystem appears negative ( $-34 \pm 11 \text{ g ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$ ). However, it should be noted that the weathering bedrock flux was not estimated in this study, leading to an underestimation of the input – output budget. This negative budget involves that iodine is desorbed from humus and soil layers during water percolation. In the current conditions, the ecosystem behaves as a potential source of I for groundwater.

**Table art.1 - 5:** Annual water fluxes, I concentrations and I annual water fluxes measured in the period March 2014 – March 2017 (mean value  $\pm$  standard deviation). RF: rainfall flux; BCF: below canopy flux; NT: net throughfall; NBCF: net below canopy flux;  $\text{DD}_{\text{TF}}$ : dry deposition driven by throughfall;  $\text{DD}_{\text{BCF}}$ : dry deposition driven by BCF.

Subcomponents of annual flux	Annual water fluxes ( $\text{mm y}^{-1}$ )	I concentration ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	I annual flux ( $\text{g ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$ )
<b>RF (1)</b>			
<i>Rainfall</i>	$949 \pm 62$	$1.6 \pm 0.1$	$15.4 \pm 1.7$
<b>BCF (2)</b>			$18.5 \pm 0.9$
<i>Throughfall (TF) (3)</i>	$768 \pm 60$	$2.1 \pm 0.1$	$16.3 \pm 0.7$
<i>Stemflow (SF)</i>	$42 \pm 4$	$5.3 \pm 1.4$	$2.2 \pm 0.5$
<b>NT (3) - (1)</b>			$1.0 \pm 1.7$
<b>NBCF (2) - (1)</b>			$3.2 \pm 1.8$
<b><math>\text{DD}_{\text{TF}}</math> (4)<sup>a</sup></b>			$3.7 \pm 1.2$
<b><math>\text{DD}_{\text{BCF}}</math> (5)<sup>a</sup></b>			$5.0 \pm 1.4$
<b>Net leaching by canopy</b>			$-2.7 \pm 2.6$
<b>[(3) - (4)] - (1)</b>			
<b>Net leaching by canopy and bark</b>			$-1.8 \pm 3.0$
<b>[(2) - (5)] - (1)</b>			
<b>Soil solutions</b>			
<i>soil solution (0 cm)</i>		$15.9 \pm 2.4$	
<i>soil solution (-10 cm)</i>		$20.3 \pm 3.1$	
<i>soil solution (-30 cm)</i>		$9.5 \pm 3.3$	
<b>Drainage (6)</b>			
<i>soil solution (-60 cm)</i>	$544 \pm 42$	$9.0 \pm 1.6$	$49.4 \pm 11.2$
<b>Input-output budget (1) - (6)</b>			$-34.0 \pm 10.8$

<sup>a</sup>Estimated by filtering approach

### 3.6 Role of vegetation in I cycling

The annual fluxes involved in I cycling are presented in **Table art.1 - 6** and **Figure art.1 - 3**. Iodine requirement (R) was  $1.4 \pm 0.3 \text{ g ha}^{-1}\text{y}^{-1}$ , foliage accounting for the major part ( $89 \pm 27 \%$ ). Uptake (U) was  $3.7 \pm 0.4 \text{ g ha}^{-1}\text{y}^{-1}$ , of which  $96 \pm 14 \%$  returned to the soil. For many essential elements including major nutrients, uptake (U) only covers part of the annual demand (R) (Thiry *et al.*, 2005). At the opposite, iodine uptake exceeded the requirement by a factor of about three, involving that iodine is taken up in excess by tree. Nevertheless, iodine uptake only accounted for less than 0.2 % of I labile pool in the soil. These observations confirm that soil is not limiting for iodine root uptake. In addition, only 4 % of the annual uptake (U) was immobilized in the perennial organs of the tree whose stembark contributed to  $47 \pm 10 \%$ . The low iodine accumulation by tree vegetation seems consistent with a tolerance strategy developed by trees to avoid iodine uptake in excess.

**Table art.1 - 6:** Iodine annual fluxes involved in I cycling (mean value  $\pm$  standard deviation).

Subcomponents of annual flux	I annual flux ( $\text{g ha}^{-1} \text{y}^{-1}$ )
<b>Requirement (R)</b>	<b><math>1.4 \pm 0.3</math></b>
Green leaves	$1.2 \pm 0.3$
Small branches (< 4 cm)	$0.03 \pm 0.01$
Large branches (> 4 cm)	$0.02 \pm 0.01$
Bark	$0.07 \pm 0.01$
Stemwood	$0.025 \pm 0.002$
<b>Uptake (U) = (<math>U_1</math>) + (<math>U_2</math>)</b>	<b><math>3.7 \pm 0.4^a</math></b>
<b>(<math>U_1</math>) Immobilization</b>	<b><math>0.15 \pm 0.02</math></b>
Small branches (< 4 cm)	$0.03 \pm 0.01$
Large branches (> 4 cm)	$0.02 \pm 0.01$
Bark	$0.07 \pm 0.01$
Stemwood	$0.025 \pm 0.002$
<b>(<math>U_2</math>) Return to soil (a) + (b)</b>	<b><math>3.6 \pm 0.4^a</math></b>
<b>(a) Total litterfall</b>	<b><math>3.6 \pm 0.4</math></b>
Dead leaves fraction	$2.3 \pm 0.2$
Branche (< 2 mm) fraction	$0.2 \pm 0.1$
"Other" fraction	$1.0 \pm 0.2$
<b>(b) Leaching by canopy*</b>	<b><math>-2.7 \pm 2.6^a</math></b>
<b>Internal Translocation (IT)</b>	
<b>Leaves</b>	<b><math>-1.4 \pm 0.4</math></b>
<b>Branches</b>	<b><math>0.05 \pm 0.02</math></b>
<b>Bark</b>	<b><math>-0.13 \pm 0.04</math></b>

<sup>a</sup> Leaching was considered as null value in the calculation of return to soil

The throughfall and stemflow I fluxes were respectively  $16.3 \pm 0.7$  and  $2.2 \pm 0.5 \text{ g ha}^{-1} \text{y}^{-1}$  (**Table art.1 - 5** and **Figure art.1 - 3**), stemflow contributing to only 12 % of below canopy flux (BCF). The net throughfall (NT) and the net below canopy I fluxes (NBCF) were positive ( $1.0 \pm 1.7$  and  $3.2 \pm 1.8 \text{ g ha}^{-1} \text{y}^{-1}$ , respectively), indicating an iodine low enrichment of rainfall after crossing the canopy.

However, considering the estimated flux of I dry deposition leached by throughfall ( $DD_{TF}$ ), net iodine leaching by canopy appeared negative ( $-2.7 \pm 2.6 \text{ g ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$ ). It would be speculative to conclude on a specific role of foliar absorption or volatilization. Given the low amounts associated to that flux, its influence was considered as null for I return to soil in the I budget calculation. Litterfall is thus considered the only contributor to returns to soil whose dead leaves fraction accounted for  $65 \pm 10 \%$ . A negative  $IT_{\text{leaves}}$  flux was obtained ( $-1.4 \pm 0.4 \text{ g ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$ ), involving an internal transfer of I from younger to older leaves. Excess iodine is stored in senescing organs and returned to the soil by litterfall. This detoxification mechanism has already been observed in the case of chlorine (Van den Hoof and Thiry, 2012) whose uptake (U) by pine tree was 9 times greater than its requirement. In Scots pines, Thiry *et al.* (2005) also found a negative internal transfer flux of U in needles. Nevertheless, in our study, while litterfall seemed to play the major role in I biological cycle and possible tree detoxification, it contributed only to 16 % of total deposition on forest floor (below canopy flux + litterfall). Finally, iodine concentration in outer stembark was higher than in inner stembark resulting also in negative  $IT_{\text{stembark}}$  flux ( $-0.13 \pm 0.04 \text{ g ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$ ). Furthermore, in our study I stock in stembark was not negligible ( $22 \pm 5 \%$  of aboveground biomass). One explanation could be that stembark samples were not washed after sampling, involving that dry deposits could partly contribute to increase its I concentration. The high I concentrations measured in lichens and mosses ( $6.7 \pm 0.4$  and  $4.7 \pm 0.2 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectively), which are known to bioaccumulate aerial fallout, support assumption of a contribution of dry deposition on I concentration of stembark. Moreover, the estimated I dry depositions leached by throughfall and stemflow ( $DD_{BCF}$ ) are relatively important (one third of BCF) as the dry deposits in leaves which accounted for 13.4 %. Iodine concentration assigned to outer stembark may thus also partially include external contamination due to dry deposits.

Inventories in tree organs and the fluxes characterising the biological cycle mobilize low amounts of iodine compared to total deposition on forest floor and I labile pool in the soil. In our conditions, vegetation appears to have a minor influence on the overall I cycling. It is important to note that if element cycle is fully represented, the requirement should be close to the sum of uptake and internal translocation (i.e.  $R / (U + IT) = 1$ ). With the same approach,  $^{137}\text{Cs}$  and K cycles have been quantitatively represented at 0.93 and 0.97 respectively by Goor and Thiry (2004), while Se cycle was only described at 0.65 by Di Tullo (2015). In the current study, this ratio for I cycling was  $0.62 \pm 0.19$ . Iodine and Se are known to be elements forming volatile species (Redeker *et al.*, 2004; Sheppard and Sheppard, 2008) and such process is not taken into account in this model. Moreover I uptake flux is mainly driven by I content in total litterfall that may have been overestimated due to contamination by dry deposits.



#### 4. CONCLUSIONS

We reported here the iodine distribution in compartments of a beech temperate forest. With these three years monitoring, biogeochemical processes controlling the iodine cycle in a deciduous forest ecosystem might be better understood in the future. Iodine partitioning between the beech stand compartments showed that soil acts as a major iodine reservoir for the studied ecosystem. Results obtained from soil iodine fractionation showed that iodine is more soluble in the upper layers and therefore potentially more (bio)available compared to deeper layers. The specific role of OM in I distribution in the soil requires further research to understand the mechanisms involved in I mobility. Iodine sequestration in root system and in senescing foliage seems to be a possible exclusion mechanism. According to the low amounts of I involved in the biological cycle, vegetation appears to have a minor influence on global cycling. Uncertainties remain about I volatilization rate from biosphere which was not quantified in this study and could improve the I budget.

#### Acknowledgements

We acknowledge the technical staff of INRA-BEF and Andra for providing samples for this study as well as sodium and carbon data. This work was financed by the Agence Nationale de la Recherche with funds allocated in the “Investissements d’Avenir” framework program under reference ANR11-RSNR-0002 and the Région Aquitaine.

**REFERENCES**

- Adriaenssens, S., Hansen, K., Staelens, J., Wuyts, K., De Schrijver, A., Baeten, L., Boeckx, P., Samson, R., Verheyen, K., 2012. Throughfall deposition and canopy exchange processes along a vertical gradient within the canopy of beech (*Fagus sylvatica* L.) and Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst). *Sci. Total Environ.* 420, 168–182. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.029>
- Allard, S., Gallard, H., Fontaine, C., Croué, J.-P., 2010. Formation of methyl iodide on a natural manganese oxide. *Water Res.* 44, 4623–4629. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.008>
- Andra, 2005. Les recherches de l'Andra sur le stockage géologique des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue. Résultats et perspectives. Collection Les Rapports, Dossier 2005. p36.
- Aoun, M., 2008. Action du cadmium sur les plants de moutarde indienne à partir de couches cellulaires minces et issus de semis. Analyses physiologiques et rôle des polyamines. PhD, Université de Bretagne Occidentale.
- Aznar, J.-C., Richer-Lafèche, M., Bégin, C., Bégin, Y., 2009. Lead Exclusion and Copper Translocation in Black Spruce Needles. *Water, Air, Soil Pollut.* 203, 139–145. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-9997-8>
- Beier, C., Gundersen, P., Rasmussen, L., 1992. A new method for estimation of dry deposition of particles based on throughfall measurements in a forest edge. *Atmospheric Environ. Part Gen. Top.* 26, 1553–1559.
- Blasco, B., Ríos, J.J., Leyva, R., Cervilla, L.M., Sánchez-Rodríguez, E., Rubio-Wilhelmi, M.M., Rosales, M.A., Ruiz, J.M., Romero, L., 2011. Does Iodine Biofortification Affect Oxidative Metabolism in Lettuce Plants? *Biol. Trace Elem. Res.* 142, 831–842. <https://doi.org/10.1007/s12011-010-8816-9>
- Bostock, A.C., 2004. Chemical speciation, volatilisation and cycling of  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{129}\text{I}$  and  $^{99}\text{Tc}$  in coniferous forest systems. PhD, University of London.
- Bowley, H.E., 2013. Iodine dynamics in the terrestrial environment. PhD, University of Nottingham.
- Calvaruso, C., Kirchen, G., Saint-André, L., Redon, P.-O., Turpault, M.-P., 2017. Relationship between soil nutritive resources and the growth and mineral nutrition of a beech (*Fagus sylvatica*) stand along a soil sequence. *CATENA* 155, 156–169. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.03.013>
- Chang, H., Xu, C., Schwehr, K.A., Zhang, S., Kaplan, D.I., Seaman, J.C., Yeager, C., Santschi, P.H., 2014. Model of radioiodine speciation and partitioning in organic-rich and organic-poor soils from the Savannah River Site. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 1321–1330. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.03.009>
- Cole, D.W., Rapp, M., 1981. Elemental cycling in forest ecosystems.
- Di Tullo, P., 2015. Dynamique du cycle biogéochimique du sélénium en écosystèmes terrestres: rétention et réactivité dans le sol, rôle de la végétation. PhD, Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- FAO, 2016. Situation des forêts du monde. Forêts et agriculture: défis et possibilités concernant l'utilisation des terres. ©FAO, 2016 - 15850FR/2/01.17
- Fuge, R., Johnson, C.C., 2015. Iodine and human health, the role of environmental geochemistry and diet, a review. *Appl. Geochem.* 63, 282–302. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.013>

Gandois, L., 2009. Dynamique et bilan des Eléments Traces Métalliques (ETM) dans des écosystèmes forestiers français. Modélisation, Spéciation et Charges Critiques. PhD, Université de Toulouse

Gandois, L., Tipping, E., Dumat, C., Probst, A., 2010. Canopy influence on trace metal atmospheric inputs on forest ecosystems: speciation in throughfall. *Atmos. Environ.* 44, 824–833.

Genet, A., Wernsdörfer, H., Jonard, M., Pretzsch, H., Rauch, M., Ponette, Q., Nys, C., Legout, A., Ranger, J., Vallet, P., Saint-André, L., 2011. Ontogeny partly explains the apparent heterogeneity of published biomass equations for *Fagus sylvatica* in central Europe. *For. Ecol. Manag.* 261, 1188–1202. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2010.12.034>

Goor, F., Thiry, Y., 2004. Processes, dynamics and modelling of radiocaesium cycling in a chronosequence of Chernobyl-contaminated Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) plantations. *Sci. Total Environ.* 325, 163–180. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.10.037>

Hansen, V., Roos, P., Aldahan, A., Hou, X., Possnert, G., 2011. Partition of iodine ( $^{129}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$ ) isotopes in soils and marine sediments. *J. Environ. Radioact.* 102, 1096–1104. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.07.005>

Henner, P., Hurtevent, P., Thiry, Y., Levchuk, S., Yoschenko, V., Kashparov, V., 2013. Translocation of  $^{125}\text{I}$ ,  $^{75}\text{Se}$  and  $^{36}\text{Cl}$  to edible parts of radish, potato and green bean following wet foliar contamination under field conditions. *J. Environ. Radioact.* 124, 171–84. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.05.012>.

Hintelmann, H., Harris, R., Heyes, A., Hurley, J.P., Kelly, C.A., Krabbenhoft, D.P., Lindberg, S., Rudd, J.W., Scott, K.J., St. Louis, V.L., 2002. Reactivity and mobility of new and old mercury deposition in a boreal forest ecosystem during the first year of the METAALICUS study. *Environ. Sci. Technol.* 36, 5034–5040.

Hong, C., Weng, H., Jilani, G., Yan, A., Liu, H., Xue, Z., 2011. Evaluation of Iodide and Iodate for Adsorption–Desorption Characteristics and Bioavailability in Three Types of Soil. *Biol. Trace Elem. Res.* 146, 262–271. <https://doi.org/10.1007/s12011-011-9231-6>

Kashparov, V., Colle, C., Zvarich, S., Yoschenko, V., Levchuk, S., Lundin, S., 2005. Soil-to-plant halogens transfer studies: 1. Root uptake of radioiodine by plants. *J. Environ. Radioact.* 79, 187–204. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.06.005>

Kirchen, G., Calvaruso, C., Granier, A., Redon, P.-O., Van der Heijden, G., Bréda, N., Turpault, M.-P., 2017. Local soil type variability controls the water budget and stand productivity in a beech forest. *For. Ecol. Manag.* 390, 89–103. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2016.12.024>

Korobova, E., 2010. Soil and landscape geochemical factors which contribute to iodine spatial distribution in the main environmental components and food chain in the central Russian plain. *J. Geochem. Explor.* 107, 180–192. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2010.03.003>

Lequy, E., Calvaruso, C., Conil, S., Turpault, M.-P., 2014. Atmospheric particulate deposition in temperate deciduous forest ecosystems: Interactions with the canopy and nutrient inputs in two beech stands of Northeastern France. *Sci. Total Environ.* 487: 206–15. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.028>.

- Ma, M., Du, H., Wang, D., Sun, T., Sun, S., Yang, G., 2017. The fate of mercury and its relationship with carbon, nitrogen and bacterial communities during litter decomposing in two subtropical forests. *Appl. Geochem.* 86, 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.09.008>
- Muramatsu, Y., Yoshida, S., Fehn, U., Amachi, S., Ohmomo, Y., 2004. Studies with natural and anthropogenic iodine isotopes: iodine distribution and cycling in the global environment. *J. Environ. Radioact., Papers from the International Conference on Radioactivity in the Environment, Monaco, 1-5 September 2002* 74, 221–232. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.01.011>
- Navrátil, T., Shanley, J.B., Rohovec, J., Oulehle, F., Šimeček, M., Houška, J., Cudlín, P., 2016. Soil mercury distribution in adjacent coniferous and deciduous stands highly impacted by acid rain in the Ore Mountains, Czech Republic. *Applied Geochemistry.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.10.005>
- Ranger, J., Bonneau, M., 1984. Effets prévisibles de l'intensification de la production et des récoltes sur la fertilité des sols de forêt. Le cycle biologique en forêt. *Rev. For. Fr.*, 36(2): 93 - 111
- Redeker, K.R., Manley, S.L., Walser, M., Cicerone, R.J., 2004. Physiological and biochemical controls over methyl halide emissions from rice plants: PHYSIOLOGICAL CONTROLS OVER RICE METHYL HALIDE EMISSIONS. *Glob. Biogeochem. Cycles* 18, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2003GB002042>
- Redon, P.-O., Abdelouas, A., Bastviken, D., Cecchini, S., Nicolas, M., Thiry, Y., 2011. Chloride and Organic Chlorine in Forest Soils: Storage, Residence Times, And Influence of Ecological Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 45, 7202–7208. <https://doi.org/10.1021/es2011918>
- Sheppard, M.I., Thibault, D.H., 1992. Chemical behaviour of iodine in organic and mineral soils. *Appl. Geochem.* 7, 265–272. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(92\)90042-2](https://doi.org/10.1016/0883-2927(92)90042-2)
- Sheppard, M.I., Sheppard, S.C., 2008. Volatilization of Selenium: Factors affecting the rate of volatilization. *Technical memorandum NWMO.*
- Shetaya, W.H., Young, S.D., Watts, M.J., Ander, E.L., Bailey, E.H., 2012. Iodine dynamics in soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 77, 457–473. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.034>
- Teramage, M.T., Carasco, L., Orjollet D., Coppin, F., 2018. The impact of radiocesium input forms on its extractability in Fukushima forest soils. *Journal of Hazardous Materials* 349, 205-14. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.047>.
- Thiry, Y., Schmidt, P., Van Hees, M., Wannijn, J., Van Bree, P., Rufyikiri, G., Vandenhove, H., 2005. Uranium distribution and cycling in Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) growing on a revegetated U-mining heap. *J. Environ. Radioact.* 81, 201–219. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.01.036>
- Tschiersch, J., Shinonaga, T., Heuberger, H., 2009. Dry deposition of gaseous radioiodine and particulate radiocaesium onto leafy vegetables. *Sci. Total Environ.* 407, 5685–5693. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.06.025>
- Turpault, M.P., Calvaruso, C., Redon, P.-O., Kirchen, G., Cochet, C., 2018. Contribution of tree fine roots to the silicon cycle in a temperate forest ecosystem developed in three soil types. *Biogeosciences*, 15, 2231-2249.

Tyler, G., 2005. Changes in the concentrations of major, minor and rare-earth elements during leaf senescence and decomposition in a *Fagus sylvatica* forest. *For. Ecol. Manag.* 206, 167–177. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2004.10.065>

Ukonmaanaho, L., Starr, M., Mannio, J., Ruoho-Airola, T., 2001. Heavy metal budgets for two headwater forested catchments in background areas of Finland. *Environ. Pollution.* 114, 63–75. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00207-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00207-4)

Ulrich, B., 1973. Influence de la fertilisation sur le cycle des éléments nutritifs dans les écosystèmes forestiers. IUFRO/FAO, Paris.

Van den Hoof, C., Thiry, Y., 2012. Modelling of the natural chlorine cycling in a coniferous stand: implications for chlorine-36 behaviour in a contaminated forest environment. *J. Environ. Radioact.* 107, 56–67. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.12.014>

Vergutz, L., Manzoni, S., Porporato, A., Novais, R.F., Jackson, R.B., 2012. Global resorption efficiencies and concentrations of carbon and nutrients in leaves of terrestrial plants. *Ecol. Monogr.* 82, 205–220. <https://doi.org/10.1890/11-0416.1>

Watts, M.J., Mitchell, C.J., 2008. A pilot study on iodine in soils of Greater Kabul and Nangarhar provinces of Afghanistan. *Environ. Geochem. Health* 31, 503–509. <https://doi.org/10.1007/s10653-008-9202-9>

Weng, H.-X., Yan, A.-L., Hong, C.-L., Xie, L.-L., Qin, Y.-C., Cheng, C.Q., 2008. Uptake of Different Species of Iodine by Water Spinach and Its Effect to Growth. *Biol. Trace Elem. Res.* 124, 184–194. <https://doi.org/10.1007/s12011-008-8137-4>

Whitehead, D.C., 1984. The distribution and transformations of iodine in the environment. *Environ. Int.* 10, 321–339.

Xu, C., Zhang, S., Sugiyama, Y., Ohte, N., Ho, Y.-F., Fujitake, N., Kaplan, D.I., Yeager, C.M., Schwehr, K., Santschi, P.H., 2016. Role of natural organic matter on iodine and <sup>239,240</sup>Pu distribution and mobility in environmental samples from the northwestern Fukushima Prefecture, Japan. *J. Environ. Radioact.* 153, 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.12.022>

Zia, M.H., Watts, M.J., Gardner, A., Chenery, S.R., 2015. Iodine status of soils, grain crops, and irrigation waters in Pakistan. *Environ. Earth Sci.* 73, 7995–8008. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3952-8>

### III. Conclusions du chapitre

Cette étude présente pour la première fois la quantification du cycle biogéochimique de l'iode stable au sein d'une forêt tempérée de hêtres. Avec ces trois années de surveillance, les résultats acquis permettent de mieux comprendre les principaux processus qui régissent la biogéochimie de l'iode à long-terme et sa persistance au sein d'un écosystème forestier. Les principales caractéristiques du cycle global de I dans l'écosystème ont été mises en évidence et une modélisation peut ainsi être envisagée. La répartition de l'iode entre les différents compartiments a montré que le sol constitue le réservoir majeur en I pour l'écosystème étudié. Les résultats obtenus à partir des extractions sélectives effectuées à différentes profondeurs de sol ont montré que l'iode est plus soluble dans les couches supérieures et donc potentiellement plus (bio)disponible par rapport aux couches plus profondes. Le rôle spécifique de la matière organique dans la distribution de l'iode dans le sol nécessite des études spécifiques supplémentaires pour mieux comprendre les interactions impliquées. La séquestration de l'iode dans le système racinaire et dans le feuillage sénescant apparaît comme un possible mécanisme de détoxification pour cet élément. Compte-tenu des faibles quantités d'iode impliquées dans le cycle biologique, la végétation semble peu recycler l'iode. Néanmoins, l'influence de la végétation n'est pas négligeable du fait de l'importance de la fraction organique iodée et de son impact sur la disponibilité de cet élément dans le sol en lien avec la décomposition de la matière organique du sol principalement issue des chutes de litière. Enfin, il est important de noter que si le cycle biogéochimique de l'élément est totalement décrit par ce modèle, le flux calculé pour la demande devrait être proche de la somme des flux de prélèvements et de translocations internes, ce qui n'est pas le cas pour l'iode dans cette étude (bilan d'environ  $62 \pm 19$  %). Ainsi, des incertitudes subsistent dans la description du cycle de l'iode dont les taux de volatilisation à partir du sol et de la biosphère n'ont pas été quantifiés dans cette étude et dont la prise en compte pourrait améliorer le bilan.

# CHAPITRE 3 : Etude de l'influence des conditions environnementales sur la répartition de l'iode dans les écosystèmes forestiers français

## I. Introduction

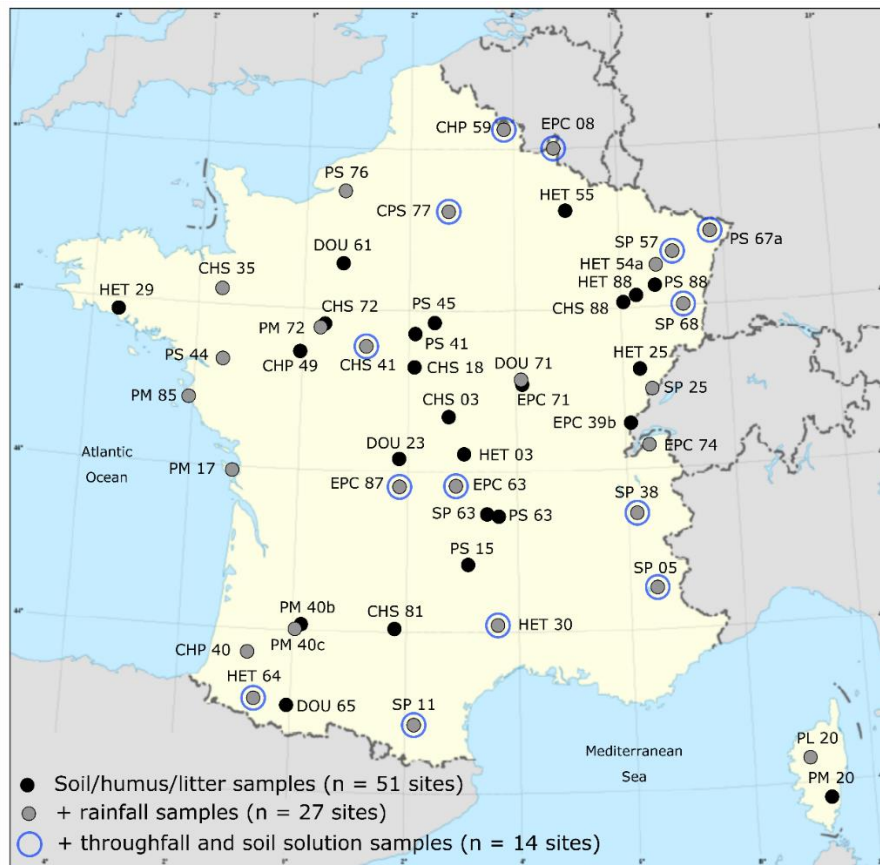
L'étude du cycle biogéochimique de l'iode réalisée pour le site de hêtres de Montiers (**Chapitre 2**) a montré que le sol constituait le réservoir majeur d'iode dans l'écosystème étudié. Les concentrations en I dans les sols résultent de plusieurs sources (i.e. atmosphérique et géogénique) et processus tels que la rétention par les constituants du sol (ex. (hydr)oxydes métalliques, MO) et le lessivage lors d'événements pluvieux. A contrario, compte-tenu des faibles quantités d'iode impliquées dans son cycle biologique, la végétation semble peu recycler l'iode. Néanmoins l'influence de la végétation n'est pas négligeable, l'étude présentée au **Chapitre 2** montrant l'importance de la fraction organique iodée et de son impact sur la disponibilité de cet élément dans le sol. La constitution de ce pool organique est directement liée à la décomposition de la matière organique du sol principalement issue des chutes de litière, facteur fortement lié à la végétation et au climat. Ainsi, le cycle de la MO dans les forêts pourrait favoriser les conditions d'accumulation et de persistance de l'iode dans les sols forestiers fonctionnant comme un puit terrestre en iode. Pour le site de Montiers, la pluie représente un apport atmosphérique au sol relativement important (environ 84%), en particulier en comparaison avec les chutes de litière (environ 16%). Cependant, ces apports pourraient varier sous l'influence de conditions climatiques et environnementales (ex. distance côtière, variation saisonnière, pluviométrie, type d'essence forestière, etc.). De plus, la persistance de l'iode dans les écosystèmes terrestres dépend non seulement de sa quantité totale, mais également de sa forme chimique (spéciation). Par ailleurs la végétation peut agir comme un bioréacteur susceptible de modifier les quantités et la spéciation de l'iode issues des apports atmosphériques avant leur retombée au sol. Malgré quelques études sur l'iode et sa spéciation dans les précipitations (ex. Aldahan *et al.*, 2009 ; Bowley, 2013 ; Gilfedder *et al.*, 2007 ; Gilfedder *et al.*, 2008 ; Neal *et al.*, 2007), les apports atmosphériques d'iode (total et spéciation) aux écosystèmes forestiers et leur interaction avec la canopée forestière sont très peu documentés (Neal *et al.*, 2007 ; Takeda *et al.*, 2016 ; Xu *et al.*, 2016).

Les **objectifs des travaux présentés dans ce chapitre** sont donc d'évaluer la variabilité des apports d'iode et sa persistance dans les sols forestiers en fonction des conditions écologiques en répondant aux questions suivantes :

- (1) Quelles modifications, qualitative et quantitative, sont induites par l'interaction des pluies incidentes avec la canopée forestière pour diverses espèces forestières? Quels sont les processus responsables de ces changements?
- (2) Ces retombées en iode ont-elles une influence significative sur sa répartition dans les sols forestiers français? Quel(s) facteur(s) physico-chimique(s) et environnemental(ux) impacte(nt) sa persistance dans ces sols?



Afin de répondre à ces questions, le travail présenté dans ce chapitre a bénéficié de l'appui du REseau National de suivi à long-terme des ECOsystèmes FORestiers (RENECOFOR) créé en 1992 par l'Office National des Forêts (ONF) suite aux engagements de la France pour contribuer au suivi international des impacts des pollutions atmosphériques sur les forêts. Il constitue la partie française du programme international concerté sur l'évaluation et la surveillance des effets de la pollution atmosphérique sur les forêts (ICP Forests). Sa mission est de détecter d'éventuels changements dans le fonctionnement de ces écosystèmes et de les caractériser. Ce réseau est financé par l'ONF, le ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation, le ministère de la Transition écologique et solidaire, et de l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie ([www.onf.fr/renecofor](http://www.onf.fr/renecofor), consulté le 03/08/2018). Il est constitué de 102 placettes d'observations réparties en France métropolitaine, représentatives d'une grande variété d'essences forestières françaises et de groupes géopédologiques. Chaque site a une surface de deux hectares avec une partie centrale clôturée d'un demi-hectare. Afin d'exploiter les échantillons solides (sol, humus et litières) et données déjà disponibles, 51 de ces sites ayant fait l'objet d'une étude antérieure concernant le chlore (Redon *et al.*, 2011) ont été suivis (**Figure chap3.I. - 1**). Ils sont représentatifs de (i) neuf essences forestières, (ii) quatre conditions climatiques (océanique, transition, continental et montagnard), (iii) neuf formes d'humus (sous-classe de mull, moder et mor) et (iv) sept types de sols. Vingt-sept de ces sites, constituant le sous-réseau CATAENAT (Charge Acide Totale d'origine Atmosphérique dans les Ecosystèmes Naturels Terrestres), sont équipés de dispositifs pour le suivi des précipitations hors couvert forestier. Parmi ces 27 sites, 14 placettes sont équipées pour le suivi supplémentaire des pluviolessivats et solutions du sol (Nicolas *et al.*, 2016). L'ensemble de données concernant les propriétés physicochimiques des sols minéraux, des humus et la composition chimique en éléments majeurs des eaux est archivé par le réseau RENECOFOR.



**Figure chap3.I. - 1:** Sites forestiers étudiés et les compartiments environnementaux suivis du réseau français RENECOFOR (soil = sol ; litter = litière ; rainfall = pluie ; throughfall = pluviollessivat ; soil solution = solution de sol).

Les concentrations en iode total dans des échantillons secs de sol minéral, d'humus et de litière provenant de prélèvements datant des années 1993-1998 ont été mesurées pour la cinquantaine de sites. La caractérisation des apports atmosphériques sur les écosystèmes forestiers étudiés et l'interaction de ces apports avec le couvert forestier, a concerné l'ensemble des placettes équipées (respectivement 27 et 14 sites). Les solutions ont été collectées par les agents du réseau chaque semaine de septembre 2016 à août 2017 (du 14/09/2016 au 16/08/2017). Des échantillons composites par période de 4 semaines ont été analysés pour la détermination de l'iode et de sa spéciation. La capacité multi-élémentaire de l'ICP-MS a été mise à profit par la détection simultanée du sélénium et césium stables, deux éléments possédant comme l'iode des isotopes radioactifs de vie moyenne à longue et dont les teneurs dans les apports atmosphériques sont peu documentées.

Les résultats présentés dans la suite de ce chapitre font l'objet de deux articles. L'**Article 2** « Impact of forest canopy on iodine, selenium and cesium atmospheric inputs on forest ecosystems » en cours de préparation pour soumission dans le journal « Atmospheric Environment » constitue le paragraphe II de ce chapitre. L'**Article 3** « Iodine budget in forest soils: influence of environmental conditions and soil physicochemical properties » présenté dans le paragraphe III de ce chapitre, a été soumis au journal « Chemosphere ».

## II. Article 2 « Impact of forest canopy on iodine, selenium and cesium atmospheric inputs on forests ecosystems »

Bien que le sélénium et le césium ne fassent pas partie du sujet d'étude de cette thèse, la comparaison de leur comportement avec l'iode nous a paru opportune. De par sa chimie complexe (quatre degrés d'oxydation et différentes formes organiques et inorganiques), sa présence à l'état de trace dans l'environnement, sa volatilisation par biométhylation et son origine marine dans l'atmosphère, on peut s'attendre à ce que le sélénium ait un comportement proche de celui de l'iode. Au contraire, le césium, présent au seul degré d'oxydation +I, non volatil et analogue du potassium, devrait avoir un comportement totalement différent. Par ailleurs, ces éléments présentent également un intérêt du point de vue de la surveillance des radionucléides dans l'environnement, les radio-isotopes  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  et  $^{79}\text{Se}$  étant respectivement émis dans le cadre d'activités et d'accidents nucléaires ou présents dans les déchets radioactifs HAVL.

### Résumé en français

L'iode, le césium et le sélénium radioactifs sont d'une importance radio-écologique majeure du fait de leur intégration potentielle aux cycles biogéochimiques naturels de leurs isotopes stables respectifs en raison de leur demi-vie moyenne à longue ( $^{137}\text{Cs}$   $t_{1/2} = 30,2$  ans;  $^{129}\text{I}$   $t_{1/2} = 15,7 \cdot 10^6$  ans;  $^{79}\text{Se}$   $t_{1/2} = 3,3 \cdot 10^5$  ans). La canopée forestière est particulièrement exposée aux apports atmosphériques du fait de sa large et complexe surface de contact avec l'atmosphère. Ainsi, afin d'évaluer l'influence de la canopée forestière sur les apports atmosphériques aux sols, les concentrations totales en iode, en sélénium et en césium stables ont été mesurées dans les pluies ( $n = 27$  sites) et pluviollessivats ( $n = 14$  sites) à l'échelle nationale et pendant une année. Il s'agit de la première étude relative à l'impact de la canopée forestière sur les apports atmosphériques pour ces éléments et différentes essences forestières, et présentant une estimation de leurs flux de dépôts secs lessivés par les pluviollessivats et ceux en lien avec les processus d'échanges (absorption/récréation) avec la canopée.

Les résultats ont montré que les concentrations annuelles en iode dans les pluies sont nettement supérieures à celles du sélénium et du césium (moyennes pour l'ensemble des sites = 1,57 ; 0,045 et 0,006  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivement). Les concentrations en iode et sélénium auraient des origines communes (sources marines et terrestres), à l'inverse du césium dont les concentrations dans les pluies ne seraient dues qu'à des sources terrestres. Les flux annuels de ces éléments pour les pluies présentent une forte variation d'un site à l'autre (6,9-47,8 ; 0,20-1,86 et 0,02-0,11  $\text{g ha}^{-1} \text{an}^{-1}$  pour  $I_{\text{tot}}$ ,  $\text{Se}_{\text{tot}}$  et  $\text{Cs}_{\text{tot}}$ , respectivement) influencée principalement par la pluviométrie. Dans la plupart des cas, les pluviollessivats présentent de plus fortes valeurs de concentrations pour les trois éléments et flux associés en comparaison avec les pluies correspondantes. Pour le sélénium et l'iode, cet enrichissement serait principalement dû au lessivage des dépôts secs présents sur la canopée, contrairement au césium qui serait récréé par les feuilles/aiguilles puis lixivié par les précipitations. Le calcul des flux d'échanges de l'iode avec la canopée a conduit à des valeurs négatives ou positives de ce flux indiquant son absorption ou sa récréation par le couvert forestier, tandis que le sélénium serait absorbé dans la majorité

des cas. La forme chimique de l'iode pouvant affecter son absorption par les plantes et sa dynamique dans les sols, sa spéciation ( $I^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $I_{\text{« autre »}}$ ) a également été déterminée. Les pluies sont composées en proportions égales d'une fraction inorganique incluant  $I^-$  et  $IO_3^-$  et, d'une fraction d'iode non identifié ( $I_{\text{« autre »}}$ ). Une modification importante de la spéciation de l'iode dans les pluvolessivats est observée avec une augmentation conséquente de la proportion d'iode non identifié (65-92%) et une diminution drastique de l'iode inorganique (3-23 et 1-14% pour  $I^-$  et  $IO_3^-$ , respectivement). L'augmentation de la concentration totale d'iode dans les pluvolessivats est corrélée à celle de l'iode non identifié, en lien avec le lessivage des dépôts secs. Les flux sous couvert des ions iodure et iodate diminuent clairement du fait du changement de la composition des précipitations au contact de la canopée.

Même si elles sont préliminaires, les conclusions de cette étude permettent de mieux comprendre les processus ayant lieu au niveau du couvert forestier affectant les apports atmosphériques en iode, sélénium et césium vers les sols forestiers et leur recyclage par les forêts. Cet ensemble de données représente des informations clés afin d'améliorer la modélisation du cycle de ces éléments au sein des écosystèmes forestiers.

## **Impact of forest canopy on iodine, selenium and cesium atmospheric inputs on forests ecosystems**

Marine Roulier <sup>a,b</sup>, Maïté Bueno <sup>b</sup>, Frédéric Coppin <sup>a</sup>, Manuel Nicolas <sup>c</sup>, Yves Thiry<sup>d</sup>, Isabelle Le Hécho <sup>b</sup> and Florence Pannier <sup>b</sup>.

<sup>a</sup> Institute of Radiological Protection and Nuclear Safety (IRSN), PSE-ENV, SRTE, CE Cadarache, 13115 Saint Paul les Durance Cedex, France (E-mail addresses : roulier.marine@univ-pau.fr; frederic.coppin@irsn.fr)

<sup>b</sup> CNRS/Univ. Pau & Pays de l'Adour/E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR 5254, Avenue du Président Angot, 64000 Pau, France (E-mail addresses: maite.bueno@univ-pau.fr; florence.pannier@univ-pau.fr; isabelle.lehecho@univ-pau.fr)

<sup>c</sup> Office National des Forêts (ONF), Direction forêts et risques naturels, Département recherche, développement, innovation, Boulevard de Constance, 77300 Fontainebleau, France (E-mail adress: manuel.nicolas@onf.fr)

<sup>d</sup> Andra, Research and Development Division, Parc de la Croix Blanche, 1-7 rue Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry Cedex, France (E-mail adress: yves.thiry@andra.fr)

## ABSTRACT

Stable total iodine (I), selenium (Se) and cesium (Cs) concentrations were measured during one year in both rainfall (RF) and throughfall (TF) on respectively twenty-seven and fourteen French forested sites (four climates and seven tree species) in order to evaluate the canopy influence on atmospheric inputs. This first study about the impact of forest canopy on atmospheric inputs, presents estimations of dry deposition and canopy exchange of these elements. Results showed that annual  $I_{\text{tot}}$  rainfall concentrations were much higher than those of  $Se_{\text{tot}}$  and  $Cs_{\text{tot}}$  (mean = 1.57, 0.045 and 0.006  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectively). Iodine and selenium had common origins (marine and terrestrial sources), contrary to cesium whose concentrations in rainfall would only be due to terrestrial sources such as wind-borne soil dust containing Cs. Annual rainfall fluxes of elements varied greatly from one site to another (6.9-47.8, 0.20-1.86 and 0.02-0.11  $\text{g ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$  for  $I_{\text{tot}}$ ,  $Se_{\text{tot}}$  and  $Cs_{\text{tot}}$ , respectively) and these variations were mostly influenced by rainfall amount. In most of the sites, throughfall concentrations and fluxes of elements were higher than corresponding rainfall ones. Throughfall enrichments were supposed to be mostly due to dry depositions for I and Se, and to leaching after canopy recreation for Cs. The application of canopy exchange budget involved that iodine would be leached and absorbed by leaves or needles, whereas selenium was absorbed in most cases. Since iodine chemical form may affect its absorption by plants and its dynamic in soils, its speciation (i.e.,  $\text{I}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{I}^{\text{other}}$ ) has also been determined. Rainfalls were composed of equal proportions of inorganic and “other” iodine compounds. Iodine speciation in throughfall was highly different with increased “other” iodine proportion (65-92%) and a drastic decrease of inorganic iodine (3-23 % and 1-14% for  $\text{I}^-$  and  $\text{IO}_3^-$ , respectively). The increase of total I concentration in throughfall was mainly related to “other” iodine fraction increase which could be due to washoff of dry depositions. Therewith, iodide and iodate fluxes clearly decreased, according to iodine speciation modification due to rainfall composition change and/or absorption by leaves and needles of these iodine species.

## 1. Introduction

Radioactive iodine, cesium and selenium are of major radioecological importance because they can integrate natural biogeochemical cycles of their respective stable isotopes due to their medium to long half-life ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $t_{1/2} = 30.2$  years;  $^{129}\text{I}$ ,  $t_{1/2} = 15.7 \cdot 10^6$  years;  $^{79}\text{Se}$ ,  $t_{1/2} = 3.3 \cdot 10^5$  years). Owing to their longevity and high biomass turnover, forests can intercept, then recycle and accumulate a significant amount of pollutants and radionuclides released into environment. Forest ecosystems are particularly sensitive to atmospheric inputs because of the large interacting surface area of the forest canopy. Chemical composition of the rain crossing the tree canopies (throughfall) results from processes occurring in the phyllosphere : (i) direct absorption of elements and/or (ii) its release (leaching) by leaves or needles, (iii) accumulation then washoff of dry deposition (DD) and/or (iv) no direct interaction but change of element speciation due to change of physicochemical properties of rainfall (Lovett and Lindberg, 1984). Canopy could consequently impact the quantity and speciation of element incoming to the ground. In order to evaluate canopy interaction with atmospheric inputs, study of elemental composition in both rainfall and throughfall is usually performed (e.g. Adriaenssens *et al.*, 2012; Gandois *et al.*, 2010; Staelens *et al.*, 2008; Talkner *et al.*, 2010). However, the influence of forest canopy on iodine, selenium and cesium atmospheric inputs was barely studied. Indeed, to date, only four publications reported measurements of stable iodine in throughfalls and/or stemflows in U.K. (Neal *et al.*, 2007), France (Roulier *et al.*, 2018) and Japan (Takeda *et al.*, 2016; Xu *et al.*, 2016), generally based on punctual sampling. Iodine persistence in terrestrial ecosystems depends upon the amount of incoming iodine but also upon its speciation. In nature, iodine is found in several oxidation states (-1, 0, +1, +3, +5 and +7) involving a wide variety of inorganic and organic compounds, iodide ( $\text{I}^-$ ) and iodate ( $\text{IO}_3^-$ ) being the major species in natural waters due to their thermodynamic stability. The global cycling of Se is also strongly influenced by the atmosphere acting as a source of Se to the Earth's surface via wet and dry depositions (Wen and Carignan, 2007). Some studies have investigated Se concentrations in rainwaters (Blazina *et al.*, 2017; De Gregori *et al.*, 2002; Di Tullo, 2015; Lawson and Mason, 2001; Lidman *et al.*, 2011; Pan and Wang, 2015; Sakata *et al.*, 2006; Wang and Gao, 2001) but reports on Se canopy exchanges are scarce (Di Tullo, 2015; Tyler and Olsson, 2006). Several authors studied radiocesium in forests following Fukushima and Chernobyl accidents, but concomitant radio and stable cesium measurement in rainfall and throughfall as well as processes occurring in forest canopy remained rarely studied (e.g. Kato *et al.*, 2017; Loffredo *et al.*, 2015; Sombré *et al.*, 1994; Yoschenko *et al.*, 2018).

During one year, twenty-seven forest sites representative of various climates (i.e. oceanic, transition, continental and mountainous) and tree species (i.e. Oak, Beech, Douglas fir, Spruce, Pine, Silver fir) were monitored in order to examine the input of iodine, selenium and cesium to the canopy, as well as their output with throughfall. Iodine speciation modification following canopy exchange was also investigated. After rainfall characterization, quantification of the elemental composition and flux

modifications induced by forest canopies on the rainfalls on the one hand, and identification of processes from the canopy leading to these changes on the other hand were investigated.

## 2. Material and methods

### 2.1. Study sites

The study sites are part of the French RENECOFOR network (i.e. National Network for the long term Monitoring of Forest Ecosystem) managed by ONF (i.e. National Forest Board) ([www.onf.fr/renecofor](http://www.onf.fr/renecofor)). Twenty-seven sites are equipped with weather stations to sample rainfall among which fourteen are also equipped to sample throughfall. They are distributed over the French territory and representative of (i) seven temperate forest species (CHP: Pedunculate Oak; CHS: Sessile Oak; CPS: Pedunculate/Sessile Oak; DOU: Douglas; EPC: Spruce; HET: Beech; PS: Scots Pines; SP: Silver Fir) and (ii) four climate conditions (oceanic, transition, continental, mountain) (**SI Table art.2 - S1**). Coast distances were estimated from the website: [www.google.fr/maps](http://www.google.fr/maps).

### 2.2. Sampling procedure

Rainfall (RF) and throughfall (TF) were weekly collected from September 2016 to August 2017. All studied sites are equipped with same weather stations. The sampling procedure was based on the Integrated Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests (ICP Forests) protocol currently applied on these sites (<http://icp-forests.net/>). Immediately after sampling, samples were shipped to the laboratory in refrigerated tanks and stored in a cold room (4 °C). Composite samples per 28 days period were analysed (volume weighted mean (VWM) sample from 4 weekly collected samples). Samples were not acidified to prevent losses of I by volatilization and stored at 4 °C until analysis.

### 2.3. Chemical analysis

#### 2.3.1. Physicochemical properties of rainfall and throughfall

Dataset regarding waters physicochemical properties (i.e. pH, dissolved organic carbon and sodium concentrations) was determined by the RENECOFOR network.

#### 2.3.2. Analysis of iodine, selenium and cesium

Total soluble element concentrations were measured by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (Agilent 7500ce for iodine and cesium, Agilent 7900 for selenium, Agilent Technologies, Japan). External calibrations in ultrapure water were used and quantification limits were 0.04  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 0.6 and 2  $\text{ng L}^{-1}$  for  $\text{I}_{\text{tot}}$ ,  $\text{Cs}_{\text{tot}}$  and  $\text{Se}_{\text{tot}}$ , respectively. Typical analytical precision was lower than 5% (Relative Standard Deviation (RSD)).



An Agilent 1200 series HPLC pump was coupled to ICP-MS (Agilent 7900) for speciation analyses of iodine (iodide  $I^-$  and iodate  $IO_3^-$ ). Chromatographic separation was carried out on an anion exchange stationary phase (Agilent G3154-65001 column and G3154-65002 guard column, Agilent Technologies, Japan) with ammonium nitrate as mobile phase ( $20 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$ , 2.5% MeOH, pH 8.5 adjusted with ammonia), delivered at  $1 \text{ mL min}^{-1}$  flow rate. This method has quantification limits of 5 and  $10 \text{ ng L}^{-1}$  (for  $IO_3^-$  and  $I^-$ , respectively). Memory effects were checked by periodically running blanks between samples. The unidentified fraction (denoted “other” iodine:  $I_{\text{other}}$ ) was calculated as the difference between total and inorganic species concentrations (i.e.  $I_{\text{other}} = I_{\text{tot}} - I_{\text{inorg}} = I_{\text{tot}} - (I^- + IO_3^-)$ ). Some samples were available only three months after sampling, thus some samples were re-analyzed three months after their first analysis to check their stability of total iodine and iodine species during storage. Average gaps of  $4 \pm 4$ ,  $10 \pm 5$  and  $2 \pm 2\%$  were found for  $I_{\text{tot}}$ ,  $I^-$  and  $IO_3^-$ , respectively.

## 2.4. Calculation and data analysis

### 2.4.1. Enrichment Factors

In order to compare elemental compositions in throughfall and rainfall, the elemental enrichment factors from annual VWM concentrations ( $EF_{\text{conc}}$ , **Equation 1**) of considered element (i.e. I, Se, Cs and Na) were determined as follow:

$$EF_{\text{conc}}(i) = \frac{[i]_{\text{throughfall}}}{[i]_{\text{rainfall}}} \quad (1)$$

Where: i: considered element; [i]: elemental concentration ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

In order to evaluate enrichment of I, Se and Cs in rainfall compare to seawater, the enrichment factors ( $EF_{\text{seawater}}$ , **Equation 2**) of considered element were determined as follow:

$$EF_{\text{seawater}}(i/\text{Na}) = \frac{\left(\frac{[i]}{[\text{Na}]}\right)_{\text{rainfall}}}{\left(\frac{[i]}{[\text{Na}]}\right)_{\text{seawater}}} \quad (2)$$

Where: i: considered element; [i]: molar elemental concentration ( $\text{nmol L}^{-1}$ ); [Na]: molar Na concentration ( $\text{mmol L}^{-1}$ ). Molar I/Na, Se/Na and Cs/Na ratios in seawater of 0.96, 0.0036 and 0.0047, respectively, were used (Bruland and Lohan, 2003).

### 2.4.2. Elemental fluxes

Rainfall and throughfall annual elemental fluxes ( $\text{g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ) were calculated as the sum of monthly elemental concentration in waters multiplied by corresponding monthly water fluxes (provided by ONF-RENECOFOR). The net throughfall flux (NTF;  $\text{g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ) was calculated as the difference between throughfall and rainfall elemental fluxes.

### 2.4.3. Canopy budget model

Interaction of forest canopy with atmospheric inputs induces modification of the chemical composition of the rains under forest canopy (e.g. [Adriaenssens \*et al.\*, 2012](#); [Gandois \*et al.\*, 2010](#)). In addition to wet deposition crossing the canopy, dry depositions could accumulate on the canopy and be further washed off. Moreover, element can interact with the canopy (canopy exchange processes (CE)) including either absorption ( $CE < 0$ ) or leaching ( $CE > 0$ ) of element by the canopy. In the present study, dry depositions washed off by throughfall ( $DD_{TF}$ ) and canopy exchange fluxes were calculated with the canopy budget model ([Staelens \*et al.\*, 2008](#); [Talkner \*et al.\*, 2010](#)). This model simulates the interaction of ions with forest canopy based on throughfall and rainfall measurements with the aim to distinguish relative importance of  $DD_{TF}$  and CE in their NTF fluxes (**Equation 3**).

$$NTF = TF - RF = DD_{TF} + CE \quad (3)$$

In the model, if element canopy exchange is assumed null, the calculated  $DD_{TF}$  equals NTF flux ([Staelens \*et al.\*, 2008](#)). Direct measurement of dry depositions is quite impossible in forest ecosystems because of the complexity of the forest canopy area, hence their estimation is done through the “filtering approach” using sodium as an inert reference ion ([Adriaenssens \*et al.\*, 2012](#); [Gandois \*et al.\*, 2010](#)). Indeed, as no interaction of Na with canopy (low uptake and leaching by tree) is supposed, its NTF is only due to dry deposition. In this approach, particles and aerosols containing sodium and considered element are assumed to be deposited with the same efficiency onto the forest canopy. Therefore, the dry deposition of element washed off by throughfall ( $DD_{TF}(i)$ ;  $g\ ha^{-1}\ yr^{-1}$ ) was calculated using **Equation 4**:

$$DD_{TF}(i) = RF(i) \times \frac{NTF(Na)}{RF(Na)} \quad (4)$$

Where:  $RF(i)$ : rainfall element flux ( $g\ ha^{-1}\ yr^{-1}$ );  $NTF(Na)$ : net throughfall Na flux ( $g\ ha^{-1}\ yr^{-1}$ ) and  $RF(Na)$ : rainfall Na flux ( $g\ ha^{-1}\ yr^{-1}$ ).

### 2.4.4. Statistical analyses

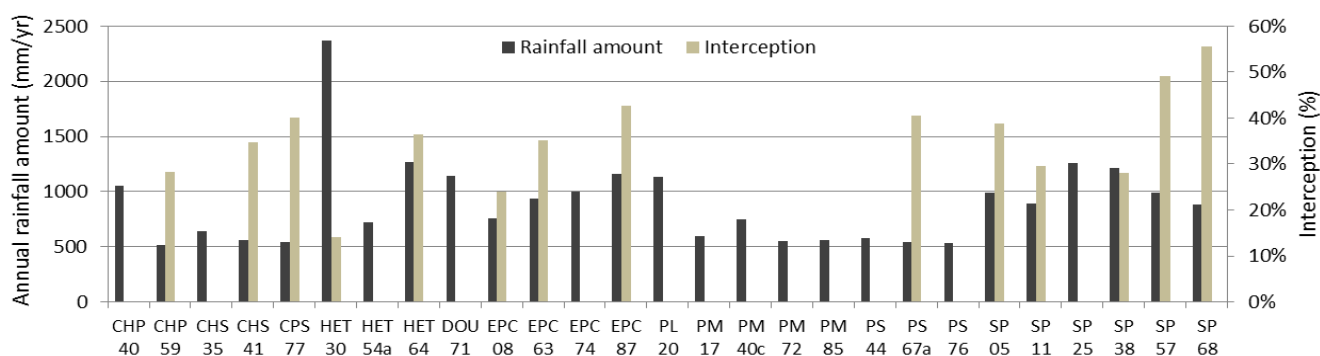
Normality hypothesis of data was evaluated with a Shapiro-Wilk test. When this hypothesis was validated, a Pearson correlation for numerical variables and an ANOVA for categorical variables were performed. When this hypothesis was not validated, a Spearman correlation for numerical variables and a Kruskal-Wallis test for categorical variables were performed. Some distributions of data were represented in boxplot. Letters represent significant different distributions according to pairwise Wilcoxon test, with Holm adjustment for  $p$ -values. In these cases, black dots correspond to mean value. Statistical analyses and boxplot representations were performed using R Studio ([R Core Team, 2013](#), version 3.4.3).

### 3. Results and discussion

Detailed water amount, pH and DOC concentrations data for each site are available in **SI Table art.2 - S2**. Detailed iodine, selenium and cesium data for each site are available in **SI Table art.2 - S3**.

#### 3.1. Impact of the canopy on water flux and physicochemical properties

For the studied period, annual precipitations ranged between 518 to 2,365 mm yr<sup>-1</sup> according to studied site. Annual precipitation of HET30 site was the highest (2,365 mm yr<sup>-1</sup>), as observed for previous years (mean annual precipitation between 1993 and 2006 = 2,499 mm yr<sup>-1</sup>; [Cecchini, 2008](#)).

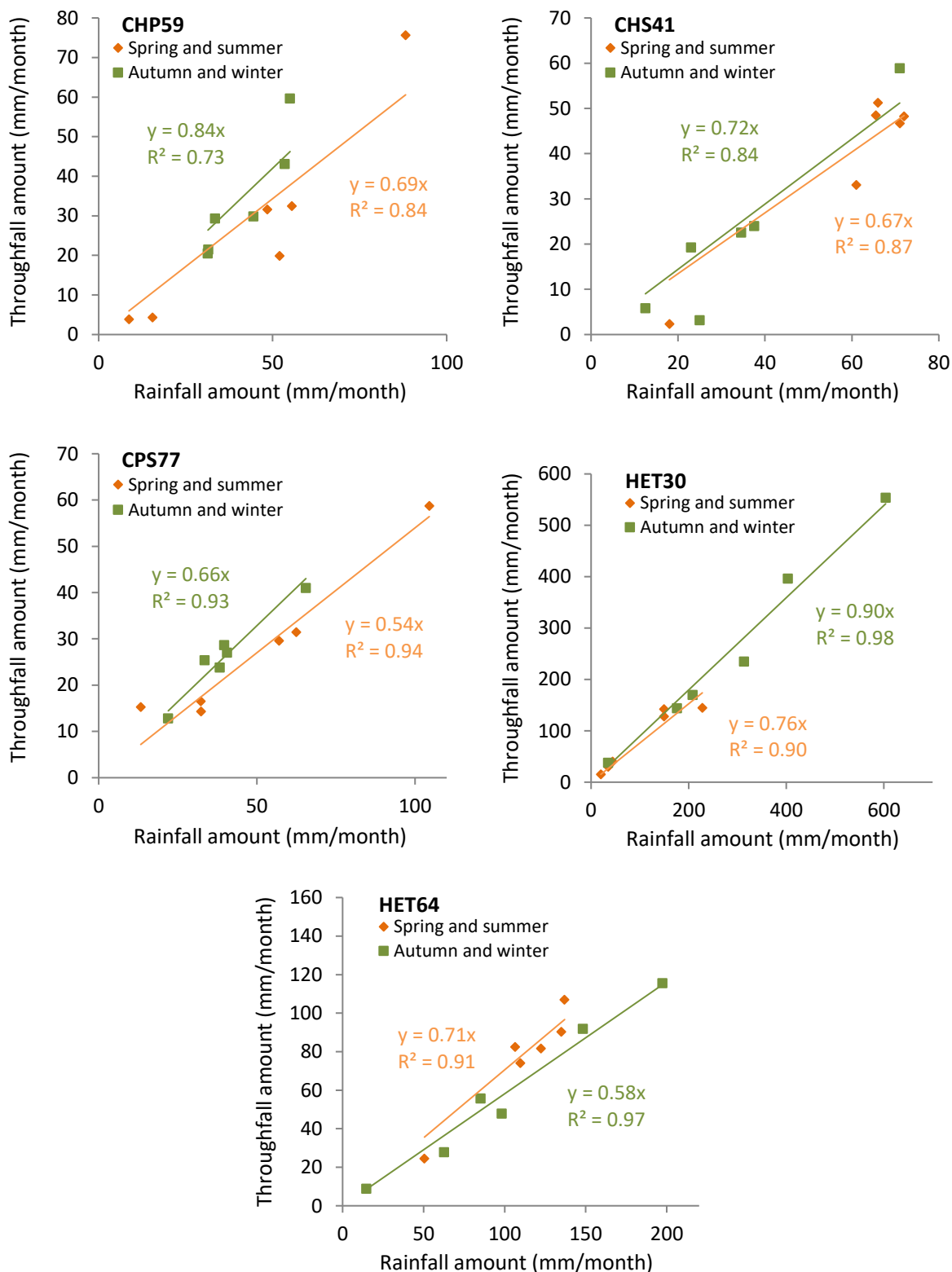


**Figure art.2 - 1:** Annual rainfall amount (n = 27 sites) and its interception by canopy (n = 14 sites) for studied sites. CHP: Pedunculate Oak; CHS: Sessile Oak; CPS: Pedunculate/Sessile Oak; HET: Beech; DOU: Douglas; EPC: Spruce; PS: Scots Pines; SP: Silver Fir.

In general and with the exception of sites subject to frequent mist, the amount of water reaching the forest floor is less than the amount of water received in the field ([Ulrich et al., 1995](#)). Water interception is the fraction of rainfall that does not reach soil ([Aussenac, 1968](#)). Factors influencing this interception are (i) direct evaporation from crowns, (ii) foliage saturation capacity according to forest species, (iii) degree of tree defoliation, (iv) stand density and (v) the intensity of stemflow ([Ulrich et al., 1995](#)). In the current study, interception was evaluated by difference between precipitation volume above the canopy (rainfall) and the throughfall volume below canopy. Annual interception represented 14 – 56 % of the rainfall amount. These results correspond to average values for temperate French forests ([Aussenac, 1968](#); [Gandois et al., 2010](#); [Ulrich et al., 1995](#)). Thus, the lowest annual interception occurred for HET30 site (14%) being subject to heavy rains. That result could be explained by (i) foliage saturation for water uptake and/or (ii) the high mist frequency at this site (about 200 days per year; [Ulrich et al., 1995](#)) inducing significant water input under canopy without precipitation in the field. For CHP59 and CPS77 (i.e. oak trees), intensity of interception depended on leafy and leafless periods with volumes intercepted by canopy slightly more important in spring and summer (**Figure art.2 - 2**; water interception of  $31 \pm 8$  and  $46 \pm 3\%$  for CHP59 and CPS77, respectively) than in autumn and winter ( $16 \pm 7$  and  $34 \pm 2\%$ , respectively). Considering uncertainties, this distinction was not found for CHS41 ( $33 \pm 4$  and  $28 \pm 8\%$  in spring/summer and autumn/winter, respectively). Such seasonal distinction was

apparent for the beech HET30 site (**Figure art.2 - 2**; water interception of  $10 \pm 3$  and  $24 \pm 6\%$  in leafless and leafy periods, respectively). Contrariwise, the beech HET64 site showed higher throughfall-rainfall ratio in leafless than leafy seasons. That might be due to the non-consideration of stemflow which could be significant for beech trees whose smooth trunks induce greater stemflow (Ulrich *et al.*, 1995).

Rainfall and throughfall pH were mostly acidic, with mean annual values of  $6.0 \pm 0.5$  and  $6.2 \pm 0.5$ . Dissolved organic carbon (DOC) concentrations in rainfall were very low (VWM DOC concentrations  $< 1\text{-}4 \text{ mg L}^{-1}$ ), while they were much higher in throughfall (VWM DOC concentrations =  $11.6 \pm 7.4 \text{ mg L}^{-1}$ ) in agreement with literature (Gandois *et al.*, 2010; Karavoltzos *et al.*, 2017). Lower throughfall DOC concentrations were measured in winter months and April compared to other months (**SI Figure art.2 - S1**), consistent with a more important biological activity during the summer period. Indeed, dissolved organic carbon in throughfall comes from foliar or needles leaching and microbiological activities in the phyllosphere as well as from soluble organic deposits washed off from the canopy surface (Mellec *et al.*, 2010; Michalzik *et al.*, 2001). Significant difference between annual VWM DOC concentrations in throughfall according to tree species was found (ANOVA,  $p$ -value  $< 0.01$ ) with significantly lower values under beeches than under other tree species (**SI Figure art.2 - S1**). Gandois *et al.* (2010) and Mellec *et al.* (2010) also found lower DOC concentrations in beech trees throughfall compared to coniferous trees.



**Figure art.2 - 2:** Monthly throughfall amount as function of monthly rainfall amount for each deciduous trees stand and according to season. HET: Beech; CHP: Pedunculate Oak; CHS: Sessile Oak; CPS: Pedunculate/Sessile Oak.

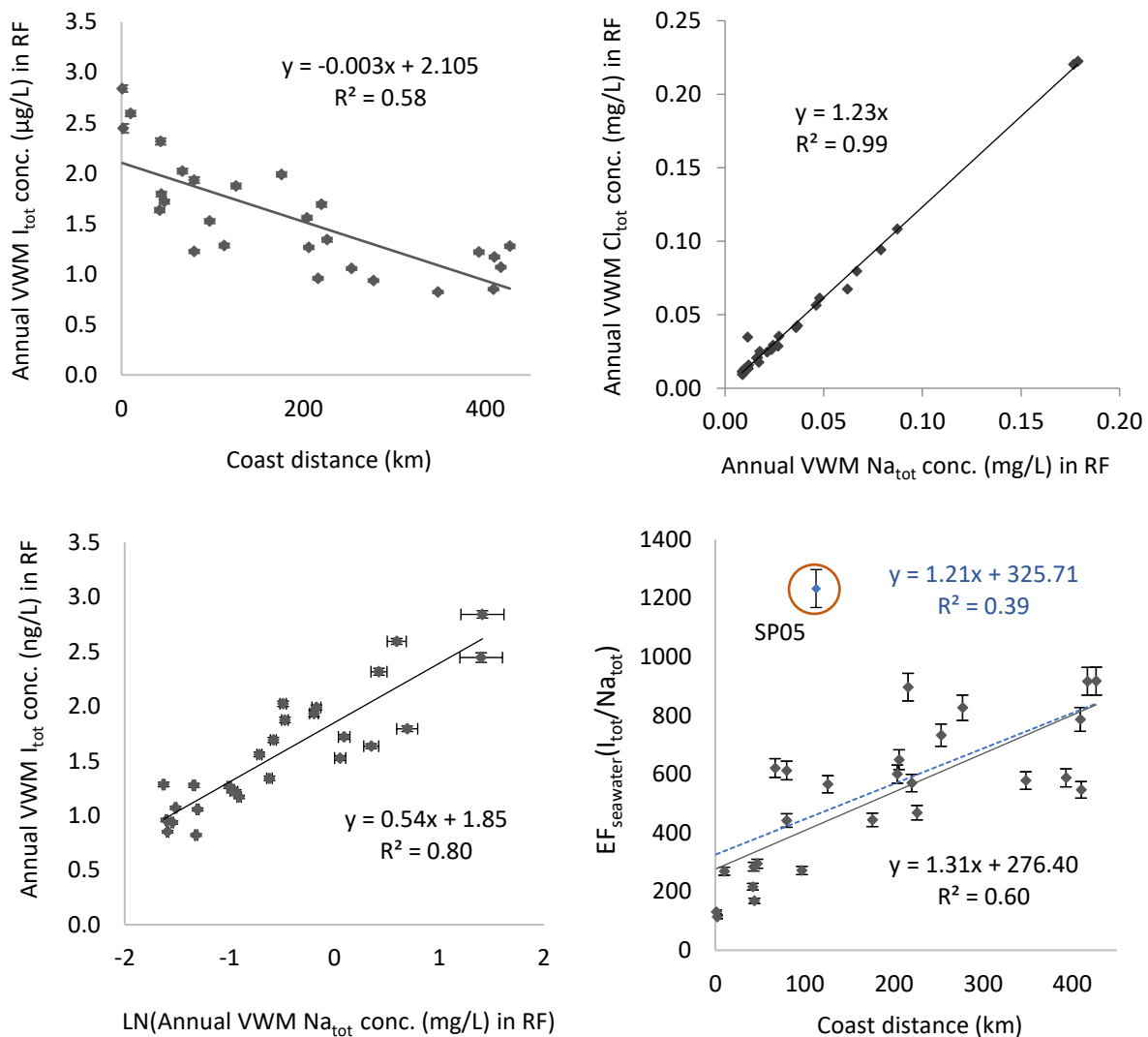
### 3.2. Iodine, selenium and cesium in rainfall

#### 3.2.1. Total I, Se and Cs concentrations

Annual VWM  $I_{\text{tot}}$  concentrations in rainfall varied between 0.82 and 2.84  $\mu\text{g L}^{-1}$  (VWM = 1.57  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). These concentrations were similar to those reported by Neal *et al.* (2007) (1.41  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) and Bowley (2013) (2.25  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) in U.K., and Aldahan *et al.* (2009) (2.37 – 2.77  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) in Sweden and Denmark. Annual  $Se_{\text{tot}}$  and  $Cs_{\text{tot}}$  rainfall concentrations were much lower, from few  $\text{ng L}^{-1}$  to tens of  $\text{ng L}^{-1}$ . Very little is known about stable cesium concentrations in rainfall in Europe, since most studies related to cesium in rainwaters focus on  $^{137}\text{Cs}$  release after Chernobyl and Fukushima accidents. Annual VWM  $Se_{\text{tot}}$  in rainfall concentrations ranged between 25 and 79  $\text{ng L}^{-1}$  (VWM = 45  $\text{ng L}^{-1}$ ) and those of  $Cs_{\text{tot}}$  between 2 and 13  $\text{ng L}^{-1}$  (VWM = 6  $\text{ng L}^{-1}$ ). This is in the lower range of Se concentrations reported in rainwaters in Europe (0.0435-1.6  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) as reviewed by Conde and Sanz Alaejos (1997) and in China (0.03-0.59  $\mu\text{g L}^{-1}$ , Wang and Gao 2001). Comparable Se concentrations were reported in rains from Northern Sweden and Finland (0.05 and 0.12  $\mu\text{g L}^{-1}$ , Lidman *et al.*, 2011) and from rural and agricultural area in Chile (0.044 and 0.13  $\mu\text{g L}^{-1}$ , De Gregori *et al.*, 2002).

Annual VWM  $I_{\text{tot}}$  rainfall concentrations increased with coast distance (**Figure art.2 - 3**,  $R^2 = 0.58$ ; Pearson's correlation,  $\tau = -0.76$   $p < 0.001$ ). Likewise Aldahan *et al.* (2009) and Bowley (2013) determined higher iodine concentrations in rainfall from coastal areas compared to continental sites. Sea spray aerosols are the major contributor to sodium and chlorine in rainfall with molar Cl/Na ratio of seawater composition (i.e. 1.17; Bruland and Lohan, 2003). In our study, the slope of Cl versus Na annual VWM concentrations in rainfall equals 1.23 and was thus very similar to the molar Cl/Na ratio in seawater (**Figure art.2 - 3**,  $R^2 = 0.99$ ), involving that Na concentrations in rainfall reflect the contribution of marine source of elements (Blazina *et al.*, 2017; Gilfedder *et al.*, 2007; Thimonier *et al.*, 2008). There was a high positive relationship between annual VWM  $I_{\text{tot}}$  and  $Na_{\text{tot}}$  concentrations in rainfall (**Figure art.2 - 3**,  $R^2 = 0.80$ ; Spearman's correlation,  $\tau = 0.87$   $p < 0.001$ ). This correlation showed common scavenging mechanisms for I and Na by rains during precipitations, as previously observed by Gilfedder *et al.* (2007) in Germany and the Swiss Alps. Iodine was highly enriched in rainfall related to seawater for all sites by average factor of 546 ( $EF_{\text{seawater}}(I/Na)$  range = 113-1232), slightly lower than the enrichment factors reported by Gilfedder *et al.* (2007) ( $EF_{\text{seawater}}(I/Na)$  range = 280-2100 and mean = 970). Duce *et al.* (1965) reported enrichment factors of 500-1000 for the I/Cl ratio in rainfall sampled on the island of Hawaii, likewise our results (mean enrichment factor from I/Cl ratio of 506 and range of 106-1064). Iodine in oceanic rainfall is a product of both condensation of gaseous iodine species produced by oxidation of biogenic iodine emissions and the bubble bursting phenomena where iodine is concentrated in droplets (Gilfedder *et al.* 2007). However, enrichment factors of  $I_{\text{tot}}$  increased with increase of the distance to the coast (**Figure art.2 - 3**,  $R^2 = 0.60$ ; Spearman's correlation,  $\tau = 0.72$   $p < 0.001$ ), involving that iodine enrichment in rainfall compared to seawater could partly derive from

terrestrial sources such as wind-borne soil dust containing I and/or iodine volatilization from soils and vegetation.

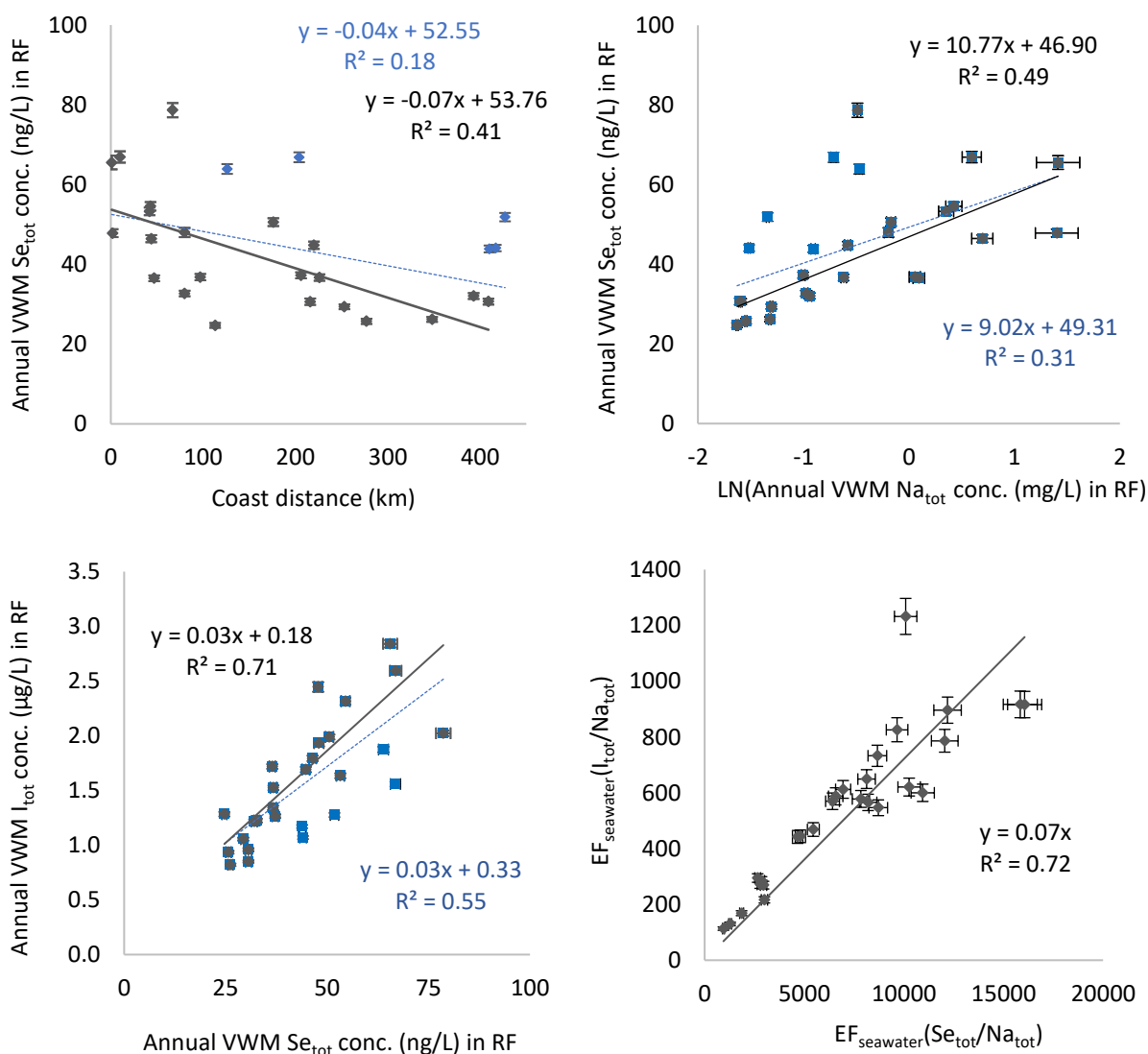


**Figure art.2 - 3:** Relationship between annual VWM  $I_{tot}$  concentrations in rainfall and coast distance and annual VWM  $Na_{tot}$  concentrations in rainfall. Relationship between annual VWM  $Cl_{tot}$  concentrations in rainfall and those of  $Na_{tot}$ . Relationship between  $I/Na$  enrichment factors relative to seawater and coast distance.

Considering all sites, a weak negative correlation close to the limit of significance was found between  $Se_{tot}$  concentrations and coast distance (**Figure art.2 - 4**;  $R^2 = 0.18$ ; Pearson's correlation,  $\tau = -0.4229$   $p < 0.05$ ). Selenium in atmosphere can have natural (marine or terrestrial origins) and anthropogenic (e.g. metallurgical industry and coal combustion) sources (Amouroux *et al.*, 2001; Blazina *et al.*, 2017; Mosher and Duce, 1987; Yudovich and Ketris, 2006) which may explain this weak correlation. Indeed, after exclusion of some sites (i.e. CHP59, EPC08, PS67a, SP57 and HET54a) relatively closed to metallurgical industries in North and Northeast of France ([www.mineralinfo.fr](http://www.mineralinfo.fr); consulted on 2018-10-06) that could release selenium in atmosphere, a significant negative correlation was found with coast distance (**Figure art.2 - 4**;  $R^2 = 0.41$ ; Pearson's correlation,  $\tau = -0.64$   $p < 0.01$ ).

Furthermore,  $Se_{tot}$  concentrations were positively correlated to those of  $Na_{tot}$  and  $I_{tot}$  (**Figure art.2 - 4**,  $R^2 = 0.49$  and  $0.71$ , respectively; Spearman's correlation,  $\tau = 0.88$   $p < 0.001$  and  $\tau = 0.81$   $p < 0.001$ , respectively), suggesting common scavenging mechanisms for Se, I and Na by rains after exclusion of these sites. Accordingly, marine aerosols seem to be a common source for selenium and iodine. Furthermore, the positive correlation between  $EF_{seawater}(I/Na)$  and  $EF_{seawater}(Se/Na)$  (**Figure art.2 - 4**,  $R^2 = 0.72$ ; Pearson's correlation,  $\tau = 0.88$   $p < 0.001$ ) suggested that Se and I have also other common enrichment sources (e.g. terrestrial sources, marine sources through biomethylation from oceans).

Contrariwise, annual VWM cesium concentrations were not correlated with those of  $I_{tot}$ ,  $Se_{tot}$  and  $Na_{tot}$  (results not shown; Spearman's correlation,  $\tau = -0.29$   $p = 0.15$ ,  $\tau = -0.02$   $p = 0.92$  and  $\tau = -0.24$   $p = 0.24$ ). Since cesium is neither a volatile element nor an element of marine source,  $Cs_{tot}$  concentrations in rainfall could have a terrestrial origin such as wind-borne soil dust containing Cs.

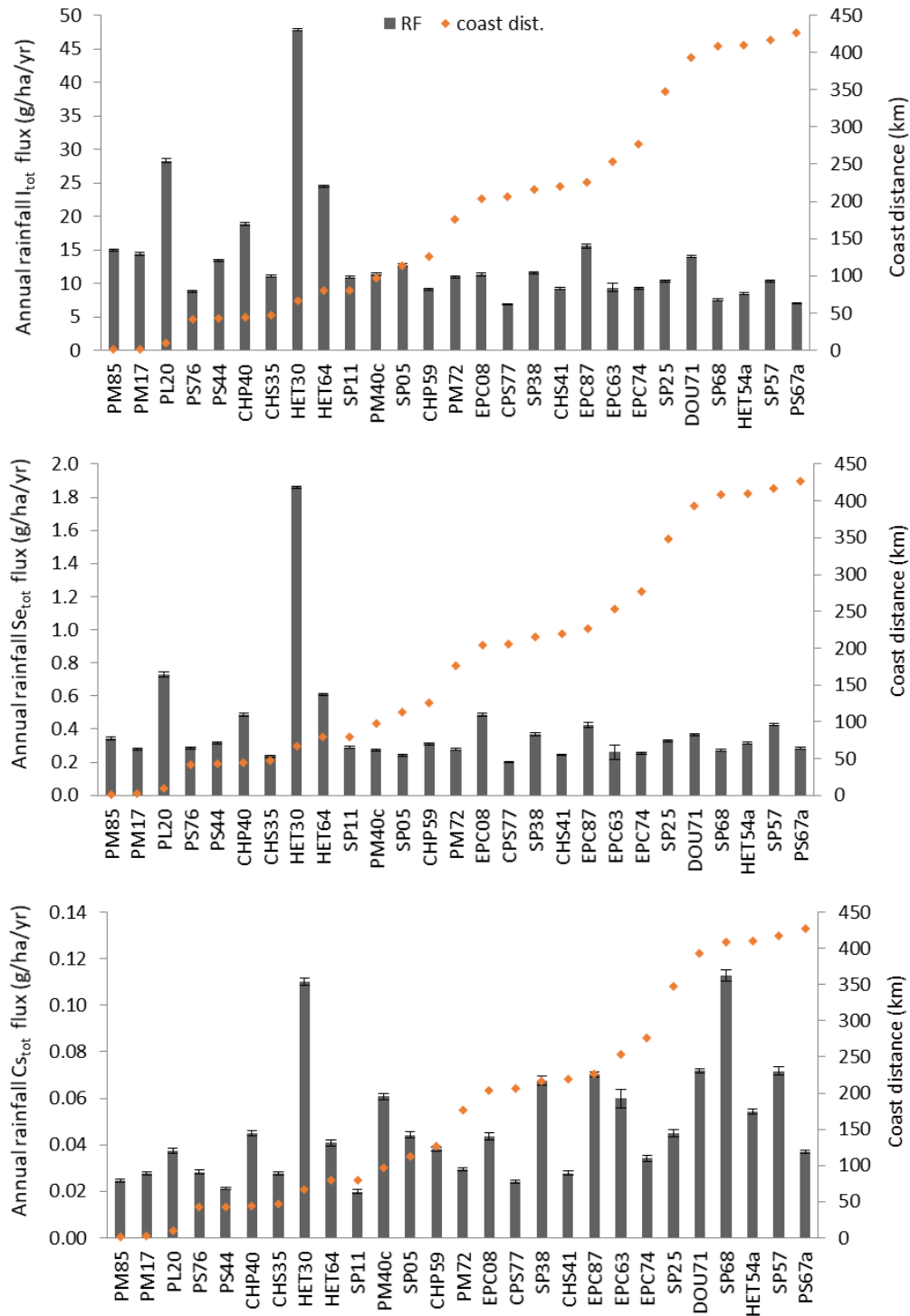


**Figure art.2 - 4:** Relationship between annual VWM  $Se_{tot}$  concentrations in rainfall and coast distance and annual VWM  $Na_{tot}$  concentrations in rainfall. Relationship between annual VWM  $I_{tot}$  and  $Se_{tot}$  concentrations in rainfall. Relationship between  $I/Na$  and  $Se/Na$  enrichment factors relative to seawater composition.



### 3.2.2. Total I, Se and Cs fluxes

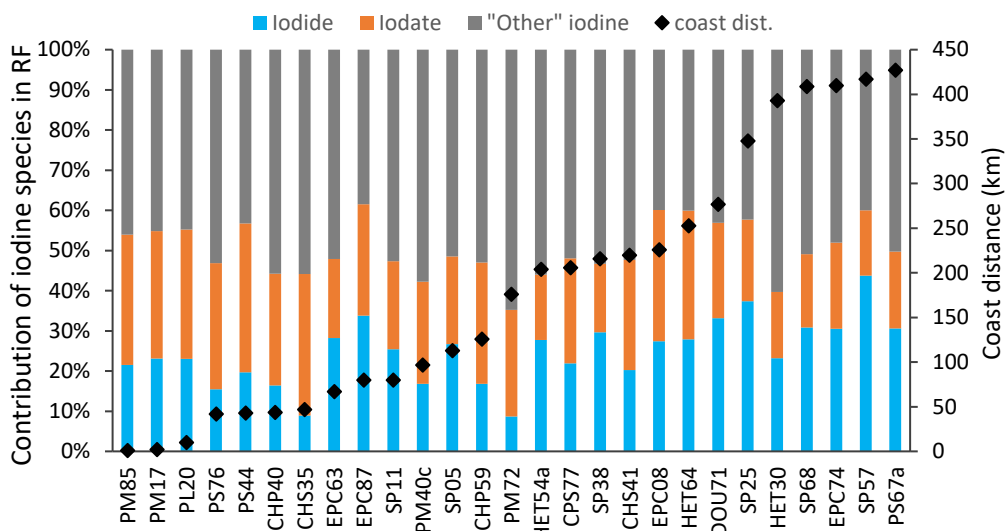
Annual  $I_{\text{tot}}$  rainfall fluxes varied greatly: from 6.9 to 47.8 g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup> (**Figure art.2 - 5**; mean = 13.6 g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>). The HET30, HET64 and PL20 had the highest rainfall  $I_{\text{tot}}$  fluxes (> 24 g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>) from both the highest annual rainfall (> 1 000 mm yr<sup>-1</sup>) and their proximity to coasts (< 80 km) resulting in higher VWM total iodine concentrations (2.0, 1.9 and 2.6 µg L<sup>-1</sup>, respectively). Such values are in the same order of magnitude than those reported by [Aldahan \*et al.\* \(2009\)](#) in Sweden and Denmark with measured annual  $I_{\text{tot}}$  fluxes from rainfall of 3.4 – 15 g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup> (2000-2006 period) and those of [Roulier \*et al.\* \(2018\)](#) in North-East of France with fluxes of 15.4 g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>. [Aldahan \*et al.\* \(2009\)](#) also observed higher values at near coastal sites compared to inland ones. The variability between sites was also important for  $Se_{\text{tot}}$  and  $Cs_{\text{tot}}$ : 0.20 – 1.86 and 0.02 – 0.11 g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>, respectively (**Figure art.2 - 5**; mean = 0.40 and 0.05 g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>, respectively). Annual  $Se_{\text{tot}}$  inputs associated to rainfall was comparable to those previously reported in the North-East of France (1,11 g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>, [Di Tullo, 2015](#)), in Northern Finland and Sweden (0.43 to 0.49 g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>, [Lidman \*et al.\*, 2011](#)), and in China (0.15 to 0.3 g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>, [Wang and Gao, 2001](#)). As for iodine, the HET30 site had the highest  $Se_{\text{tot}}$  and  $Cs_{\text{tot}}$  annual RF due to higher precipitations. Changes in elemental flux are actually directly influenced by rainfall amount (**SI Table art.2 - S4**).



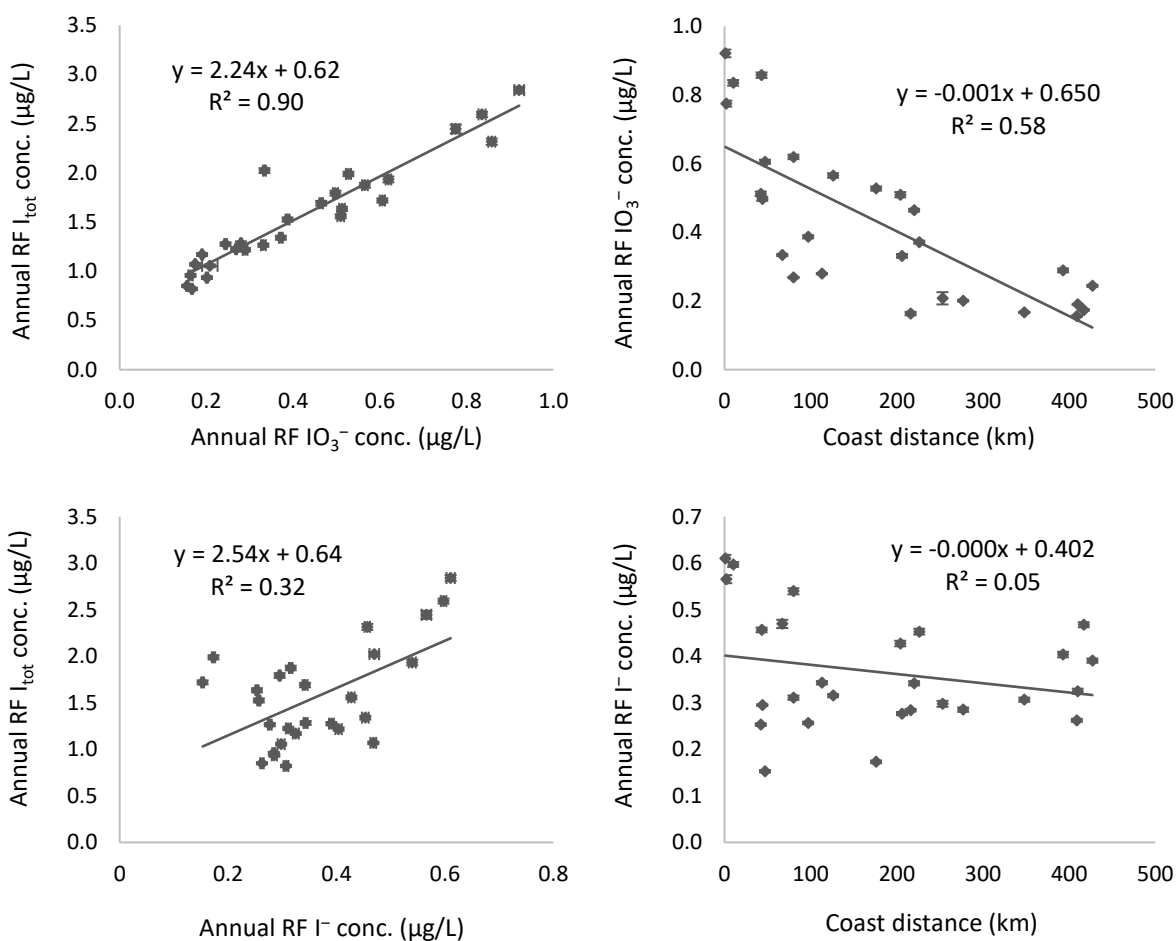
**Figure art.2 - 5:** Annual rainfall fluxes of  $I_{tot}$ ,  $Se_{tot}$  and  $Cs_{tot}$  in studied sites ( $n = 27$  sites). CHP: Pedunculate Oak; CHS: Sessile Oak; CPS: Pedunculate/Sessile Oak; HET: Beech; DOU: Douglas; EPC: Spruce; PS: Scots Pines; SP: Silver Fir.

### 3.2.3. Focus on iodine speciation

The annual contributions of  $\text{I}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$  and “other” iodine compound(s) in rainfalls ranged from respectively: 9-44%, 16-37% and 38-65%, respectively (**Figure art.2 - 6**; mean = 25, 25 and 50%, respectively). Rainfalls thus contained, in annual average, equal proportions of inorganic and “other” iodine compounds. In Central Europe, *Gilfedder et al. (2007)* also observed that iodine was mostly organically bound (about 56%) and iodide was more abundant than iodate (about 27 and 10%, respectively). In the current study, for overall sites, annual iodate concentrations were significantly positively correlated with those of  $\text{I}_{\text{tot}}$  resulting in significant negative correlation between  $\text{IO}_3^-$  and coast distance (**Figure art.2 - 7**,  $R^2 = 0.90$  and  $0.58$ , respectively; Spearman’s correlation,  $\tau = 0.94$   $p < 0.001$  and Pearson’s correlation,  $\tau = -0.77$   $p < 0.001$ , respectively). On the other hand, annual iodide concentrations were weakly linked to those of  $\text{I}_{\text{tot}}$  and no correlation between concentrations of this iodine species and coast distance was found (**Figure art.2 - 7**,  $R^2 = 0.32$  and  $0.05$ , respectively; Spearman’s correlation,  $\tau = 0.4371$   $p < 0.05$  and Pearson’s correlation,  $\tau = -0.23$   $p = 0.24$ , respectively). *Gilfedder et al. (2007)* found that soluble organically bound iodine (calculated as total iodine minus inorganic iodine species) was the dominant fraction in all rain samples collected in Australia, New Zealand, Patagonia, Germany, Ireland and Switzerland, generally accounting for 50-80% of  $\text{I}_{\text{tot}}$ . Although iodate was the less abundant species, its concentration was always higher in coastal samples than those sampled further inland. They hypothesised that soluble organically bound iodine would be formed by reaction between organic matter derived from the ocean surface layer and HOI and/or  $\text{I}_2$  produced by oxidation of  $\text{I}^-$  and/or reduction of  $\text{IO}_3^-$ . According to these authors, the most important consequence of organic iodine presence in aerosols would be to increase residence time of I in particles that can facilitate its transport out of the marine boundary layer in the troposphere. In our study, one to two unknown iodine containing peaks were detected in rainwater samples in addition to inorganic compounds (**SI Figure art.2 - S2**). *Gilfedder et al. (2008)* also detected by ionic chromatographic analysis unidentified iodine containing compounds, as being likely anionic organic iodine species, in both aerosols and rainfall, suggesting that these species are transferred from aerosols to rainwater.



**Figure art.2 - 6:** Annual proportions of iodide, iodate and « other » iodine in rainfall (n = 27 sites).  
 CHP: Pedunculate Oak; CHS: Sessile Oak; CPS: Pedunculate/Sessile Oak; HET: Beech; DOU: Douglas; EPC: Spruce; PS: Scots Pines; SP: Silver Fir.



**Figure art.2 - 7:** Correlation between annual VWM total I and iodate and iodide concentrations in rainfall. Annual VWM iodate and iodide concentrations as function of coast distance.

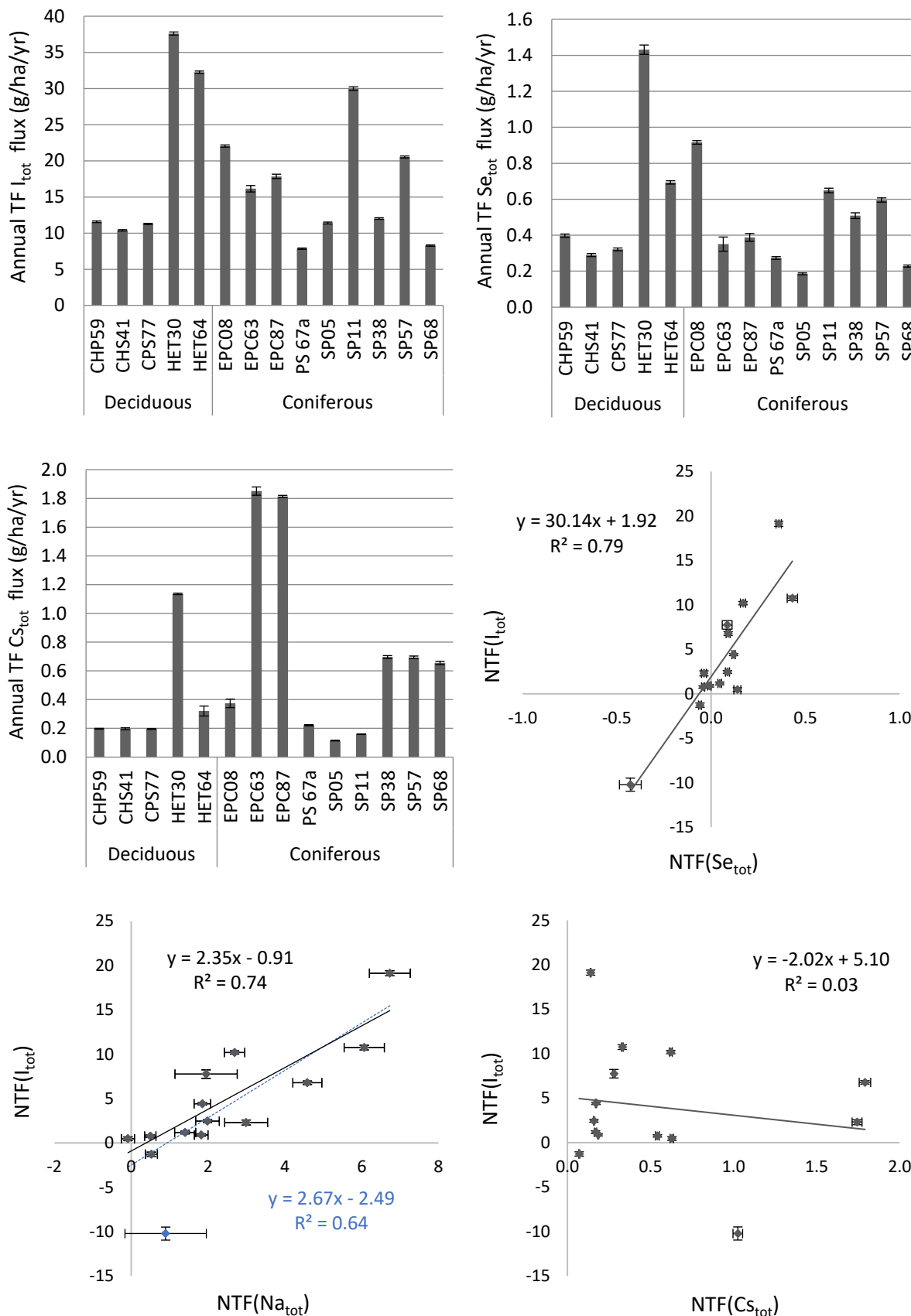
### 3.3. Impact of canopy on iodine, selenium and cesium atmospheric inputs on forest floor

#### 3.3.1. Total iodine, selenium and cesium concentrations and fluxes

Annually,  $I_{\text{tot}}$  concentrations in throughfall were higher than in corresponding rainfall and showed greater variability between sites: 1.39-6.48  $\mu\text{g L}^{-1}$  (mean = 3.14  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). The enrichment factor  $EF_{\text{conc}}(I_{\text{tot}})$  ranged from 0.91 to 5.29, only HET30 site presented an  $EF_{\text{conc}}$  below one. For the upper River Severn Plynlimon catchments in mid-Wales (U.K.), Neal *et al.* (2007) reported  $I_{\text{tot}}$  concentrations of 1.55  $\mu\text{g L}^{-1}$  in rainfall while they were on average 3.5 times higher in corresponding throughfall in the spruce forest. In our previous study in France (Roulier *et al.*, 2018), throughfall under beech trees (2.1  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) were slightly more concentrated than rainfall (1.6  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). In Japan, Xu *et al.* (2016) also measured a slight increase of  $I_{\text{tot}}$  concentration in deciduous throughfall (2.65  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) and almost a three-fold increase in coniferous throughfall (6.41  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) compared to rainfall (2.28  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). In the current study,  $I_{\text{tot}}$  throughfall concentrations led to annual fluxes from  $\sim 7.8$  to 37.6  $\text{g ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$  (**Figure art.2 - 8**; mean = 17.8  $\text{g ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ). These fluxes were inferior to rainfall ones only in HET30 and SP05 sites with net throughfall (NTF) of  $-10.2 \pm 0.7$  and  $-1.3 \pm 0.2$ , respectively; whereas, for all other sites, TF were higher than RF (NTF( $I_{\text{tot}}$ ) range = 0.5-19.1). Actually, NTF( $I_{\text{tot}}$ ) were significantly positively correlated to those of  $Na_{\text{tot}}$  (**Figure art.2 - 8**,  $R^2 = 0.64$ ; Spearman's correlation,  $\tau = 0.81$   $p < 0.001$ ), indicative on the whole of similar enrichment source for both elements by dry deposits (cf. §3.3.2).

Annual  $Se_{\text{tot}}$  concentrations in throughfall also showed great variability between sites: 37-159  $\text{ng L}^{-1}$  (mean = 88  $\text{ng L}^{-1}$ ), and as for iodine, were higher compared to corresponding rainfall. Enrichment factor  $EF_{\text{conc}}(Se_{\text{tot}})$  ranged from 0.89 to 4.29; only the beech HET30 site presented an  $EF_{\text{conc}}(Se_{\text{tot}})$  below one, similar to  $I_{\text{tot}}$ . Annual throughfall  $Se_{\text{tot}}$  fluxes varied greatly from one site to another up to a factor 8 (**Figure art.2 - 8**; mean = 0.52  $\text{g ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ). The NTF( $Se_{\text{tot}}$ ) was found to be significantly positively correlated to that of  $I_{\text{tot}}$  (**Figure art.2 - 8**,  $R^2 = 0.79$ ; Spearman's correlation,  $\tau = 0.81$   $p < 0.001$ ) and  $Na_{\text{tot}}$  (not shown,  $R^2 = 0.58$  after exclusion of HET30), involving similar enrichment processes/sources also for these three elements. Selenium has scarcely been studied in forest ecosystems resulting in lack of data to compare the obtained values. Di Tullo (2015) reported throughfall  $Se_{\text{tot}}$  flux of 0.67  $\text{g ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$  under beech trees stand in North-East of France whereas the  $Se_{\text{tot}}$  RF accounted for 1.11  $\text{g ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$  (NTF( $Se_{\text{tot}}$ ) of  $-0.44$   $\text{g ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ). The NTF( $Se_{\text{tot}}$ ) obtained under beech stands in the current study were  $-0.43 \pm 0.06$  and  $0.09 \pm 0.03$   $\text{g ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$  for HET30 and HET64, respectively.

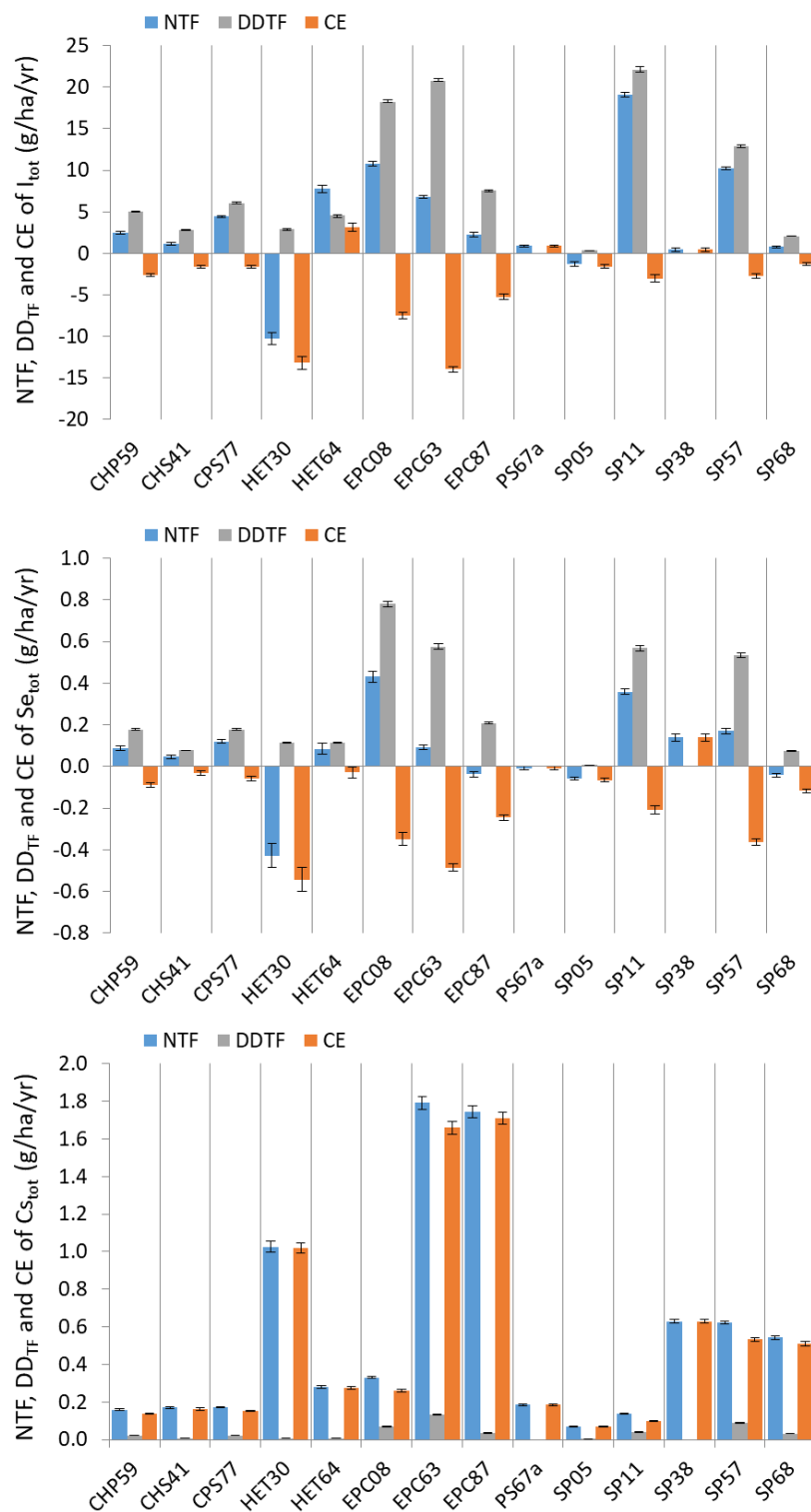
Annual  $Cs_{\text{tot}}$  concentrations in throughfall showed a greater variability between sites: 20-306  $\text{ng L}^{-1}$  (mean = 103  $\text{ng L}^{-1}$ ). As for  $I_{\text{tot}}$  and  $Se_{\text{tot}}$ , cesium concentrations in throughfalls were higher than in corresponding rainfalls with a very important enrichment factor very important from 5.19 to 45.5 ( $EF_{\text{conc}}$  mean = 16.9). Annual throughfall  $Cs_{\text{tot}}$  fluxes varied also greatly from one site to another by a factor 16 (**Figure art.2 - 8**; mean = 0.62  $\text{g ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ). Enrichment of Cs seemed to be due to different processes from those involved for I and Se as highlighted by the lack of correlation between NTF( $Cs_{\text{tot}}$ ) and NTF( $I_{\text{tot}}$ ) (**Figure art.2 - 8**,  $R^2 = 0.03$ ; Spearman's correlation,  $\tau = 0.23$   $p = 0.44$ ).



**Figure art.2 - 8:** Annual throughfall fluxes of I<sub>tot</sub>, Se<sub>tot</sub> and Cs<sub>tot</sub> of studied sites (n = 14 sites). CHP: Pedunculate Oak; CHS: Sessile Oak; CPS: Pedunculate/Sessile Oak; HET: Beech; EPC: Spruce; PS: Scots Pines; SP: Silver Fir. Correlations between NTF of I<sub>tot</sub> and those of Na<sub>tot</sub>, Se<sub>tot</sub> and Cs<sub>tot</sub>.

### 3.3.2. Estimation of dry depositions and canopy exchange processes

Annual net throughfall (NTF), dry depositions washed off by TF ( $DD_{TF}$ ) and canopy exchange (CE) fluxes of  $I_{tot}$ ,  $Se_{tot}$  and  $Cs_{tot}$  for studied sites are **Figure art.2 - 9**.



**Figure art.2 - 9:** Annual net throughfall (NTF), dry depositions washed off by TF ( $DD_{TF}$ ) and canopy exchange (CE) fluxes of  $I_{tot}$ ,  $Se_{tot}$  and  $Cs_{tot}$  for studied sites. CHP: Pedunculate Oak; CHS: Sessile Oak; CPS: Pedunculate/Sessile Oak; HET: Beech; EPC: Spruce; PS: Scots Pines; SP: Silver Fir.

The net throughfall (NTF) of  $I_{\text{tot}}$  was on average  $5.6 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$  but varied widely between sites from  $0.5$  to  $19.1 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ , except HET30 and SP05 with negative NTF( $I_{\text{tot}}$ ) (**Figure art.2 - 9**). Estimation of annual  $I_{\text{tot}}$  dry depositions washed off by throughfall ( $DD_{\text{TF}}$ ) was on average  $7.5 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$  with important variability between sites (**Figure art.2 - 9**; from  $0$  to  $22 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ) and accounted for  $40 \pm 37 \%$  of TF. The EPC08, EPC63, SP11 and SP57 sites presented higher  $DD_{\text{TF}}$  fluxes ( $18.2$ ,  $20.7$ ,  $22.1$  and  $12.9 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ , respectively) compared to overall other sites ( $3.1 \pm 2.6 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ).

Although deposition interception depends on the aerodynamic properties of the receiving surface (Talkner *et al.*, 2010), no link was found between  $DD_{\text{TF}}$  and tree species (Kruskal-Wallis test,  $\chi^2 = 5.347$ ,  $p = 0.2535$ ). However, these differences between sites could be explained by numerous factors such as canopy structure, tree density in the stand or local meteorology (Adriaenssens *et al.*, 2012; Gandois *et al.*, 2010). Given the limited data available in the literature about stable iodine in forest, data comparison is impossible. Neal *et al.* (2007), Takeda *et al.* (2016) and Xu *et al.* (2016) reported I concentrations in throughfall but they did not estimate iodine  $DD_{\text{TF}}$ . However, Baker *et al.* (2001) measured iodine in aerosol samples collected at a coastal site in South-East England and evaluated an iodine dry deposition flux of  $4.6 - 8.3 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$  for a wet deposit of  $3.4 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ , which is of the same order of magnitude as our estimation. In the current study, once  $DD_{\text{TF}}$  was subtracted to NTF, annual values of canopy exchange (CE) ranged between  $-13.9$  and  $+3.2 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$  (**Figure art.2 - 9**; mean =  $-3.6 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ). Thus, surprisingly canopy exchange did not seem to depend on tree species (or deciduous/coniferous trees). Nevertheless, importance of this process varied greatly from one stand to another. Iodine canopy exchange was positive for HET64, PS67a and SP38 sites (**Figure art.2 - 9**,  $3.2$ ,  $0.9$  and  $0.47 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ) involving leaching of  $I_{\text{tot}}$  by trees of these stands, whereas it was negative for other sites involving iodine uptake by tree canopy. Iodine absorption was very high for the HET30, EPC08, EPC63 and EPC87 sites (CE range:  $-13.9$  and  $-5.2 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ) than all other sites (CE mean:  $-2.1 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ) (**Figure art.2 - 9**). For HET30 site, that result could be explained by stemflow which was not monitored in the current study while this water flux can be important for beech trees as it could represent up to  $30 \%$  of the total water flux under the canopy and in particular for important precipitations as it was the case for this study site (**Figure art.2 - 1**,  $2\,365 \text{ mm yr}^{-1}$ ; Ulrich *et al.* 1995). On the other hand, for the three studied spruce sites (EPC08, EPC63 and EPC87) an overestimation of their  $DD_{\text{TF}}$  could explain this very negative canopy exchange. Indeed, the use of  $\text{Na}^+$  as tracer ion for calculating interception of dry deposition of other ions requires that this tracer is not exchanged in the canopy. However, Thimonier *et al.* (2008) observed in Switzerland that  $\text{Na}^+$  can be readily leached from canopy of coniferous and deciduous trees without quantifying this process. Thus, in our study, the sodium dry deposition washed off by canopy could be overestimated because of its leaching by leaves/needles with consequence an overestimation of  $DD_{\text{TF}}$  for iodine and so underestimation of CE. Although iodine absorption could be overestimated, it seems that iodine uptake occurred. Indeed, in our previous study (Roulier *et al.*, In press), we found a strong correlation between litter iodine concentrations and rainfall iodine concentrations, involving a potential iodine absorption by leaves and



needles returned to soil after their senescence. Furthermore, Roulier *et al.*, (2018) showed from a washing procedure with water and tetrahydrofuran/toluene mixture of beech leaves that the majority of I is incorporated inside the leaves. Some studies highlighted foliar absorption of iodine by vegetables after leaf spray of radioiodine (e.g. Collins *et al.*, 2004; Hasegawa *et al.*, 2014; Tschiersch *et al.*, 2009). Collins *et al.* (2004) showed that iodine absorption as methyl iodide ( $^{125}\text{ICH}_3$ ) form was possible with cabbage, carrot and bean leaves. Hasegawa *et al.* (2014) investigated foliar absorption of inorganic iodine species ( $\text{IO}_3^-$  and  $\text{I}^-$ ) by radish plants and showed a significant difference between these two species with about 80% retention for iodide and only 10% for iodate, implying that the chemical form of I affects its absorption by plants. In laboratory experiments, Tschiersch *et al.* (2009) found that leafy vegetables (spinach, lettuce and curly kale) rapidly sorbed iodine after application of vapour  $^{131}\text{I}$  since only about 10% was removed by washing. Although rainfall amounts and iodine speciation could influence iodine absorption, no link was found maybe because canopy exchange is estimated from annual average fluxes. However, iodine retention clearly occurred at the canopy level in the majority of sites.

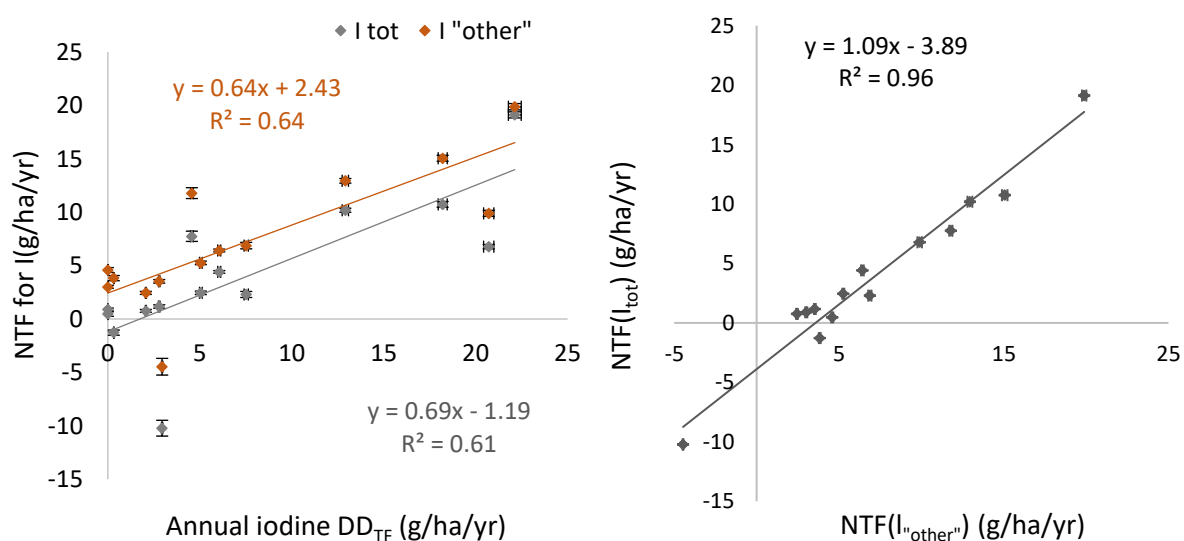
Behaviour of selenium in throughfall was relatively similar to that of iodine. Net throughfall of  $\text{Se}_{\text{tot}}$  was on average  $0.17 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$  (Figure art.2 - 9; from  $0.05$  to  $0.43 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ) for sites with positive NTF and  $-0.12 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$  for sites with negative NTF (from  $-0.43$  to  $-0.01 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ). Annual estimated  $\text{Se}_{\text{tot}}$  dry depositions washed off by throughfall were on average  $0.24 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$  with important variability between sites (Figure art.2 - 9; from  $0$  to  $0.78 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ). As for iodine, EPC08, EPC63, SP11 and SP57 sites presented the higher  $\text{DD}_{\text{TF}}$  annual fluxes ( $0.78$ ,  $0.58$ ,  $0.57$  and  $0.53 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ) compared to overall other sites ( $0.09 \pm 0.08 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ) (Figure art.2 - 9) and accounted for  $48 \pm 47 \%$  of TF. Once  $\text{DD}_{\text{TF}}$  were subtracted to NTF,  $\text{Se}_{\text{tot}}$  canopy exchange (CE) ranged between  $-0.54$  and  $+0.14 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$  (Figure art.2 - 9; mean =  $-0.18 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ) with only one site (SP38) showing positive CE. Such results indicated that leaves or needles absorbed selenium in the majority of stands. As for iodine, selenium absorption was higher for the HET30, EPC08, EPC63, EPC87 sites and also SP57 site (CE range:  $-0.54$  and  $-0.25 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ) than all sites (CE mean:  $-0.08 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ) (Figure art.2 - 9). Several studies showed that foliar absorption of selenium was possible for some species following foliar application of Se solutions (Se(IV) or Se(VI)) (Haygarth *et al.*, 1994; Hu *et al.*, 2002; Hurtevent *et al.*, 2013; Kápolna *et al.*, 2009).

Net throughfall of  $\text{Cs}_{\text{tot}}$  varied between  $0.1$  to  $1.8 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$  (Figure art.2 - 9; mean =  $0.6 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ). HET30, EPC63 and EPC87 sites had highest NTF. Annual fluxes of cesium  $\text{DD}_{\text{TF}}$  accounted to only  $7 \pm 8 \%$  of  $\text{Cs}_{\text{tot}}$  in TF (Figure art.2 - 9; from  $0$  to  $0.13 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ) and they therefore did not account for the important Cs enrichment of TF. Once  $\text{DD}_{\text{TF}}$  were subtracted to NTF,  $\text{Cs}_{\text{tot}}$  canopy exchange were always positive ( $0.07 - 1.71 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ) indicating Cs leaching after recreation. To our knowledge, rainfall and throughfall stable cesium concentrations have never been reported to date, so our values cannot be directly compared. However, following the Fukushima accident, studies were conducted on the radiocesium interception by forest canopies (Kato *et al.*, 2012; Loffredo *et al.*, 2015).

Kato *et al.* (2012) showed that leaching of  $^{137}\text{Cs}$  from the canopy occurred in the Cypress and Cedar forests.

### 3.3.3. Focus on iodine speciation modification

An important modification of iodine speciation from rainfall to throughfall occurred with a consequent increase of “other” iodine proportion and a drastic decrease of inorganic iodine species. In throughfalls, proportions of  $\text{I}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$  and “other” iodine were respectively: 3-23%, 1-14% and 65-92% (mean values = 13, 5 and 82%). Annual throughfalls were thus mostly composed of “other” iodine pool. The net throughfall for “other” iodine ranged from 2.4 to 19.9  $\text{g ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$  ( $\text{NTF}(\text{I}^{\text{“other”}})$  mean = 8.1  $\text{g ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ) after exclusion of the HET30 site whose quantity of total and “other” iodine decreased. The  $\text{NTF}(\text{I}_{\text{tot}})$  were positively correlated to  $\text{NTF}(\text{I}^{\text{“other”}})$  (**Figure art.2 - 10**,  $R^2 = 0.96$ ), involving that the increase of iodine TF was due to its “other” iodine fraction. Furthermore, the strongest positive correlations were found between  $\text{NTF}(\text{I}_{\text{tot}})$  or  $\text{NTF}(\text{I}^{\text{“other”}})$  and  $\text{DD}_{\text{TF}}$  (**Figure art.2 - 10**,  $R^2 = 0.61$  and  $R^2 = 0.64$  respectively), whereas no correlation was found between  $\text{DD}_{\text{TF}}$  and  $\text{NTF}(\text{I}^-)$  or  $\text{NTF}(\text{IO}_3^-)$  (results not shown;  $R^2 = 0.18$  and  $R^2 = 0.02$ , respectively). Amount of iodine and its speciation in rainfall were then highly modified after passing through the canopy, mainly due to washoff of dry depositions. Alongside that, iodide and iodate fluxes decreased clearly ( $\text{NTF}$  mean =  $-1.0$  and  $-2.1$   $\text{g ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$ , respectively), according to modification of iodine speciation due to rainfall composition change and/or absorption by leaves and needles of these iodine species. To date and to our knowledge, only Xu *et al.* (2016) provided information about iodine speciation in throughfall which was collected in March 2014 under deciduous and coniferous forest in Fukushima (Japan). They also found a modification of throughfall iodine speciation for both forests, exclusively composed of “other” iodine (iodine unidentified = 100%) contrary to rainfall with a “other” iodine fraction of 71.5%.



**Figure art.2 - 10:** Annual net throughfall (NTF) for  $\text{I}_{\text{tot}}$  as function of annual NTF for “other” I. Annual NTF for I as function of annual estimated iodine dry depositions washed off by throughfall ( $\text{DD}_{\text{TF}}$ ).

## Conclusion

In the current study, measurement of iodine, selenium and cesium concentrations in rainfall and throughfall allowed to quantify their atmospheric inputs to forest canopies (27 sites), as well as their outputs below canopy. Dry depositions and canopy exchange fluxes were estimated for 14 forest sites as well as iodine speciation modifications. Despite only one year of experimental monitoring, main conclusions can be drawn: (i) iodine and selenium had common origins (marine and terrestrial sources), contrariwise cesium whose concentrations in rainfall would only be due to terrestrial sources such as wind-borne soil dust containing Cs; (ii) higher rainfall fluxes in elements were linked to higher precipitation amounts; (iii) on the whole, throughfall elemental concentrations and fluxes were higher than corresponding rainfall ones; (iv) the increase of throughfall elemental concentrations were mostly due to dry depositions for I and Se, and to leaching after canopy recreation for Cs; (v) the budget of canopy exchange involved that iodine would be leached and absorbed by leaves or needles, whereas selenium was absorbed in most cases; (vi) rainfall iodine species modification was highly influenced by forest canopy with an important increase of “other” iodine proportion (on average, from 50 to 82%) in throughfall probably due to washoff of dry depositions. Conclusions of our study enable to provide a better understanding of forest cover processes affecting atmospheric inputs of iodine, selenium and cesium towards forest soils and their recycling by forest. This dataset represents key information to improve modelling of I, Se and Cs cycling within forest ecosystems.

## Acknowledgments

We would like to acknowledge the technical staff of RENECOFOR – ONF for providing samples for this study as well datasets, apart from those for iodine, selenium and cesium. This work was financed by the Agence Nationale de la Recherche with funds allocated in the ‘Investissements d’Avenir’ framework program under reference ANR11-RSNR-0002 and the Région Nouvelle Aquitaine.

## Supporting information

Boxplot distributions of monthly DOC concentrations in throughfall according to month and tree species. An example of IC-ICP-MS chromatograms of inorganic iodine species in rainfall and throughfall. A table with the characteristics of studied sites and type of water monitored. A table of Spearman correlation matrix.

## References

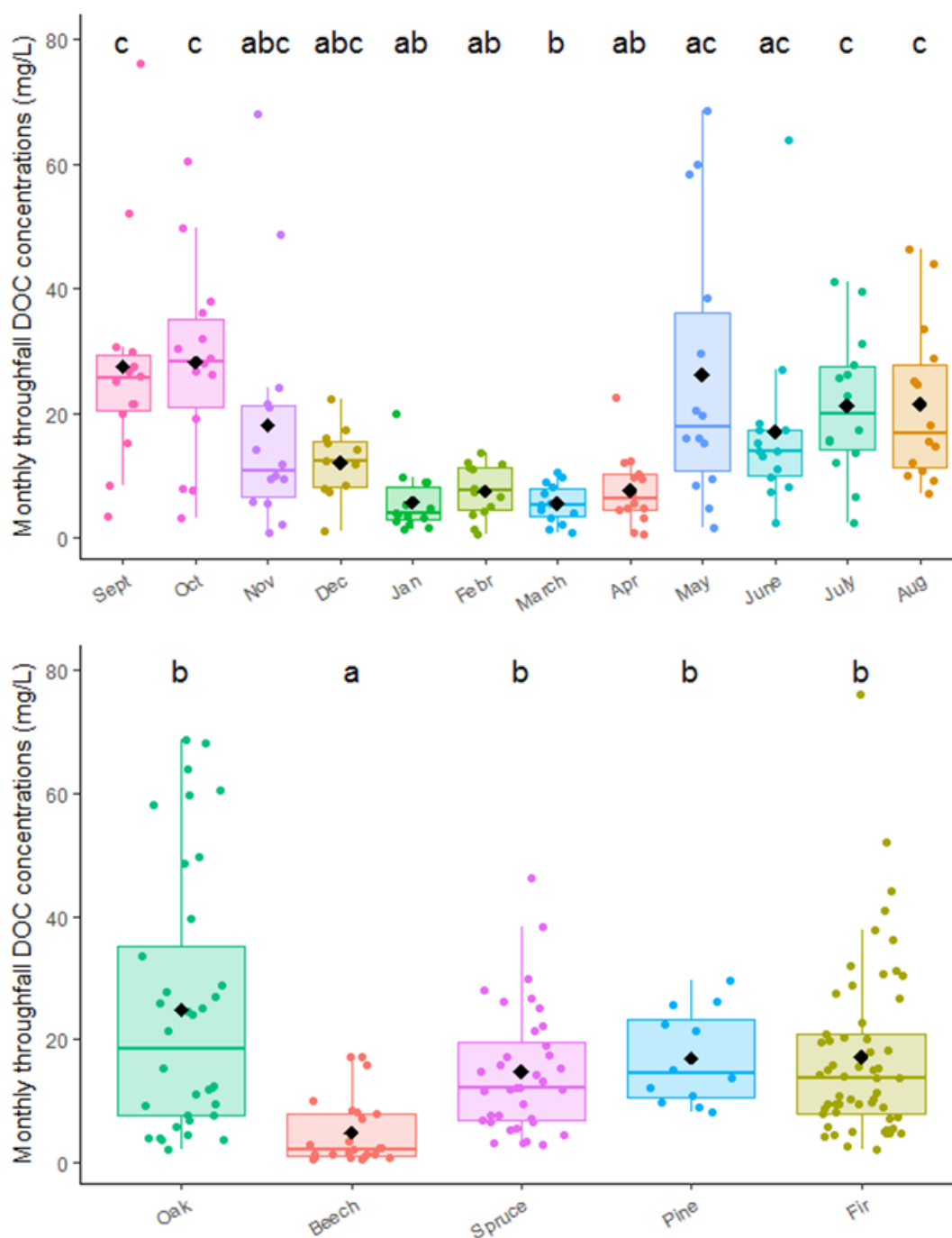
- Adriaenssens, S., Hansen, K., Staelens, J., Wuyts, K., De Schrijver, A., Baeten, L., Boeckx, P., Samson, R., Verheyen, K., 2012. Throughfall deposition and canopy exchange processes along a vertical gradient within the canopy of beech (*Fagus sylvatica* L.) and Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst). *Sci. Total Environ.* 420, 168–182. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.029>
- Aldahan, A., Persson, S., Possnert, G., Hou, X.L., 2009. Distribution of  $^{127}\text{I}$  and  $^{129}\text{I}$  in precipitation at high European latitudes. *Geophys. Res. Lett.* 36. <https://doi.org/10.1029/2009GL037363>
- Amouroux, D., Liss, P.S., Tessier, E., Hamren-Larsson, M., Donard, O.F., 2001. Role of oceans as biogenic sources of selenium. *Earth Planet. Sci. Lett.* 189, 277–283. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00370-3](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00370-3)
- Aussenac, G., 1968. Interception des précipitations par le couvert forestier. *Ann. Sci. For.* 25, 135–156. <https://doi.org/10.1051/forest/19680302>
- Baker, A.R., Tunnicliffe, C., Jickells, T.D., 2001. Iodine speciation and deposition fluxes from the marine atmosphere. *J. Geophys. Res.-Atmospheres* 106, 28743–28749. <https://doi.org/10.1029/2000JD000004>
- Blazina, T., Läderach, A., Jones, G.D., Sodemann, H., Wernli, H., Kirchner, J.W., Winkel, L.H.E., 2017. Marine Primary Productivity as a Potential Indirect Source of Selenium and Other Trace Elements in Atmospheric Deposition. *Environ. Sci. Technol.* 51, 108–118. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03063>
- Bowley, H.E., 2013. Iodine dynamics in the terrestrial environment. University of Nottingham.
- Bruland, K.W., Lohan, M.C., 2003. 6.02 Controls of Trace Metals in Seawater 25.
- Cecchini, S., 2008. ONF, sythèse de la placette d'observation RENECOFOR en forêt de l'Aigoual (HET 30) - Période d'observation 1992-2006.
- Collins, C.D., Gravett, A.E., Bell, J.N.B., 2004. The deposition and translocation of methyl iodide by crops. *Health Phys.* 87, 512–516. <https://doi.org/10.1097/01.HP.0000137177.99193.8f>
- Conde, J.E., Sanz Alaejos, M., 1997. Selenium Concentrations in Natural and Environmental Waters. *Chem. Rev.* 97, 1979–2004. <https://doi.org/10.1021/cr960100g>
- De Gregori, I., Lobos, M.G., Pinochet, H., 2002. Selenium and its redox speciation in rainwater from sites of Valparaíso region in Chile, impacted by mining activities of copper ores. *Water Res.* 36, 115–122. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00240-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00240-8)
- Di Tullo, P., 2015. Dynamique du cycle biogéochimique du sélénium en écosystèmes terrestres: rétention et réactivité dans le sol, rôle de la végétation. Pau.
- Duce, R.A., Winchester, J.W., Van Nahl, T.W., 1965. Iodine, bromine, and chlorine in the Hawaiian marine atmosphere. *J. Geophys. Res.* 70, 1775–1799. <https://doi.org/10.1029/JZ070i008p01775>
- Gandois, L., Tipping, E., Dumat, C., Probst, A., 2010. Canopy influence on trace metal atmospheric inputs on forest ecosystems: speciation in throughfall. *Atmos. Environ.* 44, 824–833.
- Gilfedder, B.S., Lai, S.C., Petri, M., Biester, H., Hoffmann, T., 2008. Iodine speciation in rain, snow and aerosols. *Atmospheric Chem. Phys.* 8, 6069–6084.

- Gilfedder, B.S., Petri, M., Biester, H., 2007. Iodine speciation in rain and snow: Implications for the atmospheric iodine sink. *J. Geophys. Res.-Atmospheres* 112, D07301. <https://doi.org/10.1029/2006JD007356>
- Hasegawa, H., Tsukada, H., Kawabata, H., Takaku, Y., Hisamatsu, S., 2014. Foliar uptake and translocation of stable Cs and I in radish plants. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 303, 1409–1412. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3496-0>
- Haygarth, P.M., Fowler, D., Stürup, S., Davison, B.M., Tones, K.C., 1994. Determination of gaseous and particulate selenium over a rural grassland in the U.K. *Atmos. Environ.* 28, 3655–3663. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00196-R](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00196-R)
- Hu, Q., Chen, L., Xu, J., Zhang, Y., Pan, G., 2002. Determination of selenium concentration in rice and the effect of foliar application of Se-enriched fertiliser or sodium selenite on the selenium content of rice. *J. Sci. Food Agric.* 82, 869–872. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1115>
- Hurtevent, P., Thiry, Y., Levchuk, S., Yoschenko, V., Henner, P., Madoz-Escande, C., Leclerc, E., Colle, C., Kashparov, V., 2013. Translocation of  $^{125}\text{I}$ ,  $^{75}\text{Se}$  and  $^{36}\text{Cl}$  to Wheat edible parts following wet foliar contamination under field conditions. *J. Environ. Radioact., Special Issue: 2011 ICRER meeting* 121, 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.04.013>
- Kápolna, E., Hillestrøm, P.R., Laursen, K.H., Husted, S., Larsen, E.H., 2009. Effect of foliar application of selenium on its uptake and speciation in carrot. *Food Chem.* 115, 1357–1363. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.01.054>
- Karavoltzos, S., Fotiadis, F., Michopoulos, P., Sakellari, A., Plavšić, M., Bourletsikas, A., Kaoukis, K., Thomaidis, N.S., Dassenakis, M., Scoullou, M., 2017. Organic complexation of copper in throughfall and open field bulk deposition: Influence of the tree canopy of Mediterranean forest ecosystems. *Chemosphere* 167, 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.131>
- Kato, H., Onda, Y., Gomi, T., 2012. Interception of the Fukushima reactor accident-derived  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{131}\text{I}$  by coniferous forest canopies. *Geophys. Res. Lett.* 39. <https://doi.org/10.1029/2012GL052928>
- Kato, H., Onda, Y., Hisadome, K., Loffredo, N., Kawamori, A., 2017. Temporal changes in radiocesium deposition in various forest stands following the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *J. Environ. Radioact.* 166, 449–457. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.04.016>
- Lawson, N.M., Mason, R.P., 2001. Concentration of Mercury, Methylmercury, Cadmium, Lead, Arsenic, and Selenium in the Rain and Stream Water of Two Contrasting Watersheds in Western Maryland. *Water Res.* 35, 4039–4052. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00140-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00140-3)
- Lidman, F., Mörth, C.-M., Björkvald, L., Laudon, H., 2011. Selenium Dynamics in Boreal Streams: The Role of Wetlands and Changing Groundwater Tables. *Environ. Sci. Technol.* 45, 2677–2683. <https://doi.org/10.1021/es102885z>
- Loffredo, N., Onda, Y., Hurtevent, P., Coppin, F., 2015. Equation to predict the  $^{137}\text{Cs}$  leaching dynamic from evergreen canopies after a radio-caesium deposit. *J. Environ. Radioact.* 147, 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.05.018>
- Lovett, G.M., Lindberg, S.E., 1984. Dry Deposition and Canopy Exchange in a Mixed Oak Forest as Determined by Analysis of Throughfall. *J. Appl. Ecol.* 21, 1013–1027. <https://doi.org/10.2307/2405064>

- Mellec, A., Meesenburg, H., Michalzik, B., 2010. The importance of canopy-derived dissolved and particulate organic matter (DOM and POM) — comparing throughfall solution from broadleaved and coniferous forests. *Ann. For. Sci.* 67, 411–411. <https://doi.org/10.1051/forest/2009130>
- Michalzik, B., Kalbitz, K., Park, J.H., Solinger, S., Matzner, E., 2001. Fluxes and concentrations of dissolved organic carbon and nitrogen - a synthesis for temperate forests. *Biogeochemistry* 52, 173–205. <https://doi.org/10.1023/A:1006441620810>
- Mosher, B.W., Duce, R.A., 1987. A global atmospheric selenium budget. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 92, 13289–13298. <https://doi.org/10.1029/JD092iD11p13289>
- Neal, C., Neal, M., Wickham, H., Hill, L., Harman, S., 2007. Dissolved iodine in rainfall, cloud, stream and groundwater in the Plynlimon area of mid-Wales. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 11, 283–293. <https://doi.org/10.5194/hess-11-283-2007>
- Pan, Y.P., Wang, Y.S., 2015. Atmospheric wet and dry deposition of trace elements at 10 sites in Northern China. *Atmospheric Chem. Phys.* 15, 951–972. <https://doi.org/10.5194/acp-15-951-2015>
- R Core Team, 2013. R: A language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.
- Roulier, M., Bueno, M., Thiry, Y., Coppin, F., Redon, P.-O., Le Hécho, I., Pannier, F., 2018. Iodine distribution and cycling in a beech (*Fagus sylvatica*) temperate forest. *Sci. Total Environ.* 645, 431–440. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.039>
- Roulier, M., Coppin, F., Bueno, M., Nicolas, M., Thiry, Y., Della Vedova, C., Février, L., Pannier, F., Le Hécho, I., In press. Iodine budget in forest soils: influence of environmental conditions and soil physicochemical properties.
- Sakata, M., Marumoto, K., Narukawa, M., Asakura, K., 2006. Regional variations in wet and dry deposition fluxes of trace elements in Japan. *Atmos. Environ.* 40, 521–531. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.066>
- Sombré, L., Vanhouche, M., de Brouwer, S., Ronneau, C., Lambotte, J.M., Myttenaere, C., 1994. Long-term radiocesium behaviour in spruce and oak forests. *Sci. Total Environ., Forests and Radioactivity* 157, 59–71. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90565-7](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90565-7)
- Staelens, J., Houle, D., De Schrijver, A., Neirynek, J., Verheyen, K., 2008. Calculating Dry Deposition and Canopy Exchange with the Canopy Budget Model: Review of Assumptions and Application to Two Deciduous Forests. *Water. Air. Soil Pollut.* 191, 149–169. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9614-2>
- Takeda, A., Tsukada, H., Takaku, Y., Satta, N., Baba, M., Shibata, T., Hasegawa, H., Unno, Y., Hisamatsu, S., 2016. Determination of Iodide, Iodate and Total Iodine in Natural Water Samples by HPLC with Amperometric and Spectrophotometric Detection, and Off-line UV Irradiation. *Anal. Sci.* 32, 839–845. <https://doi.org/10.2116/analsci.32.839>
- Talkner, U., Krämer, I., Hölscher, D., Beese, F.O., 2010. Deposition and canopy exchange processes in central-German beech forests differing in tree species diversity. *Plant Soil* 336, 405–420. <https://doi.org/10.1007/s11104-010-0491-2>

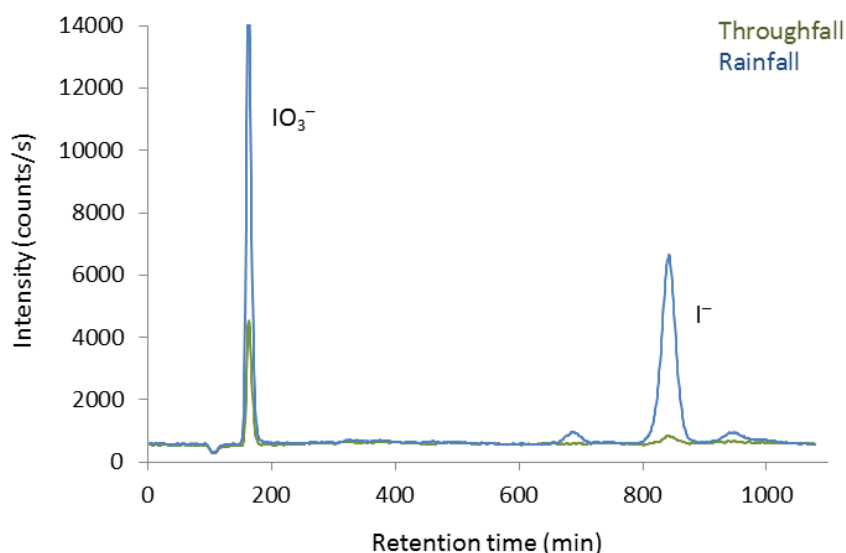
- Thimonier, A., Schmitt, M., Waldner, P., Schleppe, P., 2008. Seasonality of the Na/Cl ratio in precipitation and implications of canopy leaching in validating chemical analyses of throughfall samples. *Atmos. Environ.* 42, 9106–9117. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.007>
- Tschiersch, J., Shinonaga, T., Heuberger, H., 2009. Dry deposition of gaseous radioiodine and particulate radiocaesium onto leafy vegetables. *Sci. Total Environ.* 407, 5685–5693. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.06.025>
- Tyler, G., Olsson, T., 2006. The importance of atmospheric deposition, charge and atomic mass to the dynamics of minor and rare elements in developing, ageing, and wilted leaves of beech (*Fagus sylvatica* L.). *Chemosphere* 65, 250–260. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.051>
- Ulrich, E., Lelong, N., Lanier, M., Schneider, A., 1995. Interception des pluies en forêt: facteurs déterminants. Interprétation des mesures réalisées dans le sous-réseau CATAENAT de RENECOFOR.
- Wang, Z., Gao, Y., 2001. Biogeochemical cycling of selenium in Chinese environments. *Appl. Geochem.* 16, 1345–1351. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00046-4](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00046-4)
- Wen, H., Carignan, J., 2007. Reviews on atmospheric selenium: Emissions, speciation and fate. *Atmos. Environ.* 41, 7151–7165. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.07.035>
- Xu, C., Zhang, S., Sugiyama, Y., Ohte, N., Ho, Y.-F., Fujitake, N., Kaplan, D.I., Yeager, C.M., Schwehr, K., Santschi, P.H., 2016. Role of natural organic matter on iodine and <sup>239,240</sup>Pu distribution and mobility in environmental samples from the northwestern Fukushima Prefecture, Japan. *J. Environ. Radioact.* 153, 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.12.022>
- Yoschenko, V., Takase, T., Hinton, T.G., Nanba, K., Onda, Y., Konoplev, A., Goto, A., Yokoyama, A., Keitoku, K., 2018. Radioactive and stable cesium isotope distributions and dynamics in Japanese cedar forests. *J. Environ. Radioact.* 186, 34–44. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.09.026>
- Yudovich, Y.E., Ketris, M.P., 2006. Selenium in coal: A review. *Int. J. Coal Geol.* 67, 112–126. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.09.003>

## SUPPORTING INFORMATION



**Figure art.2 - S1:** Boxplot distribution of monthly DOC concentrations in throughfall according to month and tree species. Letters represent significant different distributions according to pairwise Wilcoxon test, with Holm adjustment for  $p$ -values. Black dots correspond to mean value. Kruskal-Wallis rank for global test:  $\chi^2 = 67.24$ ,  $p$ -value  $< 0.001$  and  $\chi^2 = 34.49$ ,  $p$ -value  $< 0.001$ , respectively.





**Figure art.2 - S2:** Example of IC-ICP-MS chromatograms of inorganic iodine species in rainfall and throughfall (sample EPC08, February 2017).

**Table art.2 - S1:** Environmental conditions characteristics of studied sites and type of water monitored.

Forest site*	Dominant tree species*	Climat*	Coast distance (km)**	Waters monitored
CHP 40	Pedunculate Oak	Oceanic	44	RF
CHP 59	Pedunculate Oak	Oceanic	126	RF/TF
CHS 35	Sessile Oak	Oceanic	47	RF
CHS 41	Sessile Oak	Transition	220	RF/TF
CPS 77	Sessile/Ped. Oak	Transition	206	RF/TF
DOU 71	Douglas fir	Mountainous	393	RF
EPC 08	Spruce	Transition	204	RF/TF
EPC 63	Spruce	Mountainous	253	RF/TF
EPC 74	Spruce	Mountainous	277	RF
EPC 87	Spruce	Transition	226	RF/TF
HET 30	Beech	Mountainous	67	RF/TF
HET 54a	Beech	Continental	410	RF
HET 64	Beech	Mountainous	80	RF/TF
PL 20	Black Pine	Mountainous/Med.	10	RF
PM 17	Maritime Pine	Oceanic	2	RF
PM 40c	Maritime Pine	Transition	97	RF
PM 72	Maritime Pine	Oceanic	176	RF
PM 85	Maritime Pine	Oceanic	1	RF
PS 44	Scots Pine	Oceanic	43	RF
PS 67a	Scots Pine	Continental	427	RF/TF
PS 76	Scots Pine	Oceanic	42	RF
SP 05	Silver fir	Mountainous	113	RF/TF
SP 11	Silver fir	Mountainous	80	RF/TF
SP 25	Silver fir	Mountainous	348	RF
SP 38	Silver fir	Mountainous	216	RF/TF
SP 57	Silver fir	Continental	417	RF/TF
SP 68	Silver fir	Continental	409	RF/TF

\*: From Redon et al. 2011; \*\*: estimated from [www.google.fr/maps](http://www.google.fr/maps); RF: rainfall; TF: throughfall

**Table art.2 - S2** : Annual average of water amount, pH and dissolved organic carbon (DOC) concentration (conc.) of rainfall and throughfall of studied sites.

Forest site	Water amount (mm yr <sup>-1</sup> )		pH		DOC conc. (mg L <sup>-1</sup> )	
	Rainfall	Throughfall	Rainfall	Throughfall	Rainfall	Throughfall
CHP 40	1052	-	5.6	-	0.3	-
CHP 59	518	372	6.1	6.5	0.7	26
CHS 35	644	-	6.0	-	0.6	-
CHS 41	557	364	6.1	6.3	0.6	21
CPS 77	542	324	6.0	6.2	0.5	25
DOU 71	1146	-	6.2	-	0.4	-
EPC 08	760	578	6.0	-	0.4	-
EPC 63	933	604	6.2	5.9	0.2	17
EPC 74	996	-	6.2	-	0.3	-
EPC 87	1160	665	5.8	5.9	0.4	8
HET 30	2365	2034	5.8	6.0	0.1	2
HET 54a	720	-	6.4	-	0.6	-
HET 64	1268	807	6.2	6.6	0.3	4
PL 20	1132	-	6.2	-	-	-
PM 17	596	-	6.1	-	0.5	-
PM 40c	745	-	6.2	-	0.6	-
PM 72	550	-	6.3	-	0.8	-
PM 85	556	-	6.4	-	0.9	-
PS 44	579	-	6.0	-	0.5	-
PS 67a	545	324	6.2	6.1	0.6	16
PS 76	537	-	5.8	-	0.6	-
SP 05	987	603	6.4	6.7	0.5	16
SP 11	888	625	5.9	6.2	0.5	14
SP 25	1259	-	6.2	-	0.3	-
SP 38	1216	876	5.9	6.1	0.3	11
SP 57	986	502	5.6	5.8	0.4	22
SP 68	887	394	5.7	6.3	0.2	10
<b>Mean</b>	<b>893</b>	<b>648</b>	<b>6.0</b>	<b>6.2</b>	<b>0.5</b>	<b>15</b>
<b>Median</b>	<b>887</b>	<b>590</b>	<b>6.1</b>	<b>6.2</b>	<b>0.5</b>	<b>16</b>
<b>Min</b>	<b>518</b>	<b>324</b>	<b>5.6</b>	<b>5.8</b>	<b>0.1</b>	<b>2</b>
<b>Max</b>	<b>2365</b>	<b>2034</b>	<b>6.4</b>	<b>6.7</b>	<b>0.9</b>	<b>26</b>

- : not measured

**Table art.2 - S3** : Annual average of total iodine concentrations (conc.) and proportions of I<sup>-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup> and I<sup>other</sup>, total selenium and cesium concentrations of rainfall and throughfall of studied sites.

Forest site	Iodine conc. (µg L <sup>-1</sup> )								Selenium conc. (ng L <sup>-1</sup> )		Cesium conc. (ng L <sup>-1</sup> )	
	Rainfall				Throughfall				Rainfall	Throughfall	Rainfall	Throughfall
	I <sub>tot</sub>	I <sup>-</sup> (%)	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%)	I <sup>other</sup> (%)	I <sub>tot</sub>	I <sup>-</sup> (%)	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%)	I <sup>other</sup> (%)				
CHP 40	1.79	16	28	56	-	-	-	-	46	-	4.3	-
CHP 59	1.87	17	30	53	3.29	10	3	87	64	113	7.8	56
CHS 35	1.72	9	35	56	-	-	-	-	37	-	4.3	-
CHS 41	1.69	20	27	52	3.14	14	5	80	45	88	5.1	60
CPS 77	1.27	22	26	52	3.65	8	3	89	37	104	4.4	64
DOU 71	1.22	33	24	43	-	-	-	-	32	-	6.3	-
EPC 08	1.56	27	33	40	3.82	8	3	89	67	159	6.0	65
EPC 63	1.06	28	20	52	2.67	7	1	92	29	58	6.8	306
EPC 74	0.94	30	21	48	-	-	-	-	26	-	3.5	-
EPC 87	1.34	34	28	38	2.71	23	4	72	37	59	6.0	275
HET 30	2.02	23	17	60	1.85	22	14	65	79	70	4.7	56
HET 54a	1.17	28	16	56	-	-	-	-	44	-	7.5	-
HET 64	1.93	28	32	40	4.00	20	13	67	48	86	3.2	40
PL 20	2.59	23	32	45	-	-	-	-	67	-	3.4	-
PM 17	2.45	23	32	45	-	-	-	-	48	-	4.7	-
PM 40c	1.53	17	25	58	-	-	-	-	37	-	8.1	-
PM 72	1.99	9	27	65	-	-	-	-	51	-	5.3	-
PM 85	2.84	21	32	46	-	-	-	-	66	-	4.7	-
PS 44	2.32	20	37	43	-	-	-	-	55	-	3.7	-
PS 67a	1.28	31	19	50	2.42	14	3	83	52	84	6.8	69
PS 76	1.63	15	31	53	-	-	-	-	53	-	5.3	-
SP 05	1.28	27	22	51	2.30	3	7	91	25	37	4.5	23
SP 11	1.22	25	22	53	6.48	14	1	85	33	140	2.2	34
SP 25	0.82	37	20	42	-	-	-	-	26	-	3.6	-
SP 38	0.96	30	17	53	1.39	7	4	89	31	59	5.6	80
SP 57	1.07	44	16	40	4.18	16	1	83	44	121	7.4	141
SP 68	0.85	31	18	51	2.10	21	4	76	31	58	12.8	166
<b>Mean</b>	<b>1.6</b>	<b>25</b>	<b>25</b>	<b>50</b>	<b>3.1</b>	<b>13</b>	<b>5</b>	<b>82</b>	<b>45</b>	<b>88</b>	<b>5.5</b>	<b>103</b>
<b>Median</b>	<b>1.5</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>51</b>	<b>2.9</b>	<b>14</b>	<b>4</b>	<b>84</b>	<b>44</b>	<b>86</b>	<b>5.1</b>	<b>64</b>
<b>Min</b>	<b>0.8</b>	<b>9</b>	<b>16</b>	<b>38</b>	<b>1.4</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>65</b>	<b>25</b>	<b>37</b>	<b>2.2</b>	<b>23</b>
<b>Max</b>	<b>2.8</b>	<b>44</b>	<b>37</b>	<b>65</b>	<b>6.5</b>	<b>23</b>	<b>14</b>	<b>92</b>	<b>79</b>	<b>159</b>	<b>12.8</b>	<b>306</b>

- : not measured

**Table art.2 - S4:** Spearman correlation coefficients ( $p > 0.05$ ,  $p < 0.05$ ,  $p < 0.01$ ,  $p < 0.001$ ) for all months by site and element between elemental concentration and water amount, between element flux and water amount, and between element concentration and their flux.

Forest site	$I_{tot}$			$Se_{tot}$			$Cs_{tot}$		
	Conc./ Water	Flux/ Water	Conc./ Flux	Conc./ Water	Flux/ Water	Conc./ Flux	Conc./ Water	Flux/ Water	Conc./ Flux
CHP40	-0.20	<b>0.74</b>	0.35	<b>-0.65</b>	<b>0.69</b>	-0.01	<b>-0.59</b>	0.58	0.15
CHP59	-0.51	<b>0.77</b>	0.04	-0.45	<b>0.65</b>	0.13	-0.47	0.46	0.46
CHS35	-0.55	<b>0.66</b>	0.15	-0.55	<b>0.72</b>	0.02	-0.55	0.51	0.35
CHS41	0.24	<b>0.72</b>	<b>0.81</b>	-0.02	<b>0.64</b>	0.59	-0.33	<b>0.62</b>	0.42
CPS77	-0.08	<b>0.67</b>	<b>0.59</b>	-0.28	<b>0.78</b>	0.26	<b>-0.64</b>	0.32	0.39
DOU71	0.36	<b>0.89</b>	<b>0.65</b>	-0.03	<b>0.80</b>	0.48	-0.45	0.54	0.34
EPC08	<b>-0.70</b>	<b>0.75</b>	-0.30	<b>-0.63</b>	<b>0.62</b>	0.10	<b>-0.80</b>	0.25	0.18
EPC63	-0.25	<b>0.66</b>	0.40	-0.23	0.47	<b>0.70</b>	-0.36	0.22	<b>0.79</b>
EPC74	0.11	<b>0.70</b>	<b>0.70</b>	-0.09	<b>0.68</b>	0.59	0.01	<b>0.65</b>	<b>0.74</b>
EPC87	0.26	<b>0.80</b>	<b>0.68</b>	<b>0.59</b>	<b>0.90</b>	<b>0.79</b>	-0.16	0.56	<b>0.68</b>
HET30	0.49	<b>0.94</b>	<b>0.73</b>	0.43	<b>0.90</b>	<b>0.73</b>	-0.32	<b>0.84</b>	0.16
HET54a	<b>-0.72</b>	<b>0.59</b>	0.00	<b>-0.80</b>	0.35	0.15	<b>-0.78</b>	0.07	0.43
HET64	-0.11	<b>0.61</b>	<b>0.65</b>	-0.38	0.15	<b>0.80</b>	<b>-0.61</b>	0.18	<b>0.62</b>
PL20	0.03	<b>0.83</b>	0.43	-0.23	<b>0.78</b>	0.38	-0.28	<b>0.72</b>	0.40
PM17	0.01	<b>0.92</b>	0.30	-0.02	<b>0.92</b>	0.26	-0.32	<b>0.65</b>	0.46
PM40c	0.15	<b>0.85</b>	0.57	-0.36	<b>0.82</b>	0.18	-0.41	0.15	<b>0.73</b>
PM72	-0.28	<b>0.78</b>	0.12	0.02	<b>0.87</b>	0.42	-0.31	<b>0.67</b>	0.35
PM85	-0.42	<b>0.86</b>	0.01	-0.23	<b>0.87</b>	0.11	-0.32	<b>0.73</b>	0.36
PS44	-0.30	<b>0.66</b>	0.46	-0.41	<b>0.76</b>	0.11	<b>-0.59</b>	0.50	0.25
PS67a	-0.43	<b>0.69</b>	0.20	<b>-0.82</b>	0.00	0.43	<b>-0.59</b>	<b>0.64</b>	0.03
PS76	-0.47	0.48	0.49	<b>-0.60</b>	0.52	0.35	-0.39	<b>0.64</b>	0.25
SP05	0.40	<b>0.81</b>	<b>0.75</b>	-0.24	<b>0.74</b>	0.32	-0.45	0.54	0.45
SP11	-0.44	0.25	<b>0.70</b>	<b>-0.79</b>	0.27	0.31	-0.55	0.42	0.38
SP25	-0.53	0.55	0.24	-0.46	0.53	0.34	<b>-0.61</b>	0.50	0.08
SP38	-0.02	0.58	<b>0.70</b>	-0.45	<b>0.66</b>	0.15	-0.33	<b>0.70</b>	0.31
SP57	-0.40	0.49	0.52	-0.43	0.15	<b>0.77</b>	-0.53	0.36	0.51
SP68	<b>-0.81</b>	<b>0.81</b>	-0.35	<b>-0.75</b>	0.36	0.17	-0.61	0.44	0.20

Conc. = concentration; Water = amount of water; Flux = elemental flux

### **III. Article 3 « Iodine budget in forest soils : influence of environmental conditions and soil physicochemical properties »**

#### **Résumé en français**

Les radio-isotopes de l'iode ( $^{131}\text{I}$  et  $^{129}\text{I}$ ) présentent un risque pour la santé humaine suite à leurs rejets potentiels dans l'environnement, dont l'évaluation nécessite une estimation de leur temps de résidence. Nous avons mesuré les concentrations en iode total stable dans une série de sols forestiers français (n = 51 sites ; litières, humus et sols minéraux) représentatifs de différentes conditions climatiques et végétales afin d'identifier les principaux processus affectant son accumulation et sa persistance dans les colonnes de sol.

Les principaux résultats obtenus montrent que : (i) les concentrations en iode des pluies influencent celles des chutes de litière probablement par absorption par les feuilles/aiguilles retournant par la suite au sol ; (ii) les pluviollessivats sont les apports majeurs en iode vers le sol (moyenne = 83%), comparé aux chutes de litière (mean = 17%) ; (iii) l'humus représenterait un stock temporaire en iode à partir des dépôts atmosphériques et des chutes de litière ; (iv) les concentrations en iode des sols dépendent à la fois des apports d'iode mais également de la capacité du sol à les retenir selon leurs teneurs en matière organique, fer et aluminium ; (v) ces propriétés de sol sont les principaux facteurs influençant l'accumulation de l'iode dans la colonne de sol, résultant en des temps de résidence de 419 – 1756 ans ; (vi) le lessivage de la matière organique dissoute contenant de l'iode dans les solutions de sol peut être une source importante d'iode organique labile pour les eaux souterraines et de surface.

**Iodine budget in forest soils: influence of environmental conditions and soil  
physicochemical properties**

Marine Roulier <sup>a, b</sup>, Frédéric Coppin <sup>a\*</sup>, Maïté Bueno <sup>b</sup>, Manuel Nicolas <sup>c</sup>, Yves Thiry <sup>d</sup>, Claire Della Vedova <sup>a</sup>, Laureline Février <sup>a</sup>, Florence Pannier <sup>b</sup> and Isabelle Le Hécho <sup>b</sup>.

<sup>a</sup> Institute of Radiological Protection and Nuclear Safety (IRSN), PSE-ENV, SRTE, CE Cadarache, 13115 Saint Paul les Durance Cedex, France (E-mail addresses : roulier.marine@univ-pau.fr; frederic.coppin@irsn.fr; claire.dellavedova@irsn.fr; laureline.fevrier@irsn.fr)

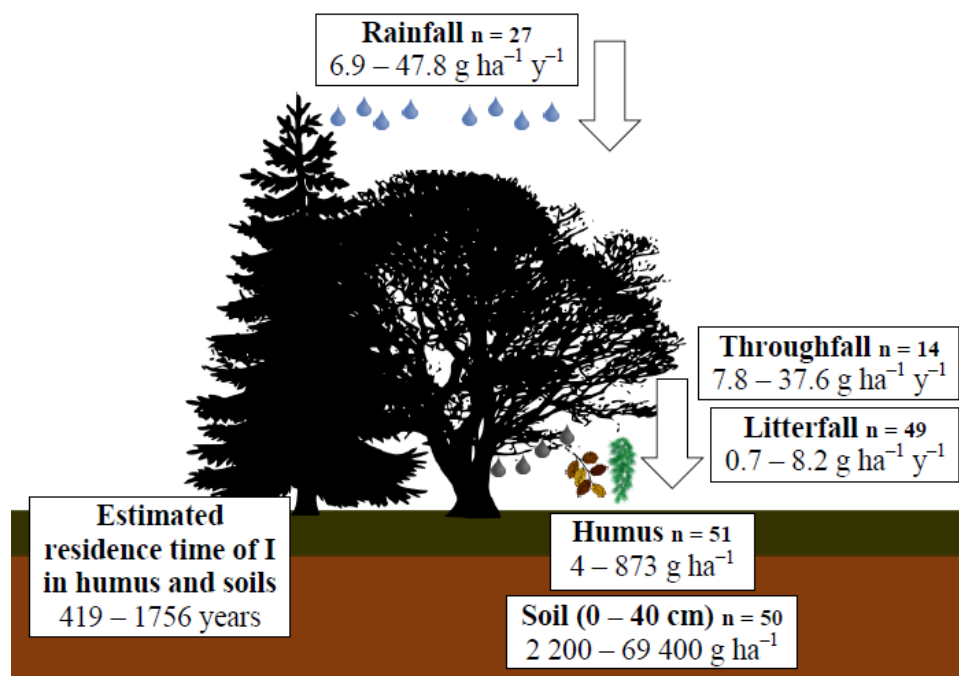
<sup>b</sup> CNRS/ Univ. Pau & Pays de l'Adour/E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR 5254, Avenue du Président Angot, 64000 Pau, France (E-mail addresses: maite.bueno@univ-pau.fr; florence.pannier@univ-pau.fr; isabelle.lehecho@univ-pau.fr)

<sup>c</sup> Office National des Forêts (ONF), Direction forêts et risques naturels, Département recherche, développement, innovation, Boulevard de Constance, 77300 Fontainebleau, France (E-mail address: manuel.nicolas@onf.fr)

<sup>d</sup> Andra, Research and Development Division, Parc de la Croix Blanche, 1-7 rue Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry Cedex, France (E-mail address: yves.thiry@andra.fr)

## ABSTRACT

Radioisotopes of iodine ( $^{131}\text{I}$ ,  $t_{1/2} = 8.07$  days and  $^{129}\text{I}$ ,  $t_{1/2} = 15.7 \cdot 10^6$  years) are a health concern following potential releases in the environment which raises questions about residence and exposure times relevant for risk assessments. We determined  $^{127}\text{I}$  concentrations (as a surrogate for  $^{131}\text{I}$  and  $^{129}\text{I}$ ) in a series of French forest soils (i.e. litters, humus and mineral soils) under different vegetation and climate conditions in order to identify the major processes affecting its accumulation and persistence in the soil column. The input fluxes linked to rainfall, throughfall and litterfall were also characterized. Main results obtained showed that: (i) rainfall iodine concentrations probably influenced those of litterfall through absorption by leaves / needles returning to the ground; (ii) throughfall was the major iodine input to soils (mean = 83%), compared to litterfall (mean = 17%); (iii) humus represented a temporary storage of iodine from atmospheric and biomass deposits; (iv) iodine concentrations in soils depended on both the iodine inputs and the soil's ability to retain iodine due to its organic matter, iron and aluminium concentrations; (v) these soil properties were the main factors influencing the accumulation of iodine in the soil column, resulting in residence times of 419 – 1,756 years; and (vi) the leaching of iodine-containing organic matter dissolved in soil solution may be an important source of labile organic iodine for groundwater and streams.



## 1. Introduction

Radioisotopes of iodine (I) that may accumulate in the thyroid gland,  $^{131}\text{I}$  ( $t_{1/2} = 8.07$  days) and  $^{129}\text{I}$  ( $t_{1/2} = 15.7 \cdot 10^6$  years), are a health concern, most notably following major nuclear accidents (e.g. Chernobyl and Fukushima). Moreover, the radioisotope  $^{129}\text{I}$  has received considerable attention because of its presence in high-level and long-lived radioactive waste. Thus, a better understanding of the long-term processes controlling iodine biogeochemistry in the environment is necessary.

Natural iodine, composed of the stable isotope  $^{127}\text{I}$  and the long-lived  $^{129}\text{I}$ , is a trace element in the environment. Igneous rocks contain less iodine than sedimentary rocks (mean = 0.24 and 2.0 mg kg<sup>-1</sup>, respectively), and most soils contain more iodine than the bedrocks and sediments from which they derive (mean = 5 mg kg<sup>-1</sup>)<sup>1-3</sup>. Although soil iodine concentrations may be partly due to weathering of the bedrock, the real contribution of this source is not fully clear. Furthermore, it is widely accepted that soil iodine largely originates from the oceans due to its volatilization into the atmosphere<sup>4</sup>. Iodine concentrations in soils result from several processes such as retention and leaching. Iron (Fe), aluminium (Al) and manganese (Mn) (hydr)oxides in soils can play an important role in iodine sorption<sup>5</sup> as well as soil organic matter (OM)<sup>5,6</sup>. Since forest soils contain large amounts of OM, they could be an important iodine terrestrial sink. Limited data is available on iodine distribution in forest trees and soils<sup>7-11</sup>. In our previous study which focused on a Beech forest<sup>12</sup>, soil was the larger iodine pool and its uptake by trees was limited (<0.2% of the available iodine pool in soil). Litterfall was a major pathway in the iodine biological cycling but a lower iodine input to soil than atmospheric depositions. Although vegetation did not appear to be a major factor in iodine recycling, the high turnover of OM in forests could promote conditions for iodine accumulation and persistence in forest soils. These conclusions were obtained from a specific beech forest site. However, iodine inputs and their persistence in forest soils may vary with ecological conditions.

The goals of this study were (i) to quantify iodine concentrations and stocks in French forest soils (i.e. litterfall, humus and mineral soils) under different climate and vegetation conditions, (ii) to estimate the net iodine accumulation rates in the humus layer and the iodine residence times in humus and soil and (iii) to identify the environmental conditions that influence the iodine budgets in these soils. Hereafter, 'environmental conditions' is used to designate tree species, humus, soil, climate and geological formation types.



## 2. Material and Methods

### 2.1. Study sites: origin and selection

The study sites are part of the French RENECOFOR network (i.e. National Network for the long term Monitoring of Forest Ecosystems) managed by ONF (i.e. National Forest Board) ([www.onf.fr/renecofor](http://www.onf.fr/renecofor), last visited on 16-07-2018). This network consists of 102 forest sites and is representative of a large variety of French forest species and geopedological groups<sup>13</sup>. In order to benefit from available samples and data, the same 51 sites used in Redon et al.<sup>14</sup> were monitored (**Supporting Information (SI) Figure art.3 - S1**). Certain sites are equipped with weather stations to sample rainfall (n = 27 sites), throughfall and soil solutions (n = 14 sites). These sites represent (i) nine forest species, (ii) four different climatic conditions (oceanic, transition, continental and mountainous), (iii) nine humus forms (subclass of mull, moder and mor) and (iv) seven soil types (**SI Table art.3 - S1**). A wide dataset from these sites of mineral soils, humus and water physicochemical properties was collected by the RENECOFOR network<sup>13-15</sup> (**SI Table art.3 - S2**).

### 2.2. Sampling procedure, sample treatment and iodine analysis

Air-dried samples of litter, humus and mineral soil (0-40cm) of forest soils were obtained from the RENECOFOR collection. Mineral soil (n = 50 sites) and humus (n = 51) were sampled between 1993 and 1995 while litterfalls (n = 49) were harvested in 1998 and stored in the dark at room temperature. Dried samples were crushed to obtain homogeneous powders. Composite samples were prepared mixing respective proportions of each fraction (i.e. leaves, branches, fruits and 'other' for litterfall; litter, fragmented and humic layers for humus; depth layers 0-10, 10-20 and 20-40cm for soil). Rainfall, throughfall and soil solution at -20cm were collected on a weekly basis from September 2016 to August 2017 (**SI Figure art.3 - S1**).

Composite samples were prepared every 28 days by pooling the weekly samples in proportion to their volume. Filtered samples (0.45  $\mu\text{m}$ ) were not acidified to prevent losses of I by volatilization and stored in the dark at 4°C until analysed. Alkaline extraction with tetra methyl ammonium hydroxide (TMAH) was used to extract total iodine from solid environmental samples as previously described<sup>12,16</sup>. Iodine concentrations were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (Agilent 7500ce ICP-MS, Agilent Technologies, Tokyo, Japan).

### 2.3. Calculations

Iodine stocks in humus ( $\text{g ha}^{-1}$ ) and litterfall iodine fluxes ( $\text{g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ) were calculated by multiplying their iodine concentrations by the masses of these compartments collected in fixed areas (**SI Table art.3 - S2**). Stocks of I in mineral soils were calculated by multiplying their iodine concentrations by the thickness (40 cm) and the bulk density of the soil layer (**SI Table art.3 - S2**). Iodine annual fluxes

of rainfall and throughfall ( $\text{g ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ) were calculated as the sum of 28-day I concentrations in water multiplied by the corresponding 28-day hydrological fluxes (provided by ONF-RENECOFOR).

Where throughfall iodine fluxes were measured ( $n = 14$ ), theoretical average residence times of I in humus and soil ( $t_{resI}$ ) were estimated using **Equation 1**. The calculation of  $t_{resI}$  differed from Redon et al.<sup>14</sup> to take into account total iodine inputs to soil (throughfall + litterfall) and not only rainfall iodine flux. It is assumed that (i) iodine distribution in studied ecosystems is in steady state and (ii) iodine input in the system from weathering bedrock to soil is negligible.

$$t_{resI} = \frac{\text{stocks of I in humus + mineral soil}}{\text{total I input to soil}} \text{ (years)} \quad (1)$$

Where 'total I input to soil' corresponds to the sum of annual I fluxes through litterfall and throughfall ( $\text{g ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ).

Net I accumulation rates in humus were estimated using **Equation 2**<sup>14</sup>:

$$\text{I accumulation rate} = \frac{([I]_{\text{humus}} - [I]_{\text{litterfall}}) \times DM_{\text{humus}}}{t_{resDM}} \text{ (g ha}^{-1} \text{yr}^{-1}) \quad (2)$$

Where  $[I]_{\text{humus}}$  and  $[I]_{\text{litterfall}}$  are I concentrations in humus and litterfall ( $\text{mg kg}^{-1}$ ),  $DM_{\text{humus}}$  is the humus dry mass ( $\text{kg ha}^{-1}$ ) and  $t_{resDM}$  is the average dry mass residence time in the humus layer calculated as (**Equation 3**)<sup>14</sup>:

$$t_{resDM} = \frac{DM_{\text{humus}}}{LF \times (1 - \text{litter fraction mineralized})} \text{ (years)} \quad (3)$$

Where LF is the annual litterfall dry mass ( $\text{kg ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ) and 'litter fraction mineralized' is the average mass loss of litter due to mineralization during its transformation in humus. We used values previously selected by Redon et al.<sup>14</sup> based on the dominating tree species studied from Osono and Takeda<sup>17</sup>: 85 % in Pines, 70 % in Douglas fir, 61 % in Spruce, 51 % in Silver fir, 65 % in Beech and 43 % in Oak forests.

Where iodine and carbon concentrations in soil solutions were known ( $n = 14$ ), the iodine and organic carbon *in situ* concentration ratios ( $C_R(I)$  and  $C_R(C_{org})$ , respectively) ( $\text{L kg}^{-1}$ ) were estimated as the ratio of I or  $C_{org}$  concentrations in mineral soil (0 – 40 cm) ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) and I or  $C_{org}$  concentrations in the corresponding soil solution (at –20 cm) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) (**Equation 4**). In the following, the iodine concentration ratio  $C_R(I)$  is assimilated to *in situ*  $K_D(I)$  based on the equilibrium hypothesis.

$$C_R(I \text{ or } C_{org}) = \frac{\text{I or } C_{org} \text{ concentrations in mineral soil}}{\text{I or } C_{org} \text{ concentrations in soil solution}} \text{ (L kg}^{-1}) \quad (4)$$

## 2.4. Statistical analyses

Statistical analyses were performed separately on iodine concentrations in litterfall, humus and soil compartments (denoted as response variables) in order to (1) search explanatory variables (listed in **SI Table art.3 - S3**) that could potentially influence them and (2) determine their correlation with the response variables. The following method was repeated for each compartment:

- (1) Selection of explanatory variables: (i) by preselecting the explanatory variables correlated to response variables using univariate linear regression (ULR) ( $p < 0.5$ ) and then (ii) by studying the correlation between these preselected explanatory variables to obtain a list of independent candidate explanatory variables to limit multicollinearity problems. These correlations were estimated by: the Pearson correlation matrix for numerical variables ( $|r^2| > 0.7$ ), the  $\text{Khi}^2$  test for categorical variables ( $p < 0.05$ ) and an ANOVA test (analysis of variance) for numerical and categorical variables ( $p < 0.05$ ).
- (2) All the selected explanatory variables were considered in a multiple linear regression (MLR) model. The non-multicollinearity of the explanatory variables was checked with the variance inflation factor ( $\text{VIF} < 5$ ). Fisher's test was performed to determine the significance of each explanatory variable.

Moreover, these linear regression models require that explanatory and response variables follow a normal distribution. Thus the assumptions of normality of distribution and homogeneity of variances necessary for results validity were checked with Shapiro–Wilk and Breusch-Pagan tests, respectively.

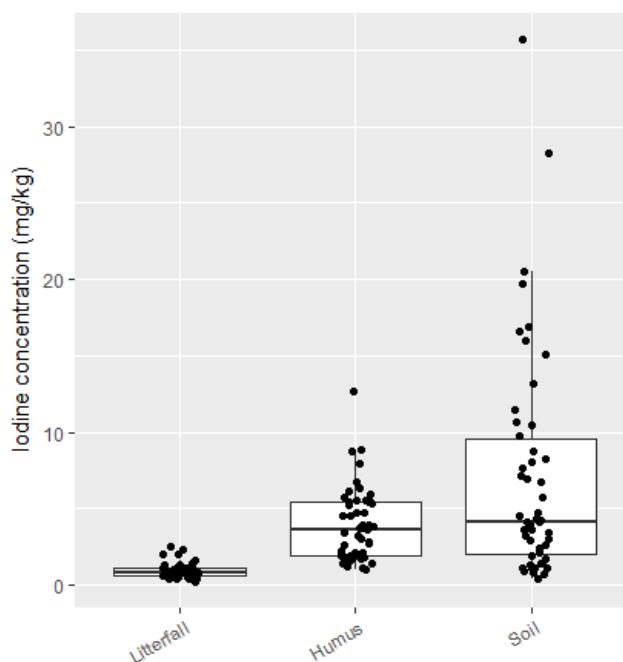
Relationships were studied between (i) iodine accumulation rates and tree species, (ii) *in situ*  $K_D(\text{I})$  values and soil properties, (iii) humus iodine stocks and tree species as well as (iv)  $t_{\text{resI}}$  and C, Al and Fe stocks in soils. Iodine-related variables were response variables and other variables were also explanatory variables. A univariate linear regression and an ANOVA were performed when explanatory variables were numerical and categorical, respectively. Normality hypothesis of residues was evaluated with a Shapiro-Wilk test and then homogeneity of variances was evaluated by a Breush-Pagan test for the univariate linear regression and a Levene test for the ANOVA. When one of these hypotheses was not validated, a Spearman correlation for numerical variables and a Kruskal-Wallis test for categorical variables were performed.

Boxplots were used to represent the distribution of iodine concentrations and stocks, and iodine accumulation rates according to environmental conditions. Letters represent significant different distributions according to pairwise Wilcoxon test, with Holm adjustment for  $p$ -values. Black dots correspond to mean value.

Statistical analyses and boxplot representations were performed using R Studio (R Core Team<sup>18</sup>, version 3.4.3).

### 3. Results & Discussion

Detailed iodine data for each site is available in **SI Table art.3 - S4**. Iodine concentrations in rainfalls, throughfalls, litterfalls, humus and soils are presented in **Figure art.3 - 1**, whereas iodine stocks in humus and soils and iodine fluxes through litterfalls, rainfalls and throughfalls are reported in **SI Figure art.3 - S2**.



**Figure art.3 - 1:** Boxplots of iodine concentrations in litterfall ( $n = 49$  sites), humus ( $n = 51$  sites) and soil ( $n = 50$  sites).

#### 3.1. Iodine inputs to forest soil: atmospheric deposition vs. litterfall

Throughfall iodine fluxes varied from 7.8 to 37.6 g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup> (**SI Figure art.3 - S2**; mean = 17.8 g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>). On the whole, throughfall iodine fluxes were higher than corresponding rainfall iodine fluxes. This difference could be due to dry depositions as already observed<sup>12</sup>. Once iodine dry depositions leached by throughfall were taken into account, it appeared that iodine could be both absorbed and leached by leaves or needles.

Regarding litterfall, iodine concentrations varied between 0.25 and 2.56 mg kg<sup>-1</sup> (**Figure art.3 - 1**) and the resulting iodine fluxes ranged from 0.7 to 8.2 g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup> (**SI Figure art.3 - S2**). Statistical analysis showed that litterfall iodine concentrations were significantly positively correlated to rainfall I concentrations (**Table art.3 - 1** and **Figure art.3 - 2**,  $R^2 = 0.64$ ), thus litterfalls under oceanic climatic conditions had higher I concentrations compared to other climatic conditions (**SI Figure art.3 - S3**; Kruskal-Wallis test,  $\chi^2 = 19.49$ ,  $p < 0.001$ ). These results can be explained by the absorption of iodine from atmospheric depositions of either leaves or needles, which returned to the forest floor after senescence. Bowley<sup>6</sup> found also that vegetation I concentrations (mostly grass, clover, moss and heather)

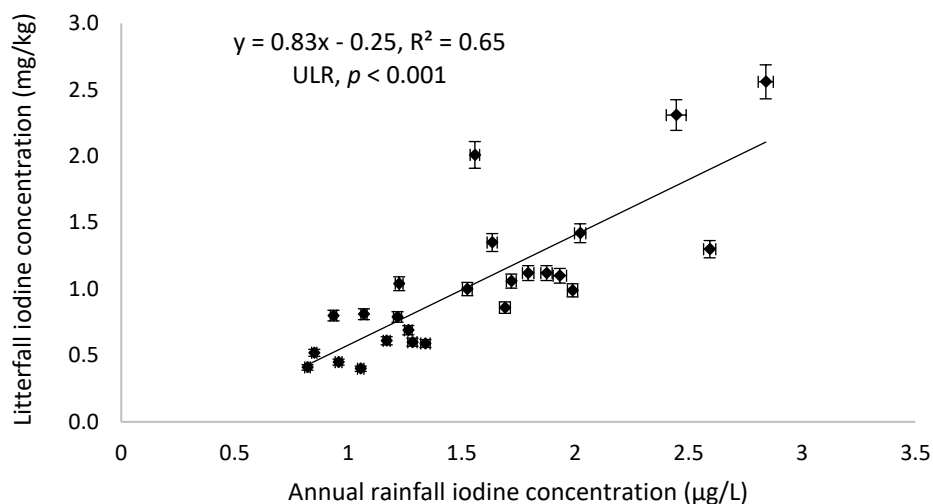
decreased with increased distance from the coast. Several authors have highlighted iodine absorption through leaves from rainfall and direct dry atmospheric deposition<sup>19,20</sup>.

In conclusion, atmospheric I inputs were influenced by ocean/sea distance and were reflected in litterfall I concentrations through its absorption by leaves and needles. Considering the total I input to soil, inputs through litterfall contributed between 7 and 36% (mean = 17%), and atmospheric depositions (throughfall) were always the major I input to humus and soils (64-93%, mean = 83%).

**Table art.3 - 1:** Statistical analyses for soil I concentrations. Summary of *p*-values obtained with univariate linear regression (ULR) and multiple linear regression (MLR) analyses. Non-significant variables are in black and significant variables are in blue.

<b>Litterfall I concentrations (n = 49 sites)</b>		
Candidate explanatory variables	ULR	MLR
Coast distance	< 0.001 ***	-
Litterfall mass	0.0700	0.3194
Rainfall I conc. <sup>1</sup>	< 0.001 ***	0.0378 *
Throughfall I conc. <sup>2</sup>	0.2229	0.9699
Tree species (n = 6)	0.5287	-
Class of tree species <sup>3</sup> (n = 2)	0.9412	-
Climate conditions (n = 4)	< 0.001 ***	-
<b>Humus I concentrations (n = 51 sites)</b>		
Candidate explanatory variables	ULR	MLR
Coast distance	0.8236	-
log10(Humus mass)	< 0.001 ***	-
log10(t <sub>resDM</sub> )	< 0.001 ***	< 0.001 ***
Humus C <sub>org</sub> conc.	0.3514	0.2442
log10(Soil I conc.)	< 0.001 ***	< 0.001 ***
Litterfall I conc.	0.1924	0.1093
Total I input to soil <sup>4</sup>	0.4444	-
Tree species (n = 6)	< 0.001 ***	-
Climate conditions (n = 4)	0.0962	-
Humus forms (n = 9)	< 0.001 ***	-
Soil type (n = 7)	0.0278 *	-

*n* = modality number; <sup>1</sup>for this explanatory variable, n = 27 sites; <sup>2</sup>for this explanatory variable, n = 14 sites; <sup>3</sup>class of tree species = deciduous or coniferous; <sup>4</sup>for this explanatory variable, n = 13 sites; \*Correlation is significant at the 0.05 level; \*\*Correlation is significant at the 0.01 level; \*\*\*Correlation is significant at the 0.001 level; conc. = concentration



**Figure art.3 - 2:** Litterfall iodine concentrations as a function of average annual iodine concentrations in rainfall (n = 27 sites).

### 3.2. Iodine concentrations and stocks in humus and mineral soils

Iodine concentrations in humus were, on average, 5 times higher than those in litterfalls (**Figure art.3 - 1**; 1.02-12.65 mg kg<sup>-1</sup>, mean = 3.91 mg kg<sup>-1</sup>). This average iodine concentration was fewer than values reported by Bostock et al.<sup>21</sup> in England (6-14 mg kg<sup>-1</sup> for litter/humus layers) and Takeda et al.<sup>11</sup> in Japan (11 mg kg<sup>-1</sup> for litter/humus layers) for coniferous trees. Iodine stocks of humus varied widely from one site to another (**SI Figure art.3 - S2**; 4-873 g ha<sup>-1</sup>) because of the large variability of humus mass (**SI Table art.3 - S2**; 2-185 t ha<sup>-1</sup>). Humus decomposition rate was slower under Pine, Spruce and Douglas fir forests ( $t_{\text{resDM}} = 106 \pm 103$  years) compared to Oak, Beech and Silver-fir forests ( $t_{\text{resDM}} = 9.1 \pm 8.6$  years), resulting in higher humus I stocks in the first forest group (median values = 271, 476 and 197 g ha<sup>-1</sup>, respectively) compared to the second one (median values = 19, 18 and 58 g ha<sup>-1</sup>, respectively) (**SI Figure art.3 - S4**; Kruskal-Wallis test,  $\chi^2 = 20.74$ ,  $p < 0.001$ ).

Iodine concentrations in soils were, on average, higher than those in litterfall and humus, and showed a greater variability between sites (**Figure art.3 - 1**; 0.39-35.65 mg kg<sup>-1</sup>, mean = 7.11 mg kg<sup>-1</sup>). This average concentration was slightly higher than the average European concentration<sup>3</sup> of 5.6 mg kg<sup>-1</sup>. Moreover, our concentration range was in line with that found for English soils<sup>3,22</sup>: 0.5-98.2 mg kg<sup>-1</sup>. Iodine inventories in the studied sites highlighted the important stock of I in soils (**SI Figure art.3 - S2**; 2.2-69.4 kg ha<sup>-1</sup>, mean = 21.9 kg ha<sup>-1</sup>) compared to humus iodine stocks and litterfall iodine fluxes.

### 3.3. Humus: interface compartment between total I input to soil and mineral soil

Univariate linear regressions showed that humus iodine concentrations were significantly linked to: humus dry mass, dry mass residence time in the humus layer, soil I concentrations, tree species, humus forms and soil types (**Table art.3 - 1**;  $p < 0.05$ ). However, some of these explanatory variables are correlated with each other (**SI Table art.3 - S5**; Pearson correlation matrix). Therefore, explanatory variables selected for the MLR model were  $t_{\text{resDM}}$ , humus  $C_{\text{org}}$  concentrations, soil and litter I concentrations. Multiple regression analysis showed that humus iodine concentrations were highly positively correlated with those in soil (**Table art.3 - 1**;  $p < 0.001$ ), suggesting that humus degradation could be a source of I for soil and/or that iodine concentrations in humus could partly result from upward transport by organisms from iodine-enriched mineral soil horizons<sup>23-25</sup>. The dataset did not allow us to identify which of these processes were the most important. The second hypothesis was supported by the lack of correlation between humus I concentrations and those of litterfall on one hand, and total I input to soil on the other hand (**Table art.3 - 1**;  $p > 0.05$ ). It is likely that iodine in surface soil layers impacted humus I concentrations, at least partially, by masking a potential correlation with litterfall and atmospheric inputs. This was not observed previously by Redon et al.<sup>14</sup> in these forest sites in the case of chlorine. These authors showed that the organic fraction of Cl in the humus layer was correlated with its carbon content and rainfall Cl inputs. However, the concentrations of Cl in mineral soils were significantly lower than those in humus (mean = 62 and 247 mg kg<sup>-1</sup>, respectively), the opposite situation to iodine concentrations in our study (**Figure art.3 - 1**). Consequently, it seems possible that iodine enrichment in humus could also occur through litterfall and atmospheric deposit retention.

The calculated net I accumulation rates in humus, based on I concentration variations during the degradation of litterfall to humus, ranged from 0.02 to 15.8 g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>, accounting for 0.1-82.3% of total I input to soil. On average, humus in Douglas fir, Oak, Silver-fir and Spruce forests had a higher iodine accumulation rate ( $> 4$  g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>) than in Pine forests ( $< 2$  g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>) (**SI Figure art.3 - S5**; Kruskal-Wallis test,  $\chi^2 = 28.30$ ,  $p < 0.001$ ) despite its low organic matter turnover ( $t_{\text{resDM}} = 144 \pm 113$  years). In the case of chlorine, Redon et al.<sup>14</sup> determined negative Cl accumulation rates for Oak and Beech forests, due to Cl loss from the humus layer, but observed positive accumulation rates in Douglas fir, Silver fir, Spruce, and Pine forests. The net humus Cl accumulation mainly depended on the microbial transformation of Cl<sup>-</sup> to organic chlorine through organic matter decomposition<sup>26</sup>. For iodine, accumulation rates were always positive. Iodine enrichment in humus, compared to litterfall, is supposed to be linked to a process of adsorption as well as the possible iodination of organic matter, since soluble organic iodine is already the dominant fraction in throughfall<sup>10,27</sup>. Furthermore, humus I concentrations were positively linked to humus mass (**Table art.3 - 1**;  $p < 0.001$ ). Thus, easily degradable organic matter (mull), involving a lower humus mass, had on average a lower capacity of I retention than humus made of recalcitrant organic matter (moder) (**SI Figure art.3 - S6**; Kruskal-Wallis test,  $\chi^2 = 6.19$ ,  $p < 0.05$ ).

In conclusion, although no correlation has been shown between total I input to soil and its concentration in humus, adsorption in this organic layer may provide an important temporary storage of iodine derived from atmospheric and biomass depositions. Apart from biomass, the role of potentially influential factors (e.g. microbial communities) or processes (e.g. bioturbation) remains unclear. Over the long term, humus forms the soil organic matter. This organic I reservoir can therefore subsequently be (i) a source of organically bound iodine refractory to turnover thus influencing the persistence of iodine in the soil or conversely (ii) a potential source of labile organic-iodine species which may be released to streams and groundwater.

### 3.4. Iodine in mineral soil: influence of soil properties and environmental conditions

Univariate regression analyses showed that  $\text{pH}_{\text{water}}$ , CEC, exchangeable Fe and Mn and litterfall I concentrations had no significant effects on iodine concentrations in mineral soils (**Table art.3 - 2**;  $p > 0.05$ ). Conversely, soil iodine concentrations were significantly linked to: soil density,  $C_{\text{org}}$  and N concentrations, clay, silt and sand fractions, total Al, Fe and exchangeable Al concentrations, humus I concentrations, total I input to soil, tree species, climate conditions, humus forms and bedrock types. The Pearson correlation matrix showed that some of these explanatory variables were correlated (**SI Table art.3 - S6**). Total organic carbon, iron and aluminium concentrations were correlated with each other ( $R^2 > |0.75|$ ). Previous studies showed that iodine could be linked to these soil constituents<sup>5,28,29</sup>. Therefore, only  $C_{\text{org}}$  concentration was selected for the MLR analysis as it was representative of the correlation between iodine and these three soil constituents. Likewise, sand, silt and clay fractions were significantly correlated with each other ( $R^2 > |0.80|$ ). As iodine association with clay has been previously shown<sup>2,30-32</sup>, only clay fraction was selected for the MLR analysis. As 'environmental conditions' (categorical variables) were dependent on selected quantitative variables, they were all excluded from the multiple regression analyses. Thus, multiple regression analyses showed that soil  $C_{\text{org}}$  and humus I concentrations were strongly correlated with I concentrations in soils (**Table art.3 - 2**;  $p < 0.001$  and  $p = 0.0113$ , respectively). Higher iodine concentrations were therefore generally observed in soils with higher organic matter, iron and aluminium concentrations, with these three soil constituents being correlated. Nevertheless this statistical analysis does not allow us to determine which of these three soil constituents had the greatest impact on the iodine concentrations in soils. This result is not surprising since sorption of organic matter on metal oxides surfaces has already been reported in several studies<sup>33,34</sup>. Iodine association with soil organic matter has been often reported<sup>28,35-37</sup>, with iodine being covalently bound to organic matter. Iodine retention by metal (Al, Fe) oxides and hydroxides has also previously been observed by other authors<sup>28,29,37,38</sup>. Anion sorption occurs when positive charges appear on these (hydr)oxides, and inorganic iodine species react more strongly with metal oxides at low pH due to reduced competition with hydroxide for positively charged sites. Whitehead<sup>29</sup> demonstrated for 154 soils in England and Wales that I concentrations were correlated with oxalate-soluble aluminium, with the OM content (1.24-27.5 %) having no dominant influence on I concentrations. Takeda et al.<sup>37</sup> also used



correlation analysis to investigate which soil properties influenced I distribution in volcanic ash soil profiles. These authors found that iodine concentrations were significantly correlated with Al–humus complex concentrations, rather than OM concentrations in soils. In our study, a weak positive correlation, at the limit of significance, was found for clay fractions ( $p = 0.0495$ ), in agreement with studies suggesting that organic matter could have a stronger influence than clays for iodine retention<sup>2,30–32</sup>.

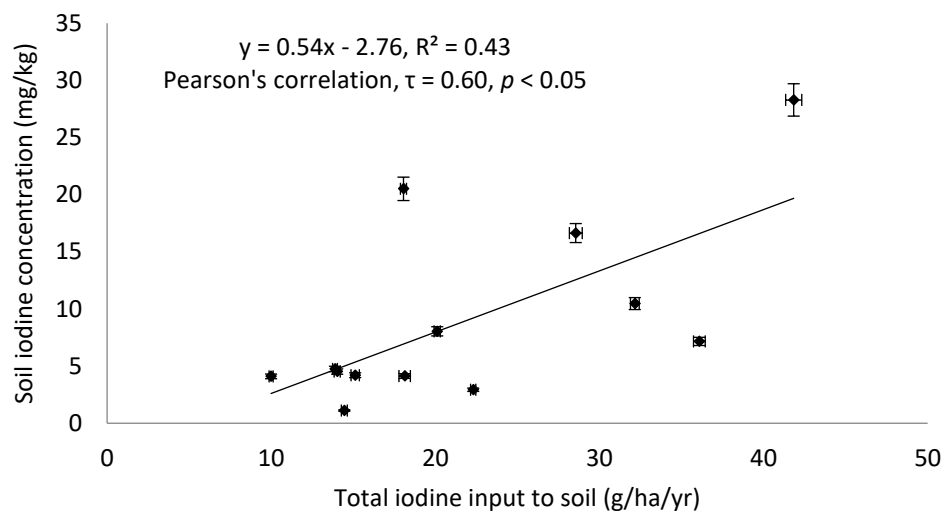
**Table art.3 - 2:** Statistical analyses for soil I concentrations. Summary of  $p$ -values obtained with univariate linear regression (ULR) and multiple linear regression (MLR) analyses. Non-significant variables are in black and significant variables are in blue.

Soil I concentrations (n = 50 sites)		
Candidate explanatory variables	ULR	MLR
Coast distance	0.6545	-
Soil density	< 0.001 ***	-
pH <sub>water</sub>	0.6379	-
Soil C <sub>org</sub> conc.	< 0.001 ***	< 0.001 ***
log10(Soil N conc.)	< 0.001 ***	-
CEC	0.1980	0.2543
log10(Clay fraction)	0.0018 **	0.0495 *
Silt fraction	0.0426 *	-
Sand fraction	0.0439 *	-
Soil exchangeable Al conc.	0.0066 **	0.3441
Soil total Al conc.	< 0.001 ***	-
Soil exchangeable Fe conc.	0.1847	0.1450
Soil total Fe conc.	< 0.001 ***	-
Soil exchangeable Mn conc.	0.8627	-
Humus I conc.	< 0.001 ***	0.0113 *
Litterfall I conc.	0.6604	-
Total I input to soil <sup>1</sup>	0.0136 *	-
Tree species (n = 6)	< 0.001 ***	-
Climate condition (n = 4)	0.0100 **	-
Humus forms (n = 9)	0.0402 *	-
Soil types (n = 7)	0.1817	-
Bedrock types (n = 3)	0.0026 **	-

$n$  = modality number; <sup>1</sup>for this explanatory variable,  $n = 13$  sites; \*Correlation is significant at the 0.05 level; \*\*Correlation is significant at the 0.01 level; \*\*\*Correlation is significant at the 0.001 level; conc. = concentration

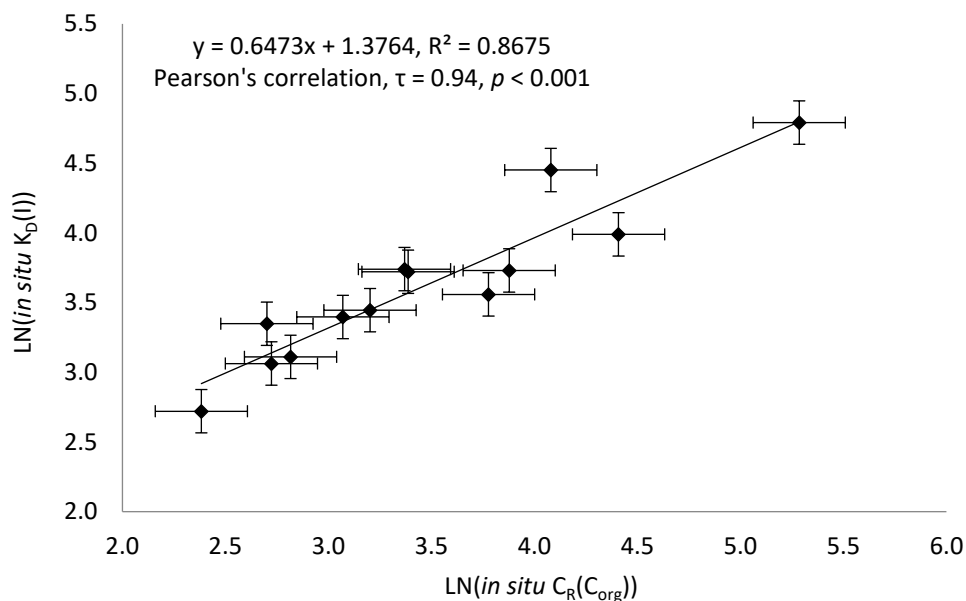
Thus, environmental conditions characterized by accumulation of organic matter and existence of metal (hydr)oxides in soils would promote iodine retention in this compartment. In fact, we found that these soil properties were significantly different according to tree species and climatic conditions, resulting in significantly different iodine concentrations (**Table art.3 - 2**). Soils under Douglas fir forests presented higher organic carbon and aluminium concentrations (mean = 58.7 and 8.7 g kg<sup>-1</sup>, respectively) than soils under Oak forests (mean = 12.9 and 1.4 g kg<sup>-1</sup>, respectively) (Kruskal-Wallis test,  $\chi^2 = 22.55$  and  $p < 0.001$  for C<sub>org</sub> concentrations,  $\chi^2 = 19.36$  and  $p < 0.01$  for Al ones), resulting in higher soil iodine concentrations in Douglas fir forests (mean = 19.9 mg kg<sup>-1</sup>) than in Oak forests (mean = 2.9 mg kg<sup>-1</sup>) (**SI Figure art.3 - S7**; Kruskal-Wallis test,  $\chi^2 = 23.15$ ,  $p < 0.001$ ). Moreover, mountain soils were associated with higher C<sub>org</sub>, Al and Fe concentrations (mean = 38.2, 6.9 and 7.5 g kg<sup>-1</sup> compared to the overall mean of 26.1, 3.9 and 4.3 g kg<sup>-1</sup>, respectively; Kruskal-Wallis test,  $\chi^2 = 10.95$   $p < 0.05$ ,  $\chi^2 = 15.14$   $p < 0.01$  and  $\chi^2 = 21.60$   $p < 0.001$ , respectively), due to soils subject to mountainous climates containing more iodine than soils subject to oceanic, transition and continental climates (**SI Figure art.3 - S8**; Kruskal-Wallis test,  $\chi^2 = 13.82$ ,  $p < 0.01$ ).

Surprisingly, a direct influence of coast distance on soil iodine concentrations was not observed in this study (**Table art.3 - 2**;  $p > 0.05$ ). Indeed, the two sites located in the coastal zone (**SI Table art.3 - S1** and **Table art.3 - S4**; PM85 and PM17 at < 2 km from the Atlantic Ocean, rainfall I flux of 14.9 and 14.3 g ha yr<sup>-1</sup>, respectively) had the lowest I soil concentrations (< 0.80 mg kg<sup>-1</sup>) associated with the lowest OM, Fe and Al concentrations in soil (< 6 g kg<sup>-1</sup>) and the highest pH (8.55 and 8.70, respectively). Whitehead<sup>28</sup> and Bowley<sup>6</sup> also found no influence of distance from the coast. Bowley<sup>6</sup> observed high iodine concentrations (127 and 274 mg kg<sup>-1</sup>) in some soils near the coast (< 1 km), but also a much lower concentration (9.3 mg kg<sup>-1</sup>) despite a similar distance. This author did not find relationship between iodine concentrations and organic carbon, Al, Mn and Fe concentrations of these soils (mean = 4.7, 1.5, 0.1 and 7.3 g kg<sup>-1</sup>, respectively). In the current study, soil I concentrations were positively correlated with total iodine input to soils (**Table art.3 - 2** and **Figure art.3 - 3**; Pearson's correlation,  $\tau = 0.6044$ ,  $p < 0.05$ ). In fact, iodine concentrations in soils seem to depend on both the supply of iodine and the ability of the soil to retain iodine. Indeed, sites having relatively important I inputs (> 14 g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>) and high OM, Fe and Al concentrations in soil (> 20, 6 and 4 g kg<sup>-1</sup>, respectively) corresponded to highest soil I concentrations (> 16 mg kg<sup>-1</sup>) (**SI Table art.3 - S2** and **Table art.3 - S4**; DOU71, EPC08, EPC63, HET30). On the other hand, for soils with significant iodine inputs (14 > g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>) and small OM (< 13 g kg<sup>-1</sup>) and Fe and Al concentrations (< 2 g kg<sup>-1</sup>), iodine concentrations were low (< 3 mg kg<sup>-1</sup>) (SP57, CHP40, PM17, PM85). These results confirm that organic matter and Fe and Al (hydr)oxides allowed retention of incoming iodine.



**Figure art.3 - 3:** Soil iodine concentrations as function of total iodine input to soil (n = 13 sites).

This assumption was reinforced by exploring the proportion of iodine in soil that can be transferred to the liquid phase (the *in situ*  $K_D(I)$ ). Average annual iodine concentrations in soil solutions were  $0.11 - 8.36 \mu\text{g L}^{-1}$  (**SI Table art.3 - S4**; n = 13) resulting in a wide range of *in situ*  $K_D(I)$  values from 242 to 192 855  $\text{L kg}^{-1}$  (about a factor 800). This large range of values involves a great variability of soil I retention between sites. The highest *in situ*  $K_D(I)$  value was obtained for the EPC63 site for which the  $C_{\text{org}}$ , total Fe and Al concentrations (86, 20 and 40  $\text{g kg}^{-1}$ , respectively) were the highest of the studied sites, whereas the CPS77 site showed the lowest *in situ*  $K_D(I)$  value and low levels of these soil constituents (9, 0.64 and 0.58  $\text{g kg}^{-1}$ , respectively) (Pearson test between I and  $C_{\text{org}}$ , Al and Fe concentrations,  $p < 0.01$ ). Gil-Garcia et al.<sup>39</sup> reported a geometric mean for  $K_D(I)$  of 32  $\text{L kg}^{-1}$  for organic soils (range of 8 – 581  $\text{L kg}^{-1}$ ) based on literature datasets. Most of  $K_D(I)$  values from the literature were obtained after soils spiking with inorganic iodine forms and short contact times, probably explaining the large differences in values presented here. Our *in situ*  $K_D$  values could better represent environmentally relevant steady state taking into account kinetics of biological and chemical processes involved in soil iodine retention on a longer time scale. A strong positive correlation between *in situ*  $K_D(I)$  and *in situ*  $C_R(C_{\text{org}})$  (**SI Figure art.3 - 4**,  $R^2 = 0.87$ ; Pearson test,  $\tau = 0.94, p < 0.001$ ) was found, suggesting that iodine-containing dissolved organic matter could act as a source of mobile iodine. The importance of dissolved organic matter in binding iodine has been previously reported<sup>40,41</sup>. Xu et al.<sup>40</sup> demonstrated that a small fraction of soil OM, which may be readily mobilized, could behave as a source of iodine released in colloidal organic forms. Thus, this iodinated organo-colloid could be leached by rainfall and then migrate into streamwater or groundwater.



**Figure art.3 - 4.** Iodine in situ KD (Ln-transformed) as function of organic carbon in situ concentration ratio (Ln-transformed) ( $n = 14$  sites). Dots and error bars correspond to mean value and standard error, respectively. Period: September 2016 – August 2017.

Iodine retention in soils ( $t_{resI}$ , Eq. 1) depends on soil constituents, resulting in a large scale of residence times of I in humus and soils considering throughfall and litterfall as iodine inputs (**Table art.3 - S4**; 419 – 1 756 years,  $n = 13$ , mean value = 1,145 years). When these residence times were estimated using only rainfall input as made by others authors<sup>6,14</sup>, the values obtained ranged from 826 to 4,511 years (**Table art.3 - S4**;  $n = 13$ , mean value = 2,033 years) and were 1.3 to 2.6 times higher than  $t_{res}(I)$  obtained when considering the real iodine inputs to soils. These timescales agree with Bowley<sup>6</sup> who estimated I inputs residence times from rainfall of between 284 – 2,350 years ( $n = 20$ , mean value = 1,207 years) for pasture soils of 20 cm in depth. Our theoretical average residence time of I in humus and soil takes into account inputs from litterfall and throughfall but does not consider bedrock alteration, suggesting a possible overestimation of this residence time. However, several authors have claimed that bedrock weathering represents a much lower iodine input to the soil than to the atmosphere<sup>1-3</sup>. Iodine residence times in studied humus and soils depended on  $C_{org}$ , Fe and Al stocks in soils (Pearson test,  $\tau = 0.73 p < 0.01$ ,  $\tau = 0.59 p < 0.05$ ,  $\tau = 0.73 p < 0.01$ , respectively). Thus, it appears that these three components are the main factors influencing the persistence of iodine in soils and humus for the studied forest soils.

In conclusion, the fate of iodine in forest soils studied showed an important variability with soil, vegetation and climatic conditions. The persistence of iodine in soils was mainly due to both total iodine inputs (throughfall + litterfall) and soil organic matter, iron and aluminium concentrations. In these ecosystems, organic matter has a primordial role, both because of its sorption capacity leading to significant persistence of iodine in humus and soil, or acting as a source by releasing iodinated organo-colloid under some environmental conditions to streamwater or groundwater.

## Acknowledgments

We would like to acknowledge the technical staff of RENECOFOR – ONF for providing samples for this study as well datasets, apart from those for iodine. This work was financed by the Agence Nationale de la Recherche with funds allocated in the 'Investissements d'Avenir' framework program under reference ANR11-RSNR-0002 and the Région Nouvelle Aquitaine. We would like to acknowledge the Groupe ASCOR Provence Traduction for English language assistance. The authors would like to thank Dr. Garcia-Sanchez Laurent for his help with data statistical analyses and Flouret Alexandre for the studied sites map (**Figure art.3 - S1**).

## Supporting information

A map of France with the studied sites and the corresponding compartments monitored (Figure S1). A schematic of iodine stocks and fluxes (**Figure art.3 - S2**). Six boxplot distributions of the relationship between iodine and 'environmental conditions'. Two tables of the characteristics of the studied sites. A table of iodine dataset. Two tables of Pearson correlation matrix.

## REFERENCES

- (1) Christiansen, J. V.; Carlsen, L. Iodine in the Environment Revisited: An Evaluation of the Chemical- and Physico Chemical Processes Possibly Controlling the Migration Behaviour of Iodine in the Terrestrial Environment; Risø-M; Risø National Laboratory: Roskilde, **1989**.
- (2) Fuge, R.; Johnson, C. C. The Geochemistry of Iodine — a Review. *Environ. Geochem. Health* **1986**, 8 (2), 31–54.
- (3) Johnson, C. C. Database of the Iodine Content of Soils Populated with Data from Published Literature. *Br. Geol. Surv. Comm. Rep.* **2003**, No. CR/03/004N., 38pp.
- (4) Fuge, R.; Johnson, C. C. Iodine and Human Health, the Role of Environmental Geochemistry and Diet, a Review. *Appl. Geochem.* **2015**, 63, 282–302.
- (5) Shetaya, W. H.; Young, S. D.; Watts, M. J.; Ander, E. L.; Bailey, E. H. Iodine Dynamics in Soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2012**, 77, 457–473.
- (6) Bowley, H. E. Iodine Dynamics in the Terrestrial Environment, University of Nottingham, **2013**.
- (7) Bostock, A. C. Chemical Speciation, Volatilisation and Cycling of <sup>36</sup>Cl, <sup>129</sup>I and <sup>99</sup>Tc in Coniferous Forest Systems. PhD of University of London. **2004**.
- (8) Korobova, E. Soil and Landscape Geochemical Factors Which Contribute to Iodine Spatial Distribution in the Main Environmental Components and Food Chain in the Central Russian Plain. *J. Geochem. Explor.* **2010**, 107 (2), 180–192.
- (9) Muramatsu, Y.; Yoshida, S.; Fehn, U.; Amachi, S.; Ohmomo, Y. Studies with Natural and Anthropogenic Iodine Isotopes: Iodine Distribution and Cycling in the Global Environment. *J. Environ. Radioact.* **2004**, 74 (1–3), 221–232.

- (10) Xu, C.; Zhang, S.; Sugiyama, Y.; Ohte, N.; Ho, Y.-F.; Fujitake, N.; Kaplan, D. I.; Yeager, C. M.; Schwehr, K.; Santschi, P. H. Role of Natural Organic Matter on Iodine and  $^{239,240}\text{Pu}$  Distribution and Mobility in Environmental Samples from the Northwestern Fukushima Prefecture, Japan. *J. Environ. Radioact.* **2016**, 153, 156–166.
- (11) Takeda, A.; Tsukada, H.; Takahashi, M.; Takaku, Y.; Hisamatsu, S. Changes in the Chemical Form of Exogenous Iodine in Forest Soils and Their Extracts. *Radiat. Prot. Dosimetry* **2015**, 167 (1–3), 181–186.
- (12) Roulier, M.; Bueno, M.; Thiry, Y.; Coppin, F.; Redon, P.-O.; Le Hécho, I.; Pannier, F. Iodine Distribution and Cycling in a Beech (*Fagus Sylvatica*) Temperate Forest. *Sci. Total Environ.* **2018**, 645, 431–440.
- (13) Caractéristiques pédologiques des 102 peuplements du réseau; Brethes, A., Ed.; RENECOFOR; Office Nationale des Forêts: Fontainebleau, **1997**.
- (14) Redon, P.-O.; Abdelouas, A.; Bastviken, D.; Cecchini, S.; Nicolas, M.; Thiry, Y. Chloride and Organic Chlorine in Forest Soils: Storage, Residence Times, And Influence of Ecological Conditions. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45 (17), 7202–7208.
- (15) Ponette, Q.; others. Effets de La Diversité Des Essences Forestières Sur La Décomposition Des Litières et Le Cycle Des Éléments. *For. Wallonne* **2010**, 106, 33–42.
- (16) Watts, M. J.; Mitchell, C. J. A Pilot Study on Iodine in Soils of Greater Kabul and Nangarhar Provinces of Afghanistan. *Environ. Geochem. Health* **2008**, 31 (4), 503–509.
- (17) Osono, T.; Takeda, H. Limit Values for Decomposition and Convergence Process of Lignocellulose Fraction in Decomposing Leaf Litter of 14 Tree Species in a Cool Temperate Forest. *Ecol. Res.* **2005**, 20 (1), 51–58.
- (18) R Core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. **2013**.
- (19) Shaw, G.; Scott, L. K.; Kinnersley, R. P. Sorption of Caesium, Iodine and Sulphur in Solution to the Adaxial Leaf Surface of Broad Bean (*Vicia Faba* L.). *Environ. Exp. Bot.* **2007**, 59 (3), 361–370.
- (20) Tschiersch, J.; Shinonaga, T.; Heuberger, H. Dry Deposition of Gaseous Radioiodine and Particulate Radiocaesium onto Leafy Vegetables. *Sci. Total Environ.* **2009**, 407 (21), 5685–5693.
- (21) Bostock, A. C.; Shaw, G.; Bell, J. N. B. The Volatilisation and Sorption of  $^{129}\text{I}$  in Coniferous Forest, Grassland and Frozen Soils. *J. Environ. Radioact.* **2003**, 70 (1–2), 29–42.
- (22) Whitehead, D. C. The Distribution and Transformations of Iodine in the Environment. *Environ. Int.* **1984**, 10 (4), 321–339.
- (23) Giesler, R.; Ilvesniemi, H.; Nyberg, L.; van Hees, P.; Starr, M.; Bishop, K.; Kareinen, T.; Lundström, U. S. Distribution and Mobilization of Al, Fe and Si in Three Podzolic Soil Profiles in Relation to the Humus Layer. *Geoderma* **2000**, 94 (2), 249–263.
- (24) Kurihara, M.; Onda, Y.; Kato, H.; Loffredo, N.; Yasutaka, T.; Coppin, F. Radiocaesium Migration in the Litter Layer of Different Forest Types in Fukushima, Japan. *J. Environ. Radioact.* **2018**, 187, 81–89.
- (25) Fukuyama, T.; Takenaka, C. Upward Mobilization of  $^{137}\text{Cs}$  in Surface Soils of *Chamaecyparis Obtusa* Sieb. et Zucc. (Hinoki) Plantation in Japan. *Sci. Total Environ.* **2004**, 318 (1–3), 187–195.

- (26) Montelius, M.; Thiry, Y.; Marang, L.; Ranger, J.; Cornelis, J.-T.; Svensson, T.; Bastviken, D. Experimental Evidence of Large Changes in Terrestrial Chlorine Cycling Following Altered Tree Species Composition. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, 49 (8), 4921–4928.
- (27) Gilfedder, B. S.; Lai, S. C.; Petri, M.; Biester, H.; Hoffmann, T. Iodine Speciation in Rain, Snow and Aerosols. *Atmospheric Chem. Phys.* **2008**, 8 (20), 6069–6084.
- (28) Whitehead, D. C. Studies on Iodine in British Soils. *J. Soil Sci.* **1973**, 24 (2), 260–270.
- (29) Whitehead, D. C. Iodine in Soil Profiles in Relation to Iron and Aluminium Oxides and Organic Matter. *J. Soil Sci.* **1978**, 29 (1), 88–94.
- (30) Sheppard, M. I.; Thibault, D. H. Chemical Behaviour of Iodine in Organic and Mineral Soils. *Appl. Geochem.* **1992**, 7 (3), 265–272.
- (31) Assemi, S.; Erten, H. Sorption of Radioiodine on Organic-Rich Soil, Clay-Minerals and Alumina. *J. Radioanal. Nucl. Chem.-Artic.* **1994**, 178 (1), 193–204.
- (32) Hong, C.; Weng, H.; Jilani, G.; Yan, A.; Liu, H.; Xue, Z. Evaluation of Iodide and Iodate for Adsorption-Desorption Characteristics and Bioavailability in Three Types of Soil. *Biol. Trace Elem. Res.* **2012**, 146 (2), 262–271.
- (33) Filius, J. D.; Lumsdon, D. G.; Meeussen, J. C. L.; Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W. H. Adsorption of Fulvic Acid on Goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, 64 (1), 51–60.
- (34) Illes, E.; Tombacz, E. The Effect of Humic Acid Adsorption on PH-Dependent Surface Charging and Aggregation of Magnetite Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 295 (1), 115–123.
- (35) Dai, J. L.; Zhang, M.; Hu, Q. H.; Huang, Y. Z.; Wang, R. Q.; Zhu, Y. G. Adsorption and Desorption of Iodine by Various Chinese Soils: II. Iodide and Iodate. *Geoderma* **2009**, 153 (1–2), 130–135.
- (36) Xu, C.; Zhong, J.; Hatcher, P. G.; Zhang, S.; Li, H.-P.; Ho, Y.-F.; Schwehr, K. A.; Kaplan, D. I.; Roberts, K. A.; Brinkmeyer, R.; et al. Molecular Environment of Stable Iodine and Radioiodine (<sup>129</sup>I) in Natural Organic Matter: Evidence Inferred from NMR and Binding Experiments at Environmentally Relevant Concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2012**, 97, 166–182.
- (37) Takeda, A.; Nakao, A.; Yamasaki, S.; Tsuchiya, N. Distribution and Speciation of Bromine and Iodine in Volcanic Ash Soil Profiles. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2018**, 82 (4), 815–825.
- (38) Dai, J.-L.; Zhang, M.; Zhu, Y.-G. Adsorption and Desorption of Iodine by Various Chinese Soils: I. Iodate. *Environ. Int.* **2004**, 30 (4), 525–530.
- (39) Gil-García, C.; Tagami, K.; Uchida, S.; Rigol, A.; Vidal, M. New Best Estimates for Radionuclide Solid–Liquid Distribution Coefficients in Soils. Part 3: Miscellany of Radionuclides (Cd, Co, Ni, Zn, I, Se, Sb, Pu, Am, and Others). *J. Environ. Radioact.* **2009**, 100 (9), 704–715.
- (40) Xu, C.; Miller, E. J.; Zhang, S.; Li, H.-P.; Ho, Y.-F.; Schwehr, K. A.; Kaplan, D. I.; Otsuka, S.; Roberts, K. A.; Brinkmeyer, R.; et al. Sequestration and Remobilization of Radioiodine (<sup>129</sup>I) by Soil Organic Matter and Possible Consequences of the Remedial Action at Savannah River Site. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45 (23), 9975–9983.
- (41) Unno, Y.; Tsukada, H.; Takeda, A.; Takaku, Y.; Hisamatsu, S. Soil-Soil Solution Distribution Coefficient of Soil Organic Matter Is a Key Factor for That of Radioiodide in Surface and Subsurface Soils. *J. Environ. Radioact.* **2017**, 169–170, 131–136.

**Supporting Information**

Title: Iodine budget in forest soils: influence of environmental conditions and soil physicochemical properties.

Authors: Marine Roulier, Frédéric Coppin, Maïté Bueno, Manuel Nicolas, Yves Thiry, Claire Della Vedova, Laureline Février, Florence Pannier and Isabelle Le Hécho.

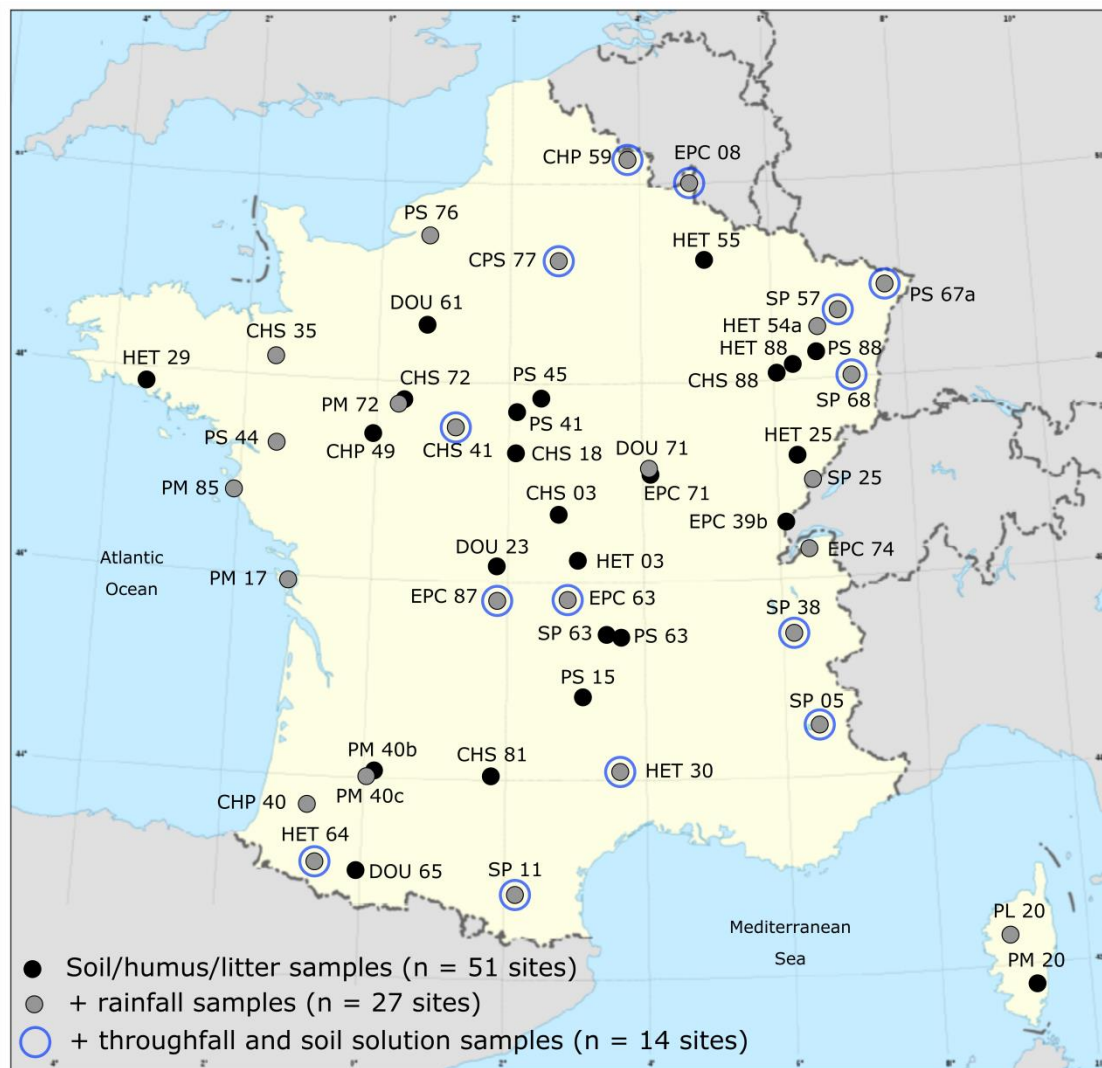
Number of pages of the manuscript: 25

Figures: 4

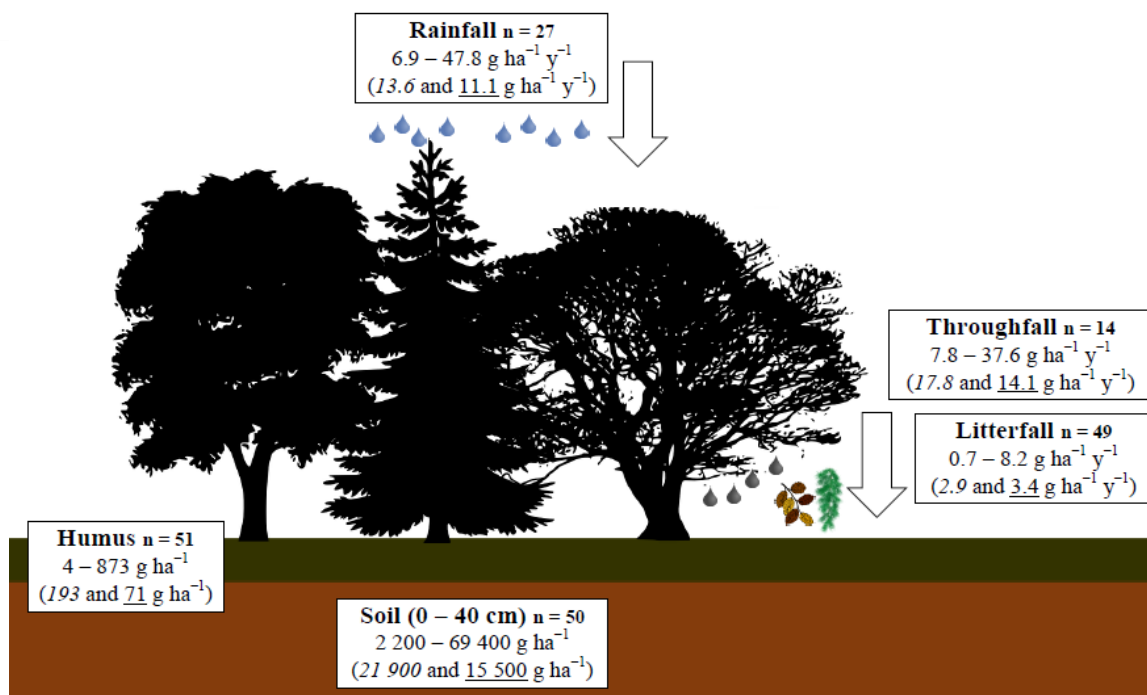
Tables: 2

Supporting information: Figures: 8; Tables: 6

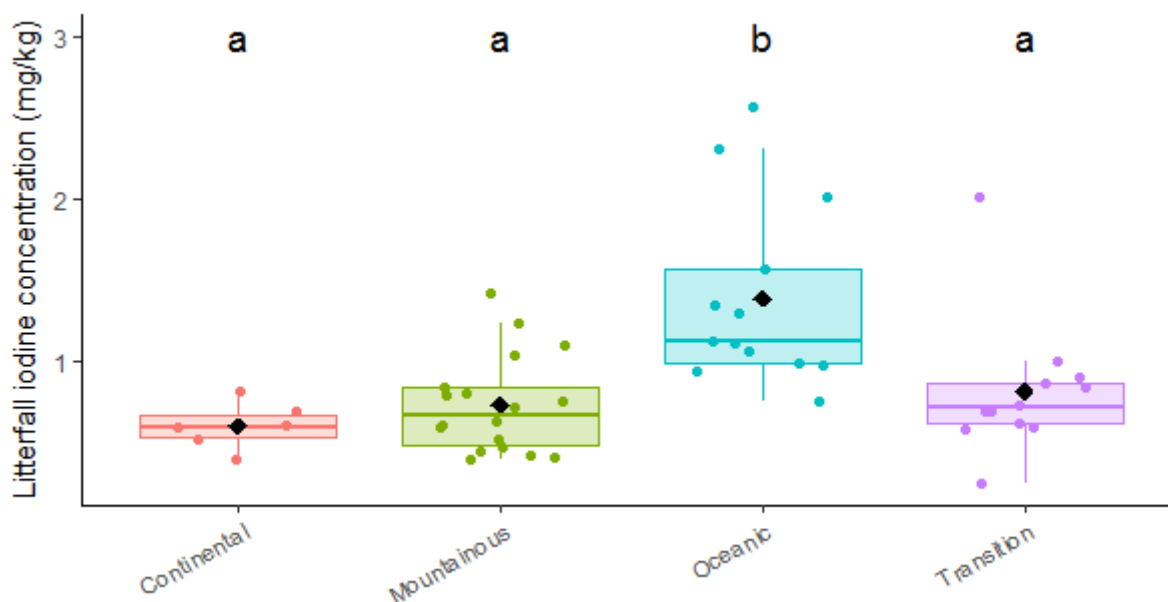




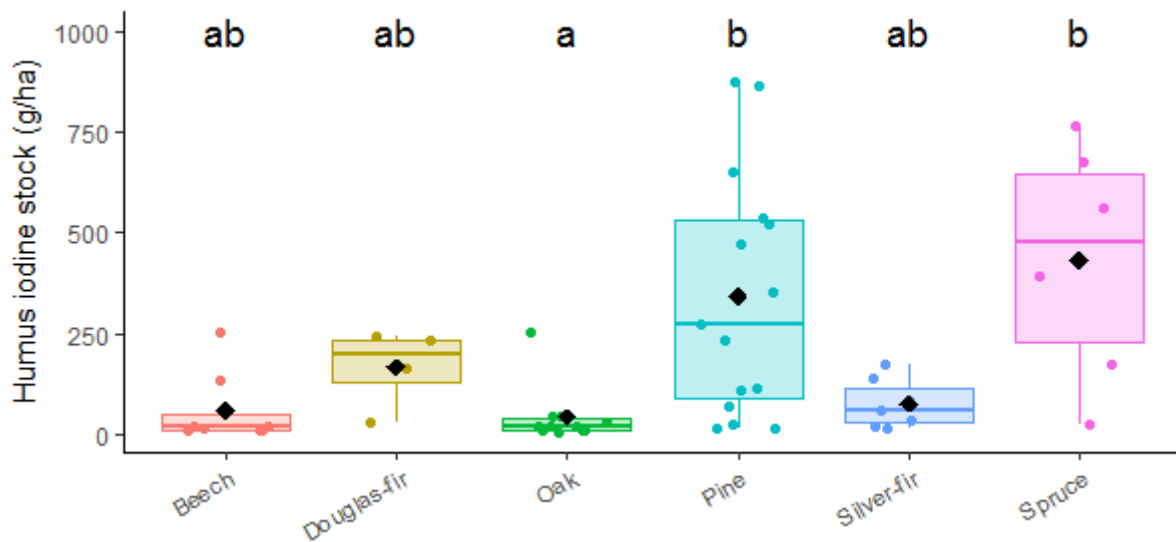
**Figure art.3 - S1.** Studied forest sites and the corresponding compartments of the French RENECOFOR network. CHP=Pedunculate Oak; CHS=Sessile Oak; CPS=Sessile/Ped. Oak; DOU=Douglas fir; EPC=Spruce; HET=Beech; PL=Black Pine; PM=Maritime Pine; PS=Scots Pine; SP=Silver fir.



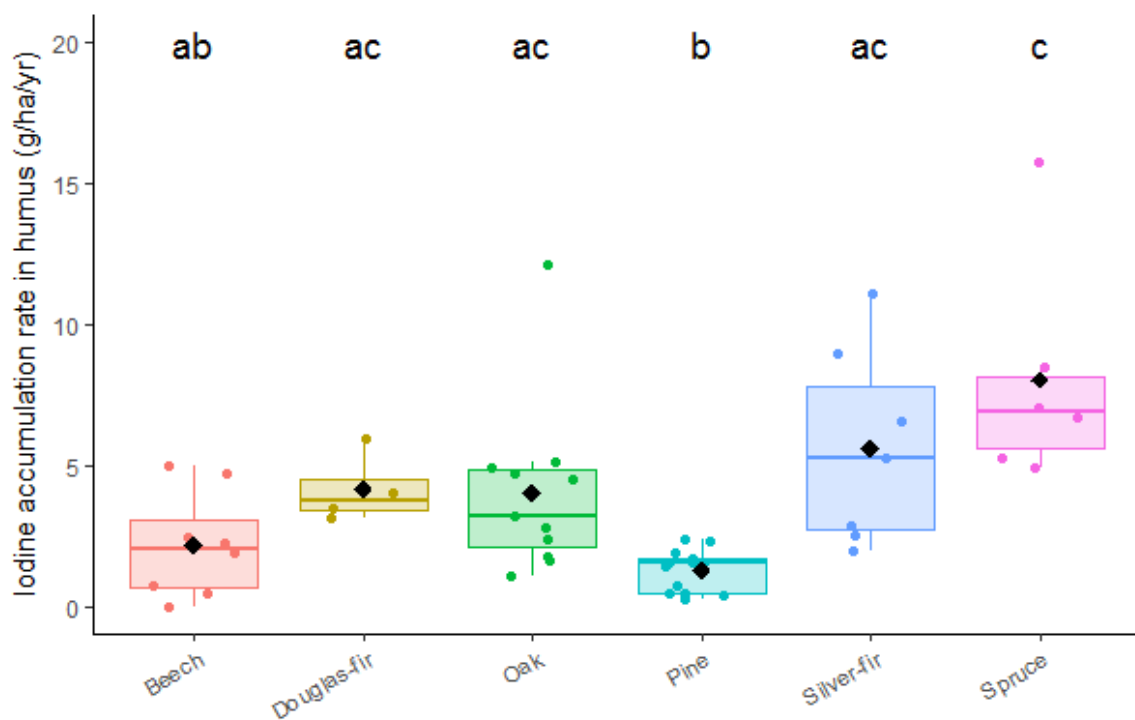
**Figure art.3 - S2.** Iodine inventories in French forests. Range, *mean* and median values.



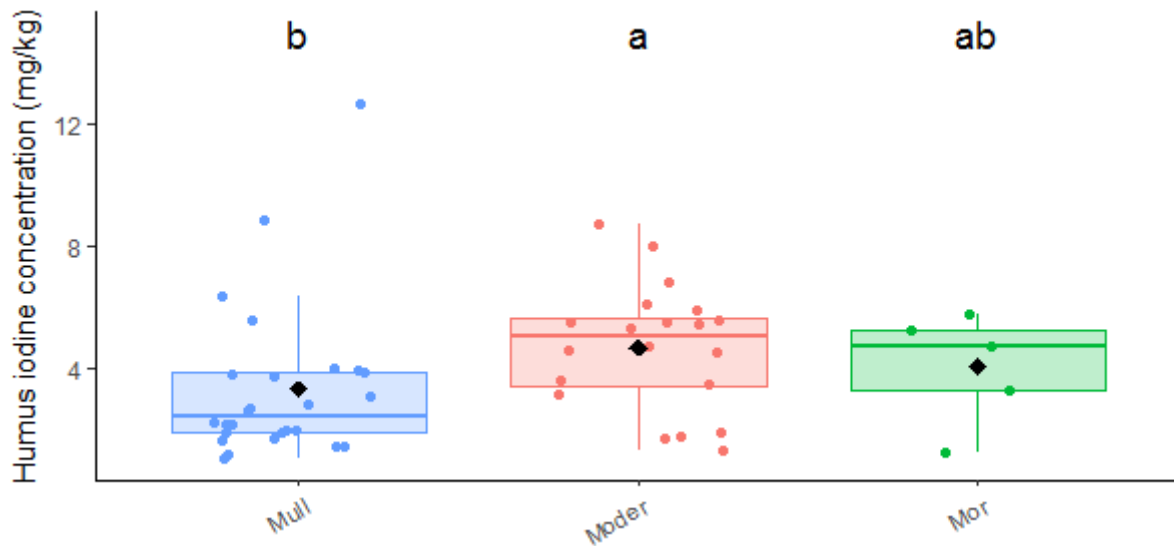
**Figure art.3 - S3.** Boxplot distribution of litterfall iodine concentrations against climatic conditions. The letters represent significant different distributions according to pairwise Wilcoxon test, with Holm adjustment for p-values. Black dots correspond to mean value. Kruskal-Wallis rank for global test:  $\chi^2 = 19.49$ , p-value < 0.001.



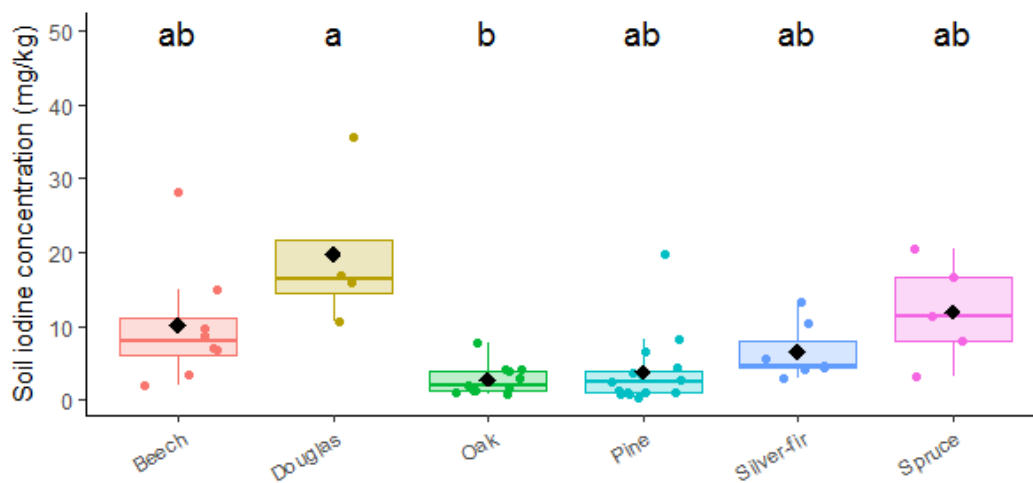
**Figure art.3 - S4.** Boxplot distribution of humus iodine stocks against tree species. The letters represent significant different distributions according to pairwise Wilcoxon test, with Holm adjustment for p-values. Black dots correspond to mean value. Kruskal-Wallis rank for global test:  $\chi^2 = 20.74$ , p-value < 0.001.



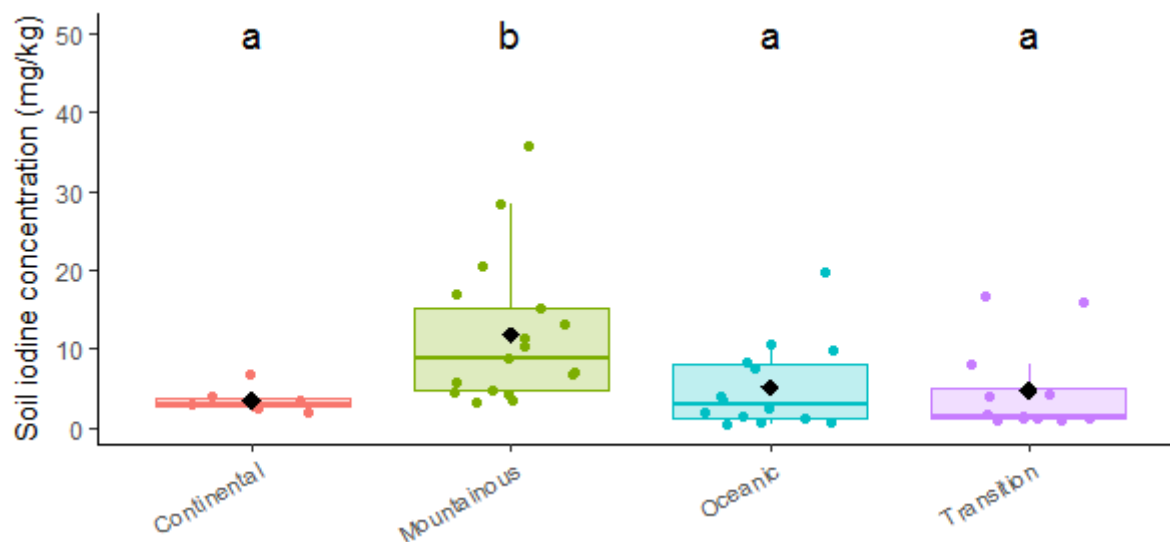
**Figure art.3 - S5.** Boxplot distribution of iodine accumulation rate in humus against tree species. The letters represent significant different distributions according to pairwise Wilcoxon test, with Holm adjustment for p-values. Black dots correspond to mean value. Kruskal-Wallis rank for global test:  $\chi^2 = 28.30$ , p-value < 0.001.



**Figure art.3 - S6.** Boxplot distribution of humus iodine concentrations against humus forms. The letters represent significant different distributions according to pairwise Wilcoxon test, with Holm adjustment for p-values. Black dots correspond to mean value. Kruskal-Wallis rank for global test:  $\chi^2 = 6.19$ , p-value < 0.05.



**Figure art.3 - S7.** Boxplot distribution of soil iodine concentrations against tree species. The letters represent significant different distributions according to pairwise Wilcoxon test, with Holm adjustment for p-values. Black dots correspond to mean value. Kruskal-Wallis rank for global test:  $\chi^2 = 23.15$ , p-value < 0.001.



**Figure art.3 - S8.** Boxplot distribution of soil iodine concentrations against climatic conditions. The letters represent significant different distributions according to pairwise Wilcoxon test, with Holm adjustment for p-values. Black dots correspond to mean value. Kruskal-Wallis rank for global test:  $\chi^2 = 13.82$ , p-value < 0.01.

**Table art.3 - S1.** Environmental condition characteristics of studied sites.

Forest site*	Dominant tree species*	Humus form <sup>1</sup> *	Soil type <sup>2</sup> *	Geological formation type	Climate*	Coast distance (km)
CHP40	Pedunculate Oak	Eumull	Cambisol	Other	Oceanic	44
CHP49	Pedunculate Oak	Oligomull	Planosol	Other	Oceanic	161
CHP59	Pedunculate Oak	Mesomull	Podzoluvisol	Other	Oceanic	126
CHS03	Sessile Oak	Mesomull	Cambisol	Sedimentary rock	Transition	330
CHS18	Sessile Oak	Oligomull	Luvisol	Other	Transition	283
CHS35	Sessile Oak	Dysmoder	Luvisol	Igneous rock	Oceanic	47
CHS41	Sessile Oak	Moder	Luvisol	Other	Transition	220
CHS72	Sessile Oak	Moder	Planosol	Other	Oceanic	180
CHS81	Sessile Oak	Oligomull	Luvisol	Sedimentary rock	Transition	140
CHS88	Sessile Oak	Eumull	Cambisol	Sedimentary rock	Continental	410
CPS77	Sessile/Ped. Oak	Moder	Podzol	Other	Transition	206
DOU23	Douglas fir	Hemimoder	Cambisol	Igneous rock	Transition	230
DOU61	Douglas fir	Moder	Luvisol	Sedimentary rock	Oceanic	80
DOU65	Douglas fir	Dysmull	Cambisol	Other	Mountainous	131
DOU71	Douglas fir	Dysmoder	Podzol	Igneous rock	Mountainous	393
EPC08	Spruce	Moder	Podzol	Igneous rock	Transition	204
EPC39b	Spruce	Dysmull	Leptosol	Sedimentary rock	Mountainous	308
EPC63	Spruce	Dysmull	Andosol	Igneous rock	Mountainous	253
EPC71	Spruce	Moder	Podzol	Igneous rock	Mountainous	390
EPC74	Spruce	Mesomull	Luvisol	Igneous rock	Mountainous	277
EPC87	Spruce	Hemimoder	Cambisol	Igneous rock	Transition	226
HET03	Beech	Oligomull	Cambisol	Other	Mountainous	308
HET25	Beech	Eumull	Cambisol	Sedimentary rock	Mountainous	365
HET29	Beech	Dysmoder	Luvisol	Igneous rock	Oceanic	12
HET30	Beech	Dysmoder	Podzol	Igneous rock	Mountainous	67
HET54a	Beech	Mesomull	Planosol	Other	Continental	410
HET55	Beech	Hemimoder	Podzol	Sedimentary rock	Continental	277
HET64	Beech	Oligomull	Cambisol	Sedimentary rock	Mountainous	80
HET88	Beech	Mésomull	Cambisol	Other	Continental	426
PL20	Black Pine	Mésomull	Cambisol	Igneous rock	Mountainous/Med.	10
PM17	Maritime Pine	Mor	Arenosol	Sedimentary rock	Oceanic	2
PM20	Maritime Pine	Amphimull	Cambisol	Igneous rock	Mediterranean	20
PM40b	Maritime Pine	Mor	Podzol	Other	Transition	111
PM40c	Maritime Pine	Moder	Podzol	Other	Transition	97
PM72	Maritime Pine	Dysmoder	Planosol	Other	Oceanic	176
PM85	Maritime Pine	Moder	Arenosol	Sedimentary rock	Oceanic	1
PS15	Scots Pine	Moder	Cambisol	Igneous rock	Mountainous	165
PS41	Scots Pine	Mor	Podzol	Other	Transition	243
PS44	Scots Pine	Mor	Luvisol	Other	Oceanic	43
PS45	Scots Pine	Mor	Planosol	Other	Transition	244
PS63	Scots Pine	Dysmull	Cambisol	Igneous rock	Mountainous	210
PS67a	Scots Pine	Moder	Podzol	Other	Continental	427
PS76	Scots Pine	Mor	Podzol	Other	Oceanic	42
PS88	Scots Pine	Dysmoder	Podzol	Sedimentary rock	Mountainous	440
SP05	Silver fir	Oligomull	Cambisol	Other	Mountainous	113
SP11	Silver fir	Mesomull	Luvisol	Other	Mountainous	80
SP25	Silver fir	Mesomull	Leptosol	Sedimentary rock	Mountainous	348
SP38	Silver fir	Amphimull	Cambisol	Other	Mountainous	216
SP57	Silver fir	Oligomull	Cambisol	Sedimentary rock	Continental	417
SP63	Silver fir	Moder	Cambisol	Igneous rock	Mountainous	218
SP68	Silver fir	Mesomull	Cambisol	Other	Continental	409

<sup>1</sup>Classification according to the *Référence Pédologique (AFES, 2009)*; <sup>2</sup>Classification according to *WRB/FAO*; \*From Redon et al. 2011

**Table art.3 - S2.** Physicochemical properties of soils (0 – 40 cm) and humus, humus and litterfall masses and dry mass residence time in humus (tresDM) in studied sites (data provided by ONF – RENECOFOR).

Forest site	Bulk density (g cm <sup>-3</sup> )	pH	CEC (cmol kg <sup>-1</sup> )	Soil C <sub>org</sub> conc. (g kg <sup>-1</sup> )	Soil N conc. (g kg <sup>-1</sup> )	Clay fraction (%)	Silt fraction (%)	Sand fraction (%)	Soil total Al conc. (g kg <sup>-1</sup> )*	Soil exchang. Al conc. (cmol kg <sup>-1</sup> )*	Soil total Fe conc. (g kg <sup>-1</sup> )*	Soil exchang. Fe conc. (cmol kg <sup>-1</sup> )*	Soil exchang. Mn conc. (cmol kg <sup>-1</sup> )*	Humus C <sub>org</sub> conc. (g kg <sup>-1</sup> )	Humus mass (t ha <sup>-1</sup> )	Litter mass (t ha <sup>-1</sup> )	tresDM (year)
CHP40	1.28	5.07	2.65	10.69	0.90	13	43	44	0.76	0.60	2.24	0.02	0.03	339	2.42	3.98	1.1
CHP49	1.57	4.77	1.17	5.30	0.43	3	8	89	0.34	0.59	0.86	0.01	0.09	434	25.43	4.87	9.2
CHP59	1.16	4.74	6.23	15.65	1.25	18	77	5	2.02	3.20	5.30	0.05	0.08	381	6.93	5.86	2.1
CHS03	1.17	4.49	1.37	12.13	0.58	10	17	73	1.03	0.95	0.92	0.01	0.11	331	9.98	4.81	3.6
CHS18	1.42	4.53	1.35	9.46	0.51	14	38	48	0.83	1.00	1.08	0.01	0.03	423	21.89	4.19	9.2
CHS35	1.09	4.44	2.50	15.65	0.93	16	53	31	1.43	2.72	3.48	0.12	0.03	409	45.67	4.77	16.8
CHS41	1.31	4.44	3.75	13.83	0.81	15	54	31	1.36	2.99	3.11	0.04	0.07	509	6.15	5.51	2.0
CHS72	1.30	4.60	2.50	11.76	0.52	12	66	22	1.10	2.54	2.78	0.09	0.09	427	6.81	4.18	2.9
CHS81	1.17	4.71	5.63	20.90	1.34	25	64	11	2.90	4.58	4.95	0.02	0.05	434	6.09	4.10	2.6
CHS88	1.06	4.86	4.36	17.36	1.09	41	52	7	2.69	3.49	3.55	0.01	0.06	390	3.94	5.26	1.3
CPS77	1.35	4.83	0.67	8.67	0.52	5	13	82	0.64	0.45	0.58	0.01	0.14	317	26.21	4.62	10.0
DOU23	0.57	4.51	3.57	60.40	4.63	19	23	58	8.26	3.22	5.40	0.03	0.02	326	24.00	3.38	23.7
DOU61	1.07	4.36	3.16	21.08	1.08	10	45	45	3.08	3.12	4.69	0.06	0.07	332	29.00	1.82	53.2
DOU65	0.49	4.44	4.54	68.02	5.00	16	28	56	11.24	3.77	8.69	0.02	0.06	491	4.96	2.65	6.2
DOU71	0.27	4.29	5.99	85.45	4.10	18	24	58	12.04	6.33	10.53	0.15	0.06	381	40.10	1.98	67.4
EPC08	0.76	4.30	4.00	28.22	2.10	29	62	9	4.81	3.49	6.43	0.13	0.04	461	64.39	3.24	50.9
EPC39b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	460	60.52	1.12	138.1
EPC63	0.41	5.22	3.91	85.84	6.61	30	48	22	40.17	2.32	19.83	0.07	0.09	356	44.34	4.80	23.7
EPC71	0.59	4.52	3.78	40.14	1.72	14	23	63	5.89	4.27	5.00	0.12	0.02	356	122.67	3.60	87.3
EPC74	0.99	6.18	16.54	31.05	2.37	34	29	37	1.44	0.32	3.68	0.01	0.04	404	8.77	6.38	3.5
EPC87	0.69	4.57	4.06	40.22	2.59	18	14	68	5.38	5.06	4.22	0.11	0.00	400	32.29	3.84	21.5
HET03	0.85	4.32	3.67	14.69	1.04	24	30	46	3.46	3.48	5.41	0.01	0.25	446	16.15	3.61	12.6
HET25	1.00	6.19	17.52	26.96	2.37	35	64	1	5.10	0.15	5.52	0.00	0.04	412	4.73	4.32	3.1
HET29	0.92	4.51	3.65	26.76	1.34	18	45	37	3.03	2.58	4.15	0.07	0.01	464	24.39	4.10	16.8
HET30	0.45	4.58	5.73	67.49	3.17	25	27	48	7.09	4.88	14.27	0.13	0.05	347	42.99	2.98	40.8
HET54a	0.88	4.60	3.72	16.80	1.07	17	59	24	2.00	1.95	3.35	0.00	0.33	342	9.98	4.67	6.0
HET55	1.33	4.56	3.02	12.38	0.67	10	41	49	0.77	2.45	1.64	0.02	0.07	452	8.37	3.68	6.4
HET64	1.11	4.84	6.04	14.60	1.34	41	49	10	3.27	1.99	7.85	0.01	0.27	479	8.51	3.48	6.9
HET88	1.04	4.67	3.81	14.40	0.85	22	30	48	2.67	3.13	2.59	0.01	0.15	392	10.29	4.42	6.6

\*measurement made on samples sampled in 2009; - : not measured; conc. = concentration; exchang. = exchangeable

Forest site	Bulk density (g cm <sup>-3</sup> )	pH <sub>water</sub>	CEC (cmol kg <sup>-1</sup> )	Soil C <sub>org</sub> conc. (g kg <sup>-1</sup> )	Soil N conc. (g kg <sup>-1</sup> )	Clay fraction (%)	Silt fraction (%)	Sand fraction (%)	Soil total Al conc. (g kg <sup>-1</sup> )*	Soil exchang. Al conc. (cmol kg <sup>-1</sup> )*	Soil total Fe conc. (g kg <sup>-1</sup> )*	Soil exchang. Fe conc. (cmol kg <sup>-1</sup> )*	Soil exchang. Mn conc. (cmol kg <sup>-1</sup> )*	Humus C <sub>org</sub> conc. (g kg <sup>-1</sup> )	Humus mass (t ha <sup>-1</sup> )	Litter mass (t ha <sup>-1</sup> )	t <sub>resDM</sub> (year)
PL20	1.04	5.44	3.64	25.33	0.87	17	23	60	5.50	1.05	4.30	0.01	0.08	421	13.91	4.21	22.1
PM17	1.41	8.70	4.22	3.85	0.18	1	0	99	0.00	0.00	0.38	0.00	0.00	251	92.50	3.37	183.0
PM20	0.62	5.62	5.65	53.16	2.38	20	35	45	10.02	1.01	6.01	0.01	0.07	398	30.51	3.79	53.7
PM40b	1.30	4.13	3.31	31.13	0.85	1	2	97	0.15	0.87	0.19	0.05	0.00	484	9.96	4.97	13.3
PM40c	1.36	4.53	2.77	23.45	0.86	5	2	93	1.12	1.72	0.09	0.03	0.00	480	8.33	4.81	11.5
PM72	1.09	4.35	2.50	25.67	0.84	4	11	85	0.79	1.49	0.99	0.09	0.00	372	49.90	2.77	120.3
PM85	1.35	8.55	5.77	5.55	0.26	2	2	96	0.01	0.00	0.39	0.00	0.00	101	130.22	2.85	305.0
PS15	0.80	4.89	3.47	26.33	1.60	20	25	55	5.73	2.48	5.25	0.02	0.10	398	20.42	3.54	38.4
PS41	1.35	4.61	1.40	6.39	0.37	4	9	87	0.80	1.13	1.11	0.05	0.01	421	83.65	4.26	130.9
PS44	0.97	4.28	5.01	32.82	1.35	18	55	27	1.97	3.78	0.82	0.05	0.00	444	92.93	3.86	160.5
PS45	1.18	4.34	5.84	14.87	0.64	10	20	70	1.06	2.78	1.52	0.14	0.00	259	184.64	3.74	328.8
PS63	0.54	5.00	3.92	22.49	1.06	23	31	46	2.77	2.35	3.51	0.03	0.10	401	27.60	2.98	61.7
PS67a	1.24	4.27	2.48	19.42	0.92	7	3	90	1.89	2.08	1.30	0.09	0.01	381	143.02	4.77	199.7
PS76	0.90	4.20	1.87	11.94	0.39	7	24	69	1.10	1.51	2.09	0.16	0.02	348	166.60	3.33	333.3
PS88	1.02	4.43	2.28	13.60	0.52	12	12	76	3.44	2.28	3.67	0.11	0.00	382	95.69	3.18	200.3
SP05	0.88	6.18	20.31	29.58	2.51	46	47	7	1.87	0.03	4.19	0.00	0.06	337	28.08	4.37	13.2
SP11	1.27	7.24	25.22	22.69	1.94	45	53	2	2.90	0.07	7.06	0.01	0.08	474	5.04	2.08	5.0
SP25	0.93	5.76	19.76	31.09	2.50	50	48	2	4.16	0.52	9.69	0.00	0.21	347	10.42	4.44	4.8
SP38	0.58	4.37	5.87	29.49	1.68	18	35	47	3.35	3.69	7.97	0.06	0.12	290	47.38	4.16	23.4
SP57	1.11	4.50	2.15	12.72	0.61	6	9	85	1.29	1.67	1.26	0.04	0.16	401	13.20	2.19	12.4
SP63	0.66	4.23	6.03	39.91	2.12	36	27	37	4.01	5.25	5.75	0.11	0.08	398	30.77	5.06	12.5
SP68	0.70	4.80	4.09	27.92	1.68	15	49	36	3.87	2.15	4.22	0.02	0.06	419	7.39	3.29	4.6

\*measurement made on samples sampled in 2009; - : not measured; conc. = concentration; exchang. = exchangeable



**Table art.3 - S3.** Numerical and categorical candidate explanatory variables versus studied response variables.

Response variables	Litterfall I concentrations (n = 49 sites)	Humus I concentrations (n = 51 sites)	Soil I concentrations (n = 50 sites)
Numerical variables	Coast distance	Coast distance	Coast distance
	Litterfall mass	Humus mass	Soil density
	Rainfall I conc.	$t_{resDM}^2$	pH <sub>water</sub>
	Throughfall I conc.	Humus C <sub>org</sub> conc.	Soil C <sub>org</sub> conc.
		Soil I conc.	Soil N conc.
	Litterfall I conc.	Total I input to soil	CEC
			Clay, Silt, Sand fraction
	Total I input to soil		Total Al and Fe conc.
			Exchangeable Al, Fe and Mn conc.
			Humus I conc.
Categorical variables	Tree species	Tree species	Tree species
	Class of tree species <sup>1</sup>	Climate conditions	Climate conditions
	Climate conditions	Humus forms	Humus forms
		Soil type	Soil type
			Bedrock type

*conc.* = concentration; <sup>1</sup>class of tree species = deciduous or coniferous; <sup>2</sup>dry mass residence time

**Table art.3 - S4.** Dataset related to average annual iodine concentrations and fluxes in rainfall, throughfall and soil solution, iodine concentrations, stocks and fluxes in litterfalls, humus and soils, iodine accumulation rates in humus and residence time of I in humus and soil in the studied sites.

Forest site	Iodine conc. ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )			Iodine conc. ( $\text{mg kg}^{-1}$ )			Iodine stock ( $\text{g ha}^{-1}$ )		Iodine flux ( $\text{g ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$ )			I acc. rates ( $\text{g ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$ )	$t_{\text{resI}}$ (year) (TF+LF)*	$t_{\text{resI}}$ (year) (RF)**
	RF	TF	Soil solution	LF	Humus	Soil	Humus	Soil	RF	TF	LF			
CHP40	1.79	-	-	1.12	1.61	1.39	4	7109	18.86	-	4.46	1.11	-	-
CHP49	-	-	-	0.98	1.84	0.72	47	4527	-	-	4.77	2.38	-	-
CHP59	1.87	3.29	1.77	1.12	2.61	4.13	18	19122	9.11	11.57	6.56	4.97	1039	2073
CHS03	-	-	-	0.25	1.91	1.70	19	7971	-	-	1.20	4.54	-	-
CHS18	-	-	-	0.62	1.38	1.39	30	7869	-	-	2.60	1.81	-	-
CHS35	1.72	-	-	1.06	5.54	7.67	253	33444	11.07	-	5.05	12.15	-	-
CHS41	1.69	3.14	8.36	0.86	1.88	4.20	12	22050	9.21	10.38	4.74	3.20	1423	2501
CHS72	-	-	-	0.94	3.10	2.10	21	10954	-	-	3.93	5.14	-	-
CHS81	-	-	-	0.70	1.40	3.90	9	18274	-	-	2.87	1.63	-	-
CHS88	-	-	-	0.59	2.18	3.06	9	12925	-	-	3.10	4.76	-	-
CPS77	1.27	3.65	4.60	0.69	1.77	1.11	46	6005	6.85	11.27	3.19	2.84	419	826
DOU23	-	-	-	0.90	6.78	15.94	163	36356	-	-	3.04	5.96	-	-
DOU61	-	-	-	1.57	7.97	10.63	231	45547	-	-	2.85	3.49	-	-
DOU65	-	-	-	1.24	6.34	35.65	31	69389	-	-	3.28	4.05	-	-
DOU71	1.22	-	-	0.79	6.10	16.93	245	18572	13.95	-	1.57	3.16	-	-
EPC08	1.56	3.82	6.83	2.01	8.72	16.64	561	50419	11.30	22.04	6.52	8.48	1730	4511
EPC39b	-	-	-	0.60	12.65	-	766	-	-	-	0.67	5.28	-	-
EPC63	1.06	2.67	0.11	0.40	8.81	20.51	391	33226	9.36	16.14	1.92	15.76	1756	3592
EPC71	-	-	-	0.72	5.50	11.47	675	27124	-	-	2.59	6.71	-	-
EPC74	0.94	-	-	0.80	2.79	3.23	24	12791	9.24	-	5.11	4.95	-	-
EPC87	1.34	2.71	1.07	0.59	5.31	8.04	171	22319	15.55	17.85	2.27	7.08	1118	1344
HET03	-	-	-	0.63	1.02	8.74	16	29772	-	-	2.27	0.50	-	-
HET25	-	-	-	0.42	1.66	15.07	8	60104	-	-	1.81	1.90	-	-
HET29	-	-	-	2.01	5.44	9.79	133	36215	-	-	8.24	4.98	-	-
HET30	2.02	1.85	1.10	1.42	5.91	28.29	254	50356	47.83	37.61	4.23	4.74	1210	1058
HET54a	1.17	-	-	0.61	2.12	3.58	21	12602	8.42	-	2.85	2.50	-	-
HET55	-	-	-	0.69	1.27	1.92	11	10193	-	-	2.54	0.76	-	-
HET64	1.93	4.00	0.60	1.10	1.12	7.16	10	31719	24.51	32.26	3.83	0.02	879	1295
HET88	-	-	-	0.40	1.85	6.91	19	28607	-	-	1.77	2.27	-	-
PL20	2.59	-	-	1.30	1.93	8.24	27	34344	28.29	-	5.47	0.40	-	-
PM17	2.45	-	-	2.31	3.83	0.39	354	2204	14.34	-	7.78	0.77	-	-
PM20	-	-	-	0.76	3.77	19.75	115	48948	-	-	2.88	1.71	-	-
PM40b	-	-	-	0.85	1.24	1.12	12	5803	-	-	4.23	0.29	-	-
PM40c	1.53	-	-	1.00	1.67	0.88	14	4796	11.37	-	4.81	0.48	-	-
PM72	1.99	-	-	0.99	4.71	1.14	235	4970	10.94	-	2.74	1.54	-	-
PM85	2.84	-	-	2.56	3.61	0.80	470	4320	14.95	-	7.29	0.45	-	-
PS15	-	-	-	0.76	3.46	6.69	71	21306	-	-	2.69	1.44	-	-
PS41	-	-	-	0.73	3.24	1.34	271	7224	-	-	3.11	1.60	-	-
PS44	2.32	-	-	-	5.78	2.63	537	10152	13.41	-	-	-	-	-
PS45	-	-	-	0.60	4.69	1.13	866	5333	-	-	2.25	2.30	-	-
PS63	-	-	-	0.47	3.95	3.59	109	7691	-	-	1.40	1.56	-	-
PS67a	1.28	2.42	3.74	-	4.55	2.45	651	12177	6.95	7.85	-	-	-	-
PS76	1.63	-	-	1.35	5.24	3.46	873	12500	8.78	-	4.50	1.94	-	-
PS88	-	-	-	0.52	5.47	4.37	523	17843	-	-	1.66	2.36	-	-
SP05	1.28	2.30	2.84	0.60	3.07	4.52	86	15820	12.67	11.40	2.62	5.26	1135	1466
SP11	1.22	6.48	1.75	1.04	3.88	10.47	20	52987	10.88	30.00	2.16	2.87	1648	4254
SP25	0.82	-	-	0.41	5.53	13.21	58	49141	10.33	-	1.82	11.08	-	-
SP38	0.96	1.39	-	0.45	3.71	4.75	176	10957	11.55	12.02	1.87	6.60	802	964
SP57	1.07	4.18	5.54	0.81	2.69	2.93	36	12980	10.34	20.54	1.77	2.00	583	1163
SP63	-	-	-	0.85	4.51	5.74	139	15213	-	-	4.30	9.01	-	-
SP68	0.85	2.10	3.49	0.52	2.11	4.10	16	11435	7.52	8.28	1.71	2.55	1146	1383
<b>Mean</b>	<b>1.57</b>	<b>3.14</b>	<b>3.21</b>	<b>0.91</b>	<b>3.91</b>	<b>7.11</b>	<b>193</b>	<b>21874</b>	<b>13.6</b>	<b>17.8</b>	<b>3.41</b>	<b>3.74</b>	<b>1145</b>	<b>2033</b>
<b>Median</b>	<b>1.53</b>	<b>2.92</b>	<b>2.84</b>	<b>0.79</b>	<b>3.61</b>	<b>4.17</b>	<b>71</b>	<b>15517</b>	<b>11.1</b>	<b>14.1</b>	<b>2.87</b>	<b>2.55</b>	<b>1135</b>	<b>1383</b>
<b>Min</b>	<b>0.82</b>	<b>1.39</b>	<b>0.11</b>	<b>0.25</b>	<b>1.02</b>	<b>0.39</b>	<b>4</b>	<b>2204</b>	<b>6.9</b>	<b>7.8</b>	<b>0.67</b>	<b>0.02</b>	<b>419</b>	<b>826</b>
<b>Max</b>	<b>2.84</b>	<b>6.48</b>	<b>8.36</b>	<b>2.56</b>	<b>12.65</b>	<b>35.65</b>	<b>873</b>	<b>69389</b>	<b>47.8</b>	<b>37.6</b>	<b>8.24</b>	<b>15.76</b>	<b>1756</b>	<b>4511</b>

- : not measured; TF: Throughfall; LF: Litterfall; RF: Rainfall; \*:  $t_{\text{resI}}$  calculated from TF and LF fluxes; \*\*:  $t_{\text{resI}}$  calculated from RF flux; conc. = concentration; I acc. rates = I accumulation rates in humus

**Table art.3 - S5.** Pearson correlation matrix of selected explanatory variables in order to explain humus I concentrations.

	Humus C <sub>org</sub> conc.	Humus N conc.	Litterfall I conc.	Humus mass	t <sub>res</sub> DM	Soil I conc.
Humus C <sub>org</sub> conc.	1					
Humus N conc.	0.38	1				
Litterfall I conc.	-0.23	-0.16	1			
Humus mass	-0.53	-0.13	0.29	1		
t <sub>res</sub> DM	-0.48	-0.28	0.36	0.93	1	
Soil I conc.	0.23	0.46	-0.04	-0.05	-0.04	1

*conc. = concentration*

**Table art.3 - S6.** Pearson correlation matrix of selected explanatory variables in order to explain soil I concentrations.

	Soil density	CEC	Soil C <sub>org</sub> conc.	Sand fraction	Exchang. Al conc.	Total Al conc.	Exchang. Fe conc.	Total Fe conc.	Humus I conc.	log10(Clay fraction)	Silt fraction	Soil N conc.
Soil density	1											
CEC	-0.09	1										
Soil C <sub>org</sub> conc.	-0.82	0.15	1									
Sand fraction	0.26	-0.55	-0.16	1								
Exchang. Al conc.	-0.58	-0.29	0.49	-0.16	1							
Total Al conc.	-0.61	0.02	0.76	-0.21	0.24	1						
Exchang. Fe conc.	-0.33	-0.28	0.28	0.16	0.57	0.12	1					
Total Fe conc.	-0.71	0.29	0.77	-0.48	0.38	0.81	0.17	1				
Humus I conc.	-0.57	0.01	0.58	-0.06	0.38	0.51	0.59	0.50	1			
log10(Clay fraction)	-0.52	0.54	0.37	-0.86	0.32	0.32	-0.06	0.60	0.15	1		
Silt fraction	-0.34	0.28	0.18	-0.88	0.30	0.21	-0.01	0.44	0.09	0.81	1	
Soil N conc.	-0.80	0.39	0.90	-0.45	0.40	0.71	0.09	0.81	0.51	0.63	0.40	1

*conc.* = concentration; *exchang.* = exchangeable

#### IV. Conclusions du chapitre

La détermination des concentrations totales en iode dans des sols (i.e. litière, humus, sol minéral), ainsi que le suivi durant une année de sa concentration totale et de sa spéciation dans des eaux de pluies, pluviollessivats et solutions de sol pour des sites forestiers représentatifs de différentes conditions écologiques, ont permis de répondre aux questions posées dans ce chapitre. Dans une première partie, les interactions avec la canopée forestière et la modification des apports atmosphériques iodés vers le sol ont été évaluées. Dans une seconde partie, l'influence de ces apports et des conditions environnementales favorisant la persistance de l'iode dans les sols forestiers ont été déterminées.

Les concentrations annuelles en iode total dans les pluies, de l'ordre de 1-3  $\mu\text{g L}^{-1}$ , augmentent avec la proximité des côtes atlantique, méditerranéenne ou de la Manche et sont significativement corrélées à celles du sodium (proxy des sources marines) et du sélénium. L'enrichissement en iode des pluies a été évalué par le rapport des rapports molaires I/Na dans les pluies par rapport à celui dans l'eau de mer. L'augmentation de ce rapport avec l'éloignement de la côte, ainsi que la forte corrélation de ces facteurs pour I et Se, indiquent que l'iode comme le sélénium auraient des sources terrestres communes, telles que leur volatilisation à partir des sols et végétaux. Les flux d'iode apportés aux écosystèmes forestiers varient fortement d'un site à l'autre (d'un facteur  $\sim 7$ ) et sont influencés par la quantité de pluie incidente. Dans l'ensemble, les pluies sont composées en proportions égales d'une fraction inorganique incluant  $\text{I}^-$  et  $\text{IO}_3^-$  et, d'une fraction d'iode non identifiée ( $\text{I}_{\text{« autre »}}$ ) (25, 25 et 50%, respectivement). Une modification importante de la teneur totale en iode et de sa spéciation est observée suite au contact des précipitations avec la canopée. Dans la plupart des cas, les pluviollessivats présentent des concentrations et flux d'iode plus élevés que dans les pluies correspondantes. Cet enrichissement est principalement dû au lessivage de dépôts secs accumulés sur la canopée. Le calcul des flux d'échange avec la canopée conduit à des valeurs négatives et positives indiquant l'existence de processus d'absorption et de récréation par le couvert forestier. De plus, une modification importante de la spéciation de l'iode est observée, se traduisant par une augmentation conséquente de la proportion d'iode non identifié (82%) et une diminution des formes inorganiques (proportions respectives en  $\text{I}^-$  et  $\text{IO}_3^-$  = 13 et 5%). L'augmentation des concentrations totales d'iode dans les pluviollessivats serait ainsi principalement liée à l'enrichissement de la fraction d'iode non identifiée et au lessivage des dépôts secs.

A leur tour, ces apports influencent la persistance de l'iode dans les sols forestiers. Les concentrations en iode des chutes de litière sont fortement liées à celles des pluies avec pour conséquence des teneurs en I plus élevées pour les chutes de litière sous climat océanique. Ainsi, l'iode atmosphérique serait absorbé par les feuilles/aiguilles, retournant au sol après leur sénescence. Quelles que soient les conditions écologiques et climatiques, les apports atmosphériques d'iode vers le sol sont toujours nettement supérieurs à ceux dus à la biomasse (64-93 et 7-36%, respectivement). Les calculs des taux d'accumulation de I dans l'humus impliquent que ce compartiment représenterait un stock temporaire de l'iode provenant des dépôts atmosphériques et de la biomasse. Puisqu'à long terme

l'humus forme la matière organique du sol, ce réservoir d'iode pourrait ultérieurement représenter un puits d'iode organique réfractaire au recyclage, influençant ainsi sa persistance dans le sol, ou inversement une source d'iode organique labile pouvant être libérée. Cette étude montre que les teneurs d'iode dans les sols dépendent à la fois des apports atmosphériques et des litières, mais également de la capacité du sol à fixer l'iode en fonction de sa teneur en MO, en fer et en aluminium. Ainsi, les conditions environnementales caractérisées par l'accumulation de matière organique et la présence de (hydr)oxydes métalliques dans les sols favoriseraient la rétention de l'iode dans ce compartiment. Cette hypothèse a été renforcée par la détermination de la proportion d'iode dans le sol pouvant être transférée dans sa phase liquide (*in situ*  $K_D$ ). En effet, la large gamme de valeurs obtenues (d'un facteur 800) était liée à la variabilité des teneurs en MO, Al et Fe. De plus, la comparaison de ces valeurs de  $K_D$  avec celles du carbone organique dissous implique que des colloïdes organo-iodés et des espèces organiques iodées pourraient être lessivés par les précipitations puis migrer dans les cours d'eau ou les eaux souterraines. Ainsi, les teneurs de MO et (hydr)oxydes métalliques du sol sont les principaux facteurs influençant l'accumulation de l'iode dans la colonne du sol se traduisant par des temps de résidence élevés, de 419 à 1756 ans.

# CHAPITRE 4 : Etude de la disponibilité et de la volatilisation de l'iode à partir de l'humus

## I. Introduction

Comme présenté au **Chapitre 1**, les écosystèmes forestiers peuvent être à la fois un puits en éléments par leur interception et accumulation, mais également une source du fait de leur réémission vers l'atmosphère et/ou de leur drainage vers des écosystèmes voisins. La couche d'humus occupant une position clé en tant que zone de transition entre l'atmosphère et le sol, une meilleure compréhension du comportement de l'iode dans ce compartiment est nécessaire pour une estimation plus réaliste des flux entrants et sortants à partir de ce compartiment. L'étude de la répartition de l'iode dans les sols forestiers français du réseau RENECOFOR (**Chapitre 3**) a montré que la sorption de I dans cette couche organique pouvait impliquer un stockage temporaire de l'iode provenant des dépôts atmosphériques et des chutes de litière. Cependant, la dégradation de l'humus pourrait entraîner une remobilisation de l'iode, puis sa migration vers le sol sous-jacent et/ou sa volatilisation vers l'atmosphère.

À ce jour, et à notre connaissance, aucune étude n'a été menée sur le devenir de l'iode lors de la dégradation de l'humus. Les **objectifs de ce chapitre** sont donc de répondre aux questions suivantes :

- (1) L'humus est-il une source de réémission de l'iode (volatilisation vs. drainage) apporté par l'atmosphère ?
- (2) Le type d'humus impacte-t-il ces processus ainsi que le pool organique iodé ?

Pour ce faire, une expérimentation en laboratoire a été réalisée à partir de six humus prélevés dans quatre forêts de feuillus (deux chênaies et deux hêtraies) et deux forêts de conifères (sapins) du réseau RENECOFOR-ONF. Ces différentes espèces forestières ont été choisies pour être représentatives de différentes natures de débris végétaux pouvant être apportés au sol, impactant la qualité de l'humus. Les humus prélevés sont représentatifs de deux niveaux extrêmes de dégradation de la matière organique ; un taux de dégradation rapide (eumull et mesomull) et lent (dysmoder et moder). La localisation de ces six sites d'échantillonnage est indiquée **Figure chap4 - 1**. Les humus ont été enrichis en  $^{125}\text{I}$  ( $t_{1/2} = 59,4$  jours) puis incubés durant 4 mois (**Figure chap4 - 2**) afin d'étudier l'évolution des fractions d'iode associées à la matière organique et disponible à l'eau ainsi que le taux de volatilisation durant la dégradation de ces humus. Les résultats obtenus font l'objet de l'**Article 4** « Iodine availability and volatilization from contrasted humus » en cours de préparation pour soumission dans le journal « Geoderma » et présenté dans la suite de ce chapitre.





Figure chap4 - 1 : Localisation des sites d'échantillonnage sur le territoire français.



Figure chap4 - 2 : Chambres d'incubation à 28°C avec 6 flacons contenant les humus non dopés et 12 flacons contenant les humus dopés avec  $^{125}\text{I}$  équipés de pièges à charbon actif pour l'iode 125 volatil.

## II. Article 4 : « Iodine availability and volatilization from contrasted humus »

### Résumé en français

Deux formes d'humus (mull et moder) échantillonnés sous des feuillus et des conifères ont été enrichies en  $^{125}\text{I}^-$  ( $t_{1/2} = 59,4$  jours), proxy de  $^{129}\text{I}$  et  $^{131}\text{I}$ , afin d'étudier l'évolution des fractions d'iode organique et disponible à l'eau ainsi que les taux de volatilisation de  $^{125}\text{I}$  lors de la dégradation des humus. L'évolution des fractions organique et disponible à l'eau de l'iode stable ( $^{127}\text{I}$ ) natif dans les humus non dopés a également été étudiée.

La nature de la matière organique de l'humus apparaît comme un facteur important ayant une influence sur la proportion des différentes fractions de  $^{125}\text{I}$  et leur évolution. Une forte diminution de la fraction de  $^{125}\text{I}$  lessivable à l'eau est observée en 4 mois, avec une intensité plus élevée pour les formes mull (de ~14-32 à 3-7%) par rapport aux formes moder (de ~21-37 à 7-19%). A la fin de l'incubation,  $^{125}\text{I}$  est principalement organiquement lié (fraction pour respectivement les mulls et moders : ~54-59 et 41-49%) et une fraction importante (38-43%) n'est pas accessible aux deux types d'extractants. A la fin de l'expérience, les proportions des différentes fractions de  $^{125}\text{I}$  sont comparables à celles obtenues pour l'iode stable natif. Il apparaît que l'iode est progressivement plus fortement lié à la phase solide de l'humus, réduisant ainsi sa disponibilité à l'eau. Cette iodation a évolué différemment selon la forme de l'humus. La composition des humus de type moder impliquant des molécules plus complexes de dégradation lente par rapport au type mull de dégradation rapide entraînerait une iodation plus lente de certaines molécules organiques complexes et donc des quantités de  $^{125}\text{I}$  disponible plus importantes à partir des moders que des mulls. Les corrélations positives significatives obtenues entre les concentrations en  $^{125}\text{I}$  et celles en carbone organique ( $\text{C}_{\text{org}}$ ) dissous pour la fraction disponible à l'eau pourraient indiquer un double rôle de la matière organique: (1) les substances humiques à haut poids moléculaire limitant le  $\text{C}_{\text{org}}$  dissous seraient des puits en iode et (2) les substances humiques à faible poids moléculaire contribuant au  $\text{C}_{\text{org}}$  dissous constitueraient une source d'iode mobilisable pour le sol sous-jacent. La nature de la matière organique de l'humus a également un impact sur la volatilisation de  $^{125}\text{I}$ . Bien que du même ordre de grandeur, les quantités totales de  $^{125}\text{I}$  volatilisées sont plus élevées pour les moders (~0,039-0,323%) que pour les mulls (~0,015-0,023%). Les taux de volatilisation mesurés à partir des humus mull sont corrélés à leur fraction disponible à l'eau ( $R^2 > 0,62$ ), impliquant que la volatilisation de  $^{125}\text{I}$  se produirait à partir de la solution de l'humus. Cette corrélation n'est pas observée pour les formes moder ( $R^2 < 0,26$ ), ce qui en plus d'une volatilisation totale supérieure, suggère une source de volatilisation supplémentaire pour cette forme d'humus telle que la volatilisation de l'iode directement à partir de la phase solide iodée de l'humus.

À notre connaissance, il s'agit de la première étude relative à l'interaction iode-humus. Nos résultats ont montré que l'humus est une zone d'accumulation d'iode par association avec la matière organique et que les pertes potentielles en  $^{125}\text{I}$  par lessivage sont significativement plus importantes que celles par volatilisation. De plus, la nature de la matière organique de l'humus affecte à la fois (i) l'évolution et l'intensité de la disponibilité en iode à l'eau et (ii) la volatilisation totale d'iode.

**Iodine availability and volatilization from contrasted humus**

Marine Roulier <sup>a, b</sup>, Loïc Carasco <sup>a</sup>, Daniel Orjolle <sup>a</sup>, Maïté Bueno <sup>b</sup>, Florence Pannier <sup>b</sup>, Isabelle Le Hécho <sup>b</sup>, Manuel Nicolas <sup>c</sup>, Frédéric Coppin <sup>a</sup>.

<sup>a</sup> Institute of Radiological Protection and Nuclear Safety (IRSN), PSE-ENV, SRTE, CE Cadarache, 13115 Saint Paul les Durance Cedex, France (E-mail addresses : roulier.marine@univ-pau.fr; frederic.coppin@irsn.fr; loic.carasco@irsn.fr; daniel.orjolle@irsn.fr)

<sup>b</sup> CNRS/Univ. Pau & Pays de l'Adour/E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR 5254, Avenue du Président Angot, 64000 Pau, France (E-mail addresses: roulier.marine@univ-pau.fr; maite.bueno@univ-pau.fr; florence.pannier@univ-pau.fr; isabelle.lehecho@univ-pau.fr)

<sup>c</sup> Office National des Forêts (ONF), Direction forêts et risques naturels, Département recherche, développement, innovation, Boulevard de Constance, 77300 Fontainebleau, France (E-mail adress: manuel.nicolas@onf.fr)

## ABSTRACT

Radionuclides  $^{129}\text{I}$  ( $t_{1/2} = 15.7 \times 10^6$  days) and  $^{131}\text{I}$  ( $t_{1/2} = 8.02$  days) are both introduced into the environment due to nuclear human activities. In forest ecosystems, humus degradation over time could result in re-mobilization and then downward migration and/or volatilization of intercepted radioiodine. Humus (mull and moder forms) sampled under deciduous and coniferous trees were spiked with  $^{125}\text{I}^-$  ( $t_{1/2} = 59.4$  days), as a surrogate for  $^{129}\text{I}$  and  $^{131}\text{I}$ , in order to study evolution of its water-available and organic fractions as well as volatilization rate during humus degradation. Evolution of native stable iodine ( $^{127}\text{I}$ ) pools in unspiked humus was also studied.

Nature of the humus' organic matter appears to be an important factor impacting proportions of  $^{125}\text{I}$  soluble and organic fractions and their evolution. A large decrease of  $^{125}\text{I}$  water-extractability occurred in 4 months, being more marked for mull (from ~14-32 to 3-7%) than for moder humus (from ~21-37 to 7-19%). Iodine-125 was mostly organically bound (fraction for mulls and moders : ~54-59 and 41-49%, respectively) and an important fraction (38-43%) was not extractible. At the end of experimentation w-available, organic and residual proportions of added  $^{125}\text{I}$  were relatively similar to results obtained for natural  $^{127}\text{I}$ , involving that added  $^{125}\text{I}$  tends towards native iodine distribution. The composition of moder humus including organic molecules more complex (slow degradation) than mulls (fast degradation) would lead to a slower iodination into some organic complex molecules and therefore higher availability of  $^{125}\text{I}$ . Significant positive correlations between  $^{125}\text{I}$  concentrations and those of dissolved organic carbon for water-available could indicate dual role of organic matter: (1) humic substances of high molecular weight limiting dissolved OC would be iodine sinks and (2) humic substances of low molecular weight contributing to dissolved OC would be a mobile iodine source for subsurface. Humus' organic matter nature impacted also  $^{125}\text{I}$  volatilization. Although of the same order of magnitude, the total volatilization of  $^{125}\text{I}$  was higher for moders (~0.039-0.323%) than mulls (~0.015-0.023%). Volatilization rates for mulls were correlated to w-available fraction ( $R^2 > 0.62$ ), involving that volatilization of  $^{125}\text{I}$  could occur from the humus solution. Contrariwise, the absence of correlation between  $^{125}\text{I}$  volatilization rate and w-available fraction for moders ( $R^2 < 0.26$ ), in addition to higher total volatilization, suggested an additional volatilization source for this humus form.

To our knowledge it is the first time that iodine-humus interaction was investigated. Our results showed that humus is a zone of iodine accumulation by association with organic matter and potential  $^{125}\text{I}$  potentially losses by lixiviation are significantly more important than those by volatilization. Furthermore, nature of the humus' organic matter affects both (i) evolution and intensity of iodine w-availability and (ii) total iodine volatilization.

## 1. Introduction

Natural iodine (I) is composed of  $^{127}\text{I}$ , single stable isotope, and long-lived radionuclide  $^{129}\text{I}$  with a half-life of  $15.7 \times 10^6$  years. Iodine 129 and 131 ( $t_{1/2} = 8.02$  days) are both introduced into the environment because of nuclear human activities (i.e. atmospheric releases following nuclear accidents, reprocessing of radioactive wastes, medical field).  $^{131}\text{I}$  represents a significant and immediate health hazard associated with large-scale nuclear events (UNSCEAR, 2011), while  $^{129}\text{I}$ , due to its extremely long half-life, is one of the most persistent anthropogenic radionuclides in ecosystems representing a challenge in terms of long-term management (Hou *et al.*, 2009).

Among ecosystems that could be impacted by  $^{129}\text{I}$  atmospheric inputs, forests are of major interest because of their large and complex contact surfaces with the atmosphere. These ecosystems can both be a sink of elements by their interception and accumulation, but also a secondary source because of their reemission to the atmosphere and/or their drainage to neighboring ecosystems (Ranger *et al.*, 1995; Shaw, 2007). Because in this system humus layer has a key position, as a transition zone between atmosphere and soil, a better understanding of iodine behavior in this layer can help to better estimate fluxes at this interface.

Although the link between iodine and soil organic matter (OM) has been reported in various studies (e.g. Bostock *et al.*, 2003; Dai *et al.*, 2009; Santschi *et al.*, 2017; Schwehr *et al.*, 2009; Shimamoto *et al.*, 2011; Steinberg *et al.*, 2008b, 2008a; Whitehead, 1973; Xu *et al.*, 2012), few studies were dedicated specifically to humus compartment (Bostock *et al.*, 2003; Takeda *et al.*, 2015). Iodine from humus can be leached during rainy events which may affect its distribution in soils, groundwater, surface water and vegetation. Studies based on chemical extractions to evaluate the importance of the labile fraction (i.e. water-available) of iodine in soils, have shown that labile iodine may be significant (up to 25% of total soil iodine) (e.g. Ashworth *et al.*, 2003; Bostock *et al.*, 2003; Hansen *et al.*, 2011; Hou *et al.*, 2003; Johnson, 1980; Qiao *et al.*, 2012; Takeda *et al.*, 2015). In addition, although organic matter decreases iodine availability, it can also be a source of mobile iodine during organic matter degradation due to formation of colloidal or dissolved organic material. The importance of the link between iodine and dissolved organic matter (DOC) has been reported by Xu *et al.* (2011a) explaining that a small and easily mobilized fraction of OM could behave as a source of iodine under colloidal organic form.

Concerning iodine volatilization, currently available information only relate to soil compartment. A fraction of iodine in soil can be volatilized as  $\text{I}_2$  or  $\text{CH}_3\text{I}$ , following abiotic and biotic processes (e.g. Allard *et al.*, 2010; Keppler *et al.*, 2003; Muramatsu and Yoshida, 1995). Sheppard *et al.* (1994) determined  $^{125}\text{I}$  volatilization from peat soil in laboratory experiments and found a loss of only 0.07% over 66 days. Similarly, Bostock *et al.* (2003) found a small  $^{125}\text{I}$  loss by volatilization (total loss of 0.011% over 22 days) from forest soils, due to the high retention of I by organic matter. Although

volatile iodine amounts reported from laboratory experiments appear low, *Sive et al. (2007)* identified forests as a terrestrial source of methyl iodide ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) in North Carolina atmosphere.

Humus degradation over time could result in iodine re-mobilization and then downward migration and/or volatilization. To date, no study has been conducted on the link between the organic matter degradation of humus and (a) the volatilization of I and (b) the evolution of I water-availability as well as I organic pool fractions from this compartment. In the work presented here, incubation experiments with  $^{125}\text{I}$  were conducted as an attempt to quantify these processes.

## 2. Material and Methods

### 2.1. Humus sampling

Six humus were sampled under four deciduous (Oak: CHP40 and CHS35; Beech: HET25 and HET29) and two coniferous (Silver fir: SP25 and SP63) forests of the French RENECOFOR network (i.e. National Network for the long term Monitoring of Forest Ecosystem) managed by ONF (i.e. National Forest Board) ([www.onf.fr/renecofor](http://www.onf.fr/renecofor); last visited on 16-07-2018). Different forest species have been chosen because of the wide variety of plant debris that can be supplied to the soil impacting the nature of the humus' organic matter. Localisation of these six sampling sites is shown in **Supplementary Information (SI) Figure art.4 - S1**. Humus were representative of two extreme levels of OM turnover (classification according to *Brethes (1997)*), i.e. fast (eumull and mesomull) and slow (dysmoder and moder) turnover (**Table art.4 - 1**).

**Table art.4 - 1** : Sites description for the six studied humus.

Plot	Type of tree specie	Dominant tree specie	Type of humus	Levels of OM turnover
CHP40	Deciduous	Oak	Eumull	Fast
CHS35	Deciduous	Oak	Dysmoder	Slow
HET25	Deciduous	Beech	Eumull	Fast
HET29	Deciduous	Beech	Dysmoder	Slow
SP25	Coniferous	Silver Fir	Mesomull	Fast
SP63	Coniferous	Silver Fir	Moder	Slow

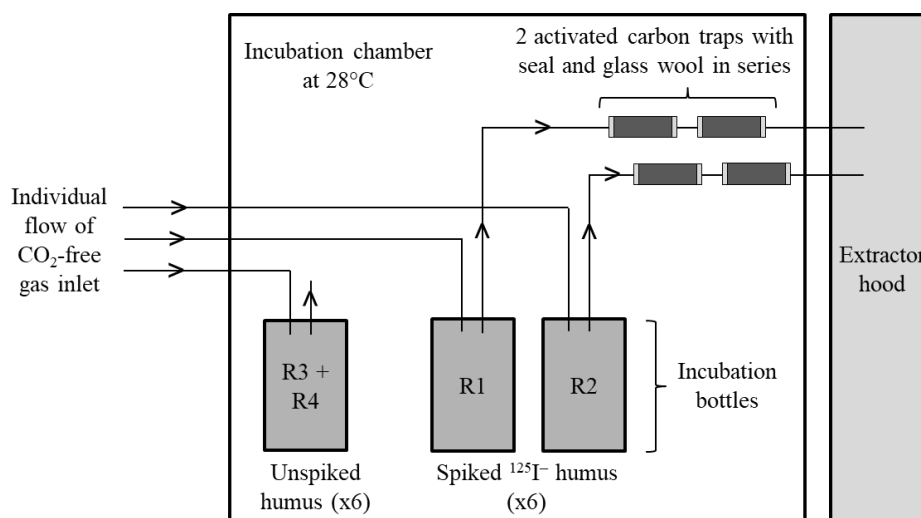
Sampling was carried out from 2<sup>nd</sup> to 20<sup>th</sup> October 2017. About 2 kg (wet mass) of humus, carefully separated by hand, were sampled and kept in closed plastic bags. An additional sorting was performed in laboratory to remove debris of moss and branch, then humus were cut with chisel (size of pieces of ~1cm) before field water contents measurement (~100-300%). Samples were stored at 4 °C before being spiked with iodide-125.

## 2.2. Preparation of $^{125}\text{I}$ spiked humus and uncontaminated ones

The six humus were spiked before incubation phase with the radioisotope  $^{125}\text{I}$  ( $t_{1/2} = 59.9$  days) as iodide ( $\text{I}^-$ ) form. Between 152 and 181 g (dry mass) of humus were placed in plastic tray and contaminated uniformly by the spiking solution (about 40 kBq/g (62 pg/g) of dry humus). To obtain a homogeneous contamination of humus, they were saturated in solution (uniform addition of spiking solution volume until water saturation) and then well-mixed with a metal spatula. The contaminated-water-saturated humus were air-dried (<1h) until the target moistures of humus were reached (final moisture about 300-800%). After sampling for t-0 measurements (see §2.4.), spiked humus were transferred into 1 or 2 L glass bottles, in duplicate (R1 and R2) (total of 12 incubation bottles), and then connected to the incubation chamber (**Figure art.4 - 1**; see §2.3.). The incubation bottles were periodically shaken (~once a week) to homogenize water content and their weights were monitored. The water contents decreased during incubation time (**SI Figure art.4 - S2**). For the unspiked humus dedicated to follow stable iodine evolution, the same procedure was followed using ultra-high quality water (>18 M $\Omega$ ·cm) to reach the initial moisture. The humus were sampled for t-0 measurements and transferred into six incubation bottles to be sampled in duplicate (samples R3 and R4).

## 2.3. Incubation design

**Figure art.4 - 1** illustrates the experimental incubation system. The 18 bottles containing spiked and unspiked humus were placed in incubation chambers kept at a temperature of 28 °C to hasten the rate of humus decomposition rate. Each incubation bottle was connected to alpha-air ( $\text{CO}_2$ -free gas) inlet that was calibrated at  $20 \pm 2$  ml  $\text{min}^{-1}$ . For incubation bottles with contaminated humus, volatile  $^{125}\text{I}$  produced within the incubation bottles was trapped at the system outlet on activated carbon (CHEMVIRON CARBON, nuclearcarb, grade 207B 1,5KI) traps conditioned in glass tubes (~7g per trap) with seal and glass wool. Two activated carbon traps were placed in series to ensure that all volatile iodine was trapped.



**Figure art.4 - 1** : The experimental incubation system.

## 2.4. Humus and activated carbon traps sampling

Periodically, the incubation bottles of spiked humus were opened to sample about 5 g dry weight of humus for measurements ( $n = 1$  per incubation bottle). About 2.5g were dedicated to water content determination, and then measurements of total  $^{125}\text{I}$  activity and carbon-to-nitrogen (C/N) ratio after drying at  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  were performed (cf. §2.6.). About 2 g dry weight were sampled for successive desorption by ultrapure water and tetra methyl ammonium hydroxide (TMAH) (cf. §2.5.). About 0.5 g dry weight was sampled for total determination of  $^{125}\text{I}$  (cf. §2.6.). These samplings were realised six times after  $t=0$ , i.e 7, 14, 35, 56, 84 and 112 days of incubation (labelled in the document  $t-0$ ,  $t-7$ ,  $t-14$ ,  $t-35$ ,  $t-56$ ,  $t-84$  and  $t-112$ , respectively).

For unspiked humus, sampling was:  $\sim 2.5\text{ g}$  dry weight for water content and carbon-to-nitrogen (C/N) ratio measurements,  $\sim 2\text{ g}$  dry weight for successive desorption,  $\sim 0.5\text{ g}$  dry weight for total extraction of  $^{127}\text{I}$ . Sampling was made in duplicate per incubation bottle (R3 and R4) and twice:  $t-0$  (just before humus incubation) and  $t-112$  days (4 months incubation).

During the incubation, the active carbon traps were sampled with a delay from days at the beginning of incubation to week at the end of incubation. The activated carbon traps were transferred from the glass tube to a plastic tube for  $\gamma$ -spectrometry measurements (cf. §2.7.1). The  $^{125}\text{I}$  volatilization rate ( $\text{d}^{-1}$ ) was defined as ratio of  $^{125}\text{I}$  activity measured in the activated carbon traps during the sampling time ( $\text{Bq d}^{-1}$ ) and total activity of  $^{125}\text{I}$  in the incubation bottle. The second activated carbon trap accounted on average for  $14 \pm 21\%$  of total  $^{125}\text{I}$  trapped.

## 2.5. Successive chemical extractions of humus iodine

A sequential extraction procedure was used to estimate pools of water-available iodine (i.e. w-available fraction) and I associated to organic matter (i.e. organic fraction) in humus (Hansen *et al.*, 2011; Shetaya *et al.*, 2012). At each sampling time, the target I pools were obtained after 1) three successive extractions by ultrapure water (w-available fraction) followed by 2) three successive extractions by 5% TMAH (organic fraction) at room temperature as previously optimised for soil samples (Roulier *et al.*, 2018). Final  $^{125}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$  concentrations in the solid and solution obtained at each stage of the three successive extractions were plotted and fitted with a linear regression model to generate y-intercepts corresponding to the percentage of the considered available  $^{125}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$  fraction (Teramage *et al.*, 2018). About 9-15 g of wet humus ( $\sim 2-3\text{ g}$  of dry humus) were weighted in a 50 mL polypropylene sterile centrifuge tube, then a given volume of extracting solution (ultrapure water or 5% TMAH, Sigma-Aldrich, Germany, 25 wt% in  $\text{H}_2\text{O}$ ) was added (i) to keep wet humus always in contact with solution and (ii) to maintain same v/w ratio (dry weight) during successive extractions (volume ranged between 18 and 30 mL according to humus sample). For each extraction step, tubes were mechanically stirred at room temperature for 3h at 300 rpm (IKA, KS250). After centrifugation at 10



000 g for 25 min (w-available fraction) or 40 min (organic fraction), supernatants were filtered (0.22  $\mu\text{m}$ , PES filter) and stored at 4 °C until analysis. Reagents blanks were subjected to the same procedure.

## 2.6. Total iodine extraction

Alkaline extraction with TMAH was used for total determination of  $^{127}\text{I}$  in unspiked humus samples (Shetaya *et al.*, 2012; Watts and Mitchell, 2008). Approximately 0.5g dry mass of humus were weighed directly into a 50mL DigiTUBE (polypropylene) and mixed with 10 mL of 5% TMAH. Reagents blanks were added in each digestion run. Tubes were placed at 90 °C for 3h on a sand bath (t-0) or in a temperature-controlled digestion system (DigiPREP, SCP Science) (t-112). After heating, solutions were diluted to 20 mL with ultrapure water. After settling overnight, digested samples were filtered at 0.22  $\mu\text{m}$  (PES filter) and stored at 4 °C until analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for  $^{127}\text{I}$ . The same procedure was used for  $^{125}\text{I}$  spiked humus in order to estimate the extraction efficiency by comparison with direct solid gamma spectrometry analysis. The extraction efficiency ranged from 70 to 85 %, thus, at t-0 and t-112 total  $^{127}\text{I}$  concentrations in humus were corrected by factor of  $\approx 1.5$  and  $\approx 1.2$ , respectively.

## 2.7. Iodine, pH, carbon and microbial activities measurements

### 2.7.1. Radioiodine ( $^{125}\text{I}$ ) and stable iodine ( $^{127}\text{I}$ )

The radioiodine analysis for both liquid extracts and solid samples was carried out using a hyper pure germanium gamma spectrometer (Itech Instruments, GCD 30-190X). All activity measurements were decay corrected back to December 1<sup>st</sup>, 2017. The detection limit was around 0.3 Bq per sample (0.015 Bq mL<sup>-1</sup> for a 20 mL sample) and the analytical uncertainties is around 7% ( $2\sigma$ ).

The stable iodine analysis was realised with an Agilent 7500ce ICP-MS (Agilent Technologies, Tokyo, Japan) using external calibration in ultrapure water (water samples) or 0.05% TMAH (organic fraction and total iodine extraction). The instrumental detection limits of I ranged between 0.07 and 0.89  $\mu\text{g L}^{-1}$  depending on the sample matrix. Typical analytical precision was lower than 5% (relative standard deviation (RSD), 10 replicates).

### 2.7.2. pH<sub>water</sub>, total carbon and nitrogen, and dissolved organic carbon

pH was measured in the first water extract (pH<sub>water</sub>). The carbon and nitrogen contents of the solid samples were determined with a CHNOS Elemental Analyzer (Elementar, Vario El cube). The quantity and quality of organic matter were determined using a microplate reader (TECAN M1000). UV-absorbance measurements (for the three extracts with water and TMAH) were used for organic carbon determination (Carter *et al.*, 2012) and fluorescence measurements (for the first extract with water and TMAH) ( $\lambda_{\text{ex}}370$  nm and  $\lambda_{\text{em}}450$  and 500 nm) allowed to calculate fluorescence index (FI) as the ratio of emission intensity at 450 nm to that at 500 nm for a fixed excitation wavelength of 370 nm

(Johnson *et al.*, 2011; McKnight *et al.*, 2001). The FI is commonly employed as an indicator of dissolved organic carbon quality. McKnight *et al.* (2001) demonstrated that the FI decreased as function of aromaticity for fulvic acid samples.

### 2.7.3. Microbial activities

Community-level physiological profiles (CLPP) were assessed with the Biolog EcoPlate™ (Biolog, Hayward, CA, USA). They contain 31 of the most useful carbon sources (C-sources) for soil community analysis in triplicate and three controls with no substrate. Formation of purple colour and increase of optical density at 590 nm (OD<sub>590</sub>) occurred when microorganisms use the carbon source and begin to respire (Leflaive *et al.*, 2005; Biolog data sheet). About one mL of the first water-extract (n = 1) was recovered prior to filtration and diluted 5-fold to have a w/v ratio of 1/100 (Pohlad and Owen, 2009) with 0.22 µm filtered UHQ water (PES). For each plate, 150 µL of water-extracts of two humus samples and one blank were inoculated into microplate wells and incubated at 25 °C in the dark for up to 96 hours. The OD<sub>590</sub> was measured every 24 hours for 4 days using a microplate reader set to a wavelength of 590 nm (TECAN M1000). The OD<sub>590</sub> measured was corrected by subtracting the value of the respective control well (net OD<sub>590</sub>). Occasionally resulting negative values were set to zero. The final reading time was chosen by counting the number of wells at time point ( $n_t$ ) for which net OD<sub>590</sub> exceeds 0.1. The time with the greatest change (i.e.  $n_t - n_{t-1}$  was maximum) was selected (Glimm *et al.*, 1997; Grove *et al.*, 2004). Once counting done for overall plates and communities, the reading time of 48 h was thus selected. In order to evaluate change of CLPP over incubation time and among humus nature, the number of positive C-sources, i.e. with a net OD<sub>590</sub> above of 0.4, was enumerated (Colinon-Dupuich *et al.*, 2011; Verschuere *et al.*, 1997).

### 2.8. Modelling the kinetic evolution of iodine pools

Evolutions of <sup>125</sup>I water-available, organic and residual fractions over time were modeled with a first kinetic law of the form (Eq. 1):

$$y = (A_0 - A_f) \times e^{-kt} + A_f \quad (\text{Eq. 1})$$

With  $A_0$  = percentage of considered <sup>125</sup>I-pool at t=0;  $A_f$  = final percentage of <sup>125</sup>I-pool considered once stabilization is reached;  $k$  = rate coefficient (day<sup>-1</sup>);  $t$  = incubation time (day).

In line with Bostock *et al.* (2003) modelling iodine volatilization rate over time with a first kinetic law, the cumulative fluxes of volatilized <sup>125</sup>I were modeled with a first kinetic law of the form (Eq. 2):

$$y = A_f^v \times (1 - e^{-k_v t}) \quad (\text{Eq. 2})$$

With  $A_f^v$  = total flux of volatilized <sup>125</sup>I;  $k_v$  = rate coefficient (day<sup>-1</sup>);  $t$  = incubation time (day).

Equations 1 and 2 were resolved by the least square method for fitting model to the data observed in this study.

### 3. Results & Discussion

#### 3.1. Evolution of humus parameters during incubation

Mean values of  $\text{pH}_{\text{water}}$ , carbon content (%C) and carbon-to-nitrogen (C/N) ratio of humus for the incubation period are presented in **Table art.4 - 2**. Values for each sampling time are presented in **SI Table art.4 - S1** and **Table art.4 - S2**.

**Table art.4 - 2** : Mean values ( $\pm$  standard deviation) of  $\text{pH}_{\text{water}}$ , carbon content (%C) and carbon-to-nitrogen (C/N) ratio of spiked (R1 and R2) and unspiked (R3 and R4) humus.

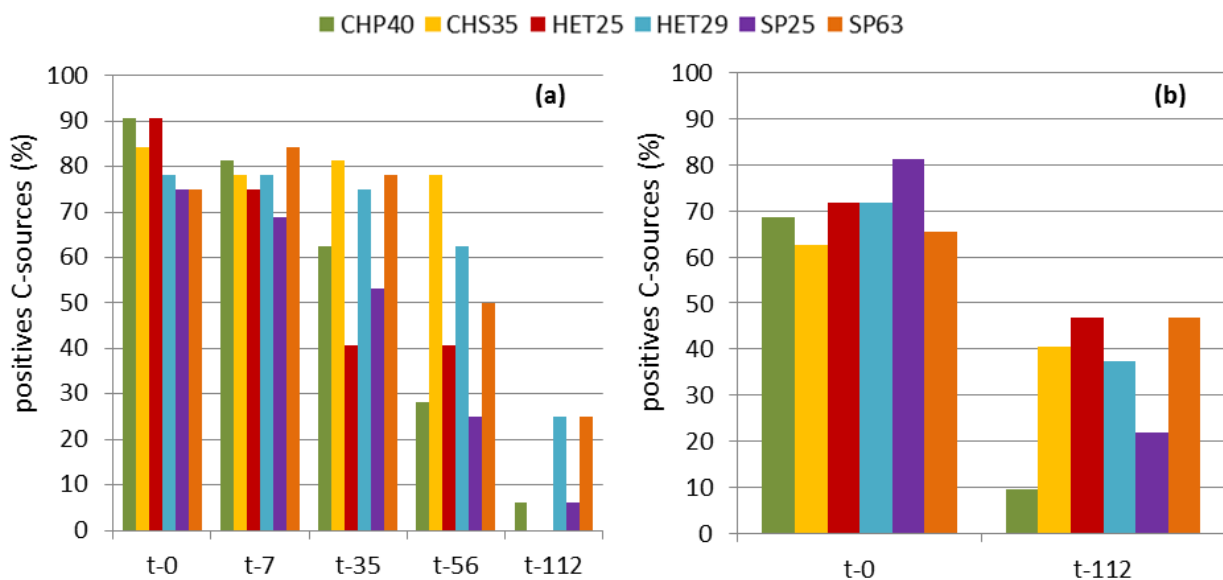
		$\text{pH}_{\text{water}}$	%C	C/N ratio
<b>CHP40 (mull)</b>	R1-R2	$6.4 \pm 0.3$	$41.1 \pm 1.6$	$19.4 \pm 1.6$
	R3-R4	$6.3 \pm 0.2$	$39.5 \pm 2.4$	$20.6 \pm 1.9$
<b>CH35 (moder)</b>	R1-R2	$6.1 \pm 0.9$	$42.7 \pm 1.1$	$16.4 \pm 1.1$
	R3-R4	$6.4 \pm 0.5$	$42.7 \pm 0.6$	$17.7 \pm 0.6$
<b>HET25 (mull)</b>	R1-R2	$6.9 \pm 0.4$	$35.5 \pm 1.6$	$20.0 \pm 1.1$
	R3-R4	$6.4 \pm 0.5$	$32.9 \pm 1.3$	$19.2 \pm 0.9$
<b>HET29 (moder)</b>	R1-R2	$6.2 \pm 0.3$	$44.4 \pm 1.6$	$18.6 \pm 1.6$
	R3-R4	$6.1 \pm 0.3$	$44.1 \pm 0.9$	$20.0 \pm 1.8$
<b>SP25 (mull)</b>	R1-R2	$7.2 \pm 0.4$	$39.3 \pm 1.9$	$24.2 \pm 2.5$
	R3-R4	$6.9 \pm 0.4$	$38.7 \pm 2.0$	$25.7 \pm 1.2$
<b>SP63 (moder)</b>	R1-R2	$5.8 \pm 0.5$	$46.1 \pm 1.2$	$20.7 \pm 1.5$
	R3-R4	$5.4 \pm 0.4$	$45.0 \pm 0.6$	$21.3 \pm 0.8$

On average over the incubation time,  $\text{pH}_{\text{water}}$  showed no significant variation. CHP40, CHS35, HET29 and SP63 humus were slightly more acidic ( $\text{pH}_{\text{water}} \sim 5-6$ ) than HET25 and SP25 humus ( $\text{pH}_{\text{water}} \sim 7$ ). That result is consistent with humus forms classification where moder forms are more acidic than mull forms which have neutral or slightly acidic pH (Duchaufour, 1950). The carbon contents showed no significant variation during incubation and ranged from 33 to 46% according to humus. The C/N ratios were  $\sim 19-26$  for mull forms (i.e. CHP40, HET25 and SP25) and of  $\sim 16-21$  for moder forms (i.e. CHS35, SP63 and HET29). These ratios were slightly fewer than those reported by Brethes (1997) for previous samplings for these sites (C/N values of: CHP40 = 35; CHS35 = 22; HET25 = 29; HET29 = 22; SP25 = 37 and SP63 = 24), could be due to spatial and temporary variability. In our study, the C/N ratios were relatively constant during incubation and duplicates showed a similar pattern across incubation time. According to Duchaufour (1950), decomposition of organic matter with a high C/N ratio ( $\sim 15-20$ ) is slow and results in the only release of carbon dioxide, totality of nitrogen being used to microbial syntheses.

Concentrations of dissolved organic carbon of water-extracts for spiked humus are presented **Table art.4 - S3**. Considering first extract (W1), DOC concentrations in water-extracts were higher for moder than for mull humus (on average  $\sim 400-590$  and  $\sim 150-340 \text{ mg L}^{-1}$ ), probably due to carbon

contents slightly higher (~43-46 and 36-41%, respectively; **Table art.4 - 2**). The fluorescence index (FI) of TMAH-extracts was inferior to water-extracts, suggesting that organic matter TMAH-extracted was more aromatic than the water-extracted one (**Figure art.4 - S3**; McKnight *et al.*, 2001). Moreover, these FI showed no significant evolution over incubation time. As detailed analysis about composition of residue was not carried out, it is therefore unclear which nature of molecules constituted the residual fraction. However, it can be expected that residual fraction would be composed of more complex OM and consequently undissolved by water nor TMAH. Hence, aromaticity or molecular weight of OM could increase as  $w\text{-available} < \text{TMAH-available} < \text{residual fractions}$ .

Community-level physiological profiles (CLPP) assessed with the Biolog EcoPlate™ are presented **Figure art.4 - 2**. For spiked humus, at t-0 the number of positive C-sources presented no significant difference among humus and accounted for ~70-90% of the tested sources. However, the number of positive C-sources for CHS35, HET29 and SP63 was quite similar until t-56 (~50-80% positive C-sources) then drastically decreased at t-112; whereas for CHP40, HET25 and SP25, the decrease started at t-35 (~40-60% positive C-sources) then also drastically decreased at t-112. The profiles of unspiked humus were relatively similar at t-0 (~60-80% positive C-sources), and a decrease was also observed at t-112 (~10-50% positive C-sources). Thus, microbial activities of mull humus (i.e. CHP40, HET25 and SP25) seemed to decrease more rapidly than those of moder humus (i.e. CHS35, HET29 and SP63).

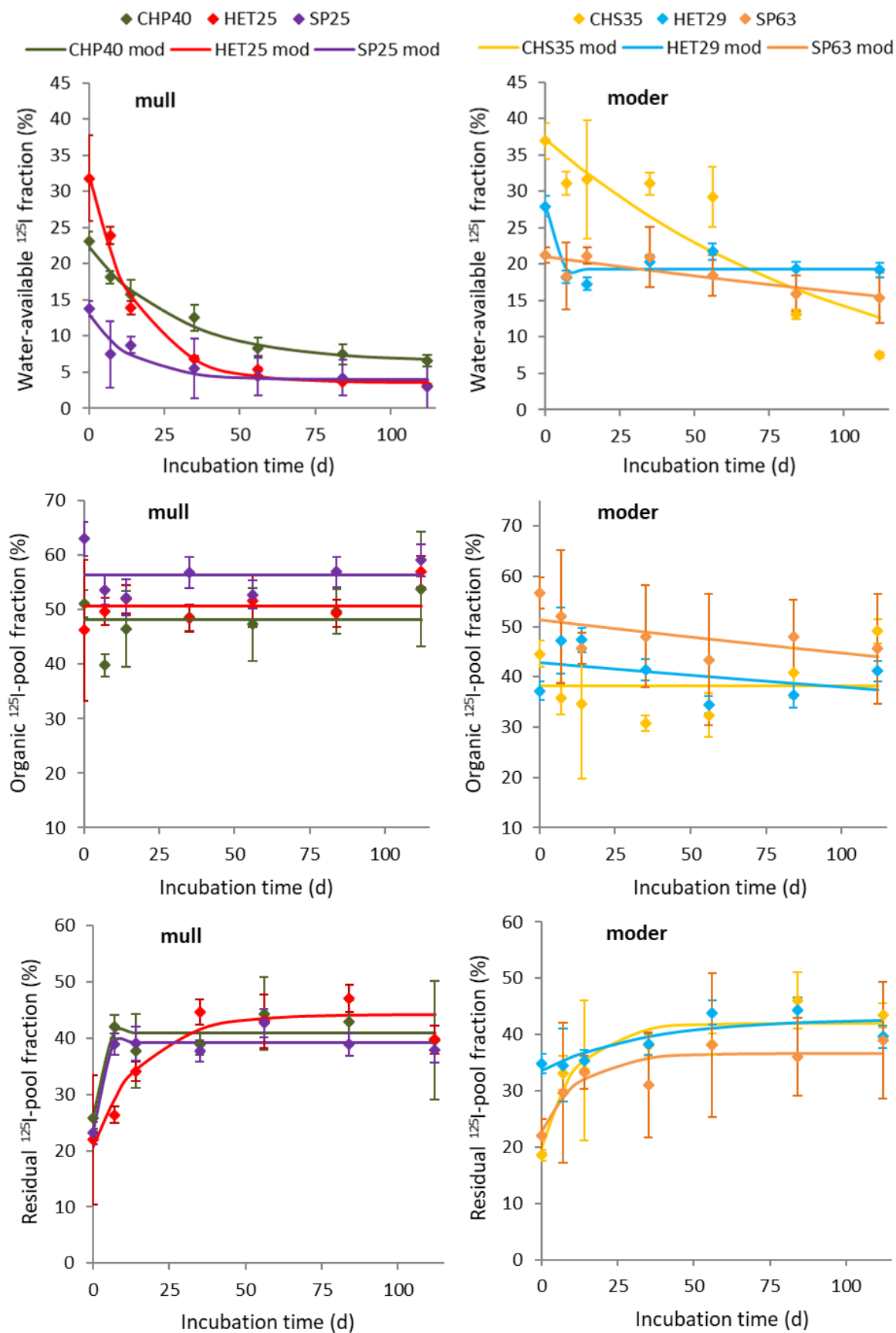


**Figure art.4 - 2** : Carbon sources proportion of Biolog Microplates accounted as positives for each sampling time for (a) spiked humus (R1) and (b) unspiked humus (R3) (n = 1).

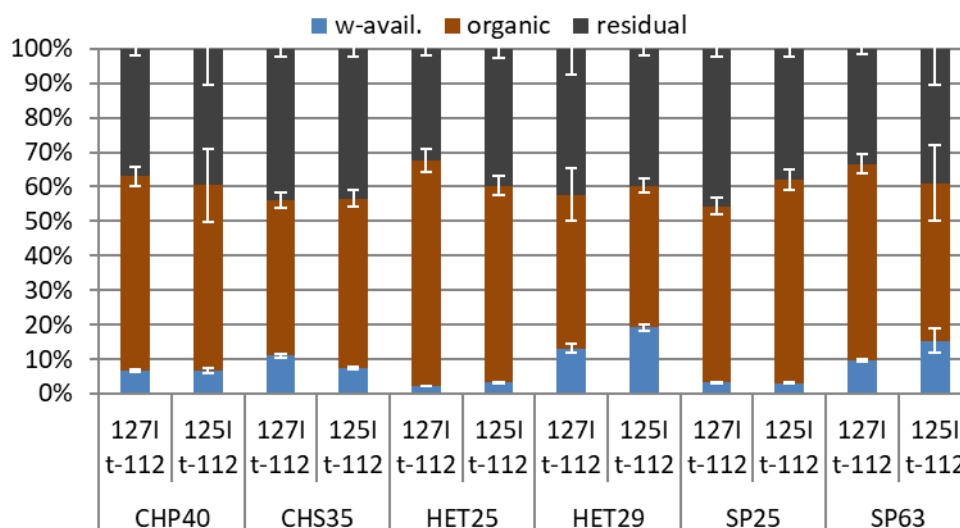
### 3.2. Evolution of iodine w-availability and its organic-pool

Detailed data of  $^{125}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$  concentrations for the three successive water-extractions and TMAH-extractions, and total  $^{125}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$  concentrations of humus are compiled **Table art.4 - S4** and **Table art.4 - S5**. Evolutions of  $^{125}\text{I}$  water-available, organic and residual fractions are shown in **Figure art.4 - 3**. Corresponding modelisation results obtained from Eq. 1 (cf. §2.8.) are compiled **Table art.4 - S6**. Native  $^{127}\text{I}$  water-available, organic and residual fractions at the end of experiment (t-112) for unspiked humus are compared to those of added  $^{125}\text{I}$  at t-112 in **Figure art.4 - 4**. Corresponding detailed data are reported in **Table art.4 - S7** and **Table art.4 - S8**, respectively for spiked and unspiked humus. Residual fraction was calculated as the difference of total iodine in humus minus the sum of w-available and organic fractions.

Given uncertainties, total  $^{125}\text{I}$  activities were similar across incubation time for all humus with a mean for duplicates and the seven sampling dates of: CHP40 =  $37 \pm 3$ , CHS35 =  $42 \pm 5$ , HET25 =  $38 \pm 4$ , HET29 =  $42 \pm 4$ , SP25 =  $37 \pm 3$  and SP63 =  $36 \pm 4$  kBq g<sup>-1</sup> (**Figure art.4 - S4**). Total concentrations of stable iodine naturally present in unspiked humus were constant over incubation period for all humus ranging from 2.7 to 5.3 mg kg<sup>-1</sup> with a mean for duplicates and the two sampling periods of: CHP40 =  $2.7 \pm 0.2$ , CHS35 =  $3.5 \pm 0.2$ , HET25 =  $3.1 \pm 0.2$ , HET29 =  $5.3 \pm 0.3$ , SP25 =  $2.9 \pm 0.7$  and SP63 =  $4.7 \pm 0.3$  mg kg<sup>-1</sup>.



**Figure art.4 - 3 :** Evolution of added  $^{125}\text{I}$  water-available, organic and residual fractions according to incubation time for mull and moder humus. Dots correspond to experimental mean of duplicates with standard deviation and lines correspond to model fitted to experimental data.



**Figure art.4 - 4 :** Native  $^{127}\text{I}$  water-available, organic and residual fractions at the end of experiment (t-112) for unspiked humus, compared to those of added  $^{125}\text{I}$  at t-112. Mean values for duplicates and standard deviation.

Significant differences in  $^{125}\text{I}$  water extractability were found among humus samples. The initial (t-0) proportions of  $^{125}\text{I}$  w-available ranged from ~14 to 37% (CHS35 =  $36.9 \pm 2.5$ , HET25 =  $31.8 \pm 5.9$ , HET29 =  $28.0 \pm 1.4$ , CHP40 =  $23.1 \pm 1.3$ , SP63 =  $21.2 \pm 1.1$  and SP25 =  $13.8 \pm 0.7\%$ ). Important decrease in  $^{125}\text{I}$  w-extractability occurred over the incubation time for all samples with different kinetics to reach at t-112: CHS35 =  $7.5 \pm 0.4$ , HET25 =  $3.2 \pm 0.2$ , HET29 =  $19.2 \pm 1.0$ , CHP40 =  $6.6 \pm 0.8$ , SP63 =  $15.4 \pm 3.4$  and SP25 =  $3.0 \pm 0.2\%$  (**Figure art.4 - 3**). For mull humus samples, i.e. CHP40, HET25 and SP25, the  $^{125}\text{I}$  w-available fraction decreased by factor of 3.5, 10.0 and 4.6, respectively, with kinetic ranging from a factor 2 ( $k_w \sim 0.034, 0.063$  and  $0.069 \text{ d}^{-1}$ , respectively;  $R^2 > 0.90$ ) and remaining quite stable after 2-3 months incubation to reach the lowest values. For HET29 humus, the initial proportion of  $^{125}\text{I}$  w-available (~28%) decreased rapidly (< one week after contamination) then stabilized with the highest proportion of water-available  $^{125}\text{I}$  (~19%) at the end of incubation. Finally, CHS35 and SP63 humus presented continuous and slowest decreases of the  $^{125}\text{I}$  w-available fraction ( $k_w \sim 0.010$  and  $0.003 \text{ d}^{-1}$ , respectively;  $R^2 > 0.73$ ) from beginning to the end of study. Concerning stable iodine, at the end of incubation,  $^{127}\text{I}$  w-available fractions for unspiked humus accounted for: CHP40 =  $6.6 \pm 0.3$ , CHS35 =  $11.0 \pm 0.6$ , HET25 =  $2.2 \pm 0.1$ , HET29 =  $13.1 \pm 1.3$ , SP25 =  $3.3 \pm 0.2$  and SP63 =  $9.7 \pm 0.5\%$ . After 4 months, w-available proportions of added  $^{125}\text{I}$  were relatively similar to results obtained for natural  $^{127}\text{I}$  (**Figure art.4 - 4**), involving that added  $^{125}\text{I}$  tends towards native iodine distribution. Furthermore, nature of the humus' appears to be an important factor impacting the level of  $^{125}\text{I}$  water-availability and its evolution with time. Indeed, a large decrease of  $^{125}\text{I}$  extractability occurred for mull humus (i.e. CHP40, HET25 and SP25) with w-available fraction decreasing from ~14-32 to 3-7%; whereas for moder humus (i.e. CHS35, HET29 and SP63) the decrease of  $^{125}\text{I}$  extractability was slower and less important (from ~21-37 to 7-19%) (**Figure art.4 - 3**). To our knowledge this is the first study of iodine-humus interaction, so direct comparison with literature data is therefore difficult. However, the results obtained

for humus are in agreement with those previously obtained for soils (Ashworth *et al.*, 2003; Bostock *et al.*, 2003; Hansen *et al.*, 2011; Hou *et al.*, 2003; Qiao *et al.*, 2012; Takeda *et al.*, 2015). All these authors, regardless the type of iodine addition (stable or radioactive, iodide or iodate), observed a decrease in its water-available fraction with time. Bostock *et al.* (2003) conducted batch sorption studies to examine behaviour of  $^{125}\text{I}^-$  in coniferous forest soils over 6 months period. They evidenced an important decreases of  $^{125}\text{I}$  w-available within the first month (from 54 to 6 %) followed by a slower decrease during the last 5 months to reach about 3%. Their short-term study of 48 hours showed that about 38% of initially added  $^{125}\text{I}^-$  was unavailable after only 30 minutes, indicating that rapid sorption occurred (Bostock, 2004). For Japanese pine forest soils spiked with stable iodine ( $\text{I}^-$  and  $\text{IO}_3^-$ ) and incubated 1 and 14 days, Takeda *et al.* (2015) found an important decrease in the iodine w-available with incubation time (from 75 to 7 and 33 to 5% for  $\text{I}^-$  and  $\text{IO}_3^-$ , respectively).

The TMAH-extraction showed that an important  $^{125}\text{I}$  fraction was immediately associated to the organic fraction with initial proportions of: CHP40 =  $51.1 \pm 2.6$ , CHS35 =  $44.5 \pm 2.6$ , HET25 =  $46.2 \pm 12.9$ , HET29 =  $37.2 \pm 1.9\%$ , SP25 =  $63.0 \pm 2.0$  and SP63 =  $56.8 \pm 3.1$  (**Figure art.4 - 3**). Surprisingly, considering uncertainties, the  $^{125}\text{I}$  organic fractions did not change significantly during incubation, excepted for CHS35. For this humus, the  $^{125}\text{I}$  organic fraction decreased until t-35 from ~45 to 31% and then increased until t-112 to ~49%. At t-112, mull humus (i.e. CHP40, HET25 and SP25) presented slightly higher  $^{125}\text{I}$  organic fractions than moder humus (i.e. CHS35, HET29 and SP63): ~54-59 and 41-49%, respectively (**Figure art.4 - 3**). For native iodine in unspiked humus, at the end of incubation  $^{127}\text{I}$  organic fractions accounted for: CHP40 =  $56.3 \pm 2.1$ , CHS35 =  $44.9 \pm 0.2$ , HET25 =  $65.3 \pm 2.0$ , HET29 =  $44.5 \pm 7.7$ , SP25 =  $51.0 \pm 2.4$  and SP63 =  $56.8 \pm 0.1\%$ . Iodine-127 was therefore also mostly organically bound in most samples (~45-65%) and, as observed for the w-available fraction, proportions of added  $^{125}\text{I}$  recovered in the organic fraction were close to native iodine distribution (**Figure art.4 - 4**). Similarly, Hansen *et al.* (2011) found that humic substances extracted with 5% TMAH represented about 49-60% of total  $^{127}\text{I}$  and  $^{129}\text{I}$  for a composite of Danish soils. In Qiao *et al.* (2012),  $^{129}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$  were mainly distributed in OM related fraction (38 and 55%, respectively). Ashworth *et al.* (2003) found that NaOH extracted on average 60% of added  $^{125}\text{I}$ . In Bostock *et al.* (2003),  $^{125}\text{I}^-$  has been shown to associate mostly with humic substances within the soil with 87% of added iodine extracted by NaOH. However, these authors indicated that this percentage was overestimated because  $^{125}\text{I}$  w-available fraction was included in this fraction. Xu *et al.* (2011b) demonstrated that humic substances accounted for around 55 and 46% of the total  $^{127}\text{I}$  and  $^{129}\text{I}$  in soils, respectively.

In our study, the initial proportions of residual  $^{125}\text{I}$ -pool were relatively similar (~19-26%), excepted for HET29 showing slightly higher proportion (CHP40 =  $25.8 \pm 1.8$ , CHS35 =  $18.6 \pm 0.9$ , HET25 =  $22.0 \pm 11.5$ , HET29 =  $34.8 \pm 1.7$ , SP25 =  $23.1 \pm 2.0$  and SP63 =  $22.0 \pm 3.0\%$ ; **Figure art.4 - 3**). The residual  $^{125}\text{I}$  proportions increased within the first month of incubation with different kinetics to reach at t-112: CHP40 =  $39.6 \pm 10.6$ , CHS35 =  $43.4 \pm 2.2$ , HET25 =  $39.8 \pm 2.5$ , HET29 =  $39.7 \pm 2.0$ , SP25 =  $37.9 \pm 2.2$  and SP63 =  $39.0 \pm 10.4\%$ . The CHP40 and SP25 humus presented the fastest increase

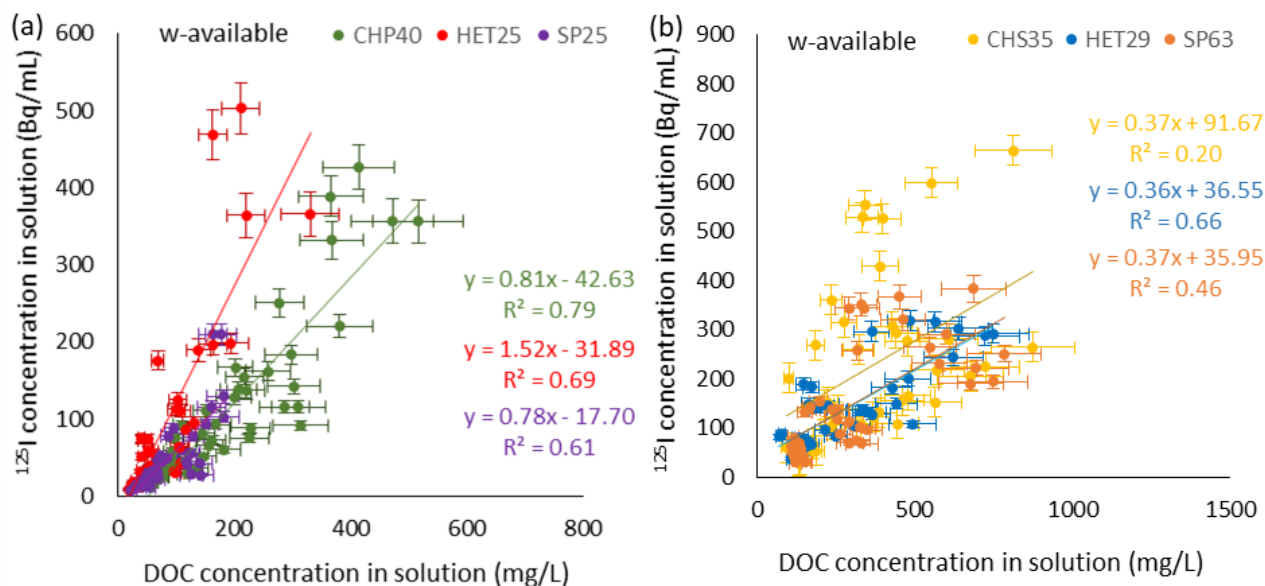


(for CHP40, stabilization after one week; for SP25,  $k_r \sim 0.56 \text{ d}^{-1}$ ;  $R^2 = 0.93$ ) with initial  $^{125}\text{I}$  residual proportion multiplied by a  $\sim 1.5$  factor after only 14 days and remaining constant during the rest of incubation period. For CHS35, HET25 and SP63 humus, initial proportions increased by a factor of  $\sim 2$  to reach steady values after  $<$  two months ( $k_r \sim 0.09, 0.06$  and  $0.08 \text{ d}^{-1}$ ;  $R^2 = 0.89, 0.91$  and  $0.84$ ; respectively). Finally, HET29 humus, whose initial residual fraction was the highest, presented the slowest and lowest increase ( $k_r \sim 0.03 \text{ d}^{-1}$ ,  $R^2 = 0.74$ ). A relatively large part of  $^{125}\text{I}$  ( $\sim 40\%$ ) was therefore found in the residue not extractable with TMAH at ambient temperature. Same observation was made for native iodine in unspiked humus with residual proportion in the same order of magnitude ( $\sim 33\text{-}46\%$ ) (**Figure art.4 - 4**). Since the  $^{125}\text{I}$  organic fractions did not change significantly over incubation, the extent of  $^{125}\text{I}$  w-available fractions decrease was reflected in the one  $^{125}\text{I}$  residual fractions increase for mull humus whose w-available fractions decline was the most pronounced (**Figure art.4 - 3**). However, this finding was not noticeable for moder humus, possibly because of smaller decrease of w-available fraction. From these results, evolution of iodination of organic matter is unclear requiring further analysis to determine organic matter composition extracted with TMAH and that of residual.

It appears that  $^{125}\text{I}$  is progressively stronger linked to humus components, depleting w-availability of iodine. This iodination evolved differently according to humus form. The composition of moder humus containing probably more complex organic molecules (slow degradation) than mulls (fast degradation) would lead to slower iodination of organic complex molecules and therefore higher w-availability of  $^{125}\text{I}$  in moders than mulls. This would be consistent with previous studies showing that lowest molecular weight (LMW) humic substances react more easily with iodine due to greater surface area which may provide greater accessibility to reactive sites contrary to high molecular weight (HMW) humic substances whose iodination could be time-dependent (Bowley *et al.*, 2016; Xu *et al.*, 2011b, 2011a). From soils of Savannah River Site, Xu *et al.* (2011a) observed that the LMW fractions (3-50 kDa) have sorbed higher amount of added iodine ( $\text{I}^-$  and  $\text{IO}_3^-$ , separately) than the  $>50$  kDa fractions 72h after addition. In humic acids spiked with  $^{129}\text{I}$  ( $\text{I}^-$  and  $\text{IO}_3^-$ , separately) and analysed by SEC-ICP-MS, Bowley *et al.* (2016) suggested that a greater proportion of native  $^{127}\text{I}$  was present in HMW fraction compared to spiked  $^{129}\text{I}$ . They found preferential binding of added  $^{129}\text{I}$  to LMW fractions of humic acids in contrast to native  $^{127}\text{I}$ . In the same way, Xu *et al.* (2011b) found a strong positive correlation between  $^{127}\text{I}$  content and aromaticity (estimated by UV spectroscopy) of the humic acids.

$^{125}\text{I}$  w-available concentrations according to humus was also positively correlated with DOC concentrations in water-extracts, excepted for CHS35 (**Figure art.4 - 5**), that were higher for moder than for mull humus (**Table art.4 - S3**) leading to increase quantities of  $^{125}\text{I}$  w-available linked to dissolved OM. After water extraction of soils from the Savannah river Site contaminated by  $^{129}\text{I}$ , Xu *et al.* (2011b) indicated that some colloidal and dissolved organic matter were either iodinated by added iodine in soil solution or coreleased from solids containing radioiodine previously incorporated into the soil. Likewise, Xu *et al.* (2011a) showed that  $^{129}\text{I}$  w-available in soil was mostly associated with low molecular weight organic carrier (13.5–15 kDa). This would indicate dual role of organic matter: (1)

humic substances of HMW limiting dissolved OC would be iodine sinks and (2) humic substances of LMW contributing to dissolved OC would be a mobile source for subsurface iodine (Chang *et al.*, 2014; Unno *et al.*, 2017).



**Figure art.4 - 5 :**  $^{125}\text{I}$  concentration in solution as function of those of dissolved organic carbon for water-available fraction according to (a) mull and (b) moder humus.

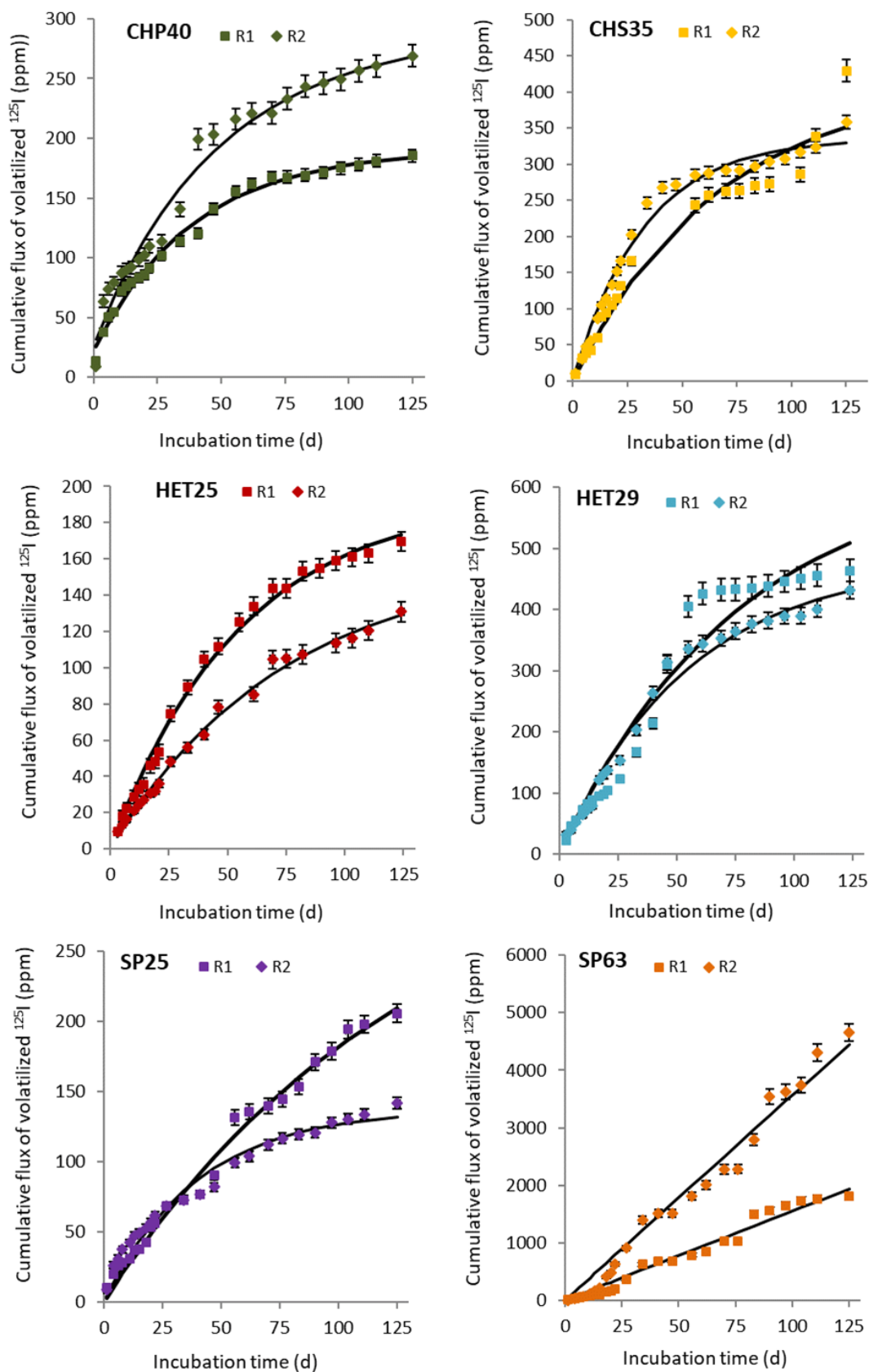
### 3.3. $^{125}\text{I}$ volatilization from humus

Detailed data of  $^{125}\text{I}$  volatilization rates over humus incubation period and cumulative fluxes are compiled **Table art.4 - S9**. Corresponding modelisation results obtained from Eq. 2 (cf. §2.8.) are compiled **Table art.4 - S10**.

Evolution of  $^{125}\text{I}$  volatilization rates over humus incubation period is shown **Figure art.4 - S5**. Volatilization rates varied over the 125 days of monitoring with extreme values ranging within three orders of magnitude (CHP40 =  $5.7 \times 10^{-8}$  –  $1.6 \times 10^{-5}$ , CHS35 =  $2.6 \times 10^{-8}$  –  $1.3 \times 10^{-5}$ , HET25 =  $3.6 \times 10^{-8}$  –  $0.4 \times 10^{-5}$ , HET29 =  $7.0 \times 10^{-8}$  –  $1.5 \times 10^{-5}$ , SP25 =  $0.3 \times 10^{-8}$  –  $0.9 \times 10^{-5}$ , SP63 =  $6.4 \times 10^{-8}$  –  $8.7 \times 10^{-5}$  day $^{-1}$ ). Generally, initial  $^{125}\text{I}$  volatilization rates declined over experiment time, excepted for SP63. This humus differed from others since  $^{125}\text{I}$  volatilization rate increased over the first month without specific trend in the following months. Moreover,  $^{125}\text{I}$  volatilization rates from SP63 humus were significantly higher than those of other humus (by a factor from 6 to 35), if maximum values are compared. The mean  $^{125}\text{I}$  volatilization rates, estimated from the modelisation of the cumulative fluxes of volatilized  $^{125}\text{I}$  using Eq. 2 (cf. §2.8.), were: CHP40 =  $1.8 \pm 0.5 \times 10^{-6}$ , CHS35 =  $3.0 \pm 0.6 \times 10^{-6}$ , HET25 =  $1.2 \pm 0.2 \times 10^{-6}$ , HET29 =  $3.8 \pm 0.4 \times 10^{-6}$ , SP25 =  $1.4 \pm 0.4 \times 10^{-6}$ , SP63 =  $26 \pm 14 \times 10^{-6}$  day $^{-1}$ , confirming that volatilization from SP63 humus was the highest. For all studied humus,  $^{125}\text{I}$  volatilization rates were within the range of emission rates found in literature for soils (Bostock *et al.*,

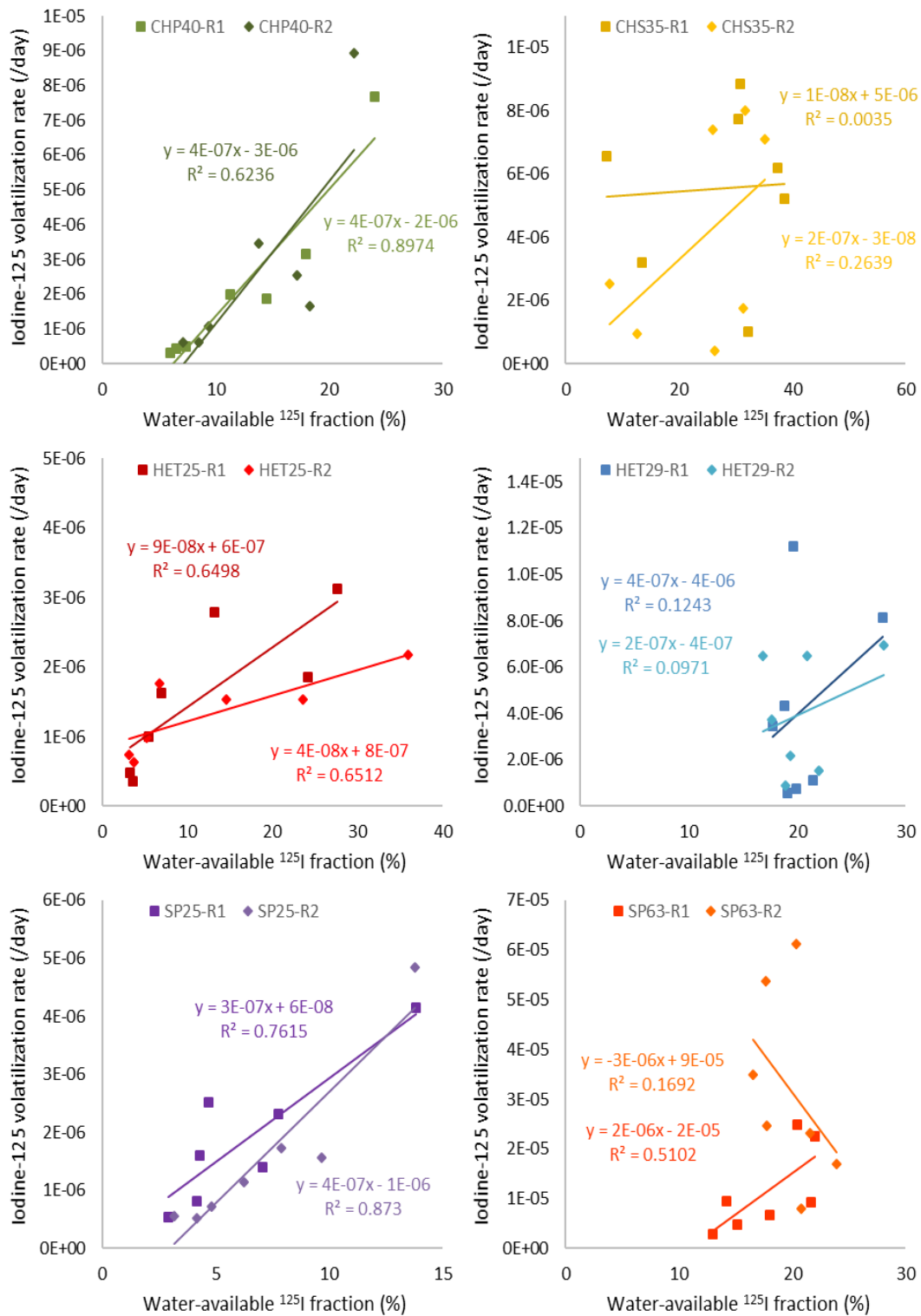
2003; Muramatsu and Yoshida, 1995; Wildung *et al.*, 1985). In Bostock *et al.* (2003), over 22 days incubation,  $^{125}\text{I}$  volatilization rates from forest soil ranged between  $6 \times 10^{-7}$  and  $5 \times 10^{-5} \text{ day}^{-1}$ , and initially declined steeply followed by a subsequent slower decline. After  $^{129}\text{I}$  addition to soil, Wildung *et al.* (1985) found that on average  $2 \times 10^{-5} \text{ day}^{-1}$  was volatilized from soil over 14 days. Muramatsu and Yoshida (1995) found a rate of volatilization ranging between  $0.4 \times 10^{-5}$  to  $4 \times 10^{-5} \text{ day}^{-1}$  over 80 days after  $^{129}\text{I}$  addition onto unplanted non-flooded soil.

Considering iodine cumulative fluxes, a significant increase could be observed during the first two months of incubation, followed by lesser augmentation for all spiked samples, except for SP63 whose cumulative fluxes increased linearly with time (**Figure art.4 - 6**). Although in the same order of magnitude, significant differences of total volatilized  $^{125}\text{I}$  over the incubation periods were observed according to humus. The total amount of volatile iodine appeared slightly higher for moder humus ( $0.039 \pm 0.005$ ,  $0.045 \pm 0.002$  and  $0.323 \pm 0.201\%$  for CHS35, HET29 and SP63, respectively) than for mull humus ( $0.023 \pm 0.006$ ,  $0.015 \pm 0.003$  and  $0.017 \pm 0.005\%$  for CHP40, HET25 and SP25, respectively). These amounts were relatively similar between duplicates (RSD = 5-26%), excepted for SP63 (RSD = 62%). Total  $^{125}\text{I}$  volatilization from humus measured in our study after 125 days of incubation was in the same order of magnitude than literature values for soils. A  $^{125}\text{I}$  volatilization loss of 0.07% from peat soil after 66 days was found by Sheppard *et al.* (1994), in agreement with our results with a mean of 0.02% (excepted SP63) for this period. Bostock *et al.* (2003) quantified total  $^{125}\text{I}$  volatilization losses of 0.011% from forest soil after 48h and 22 days of incubation. A total volatilization of 0.028% from soil was obtained by Wildung *et al.* (1985) after 14 days which was higher than in the current study with on average 0.009% for the same monitoring period.



**Figure art.4 - 6 :** Cumulative flux of volatilized  $^{125}\text{I}$  over the 125 days monitoring period for each humus. R1 and R2 correspond to duplicates. Dots correspond to experimental value with standard deviation and lines correspond to model fitted to experimental data.

Results from the current study therefore suggested that humus is a zone of iodine accumulation by association with organic matter (organic and residual fractions = 37-63 and 38-43%, respectively) and potential  $^{125}\text{I}$  losses by lixiviation are significantly more important than those by volatilization ( $^{125}\text{I}$  w-available and volatilized fractions = 3-19 and 0.01-0.47%, respectively). Bostock *et al.* (2003) suggested that iodine association with organic matter occurred as a two-stage process according to their emission rates declining over time, initially rapid and then much slower. In the current study, the irreversible iodination process results in a reduction of the w-available iodine pool which might induce an effective reduction of the volatilization. This assumption is supported by the positive correlation between  $^{125}\text{I}$  volatilization rate and w-available fraction for mulls CHP40, HET25 and SP25 (**Figure art.4 - 7**;  $R^2 > 0.62$ ). However, no correlation was found for moders CHS35, HET29 and SP63 (**Figure art.4 - 7**;  $R^2 < 0.26$ ), involving that volatilization was not only due to the quantity of iodine available in solution. pH influencing iodine speciation in solution, could also impact as acidic pH promotes  $\text{I}_2$  formation as observed by Fukui *et al.* (1996). They found that  $\text{I}_2$  formation from  $\text{I}^-$  increased from 6% to 60% with pH decreasing from 10.6 to 3.2. However, in the current study, the influence of pH on  $^{125}\text{I}$  volatilization was not noticeable certainly due to the low variation of pH over incubation time. As previously shown, the total volatilized  $^{125}\text{I}$  activities seemed more important for moder humus (~0.039-0.323%) than for mull humus (0.015-0.023%). This observation as well as the absence of correlation between  $^{125}\text{I}$  volatilization rate and w-available fraction for moder humus suggested an additional source of  $^{125}\text{I}$  volatilization for this humus form.  $^{125}\text{I}$  volatilization could occur directly from solid phase of humus after its iodination. Iodide could have been oxidised to reactive  $\text{I}_2$  by reaction with hydroquinone or semiquinone moieties of organic matter as proposed by Steinberg *et al.* (2008a). Allard and Gallard (2013) proposed also a mechanism of abiotic formation of iodomethane from pyruvate, an organic compound derived from the oxidation of humic substances. Thus, difference of humus' organic matter nature according to humus forms can also impact  $^{125}\text{I}$  volatilization. Furthermore, a different microbial community according to humus form might also explain that result. This assumption is supported by community-level physiological profiles (CLPP) shown in **Figure art.4 - 2**; the CLPP of moders (i.e. CHS35, HET29 and SP63) decreased more slowly over time than those of mulls (i.e. CHP40, HET25 and SP25), and they kept positive C-sources >50% until t-56. It has been shown that iodine volatilization process is stimulated by biological activity in the soil, by external enzymes excreted by microorganisms and/or by a wide variety of bacteria (Amachi, 2008; Muramatsu *et al.*, 2004; Muramatsu and Yoshida, 1995). Amachi *et al.* (2003) showed that soil bacteria are able to methylate iodine (production of  $\text{CH}_3\text{I}$ ). Ban-nai *et al.* (2006) using laboratory cultures found that filamentous fungi in soils accumulated and volatilized  $^{125}\text{I}$  (until 3.4% of total I in soil) as  $\text{CH}_3\text{I}$  form. Shimamoto *et al.* (2011) and Seki *et al.* (2013) proposed that enzyme oxidase laccase, produced by soil fungi and bacteria, is able to oxidize  $\text{I}^-$  into  $\text{I}_2$ . Although these authors suggest that  $\text{I}_2$  reacts with organic matter to produce organo-iodinated compounds retained in soil, it is likely that part of  $\text{I}_2$  is directly volatilized and that some organo-iodinated compounds are converted to  $\text{CH}_3\text{I}$  and then volatilized.



**Figure art.4 - 7 :** Mean of  $^{125}\text{I}$  volatilization rate by sampling time as function of water-available  $^{125}\text{I}$  fraction according to humus.

## Conclusion

Our study confirms importance of nature's organic matter in iodine behavior of spiked humus. The  $^{125}\text{I}$  water-available fraction decreased over time from ~14-37% to 3-19% depending on the type of humus and therefore its organic matter composition. As organic iodine fraction remained stable (~38-56%), an increase in the residual  $^{125}\text{I}$  was observed (from ~19-35% to 38-43). After 4 months, w-available, organic and residual proportions of added  $^{125}\text{I}$  were relatively similar to results obtained for natural  $^{127}\text{I}$ , involving that added  $^{125}\text{I}$  tends towards native iodine distribution. The more complex nature of organic material in moders (slow degradation) than mulls (fast degradation) resulted in slower iodination of organic molecules and thus higher proportions of w-available  $^{125}\text{I}$  for moders than mulls. Significant positive correlations between  $^{125}\text{I}$  concentrations and those of dissolved organic carbon in w-available fraction may be indicative of dual role of organic matter acting both as iodine sink probably through humic substances of high molecular weight and also as source of mobile iodine for subsurface probably through humic substances of low molecular weight. This study confirms that  $^{125}\text{I}$  losses by volatilization are relatively low (total  $^{125}\text{I}$  volatilized fractions = 0.01-0.47%), but presenting differences between humus types. Although of the same order of magnitude, total  $^{125}\text{I}$  volatilization was higher for moders (~0.039-0.323%) than mulls (~0.015-0.023%). Volatilization rates for mulls were positively correlated to w-available fractions unlike moders whose iodinated organic matter could be an additional volatilization way. Although the losses of iodine by volatilization are significantly lower than by leaching, this process is not negligible since humus is a continuous source of iodine volatilization due to regular atmospheric iodine inputs *via* the rains.

## Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the technical staff of RENECOFOR – ONF (Caroline BRUYERE, Geoffroy PERALS, Mauryne VINCENT, Henri JUIF, Didier LAGREDE and Yves LE VALLEGANT) for logistical support for the sampling of selected humus. We would like to acknowledge Anne-Cécile GREGOIRE (IRSN/PSN-RES/SEREX/L2EC) for advices and part of incubation material. This work was financed by the Agence Nationale de la Recherche with funds allocated in the 'Investissements d'Avenir' framework program under reference ANR11-RSNR-0002 and the Région Nouvelle Aquitaine.

**REFERENCE**

- Allard, S., Gallard, H., 2013. Abiotic formation of methyl iodide on synthetic birnessite: A mechanistic study. *Sci. Total Environ.* 463–464, 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.079>
- Allard, S., Gallard, H., Fontaine, C., Croué, J.-P., 2010. Formation of methyl iodide on a natural manganese oxide. *Water Res.* 44, 4623–4629. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.008>
- Amachi, S., 2008. Microbial Contribution to Global Iodine Cycling: Volatilization, Accumulation, Reduction, Oxidation, and Sorption of Iodine. *Microbes Environ.* 23, 269–276. <https://doi.org/10.1264/jsme2.ME08548>
- Amachi, S., Kasahara, M., Hanada, S., Kamagata, Y., Shinoyama, H., Fujii, T., Muramatsu, Y., 2003. Microbial Participation in Iodine Volatilization from Soils. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3885–3890. <https://doi.org/10.1021/es0210751>
- Ashworth, D.J., Shaw, G., Butler, A.P., Ciciani, L., 2003. Soil transport and plant uptake of radio-iodine from near-surface groundwater. *J. Environ. Radioact., International workshop on the mobility of iodine, technetium, selenium and uranium in the biosphere 70*, 99–114. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(03\)00121-8](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(03)00121-8)
- Ban-nai, T., Muramatsu, Y., Amachi, S., 2006. Rate of iodine volatilization and accumulation by filamentous fungi through laboratory cultures. *Chemosphere* 65, 2216–2222. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.047>
- Bostock, A.C., 2004. Chemical speciation, volatilisation and cycling of <sup>36</sup>Cl, <sup>129</sup>I and <sup>99</sup>Tc in coniferous forest systems. PhD of University of London.
- Bostock, A.C., Shaw, G., Bell, J.N.B., 2003. The volatilisation and sorption of <sup>129</sup>I in coniferous forest, grassland and frozen soils. *J. Environ. Radioact., International workshop on the mobility of iodine, technetium, selenium and uranium in the biosphere 70*, 29–42. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(03\)00120-6](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(03)00120-6)
- Bowley, H.E., Young, S.D., Ander, E.L., Crout, N.M.J., Watts, M.J., Bailey, E.H., 2016. Iodine binding to humic acid. *Chemosphere* 157, 208–214. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.028>
- Brethes, A. (Ed.), 1997. Caractéristiques pédologiques des 102 peuplements du réseau, RENECOFOR. Office Nationale des Forêts, Fontainebleau.
- Carter, H.T., Tipping, E., Koprivnjak, J.-F., Miller, M.P., Cookson, B., Hamilton-Taylor, J., 2012. Freshwater DOM quantity and quality from a two-component model of UV absorbance. *Water Res.* 46, 4532–4542. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.05.021>
- Chang, H., Xu, C., Schwehr, K.A., Zhang, S., Kaplan, D.I., Seaman, J.C., Yeager, C., Santschi, P.H., 2014. Model of radioiodine speciation and partitioning in organic-rich and organic-poor soils from the Savannah River Site. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 1321–1330. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.03.009>
- Colinon-Dupuich, C., Février, L., Ranjard, L., Coppin, F., Cournoyer, B., Nazaret, S., 2011. Radioecological Risk Assessment of Low Selenium Concentrations through Genetic Fingerprints and Metabolic Profiling of Soil Bacterial Communities. *Microb. Ecol.* 62, 14–24. <https://doi.org/10.1007/s00248-011-9831-x>



Dai, J.L., Zhang, M., Hu, Q.H., Huang, Y.Z., Wang, R.Q., Zhu, Y.G., 2009. Adsorption and desorption of iodine by various Chinese soils: II. Iodide and iodate. *Geoderma* 153, 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.07.020>

Duchaufour, D., 1950. L'humus forestier et les facteurs de sa décomposition. *Indice bibliographique*: 11.44.2. *Revue forestière française*.

Franke, K., Kupsch, H., 2010. Radioiodination of humic substances. *Radiochim. Acta Int. J. Chem. Asp. Nucl. Sci. Technol.* 98, 333–339. <https://doi.org/10.1524/ract.2010.1721>

Fukui, M., Fujikawa, Y., Satta, N., 1996. Factors affecting interaction of radioiodide and iodate species with soil. *J. Environ. Radioact.* 31, 199–216. [https://doi.org/10.1016/0265-931X\(95\)00039-D](https://doi.org/10.1016/0265-931X(95)00039-D)

Glimm, E., Heuer, H., Engelen, B., Smalla, K., Backhaus, H., 1997. Statistical comparisons of community catabolic profiles. *J. Microbiol. Methods* 30, 71–80. [https://doi.org/10.1016/S0167-7012\(97\)00046-8](https://doi.org/10.1016/S0167-7012(97)00046-8)

Gloaguen, J. C., et J. Touffet. « Evolution du rapport C/N dans les feuilles et au cours de la décomposition des litières sous climat atlantique. Le hêtre et quelques conifères ». *Annales des Sciences Forestières* 39, no 3 (1982): 219-30.

Grove, J., Kautola, H., Javadpour, S., Moo-Young, M., Anderson, W., 2004. Assessment of changes in the microorganism community in a biofilter. *Biochem. Eng. J.* 18, 111–114. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(03\)00182-7](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(03)00182-7)

Hansen, V., Roos, P., Aldahan, A., Hou, X., Possnert, G., 2011. Partition of iodine (<sup>129</sup>I and <sup>127</sup>I) isotopes in soils and marine sediments. *J. Environ. Radioact.* 102, 1096–1104. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.07.005>

Hou, X., Hansen, V., Aldahan, A., Possnert, G., Lind, O.C., Lujanienė, G., 2009. A review on speciation of iodine-129 in the environmental and biological samples. *Anal. Chim. Acta* 632, 181–196. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.11.013>

Hou, X.L., Fogh, C.L., Kucera, J., Andersson, K.G., Dahlgaard, H., Nielsen, S.P., 2003. Iodine-129 and Caesium-137 in Chernobyl contaminated soil and their chemical fractionation. *Sci. Total Environ.* 308, 97–109. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00546-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00546-6)

Johnson, C.C., 1980. The Geochemistry of Iodine and a Preliminary Investigation into its Potential Use as a Pathfinder Element in Geochemical Exploration. PhD Thesis. University College of Wales, Aberystwyth.

Johnson, M.S., Couto, E.G., Abdo, M., Lehmann, J., 2011. Fluorescence index as an indicator of dissolved organic carbon quality in hydrologic flowpaths of forested tropical watersheds. *Biogeochemistry* 105, 149–157. <https://doi.org/10.1007/s10533-011-9595-x>

Keppler, F., Borchers, R., Elsner, P., Fahimi, I., Pracht, J., Schöler, H.F., 2003. Formation of volatile iodinated alkanes in soil: results from laboratory studies. *Chemosphere, Naturally Produced Organohalogenes* 52, 477–483. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00198-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00198-X)

Leflaive, J., Céréghino, R., Danger, M., Lacroix, G., Ten-Hage, L., 2005. Assessment of self-organizing maps to analyze sole-carbon source utilization profiles. *J. Microbiol. Methods* 62, 89–102. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2005.02.002>

- Luo, M., Hou, X., Zhou, W., He, C., Chen, N., Liu, Q., Zhang, L., 2013. Speciation and migration of  $^{129}\text{I}$  in soil profiles. *J. Environ. Radioact.* 118, 30–39. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.11.011>
- McKnight, D.M., Boyer, E.W., Westerhoff, P.K., Doran, P.T., Kulbe, T., Andersen, D.T., 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol. Oceanogr.* 46, 38–48. <https://doi.org/10.4319/lo.2001.46.1.0038>
- Muramatsu, Y., Yoshida, S., 1995. Volatilization of methyl iodide from the soil-plant system. *Atmos. Environ.* 29, 21–25. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00220-F](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00220-F)
- Muramatsu, Y., Yoshida, S., Fehn, U., Amachi, S., Ohmomo, Y., 2004. Studies with natural and anthropogenic iodine isotopes: iodine distribution and cycling in the global environment. *J. Environ. Radioact.*, Papers from the International Conference on Radioactivity in the Environment, Monaco, 1-5 September 2002 74, 221–232. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.01.011>
- Pohlad, B., Owen, B., 2009. *Biolog Ecoplate Standard Methods. Ferrum College Watershed Studies. TAS Technical Bulletin.*
- Qiao, J., Hansen, V., Hou, X., Aldahan, A., Possnert, G., 2012. Speciation analysis of  $^{129}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{240}\text{Pu}$  in environmental soil and sediment. *Appl. Radiat. Isot.* 70, 1698–1708. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2012.04.006>
- Ranger, J., Colin-Belgrand, M., Nys, C., 1995. Le cycle biogéochimique des éléments majeurs dans les écosystèmes forestiers. Importance dans le fonctionnement des sols.
- Reiller, P., Mercier-Bion, F., Gimenez, N., Barré, N., Miserque, F., 2009. Iodination of humic acid samples from different origins. *Radiochim. Acta* 94, 739–745. <https://doi.org/10.1524/ract.2006.94.9-11.739>
- Roulier, M., Bueno, M., Thiry, Y., Coppin, F., Redon, P.-O., Le Hécho, I., Pannier, F., 2018. Iodine distribution and cycling in a beech (*Fagus sylvatica*) temperate forest. *Sci. Total Environ.* 645, 431–440. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.039>
- Roulier, M., Coppin, F., Bueno, M., Nicolas, M., Thiry, Y., Della Vedova, C., Février, L., Pannier, F., Le Hécho, I., In press. Iodine budget in forest soils: influence of environmental conditions and soil physicochemical properties.
- Santschi, P.H., Xu, C., Zhang, S., Schwehr, K.A., Grandbois, R., Kaplan, D.I., Yeager, C.M., 2017. Iodine and plutonium association with natural organic matter: A review of recent advances. *Appl. Geochem.*, Transformation and Fate of Natural and Anthropogenic Radionuclides in the Environments 85, 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.11.009>
- Schlegel, M.L., Reiller, P., Mercier-Bion, F., Barré, N., Moulin, V., 2006. Molecular environment of iodine in naturally iodinated humic substances: Insight from X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 5536–5551. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.08.026>
- Schwehr, K.A., Santschi, P.H., Kaplan, D.I., Yeager, C.M., Brinkmeyer, R., 2009. Organo-Iodine Formation in Soils and Aquifer Sediments at Ambient Concentrations. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7258–7264. <https://doi.org/10.1021/es900795k>

Seki, M., Oikawa, J., Taguchi, T., Ohnuki, T., Muramatsu, Y., Sakamoto, K., Amachi, S., 2013. Laccase-Catalyzed Oxidation of Iodide and Formation of Organically Bound Iodine in Soils. *Environ. Sci. Technol.* 47, 390–397. <https://doi.org/10.1021/es303228n>

Shaw, G., 2007. Radionuclides in forest ecosystems, in: *Radioactivity in the Environment*. Elsevier, pp. 127–155.

Sheppard, M.I., Thibault, D.H., Smith, P.A., Hawkins, J.L., 1994. Volatilization: a soil degassing coefficient for iodine. *J. Environ. Radioact.* 25, 189–203. [https://doi.org/10.1016/0265-931X\(94\)90072-8](https://doi.org/10.1016/0265-931X(94)90072-8)

Shetaya, W.H., Young, S.D., Watts, M.J., Ander, E.L., Bailey, E.H., 2012. Iodine dynamics in soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 77, 457–473. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.034>

Shimamoto, Y.S., Takahashi, Y., Terada, Y., 2011. Formation of Organic Iodine Supplied as Iodide in a Soil–Water System in Chiba, Japan. *Environ. Sci. Technol.* 45, 2086–2092. <https://doi.org/10.1021/es1032162>

Sive, B.C., Varner, R.K., Mao, H., Blake, D.R., Wingenter, O.W., Talbot, R., 2007. A large terrestrial source of methyl iodide. *Geophys. Res. Lett.* 34, L17808. <https://doi.org/10.1029/2007GL030528>

Steinberg, S.M., Kimble, G.M., Schmett, G.T., Emerson, D.W., Turner, M.F., Rudin, M., 2008a. Abiotic reaction of iodate with sphagnum peat and other natural organic matter. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 277, 185–191. <https://doi.org/10.1007/s10967-008-0728-1>

Steinberg, S.M., Schmett, G.T., Kimble, G., Emerson, D.W., Turner, M.F., Rudin, M., 2008b. Immobilization of fission iodine by reaction with insoluble natural organic matter. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 277, 175–183. <https://doi.org/10.1007/s10967-008-0727-2>

Takeda, A., Tsukada, H., Takahashi, M., Takaku, Y., Hisamatsu, S., 2015. Changes in the chemical form of exogenous iodine in forest soils and their extracts. *Radiat. Prot. Dosimetry* 167, 181–186. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncv240>

Teramage, M.T., Carasco, L., Orjollet, D., Coppin, F., 2018. The impact of radiocesium input forms on its extractability in Fukushima forest soils. *J. Hazard. Mater.* 349, 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.047>

Unno, Y., Tsukada, H., Takeda, A., Takaku, Y., Hisamatsu, S., 2017. Soil-soil solution distribution coefficient of soil organic matter is a key factor for that of radioiodide in surface and subsurface soils. *J. Environ. Radioact.* 169–170, 131–136. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.01.016>

UNSCEAR, 2011. Sources and effects of ionizing radiation: UNSCEAR 2008 report to the General Assembly, with scientific indexes Vol. 2, Vol. 2., United Nations, New York.

Verschuere, L., Fievez, V., Vooren, L., Verstraete, W., 1997. The contribution of individual populations to the Biolog pattern of model microbial communities. *FEMS Microbiol. Ecol.* 24, 353–362. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.1997.tb00452.x>

Warner, J.A., Casey, W.H., Dahlgren, R.A., 2000. Interaction Kinetics of I<sub>2</sub>(aq) with Substituted Phenols and Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3180–3185. <https://doi.org/10.1021/es991228t>

Watts, M.J., Mitchell, C.J., 2008. A pilot study on iodine in soils of Greater Kabul and Nangarhar provinces of Afghanistan. *Environ. Geochem. Health* 31, 503–509. <https://doi.org/10.1007/s10653-008-9202-9>

Whitehead, D.C., 1973. Studies on Iodine in British Soils. *J. Soil Sci.* 24, 260–270. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1973.tb00763.x>

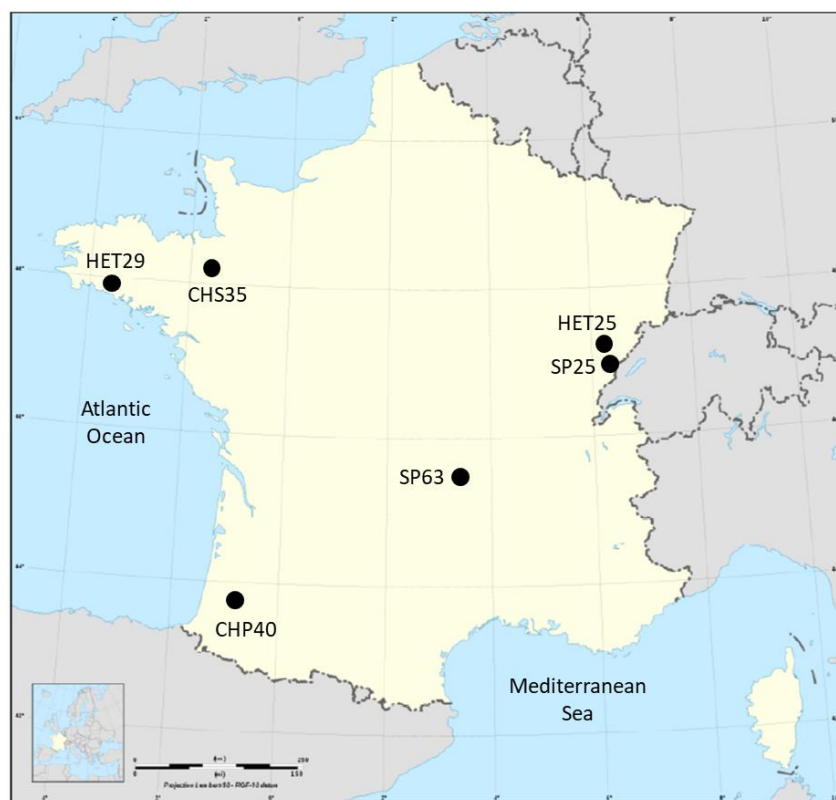
Wildung, R.E., Cataldo, D.A., Garland, T.R., 1985. Volatilization of iodine from soils and plants. *Speciat. Fission Act. Prod. Environ.* 243–9.

Xu, C., Miller, E.J., Zhang, S., Li, H.-P., Ho, Y.-F., Schwehr, K.A., Kaplan, D.I., Otosaka, S., Roberts, K.A., Brinkmeyer, R., Yeager, C.M., Santschi, P.H., 2011a. Sequestration and Remobilization of Radioiodine ( $^{129}\text{I}$ ) by Soil Organic Matter and Possible Consequences of the Remedial Action at Savannah River Site. *Environ. Sci. Technol.* 45, 9975–9983. <https://doi.org/10.1021/es201343d>

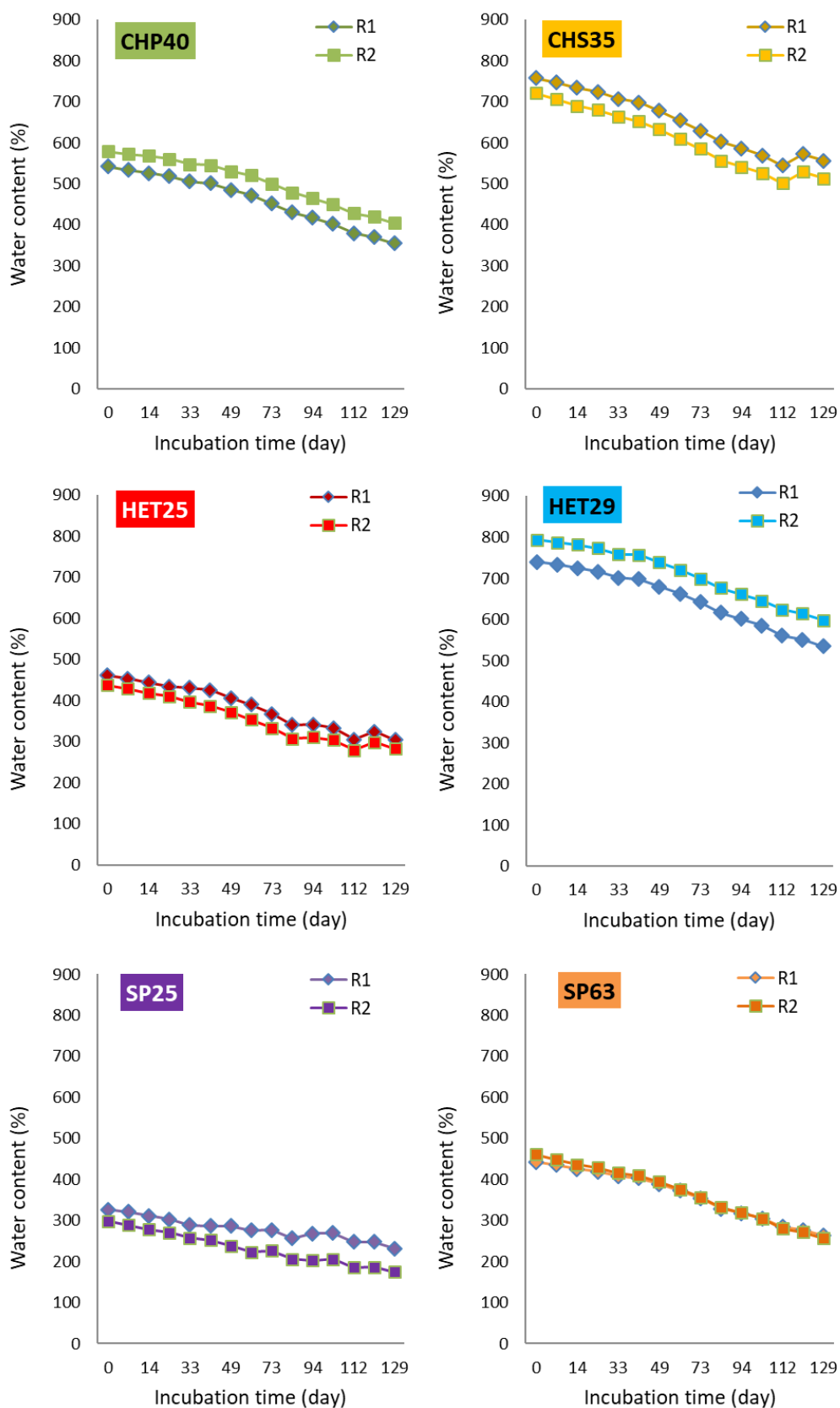
Xu, C., Zhang, S., Ho, Y.-F., Miller, E.J., Roberts, K.A., Li, H.-P., Schwehr, K.A., Otosaka, S., Kaplan, D.I., Brinkmeyer, R., Yeager, C.M., Santschi, P.H., 2011b. Is soil natural organic matter a sink or source for mobile radioiodine ( $^{129}\text{I}$ ) at the Savannah River Site? *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 5716–5735. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.07.011>

Xu, C., Zhong, J., Hatcher, P.G., Zhang, S., Li, H.-P., Ho, Y.-F., Schwehr, K.A., Kaplan, D.I., Roberts, K.A., Brinkmeyer, R., Yeager, C.M., Santschi, P.H., 2012. Molecular environment of stable iodine and radioiodine ( $^{129}\text{I}$ ) in natural organic matter: Evidence inferred from NMR and binding experiments at environmentally relevant concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 97, 166–182. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.08.030>

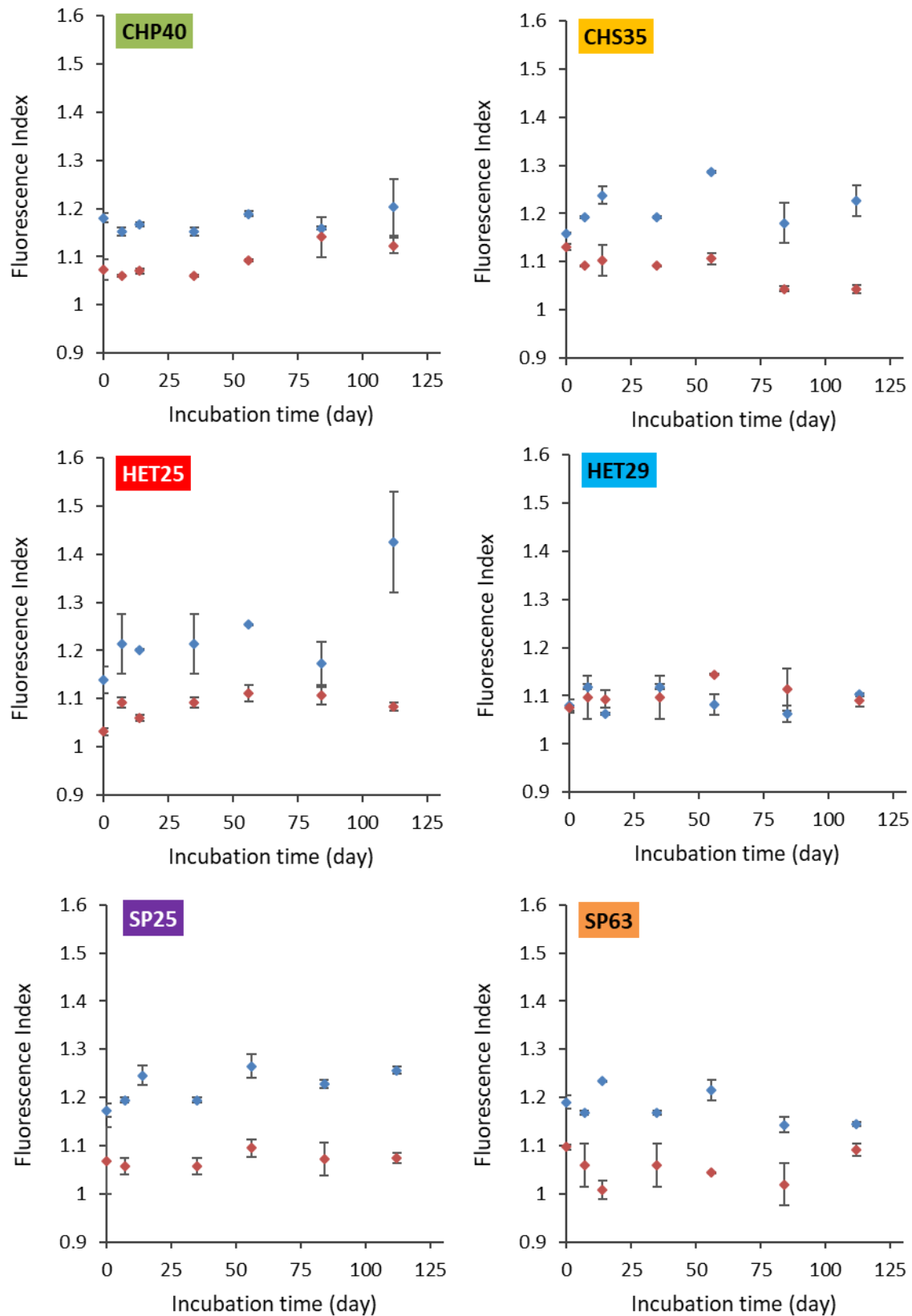
## SUPPLEMENTARY INFORMATION



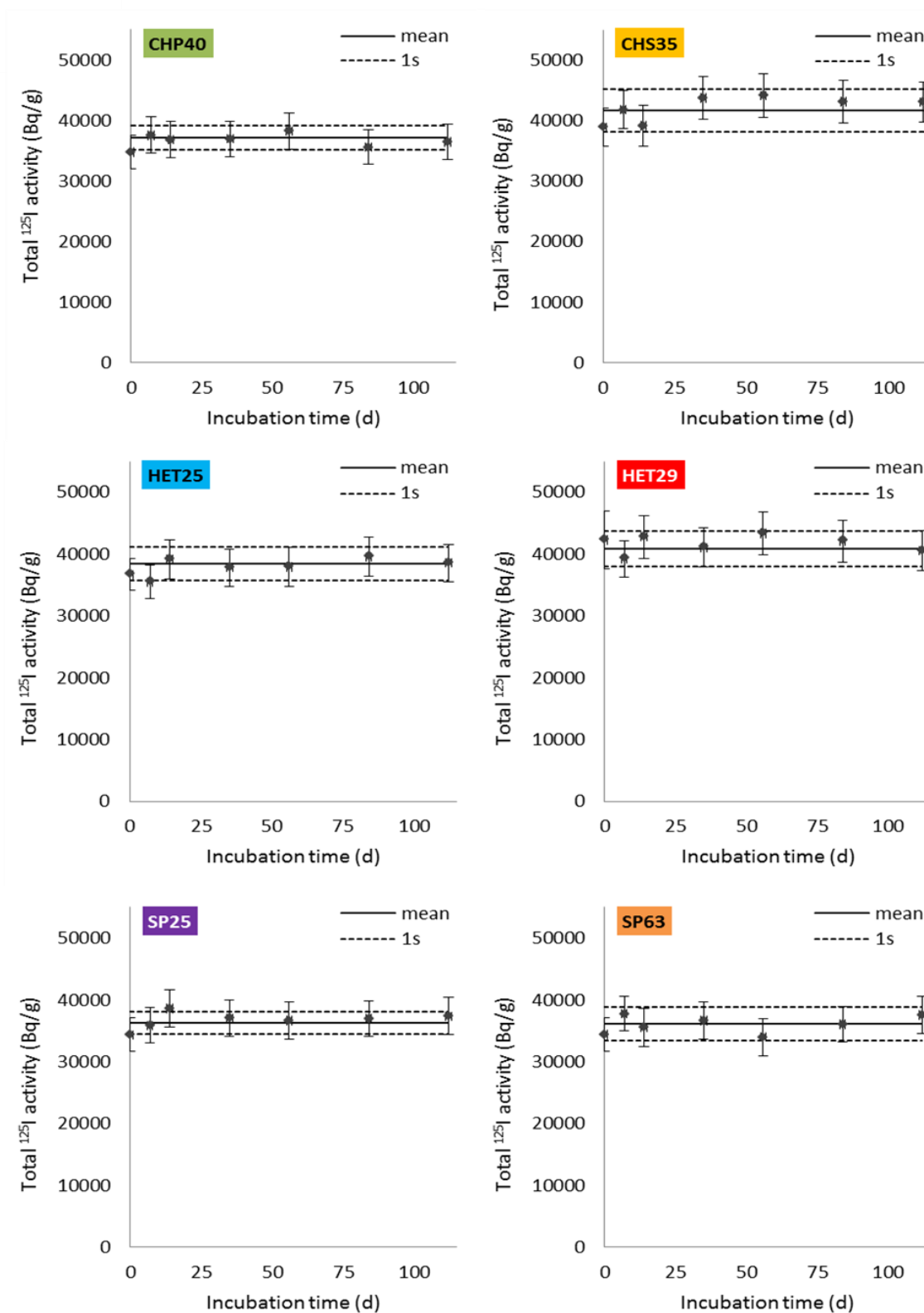
**Figure art.4 - S1** : Localisation of sampling sites (CHP40, CHS35, HET25, HET29, SP25 and SP63) in French territory.



**Figure art.4 - S2** : Evolution of water content of spiked  $^{125}\text{I}$  humus during incubation time for duplicates (R1 and R2) of studied humus.

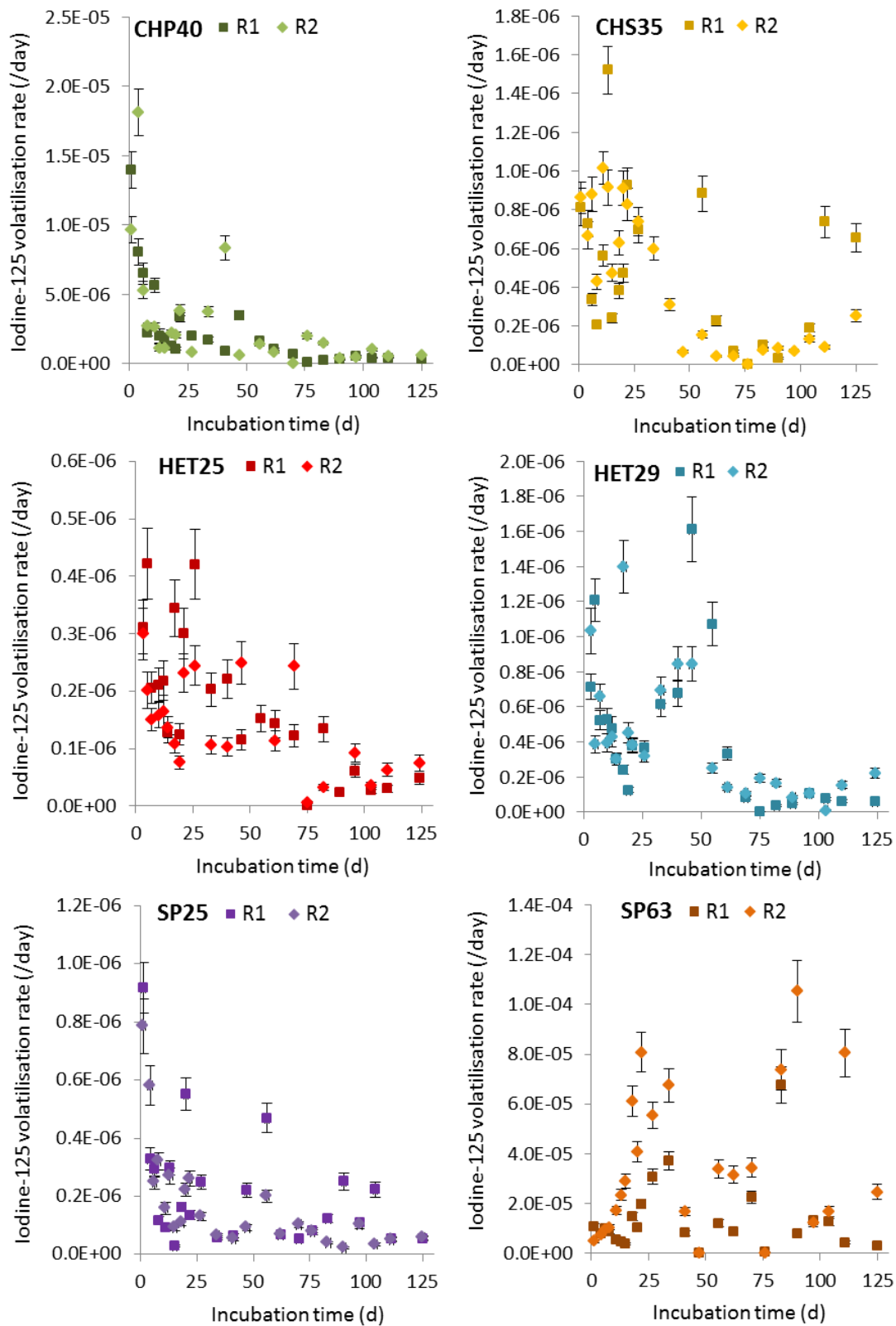


**Figure art.4 - S3** : Fluorescence index measured in water-extracts (water) and TMAH-extracts (TMAH) of studied humus. Mean values for duplicates (R1 and R2) with standard deviation.



**Figure art.4 - S4 :** Total  $^{125}\text{I}$  activity of spiked humus during incubation time. Dots correspond to mean ( $\pm$  standard deviation) for duplicates (R1 and R2) at each sampling time. Black line correspond to total  $^{125}\text{I}$  activity mean for the seven samplings with dotted black lines as standard deviation.





**Figure art.4 - S5 :** Iodine-125 volatilization rates from humus over 125 days period. Uncertainties correspond to standard deviation.

**Table art.4 - S1** : Evolution of pH<sub>water</sub>, carbon content (%C) and carbon-to-nitrogen (C/N) ratio of spiked (R1 and R2) humus.

	Time (d)	CHP40 (mull)		CHS35 (moder)		HET25 (mull)		HET29 (moder)		SP25 (mull)		SP63 (moder)	
		R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2
pH <sub>water</sub>	0	6.3 ± 0.1	6.3 ± 0.0	5.9 ± 0.1	5.9 ± 0.1	7.2 ± 0.3	7.2 ± 0.3	5.9 ± 0.1	5.9 ± 0.2	6.6 ± 0.2	6.6 ± 0.1	5.1 ± 0.2	5.1 ± 0.1
	7	6.4 ± 0.1	6.4 ± 0.1	6.7 ± 0.1	6.6 ± 0.1	7.0 ± 0.1	7.2 ± 0.0	5.9 ± 0.2	6.0 ± 0.2	6.9 ± 0.1	6.9 ± 0.0	5.3 ± 0.2	5.4 ± 0.2
	14	5.6 ± 0.2	6.2 ± 0.1	6.9 ± 0.0	6.7 ± 0.1	5.9 ± 0.2	6.3 ± 0.1	6.2 ± 0.2	6.3 ± 0.1	6.9 ± 0.1	6.9 ± 0.1	5.9 ± 0.1	5.6 ± 0.2
	35	6.3 ± 0.1	6.3 ± 0.1	7.2 ± 0.1	7.1 ± 0.1	6.8 ± 0.0	6.8 ± 0.0	6.5 ± 0.1	6.5 ± 0.1	7.3 ± 0.0	7.3 ± 0.1	6.0 ± 0.2	6.0 ± 0.2
	56	6.5 ± 0.1	6.4 ± 0.1	6.5 ± 0.1	6.2 ± 0.1	6.8 ± 0.1	6.8 ± 0.0	6.5 ± 0.2	6.5 ± 0.2	7.5 ± 0.0	7.5 ± 0.1	5.8 ± 0.3	6.1 ± 0.2
	84	6.7 ± 0.2	6.7 ± 0.1	5.1 ± 0.1	5.2 ± 0.1	7.1 ± 0.1	7.1 ± 0.0	6.4 ± 0.2	6.3 ± 0.2	7.5 ± 0.0	7.6 ± 0.0	6.4 ± 0.2	6.1 ± 0.2
	112	6.6 ± 0.1	6.6 ± 0.1	4.5 ± 0.2	4.4 ± 0.2	7.0 ± 0.0	7.0 ± 0.0	6.3 ± 0.2	6.3 ± 0.3	7.5 ± 0.1	7.5 ± 0.1	6.3 ± 0.2	6.4 ± 0.2
	Mean	6.3 ± 0.3	6.4 ± 0.2	6.1 ± 0.9	6.0 ± 0.9	6.8 ± 0.4	6.9 ± 0.3	6.2 ± 0.3	6.2 ± 0.3	7.2 ± 0.4	7.2 ± 0.4	5.8 ± 0.5	5.8 ± 0.5
%C	0	40.7 ± 1.4	41.3 ± 2.0	42.0 ± 1.6	43.3 ± 0.1	35.0 ± 1.1	35.2 ± 0.2	42.8 ± 1.2	44.9 ± 0.2	42.1 ± 0.2	39.2 ± 2.3	45.4 ± 0.8	45.3 ± 0.8
	7	41.6 ± 1.2	41.0 ± 0.7	43.1 ± 0.7	42.9 ± 0.9	35.6 ± 1.0	34.6 ± 1.5	44.3 ± 0.2	44.1 ± 0.5	39.6 ± 0.5	38.2 ± 0.7	45.6 ± 1.0	45.6 ± 0.4
	14	41.8 ± 0.9	41.1 ± 0.0	43.5 ± 0.8	43.4 ± 0.7	36.1 ± 3.1	34.9 ± 1.5	42.8 ± 1.9	44.9 ± 1.8	39.3 ± 0.2	38.9 ± 1.2	46.5 ± 0.1	45.6 ± 0.8
	35	41.2 ± 0.4	41.3 ± 1.1	43.1 ± 1.4	41.8 ± 0.6	36.8 ± 0.7	37.2 ± 0.5	45.1 ± 3.0	44.0 ± 0.4	40.0 ± 0.5	41.6 ± 2.8	46.6 ± 0.8	46.5 ± 0.0
	56	41.7 ± 0.7	41.4 ± 1.4	41.7 ± 1.8	42.2 ± 0.5	37.2 ± 0.7	35.2 ± 0.2	44.0 ± 0.4	44.4 ± 0.3	38.1 ± 0.8	39.8 ± 2.0	46.8 ± 1.4	47.1 ± 0.3
	84	40.3 ± 0.1	39.6 ± 3.4	42.6 ± 0.6	43.5 ± 0.3	36.7 ± 0.4	35.0 ± 0.7	45.3 ± 1.1	46.1 ± 1.0	37.9 ± 2.1	38.6 ± 0.0	47.7 ± 1.3	45.7 ± 1.3
	112	41.5 ± 2.0	40.4 ± 1.3	42.5 ± 0.4	41.8 ± 0.7	34.7 ± 0.4	32.7 ± 0.3	45.5 ± 1.3	43.8 ± 0.6	38.9 ± 0.8	37.5 ± 1.1	45.3 ± 1.3	45.7 ± 0.1
	Mean	41.3 ± 1.2	40.9 ± 1.8	42.6 ± 1.3	42.7 ± 0.9	36.0 ± 1.6	35.0 ± 1.5	44.3 ± 1.9	44.6 ± 1.1	39.4 ± 1.6	39.1 ± 2.1	46.3 ± 1.3	45.9 ± 0.9
C/N ratio	0	19.5 ± 1.3	18.3 ± 1.0	16.0 ± 0.8	17.7 ± 0.1	19.5 ± 0.7	19.2 ± 0.9	19.1 ± 1.8	19.8 ± 0.7	26.6 ± 2.3	26.0 ± 2.0	22.2 ± 0.6	21.9 ± 1.8
	7	21.0 ± 1.2	19.8 ± 1.0	16.8 ± 0.6	16.7 ± 0.4	20.2 ± 0.7	19.2 ± 1.0	19.3 ± 0.5	17.8 ± 0.2	27.3 ± 0.6	24.1 ± 1.8	21.0 ± 0.7	19.8 ± 0.5
	14	20.1 ± 1.2	19.0 ± 0.8	15.7 ± 1.3	15.2 ± 0.7	19.1 ± 1.7	19.4 ± 1.1	19.6 ± 0.9	17.7 ± 1.6	25.3 ± 0.4	24.2 ± 1.5	21.7 ± 1.2	21.1 ± 1.7
	35	20.6 ± 0.2	19.1 ± 0.5	15.4 ± 0.7	15.2 ± 0.5	21.0 ± 0.7	20.9 ± 1.4	18.8 ± 1.5	18.1 ± 1.2	24.9 ± 0.8	26.0 ± 2.7	19.0 ± 1.0	21.3 ± 1.5
	56	18.7 ± 0.8	20.4 ± 3.1	16.2 ± 1.2	15.9 ± 0.3	19.6 ± 0.5	20.3 ± 0.2	16.2 ± 0.4	16.9 ± 0.9	22.4 ± 0.8	23.1 ± 1.7	22.0 ± 1.5	19.6 ± 0.4
	84	18.1 ± 0.1	18.8 ± 1.6	16.6 ± 0.7	18.4 ± 0.2	21.3 ± 0.6	20.2 ± 0.4	19.2 ± 1.6	19.6 ± 0.4	22.3 ± 3.0	21.7 ± 1.9	19.9 ± 0.5	20.1 ± 1.5
	112	18.7 ± 1.0	19.8 ± 0.9	16.7 ± 1.0	16.3 ± 0.4	20.0 ± 0.4	20.0 ± 0.3	19.1 ± 2.3	19.2 ± 0.3	23.2 ± 1.0	22.1 ± 1.0	20.2 ± 1.8	20.3 ± 0.1
	Mean	19.5 ± 1.4	19.3 ± 1.8	16.2 ± 1.0	16.5 ± 1.2	20.1 ± 1.1	19.9 ± 1.0	18.7 ± 1.8	18.4 ± 1.3	24.6 ± 2.4	23.5 ± 2.5	20.8 ± 1.6	20.6 ± 1.5

**Table art.4 - S2** : Evolution of pH<sub>water</sub>, carbon content (%C) and carbon-to-nitrogen (C/N) ratio of unspiked (R3 and R4) humus.

	Time (d)	CHP40 (mull)	CH35 (moder)	HET25 (mull)	HET29 (moder)	SP25 (mull)	SP63 (moder)
		R3-R4	R3-R4	R3-R4	R3-R4	R3-R4	R3-R4
pH <sub>water</sub>	0	6.2 ± 0.1	5.8 ± 0.2	6.7 ± 0.7	5.8 ± 0.1	6.4 ± 0.0	5.2 ± 0.1
	112	6.6 ± 0.1	6.6 ± 0.1	6.1 ± 0.1	6.0 ± 0.2	7.2 ± 0.1	5.9 ± 0.2
	Mean	6.3 ± 0.2	6.4 ± 0.5	6.4 ± 0.5	6.1 ± 0.3	6.9 ± 0.4	5.4 ± 0.4
%C	0	39.8 ± 0.3	42.8 ± 0.9	34.6 ± 0.4	44.7 ± 1.1	41.5 ± 0.7	45.7 ± 0.2
	112	41.1 ± 0.5	42.8 ± 0.2	31.9 ± 0.7	43.8 ± 0.4	37.5 ± 0.2	44.9 ± 0.7
	Mean	39.5 ± 2.4	42.7 ± 0.6	32.9 ± 1.3	44.1 ± 0.9	38.7 ± 2.0	45.0 ± 0.6
C/N ratio	0	20.2 ± 0.3	17.5 ± 0.9	18.5 ± 0.4	22.3 ± 1.1	27.2 ± 0.7	22.3 ± 0.2
	112	21.0 ± 0.5	17.9 ± 0.2	18.8 ± 0.7	18.7 ± 0.4	25.1 ± 0.2	20.7 ± 0.8
	Mean	20.6 ± 1.9	17.7 ± 0.6	19.2 ± 0.9	20.0 ± 1.8	25.7 ± 1.2	21.3 ± 0.8

**Table art.4 - S3** : Concentrations of dissolved organic carbon (mg L<sup>-1</sup>) for the three successive water-extractions (W1, W2 and W3) of spiked (R1 and R2) humus.

Incuba- tion time (d)	water- extract	CHP40-R1	CHP40-R2	CHS35-R1	CHS35-R2	HET25-R1	HET25-R2	HET29-R1	HET29-R2	SP25-R1	SP25-R2	SP63-R1	SP63-R2
0	W1	414 ± 62	367 ± 55	- ± -	813 ± 122	212 ± 32	164 ± 25	- ± -	- ± -	163 ± 25	178 ± 27	452 ± 68	339 ± 51
	W2	202 ± 30	217 ± 33	429 ± 64	441 ± 66	70 ± 10	- ± -	148 ± 22	172 ± 26	87 ± 13	96 ± 14	198 ± 30	238 ± 36
	W3	111 ± 17	99 ± 15	- ± -	211 ± 32	41 ± 6	41 ± 6	70 ± 10	79 ± 12	69 ± 10	76 ± 11	124 ± 19	116 ± 17
7	W1	473 ± 71	517 ± 78	- ± -	- ± -	221 ± 33	332 ± 50	641 ± 96	363 ± 54	151 ± 23	162 ± 24	318 ± 48	329 ± 49
	W2	221 ± 33	200 ± 30	476 ± 71	610 ± 92	103 ± 15	139 ± 21	166 ± 25	194 ± 29	76 ± 11	81 ± 12	168 ± 25	163 ± 24
	W3	94 ± 14	93 ± 14	- ± -	249 ± 37	41 ± 6	52 ± 8	140 ± 21	131 ± 20	70 ± 10	60 ± 9	134 ± 20	108 ± 16
14	W1	278 ± 42	368 ± 55	554 ± 83	- ± -	164 ± 25	195 ± 29	487 ± 73	564 ± 85	183 ± 27	182 ± 27	291 ± 44	463 ± 69
	W2	208 ± 31	259 ± 39	235 ± 35	276 ± 41	102 ± 15	109 ± 16	226 ± 34	441 ± 66	86 ± 13	73 ± 11	152 ± 23	253 ± 38
	W3	145 ± 22	153 ± 23	565 ± 85	725 ± 109	61 ± 9	52 ± 8	158 ± 24	160 ± 24	60 ± 9	51 ± 8	137 ± 21	141 ± 21
35	W1	299 ± 45	381 ± 57	342 ± 51	333 ± 50	131 ± 20	117 ± 18	- ± -	- ± -	121 ± 18	130 ± 20	602 ± 90	687 ± 103
	W2	162 ± 24	169 ± 25	324 ± 49	185 ± 28	60 ± 9	39 ± 6	427 ± 64	479 ± 72	60 ± 9	61 ± 9	293 ± 44	254 ± 38
	W3	85 ± 13	95 ± 14	480 ± 72	386 ± 58	28 ± 4	28 ± 4	495 ± 74	217 ± 33	37 ± 6	40 ± 6	118 ± 18	113 ± 17
56	W1	287 ± 43	303 ± 45	397 ± 60	390 ± 59	106 ± 16	107 ± 16	- ± -	- ± -	117 ± 18	124 ± 19	549 ± 82	785 ± 118
	W2	183 ± 27	158 ± 24	875 ± 131	678 ± 102	56 ± 8	59 ± 9	357 ± 54	366 ± 55	60 ± 9	55 ± 8	328 ± 49	262 ± 39
	W3	76 ± 11	78 ± 12	461 ± 69	446 ± 67	27 ± 4	25 ± 4	145 ± 22	131 ± 20	35 ± 5	32 ± 5	120 ± 18	120 ± 18
84	W1	314 ± 47	310 ± 47	102 ± 15	571 ± 86	- ± -	109 ± 16	750 ± 112	- ± -	141 ± 21	119 ± 18	679 ± 102	579 ± 87
	W2	135 ± 20	148 ± 22	367 ± 55	330 ± 50	45 ± 7	44 ± 7	336 ± 50	329 ± 49	71 ± 11	54 ± 8	294 ± 44	347 ± 52
	W3	57 ± 9	78 ± 12	177 ± 27	177 ± 27	23 ± 3	25 ± 4	172 ± 26	113 ± 17	39 ± 6	32 ± 5	150 ± 22	143 ± 21
112	W1	226 ± 34	228 ± 34	236 ± 35	317 ± 48	99 ± 15	96 ± 14	623 ± 93	723 ± 108	144 ± 22	127 ± 19	749 ± 112	696 ± 104
	W2	121 ± 18	125 ± 19	187 ± 28	92 ± 14	40 ± 6	37 ± 6	249 ± 37	310 ± 47	57 ± 9	46 ± 7	333 ± 50	312 ± 47
	W3	54 ± 8	62 ± 9	133 ± 20	137 ± 21	20 ± 3	20 ± 3	109 ± 16	128 ± 19	22 ± 3	29 ± 4	150 ± 23	121 ± 18

- : not considered

**Table art.4 - S4** : Concentrations of  $^{125}\text{I}$  for the three successive water-extractions ( $\text{Bq mL}^{-1}$ ; W1, W2 and W3) and TMAH-extractions ( $\text{Bq mL}^{-1}$ ; TM1, TM2 and TM3), and total  $^{125}\text{I}$  concentration ( $\text{Bq g}^{-1}$ ) of spiked (R1 and R2) humus.

Spiked humus	Successive desorption stage	Unit	Incubation time (d)															
			0		7		14		35		56		84		112			
CHP40-R1	W1	$\text{Bq mL}^{-1}$	426	± 29	357	± 28	251	± 18	184	± 13	116	± 8	92	± 6	75	± 5		
	W2		168	± 11	137	± 11	138	± 10	73	± 5	61	± 4	36	± 2	30	± 2		
	W3		92	± 6	59	± 5	82	± 6	37	± 3	26	± 2	19	± 1	14	± 1		
	TM1		849	± 62	712	± 49	860	± 63	686	± 47	579	± 39	460	± 31	429	± 29		
	TM2		502	± 37	400	± 27	526	± 39	413	± 28	356	± 24	331	± 22	243	± 16		
	TM3		257	± 19	231	± 16	288	± 21	223	± 15	189	± 13	176	± 12	160	± 11		
	Total	$\text{Bq g}^{-1}$	34792	± 2760	38747	± 3077	37259	± 2959	37596	± 2986	40157	± 3186	34804	± 2762	36593	± 2905		
CHP40-R2	W1	$\text{Bq mL}^{-1}$	389	± 26	357	± 28	332	± 24	220	± 15	143	± 10	116	± 8	89	± 6		
	W2		155	± 10	128	± 10	162	± 12	93	± 6	66	± 4	52	± 4	36	± 2		
	W3		75	± 5	55	± 4	111	± 8	44	± 3	29	± 2	26	± 2	18	± 1		
	TM1		863	± 64	675	± 46	727	± 53	645	± 44	637	± 43	523	± 35	549	± 37		
	TM2		480	± 35	398	± 27	420	± 31	387	± 28	375	± 26	327	± 22	345	± 23		
	TM3		270	± 20	221	± 15	214	± 16	170	± 12	187	± 13	216	± 15	201	± 14		
	Total	$\text{Bq g}^{-1}$	34792	± 2760	37052	± 2941	39076	± 3103	36205	± 2875	34350	± 2725	36993	± 2935	36277	± 2880		
CHS35-R1	W1	$\text{Bq mL}^{-1}$	771	± 52	548	± 37	599	± 44	554	± 38	526	± 39	202	± 16	106	± 7		
	W2		307	± 21	277	± 19	360	± 27	260	± 18	264	± 19	121	± 10	53	± 4		
	W3		152	± 10	137	± 9	152	± 11	165	± 11	156	± 11	67	± 5	33	± 2		
	TM1		868	± 64	632	± 43	570	± 42	420	± 29	419	± 31	589	± 40	629	± 42		
	TM2		337	± 25	274	± 19	253	± 19	230	± 16	208	± 15	299	± 20	296	± 20		
	TM3		146	± 11	136	± 9	133	± 10	116	± 8	101	± 7	165	± 11	156	± 10		
	Total	$\text{Bq g}^{-1}$	38920	± 3088	40720	± 3232	35327	± 2804	44593	± 3540	45415	± 3604	43348	± 3440	43266	± 3435		
CHS35-R2	W1	$\text{Bq mL}^{-1}$	665	± 45	569	± 39	538	± 40	528	± 36	429	± 32	218	± 17	109	± 7		
	W2		293	± 20	281	± 19	315	± 23	269	± 18	206	± 15	106	± 8	60	± 4		
	W3		148	± 10	121	± 8	224	± 16	132	± 9	109	± 8	53	± 4	36	± 2		
	TM1		921	± 68	668	± 46	695	± 51	421	± 29	399	± 29	525	± 35	639	± 43		
	TM2		387	± 28	359	± 25	307	± 23	246	± 17	232	± 17	282	± 19	318	± 21		
	TM3		181	± 13	157	± 11	166	± 12	122	± 8	121	± 9	164	± 11	177	± 12		
	Total	$\text{Bq g}^{-1}$	38920	± 3088	39760	± 3155	47957	± 3808	43011	± 3414	44502	± 3531	46844	± 3718	39418	± 3130		

Spiked humus	Successive desorption stage	Unit	Incubation time (d)																				
			0		7		14		35		56		84		112								
HET25-R1	W1	Bq mL <sup>-1</sup>	503	±	34	364	±	29	197	±	13	95	±	8	63	±	4	46	±	3	31	±	2
	W2		176	±	12	125	±	10	113	±	8	40	±	3	34	±	2	21	±	2	15	±	1
	W3		76	±	5	52	±	4	57	±	4	18	±	1	17	±	1	11	±	1	10	±	1
	TM1		696	±	51	682	±	46	855	±	63	601	±	41	596	±	41	551	±	37	578	±	39
	TM2		337	±	25	355	±	28	424	±	31	308	±	21	347	±	24	301	±	20	296	±	20
	TM3		153	±	11	156	±	11	172	±	13	171	±	12	163	±	11	156	±	10	152	±	10
	Total	Bq g <sup>-1</sup>	36717	±	2572	33570	±	2665	40849	±	3245	38224	±	3034	38429	±	3049	41702	±	3310	39730	±	3155
HET25-R2	W1	Bq mL <sup>-1</sup>	469	±	32	366	±	29	199	±	13	87	±	7	64	±	4	42	±	3	32	±	2
	W2		559	±	38	190	±	15	111	±	7	33	±	3	35	±	2	19	±	2	13	±	1
	W3		74	±	5	75	±	6	61	±	4	19	±	1	16	±	1	12	±	1	8	±	1
	TM1		775	±	57	735	±	50	729	±	54	543	±	37	574	±	39	521	±	35	554	±	37
	TM2		419	±	31	371	±	25	402	±	30	278	±	19	300	±	20	288	±	19	310	±	21
	TM3		226	±	17	165	±	11	188	±	14	124	±	8	138	±	9	153	±	10	151	±	10
	Total	Bq g <sup>-1</sup>	36717	±	2572	34719	±	2756	39390	±	3128	37755	±	2997	41159	±	3266	37005	±	2937	35575	±	2825
HET29-R1	W1	Bq mL <sup>-1</sup>	539	±	34	302	±	24	319	±	21	313	±	23	332	±	24	292	±	20	243	±	16
	W2		189	±	12	150	±	12	147	±	10	182	±	13	132	±	10	137	±	9	83	±	6
	W3		82	±	5	80	±	6	65	±	4	108	±	8	55	±	4	66	±	4	37	±	3
	TM1		628	±	43	646	±	44	693	±	51	533	±	39	265	±	20	400	±	27	349	±	23
	TM2		319	±	22	364	±	25	415	±	31	313	±	23	200	±	15	243	±	16	201	±	14
	TM3		192	±	13	218	±	15	220	±	16	159	±	12	133	±	10	139	±	9	109	±	7
	Total	Bq g <sup>-1</sup>	42342	±	4616	36171	±	2870	43322	±	3439	39817	±	3160	44385	±	3521	41888	±	3324	38819	±	3082
HET29-R2	W1	Bq mL <sup>-1</sup>	533	±	34	296	±	20	316	±	21	330	±	24	321	±	24	305	±	20	287	±	19
	W2		183	±	12	139	±	9	149	±	11	200	±	15	128	±	9	135	±	9	106	±	7
	W3		89	±	6	81	±	5	75	±	5	96	±	7	46	±	3	70	±	5	46	±	3
	TM1		675	±	47	665	±	45	712	±	52	502	±	37	242	±	18	421	±	28	430	±	29
	TM2		303	±	22	337	±	23	399	±	29	305	±	22	193	±	14	233	±	16	241	±	16
	TM3		163	±	12	210	±	14	209	±	15	159	±	12	114	±	8	158	±	11	143	±	10
	Total	Bq g <sup>-1</sup>	42342	±	4616	38413	±	3047	43680	±	3468	39974	±	3173	44086	±	3498	44701	±	3548	43205	±	3431

Spiked humus	Successive desorption stage	Unit	Incubation time (d)																				
			0		7		14		35		56		84		112								
SP25-R1	W1	Bq mL <sup>-1</sup>	210	±	14	93	±	6	103	±	7	54	±	4	45	±	3	42	±	3	27	±	2
	W2		78	±	5	44	±	3	49	±	3	26	±	2	23	±	2	23	±	2	12	±	1
	W3		46	±	3	31	±	2	29	±	2	16	±	1	16	±	1	14	±	1	8	±	1
	TM1		966	±	71	914	±	67	754	±	55	674	±	50	550	±	40	561	±	38	523	±	35
	TM2		421	±	31	394	±	26	342	±	25	335	±	25	298	±	22	279	±	19	272	±	18
	TM3		192	±	14	198	±	15	127	±	9	144	±	11	144	±	11	159	±	11	120	±	8
	Total	Bq g <sup>-1</sup>	34307	±	2721	34181	±	2712	39624	±	3147	36516	±	2900	35718	±	2834	36362	±	2886	37114	±	2949
SP25-R2	W1	Bq mL <sup>-1</sup>	210	±	14	116	±	8	130	±	9	77	±	5	57	±	4	42	±	3	28	±	2
	W2		88	±	6	49	±	3	53	±	4	33	±	2	24	±	2	22	±	1	14	±	1
	W3		51	±	3	32	±	2	31	±	2	21	±	1	14	±	1	13	±	1	9	±	1
	TM1		1066	±	78	868	±	64	759	±	56	721	±	53	600	±	44	593	±	40	620	±	42
	TM2		451	±	33	318	±	23	318	±	23	307	±	23	273	±	20	294	±	20	283	±	19
	TM3		228	±	17	147	±	11	123	±	9	141	±	10	125	±	9	151	±	10	126	±	8
	Total	Bq g <sup>-1</sup>	34307	±	2721	37000	±	2936	37027	±	2941	38051	±	3022	40836	±	3242	36299	±	2882	38697	±	3074
SP63-R1	W1	Bq mL <sup>-1</sup>	368	±	25	258	±	19	343	±	23	291	±	21	265	±	18	191	±	13	194	±	13
	W2		154	±	10	144	±	10	133	±	9	112	±	8	101	±	7	70	±	5	68	±	5
	W3		68	±	5	68	±	5	50	±	3	42	±	3	40	±	3	32	±	2	30	±	2
	TM1		967	±	71	892	±	66	650	±	48	633	±	47	542	±	37	486	±	33	510	±	34
	TM2		270	±	20	297	±	20	272	±	20	216	±	16	240	±	16	221	±	15	233	±	16
	TM3		120	±	9	111	±	8	102	±	8	87	±	6	98	±	7	106	±	7	102	±	7
	Total	Bq g <sup>-1</sup>	34352	±	2726	39350	±	3122	34933	±	2773	37151	±	2951	31804	±	2524	35992	±	2857	38939	±	3093
SP63-R2	W1	Bq mL <sup>-1</sup>	344	±	24	351	±	24	321	±	22	383	±	28	251	±	17	231	±	16	221	±	15
	W2		138	±	10	137	±	9	137	±	9	119	±	9	87	±	6	96	±	6	75	±	5
	W3		81	±	6	62	±	4	58	±	4	50	±	3	36	±	2	45	±	3	30	±	2
	TM1		1139	±	80	959	±	70	672	±	49	705	±	52	443	±	30	624	±	42	543	±	37
	TM2		301	±	21	316	±	23	264	±	19	247	±	18	202	±	14	224	±	15	197	±	13
	TM3		127	±	9	113	±	8	93	±	7	96	±	7	95	±	6	99	±	7	86	±	6
	Total	Bq g <sup>-1</sup>	34352	±	2726	39214	±	3111	34968	±	2777	35945	±	2855	40308	±	3211	33006	±	2621	34643	±	2751

**Table art.4 - S5** : Concentrations of native  $^{127}\text{I}$  for the three successive water-extractions ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ; W1, W2 and W3) and TMAH-extractions ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ; TM1, TM2 and TM3), and total  $^{125}\text{I}$  concentration ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) of unspiked (R3 and R4) humus.

Unspiked humus	Successive desorption stage	Unit	Incubation time (d)					
			0			112		
CHP40-R3	W1	$\mu\text{g L}^{-1}$	3.4	±	0.2	5.4	±	0.3
	W2		1.7	±	0.1	2.6	±	0.1
	W3		1.4	±	0.1	1.5	±	0.1
	TM1		48	±	2	45	±	2
	TM2		31	±	2	24	±	1
	TM3		13	±	1	13	±	1
	Total	$\text{mg kg}^{-1}$	2.8	±	0.2	2.6	±	0.1
CHP40-R4	W1	$\mu\text{g L}^{-1}$	3.4	±	0.2	5.5	±	0.3
	W2		1.9	±	0.1	2.8	±	0.1
	W3		1.6	±	0.1	1.4	±	0.1
	TM1		49	±	2	53	±	3
	TM2		30	±	1	24	±	1
	TM3		12	±	1	15	±	1
	Total	$\text{mg kg}^{-1}$	2.8	±	0.2	2.6	±	0.1
CHS35-R3	W1	$\mu\text{g L}^{-1}$	8.9	±	0.4	9.1	±	0.5
	W2		4.0	±	0.2	7.9	±	0.4
	W3		3.4	±	0.2	3.6	±	0.2
	TM1		64	±	3	44	±	2
	TM2		28	±	1	19	±	1
	TM3		11	±	1	10	±	1
	Total	$\text{mg kg}^{-1}$	3.6	±	0.3	3.4	±	0.2
CHS35-R4	W1	$\mu\text{g L}^{-1}$	8.2	±	0.4	7.7	±	0.4
	W2		4.1	±	0.2	7.8	±	0.4
	W3		2.9	±	0.1	3.7	±	0.2
	TM1		67	±	3	48	±	2
	TM2		32	±	2	18	±	1
	TM3		14	±	1	9.5	±	0.5
	Total	$\text{mg kg}^{-1}$	3.6	±	0.3	3.4	±	0.2
HET25-R3	W1	$\mu\text{g L}^{-1}$	3.9	±	0.2	1.4	±	0.1
	W2		1.8	±	0.1	0.92	±	0.05
	W3		1.5	±	0.1	0.75	±	0.04
	TM1		58	±	3	63	±	3
	TM2		33	±	2	34	±	2
	TM3		12	±	1	22	±	1
	Total	$\text{mg kg}^{-1}$	3.0	±	0.2	3.1	±	0.2
HET25-R4	W1	$\mu\text{g L}^{-1}$	3.8	±	0.2	1.3	±	0.1
	W2		1.7	±	0.1	0.89	±	0.04
	W3		1.3	±	0.1	0.69	±	0.03
	TM1		57	±	3	62	±	3
	TM2		31	±	2	34	±	2
	TM3		12	±	1	18	±	1
	Total	$\text{mg kg}^{-1}$	3.0	±	0.2	3.1	±	0.2



Unspiked humus	Successive desorption stage	Unit	Incubation time (d)					
			0			112		
HET29-R3	W1	$\mu\text{g L}^{-1}$	8.3	$\pm$	0.5	18.3	$\pm$	0.9
	W2		3.8	$\pm$	0.2	10.4	$\pm$	0.5
	W3		2.8	$\pm$	0.2	4.0	$\pm$	0.2
	TM1		93	$\pm$	5	65	$\pm$	3
	TM2		57	$\pm$	3	31	$\pm$	2
	TM3		25	$\pm$	1	14	$\pm$	1
	Total	$\text{mg kg}^{-1}$	5.2	$\pm$	0.3	5.3	$\pm$	0.4
HET29-R4	W1	$\mu\text{g L}^{-1}$	8.2	$\pm$	0.5	18.3	$\pm$	0.9
	W2		3.6	$\pm$	0.2	10.3	$\pm$	0.5
	W3		2.4	$\pm$	0.1	4.3	$\pm$	0.2
	TM1		98	$\pm$	5	65	$\pm$	3
	TM2		62	$\pm$	3	29	$\pm$	1
	TM3		28	$\pm$	1	14	$\pm$	1
	Total	$\text{mg kg}^{-1}$	5.2	$\pm$	0.3	5.3	$\pm$	0.4
SP25-R3	W1	$\mu\text{g L}^{-1}$	2.3	$\pm$	0.1	3.1	$\pm$	0.2
	W2		1.4	$\pm$	0.1	1.4	$\pm$	0.1
	W3		1.3	$\pm$	0.1	0.9	$\pm$	0.0
	TM1		70	$\pm$	4	50	$\pm$	2
	TM2		31	$\pm$	2	24	$\pm$	1
	TM3		10	$\pm$	1	10	$\pm$	1
	Total	$\text{mg kg}^{-1}$	2.4	$\pm$	0.3	3.5	$\pm$	0.4
SP25-R4	W1	$\mu\text{g L}^{-1}$	2.3	$\pm$	0.1	3.1	$\pm$	0.2
	W2		1.2	$\pm$	0.1	1.4	$\pm$	0.1
	W3		1.2	$\pm$	0.1	0.9	$\pm$	0.0
	TM1		64	$\pm$	3	51	$\pm$	3
	TM2		29	$\pm$	1	25	$\pm$	1
	TM3		9.7	$\pm$	0.5	11	$\pm$	1
	Total	$\text{mg kg}^{-1}$	2.4	$\pm$	0.3	3.5	$\pm$	0.4
SP63-R3	W1	$\mu\text{g L}^{-1}$	4.5	$\pm$	0.3	17.5	$\pm$	0.9
	W2		2.5	$\pm$	0.1	6.6	$\pm$	0.3
	W3		1.9	$\pm$	0.1	2.9	$\pm$	0.1
	TM1		107	$\pm$	5	99	$\pm$	5
	TM2		42	$\pm$	2	36	$\pm$	2
	TM3		15	$\pm$	1	13	$\pm$	1
	Total	$\text{mg kg}^{-1}$	4.8	$\pm$	0.3	4.7	$\pm$	0.3
SP63-R4	W1	$\mu\text{g L}^{-1}$	4.8	$\pm$	0.3	17.5	$\pm$	0.9
	W2		2.4	$\pm$	0.1	6.3	$\pm$	0.3
	W3		1.9	$\pm$	0.1	2.5	$\pm$	0.1
	TM1		104	$\pm$	5	101	$\pm$	5
	TM2		41	$\pm$	2	34	$\pm$	2
	TM3		15	$\pm$	1	11	$\pm$	1
	Total	$\text{mg kg}^{-1}$	4.8	$\pm$	0.3	4.7	$\pm$	0.3

**Table art.4 - S6** : The rate coefficient (k) and the percentage of  $^{125}\text{I}$  initial ( $A_0$ ) and final ( $A_f$ ) determined by modelling for water-available (w) and residual (r) fractions according to humus samples.

Condition	Water-available fraction			
	$k_w$ (d <sup>-1</sup> )	$A^w_0$ (%)	$A^w_f$ (%)	$R^2$
CHP40	0.034 ± 0.007	22.4 ± 0.8	6.5 ± 0.9	0.99
CHS35	0.010 ± 0.003	37.1 ± 3.3	0.0 ± 0.0	0.82
HET25	0.063 ± 0.008	32.3 ± 1.2	3.6 ± 0.8	0.99
HET29	-	-	-	-
SP25	0.069 ± 0.029	13.0 ± 1.4	4.0 ± 0.8	0.90
SP63	0.003 ± 0.001	21.0 ± 0.8	0.0 ± 0.0	0.73
Condition	Residual fraction			
	$k_r$ (d <sup>-1</sup> )	$A^r_0$ (%)	$A^r_f$ (%)	$R^2$
CHP40	-	-	-	-
CHS35	0.09 ± 0.04	19.7 ± 3.6	41.9 ± 2.0	0.89
HET25	0.06 ± 0.03	20.6 ± 3.2	44.2 ± 2.1	0.91
HET29	0.03 ± 0.03	33.5 ± 2.1	42.9 ± 2.9	0.74
SP25	0.56 ± 0.99	23.1 ± 2.0	39.2 ± 0.9	0.93
SP63	0.08 ± 0.04	22.7 ± 2.8	36.7 ± 1.7	0.84

- : not determinable

**Table art.4 - S7** : Evolution of  $^{125}\text{I}$  water-available, organic and residual fractions (%) of spiked (R1 and R2) humus.

	Time (d)	CHP40 (mull)		CHS35 (moder)		HET25 (mull)		HET29 (moder)		SP25 (mull)		SP63 (moder)	
		R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2
w-available fraction	0	24 ± 2	22 ± 2	39 ± 3	35 ± 3	28 ± 2	36 ± 10	28 ± 3	28 ± 3	14 ± 1	14 ± 1	22 ± 2	21 ± 2
	7	18 ± 1	18 ± 2	31 ± 2	32 ± 3	24 ± 2	24 ± 2	19 ± 2	18 ± 1	7.1 ± 0.6	7.9 ± 0.6	15 ± 2	22 ± 2
	14	14 ± 1	17 ± 1	37 ± 3	26 ± 2	13 ± 1	15 ± 1	18 ± 1	17 ± 1	7.8 ± 0.6	9.7 ± 0.8	22 ± 2	20 ± 2
	35	11 ± 1	14 ± 1	31 ± 2	31 ± 3	7.0 ± 0.6	6.8 ± 0.5	20 ± 2	21 ± 2	4.7 ± 0.4	6.2 ± 0.5	18 ± 1	24 ± 2
	56	7.4 ± 0.6	9.4 ± 0.7	32 ± 3	26 ± 2	5.4 ± 0.4	5.3 ± 0.4	21 ± 2	22 ± 2	4.2 ± 0.3	4.8 ± 0.4	20 ± 2	17 ± 1
	84	6.5 ± 0.5	8.5 ± 0.7	14 ± 1	13 ± 1	3.6 ± 0.3	3.7 ± 0.3	20 ± 2	19 ± 2	4.3 ± 0.3	4.2 ± 0.3	14 ± 1	18 ± 1
	112	6.0 ± 0.5	7.1 ± 0.6	7.3 ± 0.6	7.8 ± 0.6	3.2 ± 0.3	3.1 ± 0.2	19 ± 2	19 ± 2	2.9 ± 0.2	3.2 ± 0.3	13 ± 1	18 ± 1
organic fraction	0	52 ± 6	51 ± 5	43 ± 5	46 ± 5	42 ± 4	50 ± 11	38 ± 5	36 ± 5	62 ± 5	62 ± 5	54 ± 5	59 ± 6
	7	40 ± 4	40 ± 4	34 ± 4	37 ± 4	51 ± 5	49 ± 5	51 ± 5	43 ± 4	54 ± 4	65 ± 7	46 ± 4	58 ± 5
	14	53 ± 5	41 ± 4	38 ± 5	32 ± 3	52 ± 5	52 ± 5	48 ± 5	47 ± 4	51 ± 4	53 ± 4	47 ± 4	44 ± 4
	35	50 ± 5	47 ± 5	30 ± 4	31 ± 4	49 ± 4	48 ± 4	42 ± 4	41 ± 4	57 ± 5	54 ± 4	44 ± 4	52 ± 5
	56	44 ± 4	51 ± 5	30 ± 4	34 ± 4	55 ± 5	48 ± 4	34 ± 4	35 ± 5	51 ± 4	57 ± 5	51 ± 4	36 ± 3
	84	48 ± 6	51 ± 4	44 ± 4	38 ± 3	48 ± 4	51 ± 4	37 ± 3	35 ± 4	56 ± 5	54 ± 4	45 ± 4	51 ± 4
	112	47 ± 4	61 ± 6	49 ± 4	49 ± 4	55 ± 4	59 ± 5	41 ± 4	41 ± 4	58 ± 5	58 ± 5	41 ± 3	51 ± 4
residual fraction	0	25 ± 6	27 ± 5	18 ± 6	19 ± 6	30 ± 4	14 ± 5	34 ± 6	36 ± 6	25 ± 5	22 ± 7	24 ± 5	20 ± 6
	7	42 ± 4	42 ± 4	35 ± 4	31 ± 5	25 ± 6	27 ± 5	30 ± 5	39 ± 4	39 ± 4	39 ± 4	39 ± 4	21 ± 5
	14	33 ± 5	42 ± 4	25 ± 6	43 ± 4	35 ± 5	33 ± 5	34 ± 5	37 ± 4	41 ± 4	37 ± 4	31 ± 5	35 ± 4
	35	39 ± 5	39 ± 5	39 ± 4	37 ± 4	45 ± 4	45 ± 4	38 ± 4	39 ± 4	39 ± 5	37 ± 5	38 ± 4	25 ± 5
	56	49 ± 4	40 ± 5	38 ± 4	39 ± 4	40 ± 5	46 ± 4	45 ± 4	43 ± 5	45 ± 4	41 ± 4	29 ± 5	47 ± 4
	84	46 ± 6	40 ± 4	43 ± 4	50 ± 3	49 ± 4	46 ± 4	43 ± 4	46 ± 4	40 ± 5	38 ± 5	41 ± 4	31 ± 5
	112	47 ± 4	32 ± 6	44 ± 4	43 ± 4	42 ± 4	38 ± 5	40 ± 4	39 ± 4	39 ± 5	36 ± 5	46 ± 4	32 ± 5

**Table art.4 - S8** : Evolution of stable iodine water-available, organic and residual fractions (%) of unspiked (R3 and R4) humus.

	Time (d)	CHP40 (mull)		CHS35 (moder)		HET25 (mull)		HET29 (moder)		SP25 (mull)		SP63 (moder)	
		R3	R4	R3	R4	R3	R4	R3	R4	R3	R4	R3	R4
w- available fraction	0	4.4 ± 0.3	4.7 ± 0.3	7.4 ± 0.5	7.2 ± 0.5	4.3 ± 0.2	4.5 ± 0.2	4.5 ± 0.2	4.6 ± 0.2	4.2 ± 0.6	4.0 ± 0.5	3.4 ± 0.2	3.2 ± 0.2
	112	6.6 ± 0.3	6.7 ± 0.3	11.0 ± 0.8	11.1 ± 0.9	2.2 ± 0.1	2.2 ± 0.1	12.2 ± 0.9	14 ± 1	3.3 ± 0.4	3.4 ± 0.4	9.7 ± 0.6	9.7 ± 0.6
organic fraction	0	51 ± 6	49 ± 5	51 ± 4	52 ± 4	55 ± 6	56 ± 5	56 ± 7	59 ± 8	72 ± 12	66 ± 10	52 ± 3	50 ± 3
	112	55 ± 3	58 ± 6	45 ± 3	45 ± 3	67 ± 8	64 ± 4	40 ± 3	49 ± 4	49 ± 6	53 ± 6	57 ± 4	57 ± 4
residual fraction	0	45 ± 6	46 ± 5	41 ± 4	41 ± 4	41 ± 6	40 ± 5	40 ± 7	37 ± 8	24 ± 12	30 ± 10	45 ± 3	47 ± 3
	112	39 ± 3	36 ± 6	44 ± 3	44 ± 3	31 ± 8	34 ± 4	48 ± 3	37 ± 4	47 ± 6	44 ± 6	34 ± 4	33 ± 4

**Table art.4 - S9** : Iodine-125 volatilization rates and cumulative flux of volatilised <sup>125</sup>I from spiked humus.

Incubation time (d)	CHP40-R1					CHP40-R2						
	<sup>125</sup> I volatilisation rate (d <sup>-1</sup> ) (x10 <sup>-6</sup> )		Cumulative flux of volatilised <sup>125</sup> I (x10 <sup>-6</sup> Bq/Bq)			<sup>125</sup> I volatilisation rate (d <sup>-1</sup> ) (x10 <sup>-6</sup> )		Cumulative flux of volatilised <sup>125</sup> I (x10 <sup>-6</sup> Bq/Bq)				
1	14.0	±	1.3	13	±	1	9.6	±	1.0	9	±	1
4	8.1	±	0.9	38	±	3	18.1	±	1.7	63	±	5
6	6.5	±	0.8	50	±	3	5.3	±	0.6	74	±	5
8	2.2	±	0.2	55	±	3	2.7	±	0.3	79	±	5
11	5.7	±	0.5	72	±	4	2.7	±	0.3	87	±	5
13	2.0	±	0.5	76	±	4	1.2	±	0.3	90	±	5
15	1.8	±	0.2	80	±	4	1.1	±	0.1	92	±	5
18	1.3	±	0.1	83	±	4	2.2	±	0.2	99	±	5
20	1.1	±	0.1	86	±	4	2.1	±	0.2	103	±	5
22	3.4	±	0.3	91	±	4	3.8	±	0.4	110	±	5
27	2.0	±	0.2	102	±	4	0.8	±	0.1	114	±	5
34	1.7	±	0.2	114	±	4	3.7	±	0.4	141	±	6
41	0.9	±	0.1	120	±	4	8.3	±	0.9	199	±	9
47	3.5	±	0.3	141	±	5	0.6	±	0.1	203	±	9
56	1.6	±	0.2	155	±	5	1.4	±	0.2	216	±	9
62	1.0	±	0.1	162	±	5	0.9	±	0.1	221	±	9
70	0.7	±	0.1	167	±	5	0.013	±	0.001	221	±	9
76	0.1	±	0.0	168	±	5	2.0	±	0.2	233	±	9
83	0.2	±	0.0	169	±	5	1.5	±	0.2	243	±	9
90	0.3	±	0.0	171	±	5	0.37	±	0.05	246	±	9
97	0.5	±	0.1	175	±	5	0.5	±	0.1	249	±	9
104	0.4	±	0.1	178	±	5	1.0	±	0.1	256	±	9
111	0.4	±	0.1	181	±	5	0.6	±	0.1	260	±	9
125	0.3	±	0.0	185	±	5	0.6	±	0.1	269	±	9

Incubation time (d)	CHS35-R1						CHS35-R2					
	$^{125}\text{I}$ volatilisation rate ( $\text{d}^{-1}$ ) ( $\times 10^{-6}$ )		Cumulative flux of volatilised $^{125}\text{I}$ ( $\times 10^{-6}$ Bq/Bq)		$^{125}\text{I}$ volatilisation rate ( $\text{d}^{-1}$ ) ( $\times 10^{-6}$ )		Cumulative flux of volatilised $^{125}\text{I}$ ( $\times 10^{-6}$ Bq/Bq)					
1	8.1	±	1.0	9	±	1	8.6	±	0.8	10	±	1
4	7.3	±	0.7	31	±	2	6.7	±	0.7	30	±	2
6	3.3	±	0.3	38	±	2	8.8	±	0.9	47	±	3
8	2.1	±	0.2	42	±	2	4.3	±	0.4	56	±	3
11	5.6	±	0.5	59	±	3	10.2	±	0.8	87	±	4
13	15.2	±	1.2	89	±	4	9.1	±	0.9	105	±	4
15	2.4	±	0.2	94	±	4	4.7	±	0.5	114	±	4
18	3.8	±	0.4	105	±	4	6.3	±	0.6	133	±	5
20	4.7	±	0.5	115	±	4	9.1	±	0.9	151	±	5
22	9.2	±	0.9	131	±	4	8.3	±	0.8	166	±	5
27	7.0	±	0.7	166	±	6	7.4	±	0.7	203	±	6
34	-	±	-	-	±	-	6.0	±	0.6	246	±	8
41	-	±	-	-	±	-	3.1	±	0.3	268	±	8
47	-	±	-	-	±	-	0.7	±	0.1	272	±	8
56	8.8	±	0.9	243	±	10	1.6	±	0.2	285	±	8
62	2.3	±	0.3	257	±	10	0.4	±	0.1	288	±	8
70	0.7	±	0.1	263	±	10	0.5	±	0.1	292	±	8
76	0.04	±	0.02	263	±	10	0.010	±	0.001	292	±	8
83	1.0	±	0.1	270	±	10	0.8	±	0.1	297	±	8
90	0.35	±	0.05	273	±	10	0.8	±	0.1	303	±	8
97	-	±	-	-	±	-	0.7	±	0.1	308	±	8
104	1.9	±	0.2	286	±	10	1.3	±	0.2	317	±	8
111	7.4	±	0.8	338	±	12	0.9	±	0.1	324	±	8
125	6.6	±	0.7	429	±	16	2.5	±	0.3	359	±	9

- : not considered

Incubation time (d)	HET25-R1						HET25-R2					
	$^{125}\text{I}$ volatilisation rate ( $\text{d}^{-1}$ ) ( $\times 10^{-6}$ )			Cumulative flux of volatilised $^{125}\text{I}$ ( $\times 10^{-6}$ Bq/Bq)			$^{125}\text{I}$ volatilisation rate ( $\text{d}^{-1}$ ) ( $\times 10^{-6}$ )			Cumulative flux of volatilised $^{125}\text{I}$ ( $\times 10^{-6}$ Bq/Bq)		
3	3.1	±	0.5	10	±	1	3.0	±	0.4	9	±	1
5	4.2	±	0.6	18	±	2	2.0	±	0.3	13	±	2
7	2.1	±	0.3	22	±	2	1.5	±	0.2	16	±	2
10	2.1	±	0.3	29	±	2	1.6	±	0.2	21	±	2
12	2.2	±	0.3	33	±	2	1.6	±	0.3	24	±	2
14	1.3	±	0.2	35	±	2	1.4	±	0.2	27	±	2
17	3.4	±	0.5	46	±	3	1.1	±	0.2	30	±	2
19	1.2	±	0.2	48	±	3	0.8	±	0.1	32	±	2
21	3.0	±	0.4	54	±	3	2.3	±	0.3	36	±	2
26	4.2	±	0.6	75	±	4	2.4	±	0.3	48	±	3
33	2.0	±	0.3	89	±	5	1.1	±	0.2	56	±	3
40	2.2	±	0.3	105	±	5	1.0	±	0.2	63	±	3
46	1.2	±	0.2	112	±	5	2.5	±	0.4	78	±	4
55	1.5	±	0.2	125	±	6	-	±	-	-	±	-
61	1.4	±	0.2	134	±	6	1.1	±	0.2	85	±	4
69	1.2	±	0.2	144	±	6	2.4	±	0.4	105	±	5
75	0.01	±	0.00	144	±	6	0.06	±	0.02	105	±	5
82	1.3	±	0.2	153	±	6	0.3	±	0.1	107	±	5
89	0.23	±	0.05	155	±	6	-	±	-	-	±	-
96	0.6	±	0.1	159	±	6	0.9	±	0.2	114	±	5
103	0.3	±	0.1	161	±	6	0.4	±	0.1	116	±	5
110	0.3	±	0.1	163	±	6	0.6	±	0.1	121	±	5
124	0.5	±	0.1	170	±	7	0.7	±	0.1	131	±	6

- : not considered

Incubation time (d)	HET29-R1						HET29-R2					
	$^{125}\text{I}$ volatilisation rate ( $\text{d}^{-1}$ ) ( $\times 10^{-6}$ )			Cumulative flux of volatilised $^{125}\text{I}$ ( $\times 10^{-6}$ Bq/Bq)			$^{125}\text{I}$ volatilisation rate ( $\text{d}^{-1}$ ) ( $\times 10^{-6}$ )			Cumulative flux of volatilised $^{125}\text{I}$ ( $\times 10^{-6}$ Bq/Bq)		
3	7.1	±	0.7	22	±	2	10.3	±	1.3	32	±	4
5	12.1	±	1.2	46	±	3	3.9	±	0.5	40	±	4
7	5.2	±	0.5	56	±	4	6.6	±	0.7	53	±	4
10	5.3	±	0.6	73	±	4	3.9	±	0.5	65	±	5
12	4.7	±	0.7	82	±	4	4.3	±	0.6	73	±	5
14	3.0	±	0.3	88	±	4	3.0	±	0.3	79	±	5
17	2.4	±	0.3	95	±	4	14.0	±	1.5	122	±	7
19	1.2	±	0.1	98	±	4	4.5	±	0.6	131	±	7
21	3.8	±	0.4	104	±	4	3.8	±	0.4	137	±	7
26	3.7	±	0.4	123	±	5	3.2	±	0.3	153	±	7
33	6.1	±	0.7	167	±	7	7.0	±	0.8	203	±	9
40	6.8	±	0.8	214	±	9	8.5	±	1.0	263	±	11
46	16.1	±	1.8	311	±	14	8.4	±	1.0	314	±	13
55	10.7	±	1.2	405	±	18	2.5	±	0.3	336	±	13
61	3.3	±	0.4	426	±	18	1.4	±	0.2	345	±	13
69	0.8	±	0.1	433	±	18	1.1	±	0.1	353	±	13
75	0.04	±	0.01	433	±	18	1.9	±	0.2	365	±	13
82	0.36	±	0.05	435	±	18	1.7	±	0.2	376	±	13
89	0.5	±	0.1	439	±	18	0.9	±	0.1	382	±	13
96	1.1	±	0.1	446	±	18	1.0	±	0.1	389	±	13
103	0.8	±	0.1	451	±	18	0.11	±	0.02	390	±	13
110	0.6	±	0.1	456	±	18	1.5	±	0.2	401	±	13
124	0.6	±	0.1	464	±	18	2.2	±	0.3	432	±	14



Incubation time (d)	SP25-R1					SP25-R2						
	$^{125}\text{I}$ volatilisation rate ( $\text{d}^{-1}$ ) ( $\times 10^{-6}$ )		Cumulative flux of volatilised $^{125}\text{I}$ ( $\times 10^{-6}$ Bq/Bq)			$^{125}\text{I}$ volatilisation rate ( $\text{d}^{-1}$ ) ( $\times 10^{-6}$ )		Cumulative flux of volatilised $^{125}\text{I}$ ( $\times 10^{-6}$ Bq/Bq)				
1	9.2	±	0.9	10	±	1	7.9	±	0.9	9	±	1
4	3.3	±	0.4	20	±	1	5.8	±	0.7	26	±	2
6	2.9	±	0.3	26	±	2	2.5	±	0.2	31	±	2
8	1.2	±	0.1	28	±	2	3.2	±	0.3	37	±	2
11	0.9	±	0.1	31	±	2	1.6	±	0.2	42	±	3
13	3.0	±	0.2	37	±	2	2.7	±	0.3	48	±	3
15	0.3	±	0.0	38	±	2	0.9	±	0.1	50	±	3
18	1.6	±	0.2	43	±	2	1.1	±	0.1	53	±	3
20	5.5	±	0.6	54	±	2	2.2	±	0.2	57	±	3
22	1.3	±	0.1	56	±	2	2.6	±	0.3	62	±	3
27	2.5	±	0.3	68	±	2	1.3	±	0.1	68	±	3
34	0.6	±	0.1	72	±	2	0.6	±	0.1	73	±	3
41	0.6	±	0.1	77	±	3	0.5	±	0.1	77	±	3
47	2.2	±	0.3	90	±	3	0.9	±	0.1	82	±	3
56	4.7	±	0.5	131	±	5	2.0	±	0.2	100	±	3
62	0.7	±	0.1	136	±	5	0.7	±	0.1	104	±	3
70	0.5	±	0.1	140	±	5	1.0	±	0.1	112	±	4
76	0.8	±	0.1	145	±	5	0.8	±	0.1	117	±	4
83	1.2	±	0.1	153	±	6	0.39	±	0.05	119	±	4
90	2.5	±	0.3	171	±	6	0.22	±	0.03	121	±	4
97	1.1	±	0.1	179	±	6	1.0	±	0.1	128	±	4
104	2.2	±	0.3	194	±	6	0.34	±	0.05	130	±	4
111	0.5	±	0.1	198	±	6	0.5	±	0.1	134	±	4
125	0.5	±	0.1	206	±	6	0.6	±	0.1	142	±	4

Incubation time (d)	SP63-R1				SP63-R2							
	$^{125}\text{I}$ volatilisation rate ( $\text{d}^{-1}$ ) ( $\times 10^{-6}$ )		Cumulative flux of volatilised $^{125}\text{I}$ ( $\times 10^{-6}$ Bq/Bq)		$^{125}\text{I}$ volatilisation rate ( $\text{d}^{-1}$ ) ( $\times 10^{-6}$ )		Cumulative flux of volatilised $^{125}\text{I}$ ( $\times 10^{-6}$ Bq/Bq)					
1	10.5	±	1.3	12	±	1	5.0	±	0.6	6	±	1
4	8.0	±	0.9	36	±	3	7.6	±	0.7	28	±	2
6	9.9	±	1.2	55	±	4	9.3	±	1.1	47	±	3
8	8.7	±	0.8	72	±	4	10.3	±	1.0	67	±	4
11	5.6	±	0.5	89	±	4	17.3	±	1.7	120	±	6
13	4.7	±	0.7	99	±	5	23.5	±	2.2	166	±	8
15	3.9	±	0.4	106	±	5	29.1	±	2.8	224	±	10
18	14.8	±	1.6	151	±	7	61.2	±	6.1	409	±	21
20	10.5	±	1.0	172	±	7	40.8	±	4.0	491	±	22
22	19.8	±	2.0	207	±	8	80.8	±	8.0	634	±	26
27	30.7	±	3.0	360	±	17	55.4	±	5.5	910	±	38
34	37.2	±	3.7	627	±	31	67.5	±	6.7	1395	±	61
41	8.1	±	0.9	684	±	32	16.8	±	1.8	1513	±	62
47	0.1	±	0.0	684	±	32	0.03	±	0.01	1514	±	62
56	12.1	±	1.3	791	±	34	33.9	±	3.6	1811	±	70
62	8.6	±	0.9	844	±	34	31.5	±	3.5	2008	±	73
70	22.6	±	2.5	1025	±	40	34.3	±	3.8	2283	±	79
76	0.4	±	0.1	1028	±	40	0.2	±	0.0	2284	±	79
83	67.7	±	7.4	1501	±	65	73.7	±	8.2	2799	±	98
90	8.0	±	0.9	1557	±	65	105.4	±	12.4	3539	±	131
97	13.2	±	1.5	1649	±	66	12.3	±	1.5	3626	±	131
104	12.6	±	1.4	1737	±	67	17.0	±	2.0	3744	±	132
111	4.4	±	0.5	1768	±	67	80.4	±	9.5	4309	±	148
125	2.9	±	0.3	1808	±	67	24.6	±	3.0	4653	±	154

**Table art.4 - S10:** The rate constant (k) and the total percentage of  $^{125}\text{I}$  final (t-final) determined by modelling and the total percentage of  $^{125}\text{I}$  after 125 days of incubation (t-125) measured for volatilized fraction according to study conditions.

Condition	Modelling		R <sup>2</sup>
	k <sub>v</sub> (d <sup>-1</sup> )	A <sub>v</sub> <sup>f</sup> (%)	
CHP40	0.032 ± 0.005	0.022 ± 0.006	0.97
CHS35	0.024 ± 0.012	0.037 ± 0.006	0.97
HET25	0.011 ± 0.005	0.024 ± 0.004	0.95
HET29	0.016 ± 0.004	0.056 ± 0.011	0.97
SP25	0.017 ± 0.014	0.024 ± 0.015	0.98
SP63	-	-	-

- : not determinable

### III. Conclusions du chapitre

L'incubation d'humus frais dopés avec  $^{125}\text{I}^-$  a permis d'étudier l'évolution des fractions d'iode organique et disponible à l'eau mais également le taux de volatilisation de  $^{125}\text{I}$  lors de la dégradation de l'humus selon sa nature.

Les résultats obtenus confirment l'importance de la nature de la matière organique dans l'évolution de ces paramètres. La fraction de  $^{125}\text{I}$  disponible à l'eau diminue avec le temps, de ~14-37 à 3-19% selon l'humus, vraisemblablement en lien avec des compositions différentes de la matière organique des types d'humus. La fraction d'iode organique étant relativement constante (~41-59%), une augmentation de  $^{125}\text{I}$  résiduel a été observée (de ~19-35 à 38-43%). Les moders sont composés de molécules organiques plus complexes (de dégradation lente) en comparaison avec les mulls (de dégradation rapide) ce qui pourrait entraîner une iodination plus lente des matières organiques et donc des quantités de  $^{125}\text{I}$  plus disponibles pour les moders que pour les mulls. Les corrélations positives entre les concentrations de  $^{125}\text{I}$  et celles de carbone organique ( $\text{C}_{\text{org}}$ ) dissous pour la fraction disponible à l'eau suggèrent que la matière organique joue à la fois un rôle de puits en iode *via* des composés organiques de haut poids moléculaire mais constitue également une source d'iode mobile pour le sol sous-jacent *via* des composés organiques de faible poids moléculaire.

Cette étude confirme que les pertes de  $^{125}\text{I}$  par volatilisation sont relativement faibles (fractions totales de  $^{125}\text{I}$  volatilisées = 0,01-0,47%), mais variables selon la nature des humus. Bien que du même ordre de grandeur, la volatilisation totale de  $^{125}\text{I}$  apparaît plus élevée pour les moders (~ 0,039-0,323%) que pour les mulls (~ 0,015-0,023%). Les taux de volatilisation pour les mulls sont principalement corrélés à la fraction disponible à l'eau contrairement aux moders dont la matière organique pourrait contribuer à une volatilisation supplémentaire. Bien que les pertes d'iode par volatilisation soient nettement inférieures à celles dues au lessivage, ce processus n'est pas négligeable du fait que l'humus est une source continue de volatilisation de l'iode grâce aux apports atmosphériques réguliers en I par les pluies.

# Discussion générale et perspectives

## I. Discussion générale

Cette thèse s'est intéressée au cycle de l'iode dans le contexte de l'évaluation des risques radiologiques qu'ils soient associés aux zones de stockage à long-terme des déchets radioactifs dans les formations géologiques du fait de la présence de l'isotope  $^{129}\text{I}$  dans les déchets HAVL, ou à l'émission environnementale des radio-isotopes  $^{131}\text{I}$  et  $^{129}\text{I}$  dans le cadre de diverses activités nucléaires (i.e. centrales nucléaires et milieu médical) ou en cas d'accident nucléaires majeurs de type Tchernobyl (1986) et Fukushima (2011). Les forêts se caractérisent par leur longévité, un haut niveau de recyclage de la biomasse et ont une forte influence sur les cycles hydrologiques ainsi que ceux des éléments, dont les radionucléides. Le manque de données sur les teneurs en iode dans les différents compartiments des écosystèmes forestiers entraîne de grandes incertitudes sur (i) l'estimation des flux liés à l'absorption, l'immobilisation ou la récréation de l'iode par la végétation forestière, (ii) sa répartition au sein des arbres et (iii) les processus liés au recyclage de la matière organique (i.e. chutes de litière et dégradation de la matière organique).

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

### **La canopée forestière modifie les quantités et la spéciation de l'iode issu des apports atmosphériques et les pluvolessivats représentent les principaux apports au sol.**

Les conditions climatiques et environnementales (c.-à-d. distance côtière et pluviométrie) influencent les apports atmosphériques *via* les pluies qui constituent des entrées d'iode significatives dans les forêts. Les concentrations moyennes annuelles en iode total de l'ordre de 1-3  $\mu\text{g L}^{-1}$  mesurées à l'échelle nationale sont dans la gamme européenne (0,2-6  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) et augmentent avec la proximité des côtes. Dans l'ensemble, les pluies sont composées en proportions égales d'une fraction composée des formes inorganiques,  $\text{I}^-$  et  $\text{IO}_3^-$  et d'une fraction d'iode non identifié (définie comme la différence entre les espèces inorganiques et l'iode total) (25, 25 et 50%, respectivement). Les quantités d'iode total apporté par les pluies varient selon les sites d'un facteur  $\sim 7$  (gamme de 7 à 48  $\text{g ha}^{-1} \text{an}^{-1}$ , moyenne de 14  $\text{g ha}^{-1} \text{an}^{-1}$ ). Les sites présentant les apports d'iode les plus importants sont ceux dont la pluviométrie est la plus élevée.

La végétation modifie les concentrations et la spéciation de l'iode issu des apports atmosphériques et arrivant au sol. Ce constat a été fait dans un premier temps pour le site de Montiers dont les flux d'iode des pluvolessivats étaient légèrement supérieurs à ceux des pluies (pluvolessivat net, différence entre les flux de pluvolessivats et de pluies, de  $1.0 \pm 1.7 \text{ g ha}^{-1} \text{an}^{-1}$ ), et s'est confirmé pour les sites de l'ONF avec une gamme de pluvolessivat net de 0,5 à 19,1  $\text{g ha}^{-1} \text{an}^{-1}$  (excepté pour 2 sites). Cet enrichissement s'accompagne d'une modification de la répartition entre les différentes formes iodées mesurées dans les pluvolessivats par rapport à celle observée dans les pluies. La proportion de la fraction d'iode non identifié augmente fortement pour l'ensemble des sites ONF pour atteindre en moyenne  $82 \pm 9\%$ , alors que l'iode inorganique ne représente plus en moyenne que  $13 \pm 6$  et  $5 \pm 4\%$

pour  $I^-$  et  $IO_3^-$ , respectivement. Cette modification de spéciation liée à la canopée implique un comportement de l'iode potentiellement différent dans les sols forestiers par rapport à des écosystèmes à sols « nus » tels que les prairies pour lesquelles la fraction inorganique iodée des apports atmosphériques serait plus importante.

Les dépôts secs calculés semblent représenter un apport d'iode relativement significatif pour les écosystèmes forestiers. En effet, l'estimation des dépôts secs en iode lessivés par les eaux indique qu'ils contribueraient fortement à l'augmentation en iode total dans les pluvolessivats par rapport aux pluies (moyenne =  $40 \pm 37\%$ ). En parallèle, il a été montré sur le site de Montiers que les dépôts secs pouvaient contribuer aux concentrations en I des écorces externes supérieures à celles des écorces internes. Cette hypothèse est appuyée par les concentrations en I très élevées dans les lichens et les mousses ( $\sim 7$  et  $5 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivement) connus pour piéger les retombées aériennes. La comparaison des flux d'iode non identifié via les pluvolessivats avec les flux estimés via les dépôts secs suggère que ces dépôts contribuent à l'augmentation de la proportion d'iode non identifié, indiquant une composition sous des formes iodées autres qu'inorganiques.

A leur tour, ces apports influencent les concentrations en iode des chutes de litière avec pour conséquence des concentrations en iode plus élevées pour celles sous climat océanique, indiquant une rétention/accumulation des entrées d'iode atmosphérique par les feuilles et aiguilles retournant au sol après leur sénescence. Pour le site de Montiers ainsi que les sites de l'ONF, les apports atmosphériques d'iode aux sols (i.e. les pluvolessivats) sont toujours nettement supérieurs à ceux dus aux chutes de litière (64-93 et 7-36%, respectivement).

### **L'humus est une zone d'accumulation provisoire en iode, mais également de réémission vers l'atmosphère et le sol sous-jacent.**

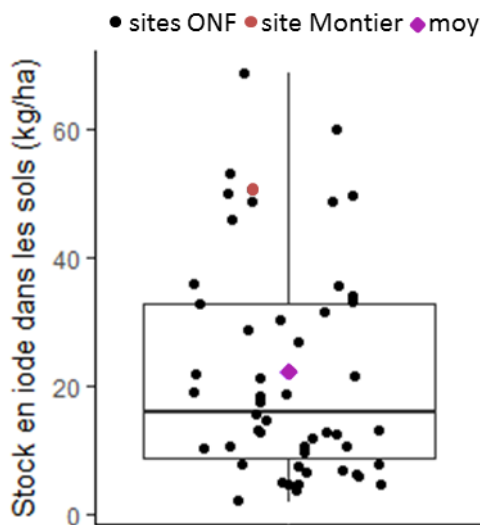
Pour Montiers et les sites ONF, les taux d'accumulation d'iode dans l'humus varient de 0,02 à 15,8  $\text{g ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$  (moyenne =  $3,7 \text{ g ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ ). Ainsi, bien qu'aucune corrélation entre les apports totaux d'iode au sol (i.e. pluvolessivat + chutes de litière) et ses teneurs dans l'humus n'ait pu être démontrée, les taux d'accumulation sont positifs ce qui suggère la rétention/stockage temporaire de I dans cette couche organique. Cependant, la dégradation de l'humus pourrait entraîner une remobilisation de l'iode, par migration vers le sol sous-jacent et/ou volatilisation vers l'atmosphère.

L'étude de l'évolution des fractions disponible à l'eau et organique suite à un apport en iode ( $^{125}\text{I}$ ) dans des humus de différentes formes (mull et moder) montre qu'après 4 mois, dans nos conditions d'étude, une fraction importante de  $^{125}\text{I}$  ajouté n'est pas accessible aux extractants (i.e. eau ou TMAH) (fraction résiduelle = 38-43%). Outre la fraction résiduelle, une fraction non négligeable est sous forme organique ( $\sim 37$ -63%). L'humus est donc une zone d'accumulation d'iode par association avec la matière organique. Ces travaux montrent également la remobilisation possible de l'iode contenu dans l'humus. En effet, bien que la fraction d'iode disponible à l'eau diminue au cours du temps (de  $\sim 14$ -37 à 3-19% 4 mois après l'ajout de  $^{125}\text{I}$ ), l'humus est une source non négligeable d'iode labile pouvant être lessivé

en cas d'évènement pluvieux. De plus, bien que les pertes d'iode par volatilisation soient significativement plus faibles que celles par lessivage (fractions totales volatilisées en  $^{125}\text{I} = 0,01\text{-}0,47\%$  sur 4 mois), ce processus n'est pas à négliger puisque l'humus est une source continue de volatilisation d'iode du fait des apports atmosphériques réguliers en iode *via* les pluies.

### Le sol est le premier réservoir en iode dans les écosystèmes forestiers.

Les bilans des stocks en iode pour le site de Montiers et la cinquantaine de sites de l'ONF met en évidence l'importance du sol en tant que réservoir pour cet élément (Montier :  $\sim 72 \text{ kg ha}^{-1}$  pour une épaisseur de sol de 60 cm ; ONF : 2,2-69,4  $\text{kg ha}^{-1}$ , moyenne = 21,9  $\text{kg ha}^{-1}$  pour une épaisseur de sol de 40 cm). Pour une épaisseur de sol se rapprochant de celle des sites ONF, le stock en iode dans le sol de Montiers de  $\sim 51 \text{ kg ha}^{-1}$  (45 cm) fait partie des plus élevés et est supérieur à la moyenne d'un facteur  $\sim 2$  (**Figure D. - 1**). Ainsi, à Montiers, considérant l'ensemble des compartiments de l'écosystème forestier (c.-à-d. la biomasse de l'arbre, la litière, l'humus et le sol), le sol est le principal réservoir d'iode représentant  $\sim 99,9\%$  du stock total.



**Figure D. - 1** : Représentation en boxplot des stocks en iode dans les sols forestiers de l'ONF et de Montiers.



**La matière organique et les (hydr)oxydes de fer/aluminium ont un rôle majeur dans les temps de résidence élevés de l'iode dans les sols forestiers.**

Cette thèse a montré que les conditions environnementales influencent les quantités d'iode et son temps de résidence dans les sols forestiers.

Il a été montré que les concentrations et stocks d'iode dans les sols dépendaient à la fois des apports *via* les pluviollessivats et les litières, mais également de la capacité du sol à fixer l'iode en fonction de ses teneurs en matière organique, fer et aluminium. Ainsi, les sols recevant des apports en iode relativement importants ( $> 14 \text{ g ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ ) et présentant des concentrations élevées en MO, Fe et Al ( $> 20, 6 \text{ et } 4 \text{ g kg}^{-1}$ , respectivement) contiennent les concentrations d'iode les plus élevées ( $> 16 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Les conditions environnementales caractérisées par l'accumulation de matière organique et la présence d'(hydr)oxydes métalliques dans les sols favorisent donc la rétention de l'iode dans ce compartiment. Ainsi, parmi les sites étudiés, les sols des forêts de pins Douglas présentent des concentrations de carbone organique et d'aluminium plus élevées (moyenne =  $58,7 \text{ et } 8,7 \text{ g kg}^{-1}$ , respectivement) que les sols des forêts de chênes (moyennes =  $12,9 \text{ et } 1,4 \text{ g kg}^{-1}$ , respectivement), entraînant des concentrations plus élevées d'iode dans les sols correspondants (moyennes de  $19,9 \text{ mg kg}^{-1}$  dans les forêts de pins Douglas et de  $2,9 \text{ mg kg}^{-1}$  dans les forêts de chênes). Les sols sous climat montagnard sont également associés à des concentrations plus élevées en  $C_{\text{org}}$ , Al et Fe (moyenne =  $38,2 ; 6,9 \text{ et } 7,5 \text{ g kg}^{-1}$  par rapport à la moyenne globale de  $26,1 ; 3,9 \text{ et } 4,3 \text{ g kg}^{-1}$ , respectivement), ce qui se traduit par des teneurs en iode (moyenne =  $11,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ) plus élevées par rapport aux sols sous climats océanique, de transition et continental (moyennes =  $5,2 ; 4,8 \text{ et } 3,6 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivement).

L'étude de la distribution de l'iode dans la colonne de sol du site de Montiers confirme le rôle des (hydr)oxydes de Fe et Al dans sa rétention, la fraction d'iode disponible à l'eau diminuant avec l'augmentation des teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec la profondeur de sol. Elle confirme également l'association entre iode et MO avec une affinité différente en fonction de la profondeur. Les teneurs en iode associé à la MO ne sont pas seulement proportionnelles aux teneurs en  $C_{\text{org}}$ , mais varient également en fonction de la composition de la matière organique comme précédemment observé par Shetaya et al. (2012) et Xu et al. (2016) pour des sols forestiers. Ainsi, nos résultats corroborent les hypothèses antérieures concernant l'impact de la qualité de la MO sur la distribution de l'iode dans la colonne de sol.

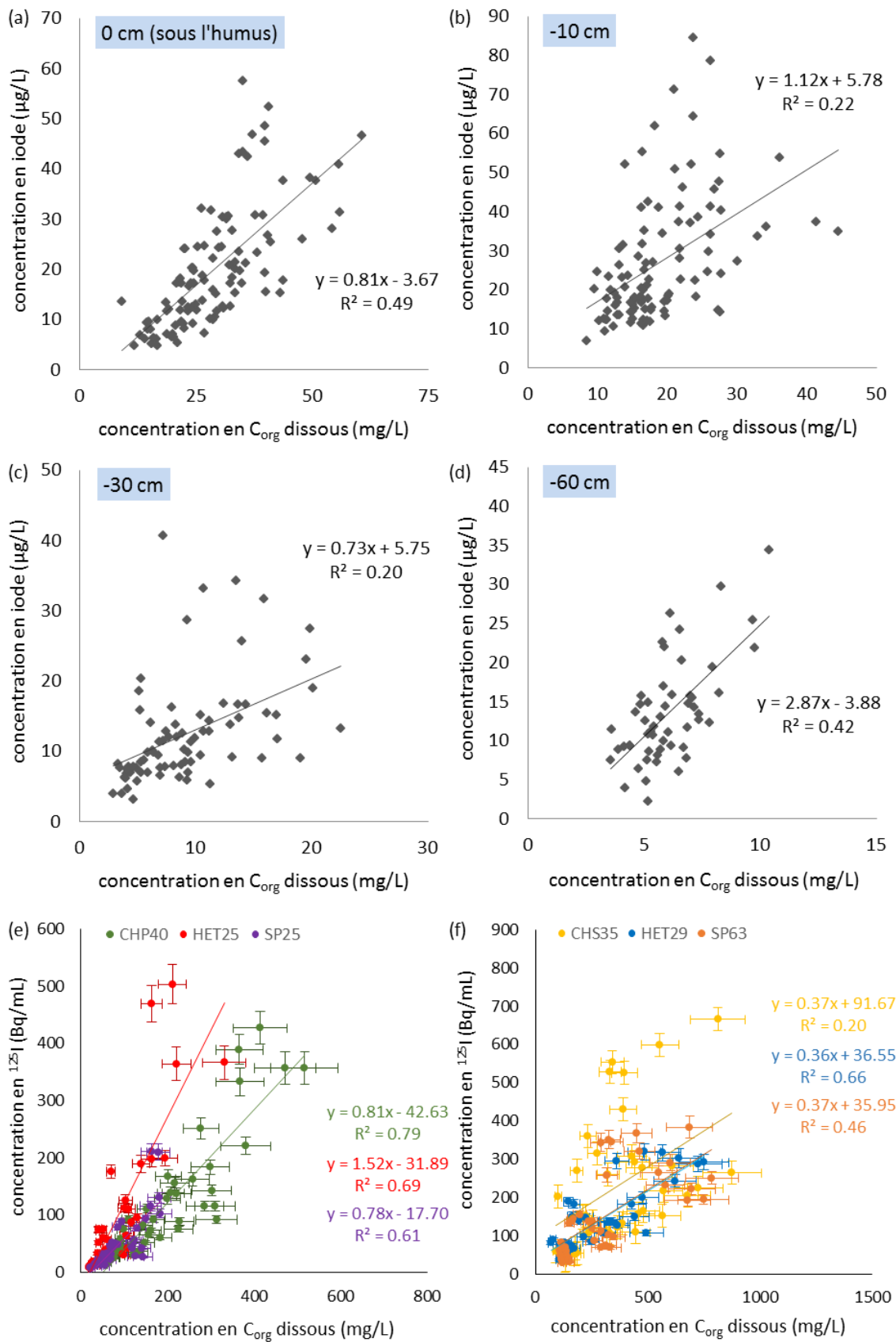
Ces propriétés du sol sont donc les principaux facteurs influençant les temps de résidence élevés de cet élément allant de 419 à 1756 ans (moyenne = 1145 ans) et de ~2570 ans pour respectivement les sols ONF (40 cm d'épaisseur) et celui de Montiers (45 cm) considérant les pluviollessivats et les chutes de litière comme les seuls apports d'iode.

### La matière organique dissoute a un rôle majeur dans la mobilité de l'iode dans les sols.

Malgré des temps de résidence élevés dans le sol, ce compartiment semble être également une source d'iode labile pour les eaux souterraines et de surface lors d'évènements pluvieux.

Le flux d'iode drainé estimé pour le site de Montiers est trois fois supérieur au flux entrant résultant en un bilan entrées-sorties négatif d'environ  $-34 \text{ g ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ , l'écosystème agissant alors comme une source d'iode. Toutefois, le flux d'entrée dû à l'altération de la roche-mère n'a pas été estimé dans cette étude ce qui peut entraîner une sous-estimation de ce bilan et donc surestimer les pertes en I de l'écosystème. Pour ce même site, les résultats obtenus à partir des extractions sélectives effectuées à différentes profondeurs de sol ont montré que l'iode est plus soluble dans les couches supérieures (~6% pour la couche de sol de 0-5 cm et ~2% pour celle de 45-60 cm de profondeur). Ce constat est également confirmé par les valeurs de  $K_D$  *in situ* supérieures pour les couches profondes par rapport à l'humus et à la couche de sol supérieure (~10 et 3 fois, respectivement). Par conséquent, l'iode présent dans la couche de sol supérieure est mobilisable vers les couches plus profondes.

L'ensemble des travaux réalisés dans cette thèse montre l'importance de la matière organique dissoute en tant que transporteur d'iode labile dans la colonne de sol. Les teneurs en iode et en carbone organique ( $C_{\text{org}}$ ) dissous mesurées dans les solutions de sol à différentes profondeurs du site de Montiers sont fortement, et positivement, corrélées (**Figure D. - 2 (a) à (d)**) ; corrélation de Spearman :  $\tau = 0,76$   $p < 0,001$  ;  $\tau = 0,55$   $p < 0,001$  ;  $\tau = 0,60$   $p < 0,001$  ;  $\tau = 0,58$   $p < 0,001$  pour respectivement les solutions de sol prélevées à 0, -10, -30 et -60cm). Le transport vertical de l'iode de la couche de surface vers les couches plus profondes serait ainsi principalement contrôlé par les associations entre l'iode et la matière organique soluble. Ceci a également été constaté dans les extraits à l'eau des humus durant leur incubation, avec une corrélation positive entre les concentrations en  $^{125}\text{I}$  et celles en  $C_{\text{org}}$  dissous (**Figure D. - 2 (e) et (f)**). La forte corrélation positive entre les  $K_D$  *in situ* de l'iode et celui du  $C_{\text{org}}$  (**Figure art.3 - 4**,  $R^2 = 0,87$ ; test de Pearson,  $\tau = 0,94$ ,  $p < 0,001$ ) obtenus avec les sites de l'ONF confortent l'idée que la matière organique dissoute contenant de l'iode constitue une source d'iode mobile. Finalement, cette hypothèse est appuyée par l'analyse de la spéciation de l'iode dans les solutions de sol (profondeurs de 20 et 70 cm) pour les sites de l'ONF (**Annexe I**) montrant que l'iode inorganique ( $\text{I}^-$  et  $\text{IO}_3^-$ ) ne contribuait qu'à une très faible fraction de l'iode total (4-31%) pour la majorité des mesures effectuées.



**Figure D. - 2:** (a) à (d) Corrélations entre les concentrations en iode et en carbone organique dissous dans les solutions de sol de 0, -10, -30 et -60cm pour le site de Montiers. (e) et (f) Corrélations entre les concentrations en <sup>125</sup>I et en carbone organique dissous dans les extraits à l'eau des humus dopés.

### **L'iode est faiblement recyclé par la végétation forestière.**

L'étude *in situ* du cycle de l'iode pour le site de Montiers a permis de contribuer à combler le manque d'informations nécessaires à l'estimation de l'absorption et de la répartition de l'iode au sein de la végétation forestière.

Les faibles quantités d'iode mesurées au sein des arbres (< 0,03% du stock total d'iode dans l'écosystème) indiquent que la végétation recycle peu l'iode. L'absorption de l'iode par les arbres représente une fraction mineure de l'iode potentiellement disponible dans le sol (< 0,2% de la fraction disponible en I à l'eau). La répartition de l'iode entre les compartiments de l'arbre implique une faible immobilisation dans le bois du tronc (~3% du stock total en I dans les arbres) et une séquestration dans les racines (~80%). L'iode serait donc prélevé mais peu transloqué au sein de l'arbre. La séquestration de l'iode dans le système racinaire apparaît comme un potentiel processus de détoxification, cet élément n'étant pas un élément essentiel pour les végétaux.

## **II. Conclusion générale**

La **Figure D. - 3** récapitule les grandes conclusions de la thèse. Les trois axes de recherches menés durant cette thèse ont permis de répondre aux questions posées au **Chapitre 1**:

- 1) Quelle est la dynamique du cycle biogéochimique de l'iode dans un écosystème forestier ?
  - Les pluies et le drainage à la base de la colonne de sol représentent respectivement des entrées et sorties significatives en iode dans les écosystèmes forestiers, dont le bilan indique des pertes.
  - Le sol est le réservoir majeur en iode.
  - La végétation recycle peu l'iode, cet élément n'étant pas un oligo-élément pour les végétaux.
- 2) Quels facteurs physico-chimiques et environnementaux impactent la persistance de l'iode dans les forêts ?
  - La proximité de source marine influençant les apports totaux au sol (i.e. pluviolessivats et chutes de litière) et les conditions environnementales caractérisées par l'accumulation de matière organique et la présence d'(hydr)oxydes métalliques dans les sols favorisent la rétention de l'iode.
  - Les taux d'accumulation d'iode dans l'humus suggèrent sa rétention/stockage temporaire dans cette couche organique.
- 3) Quel est le rôle de la matière organique sur la rétention et la perte (lessivage ou volatilisation) de l'iode dans ce type d'écosystème ?
  - La matière organique joue un rôle majeur dans la persistance de l'iode dans les sols forestiers.
  - La couche organique de la colonne de sol (i.e. humus) est une zone d'accumulation provisoire en iode, mais également de réémission vers l'atmosphère et le sol sous-jacent.
  - La matière organique dissoute est impliquée dans le transport d'iode labile dans la colonne de sol.

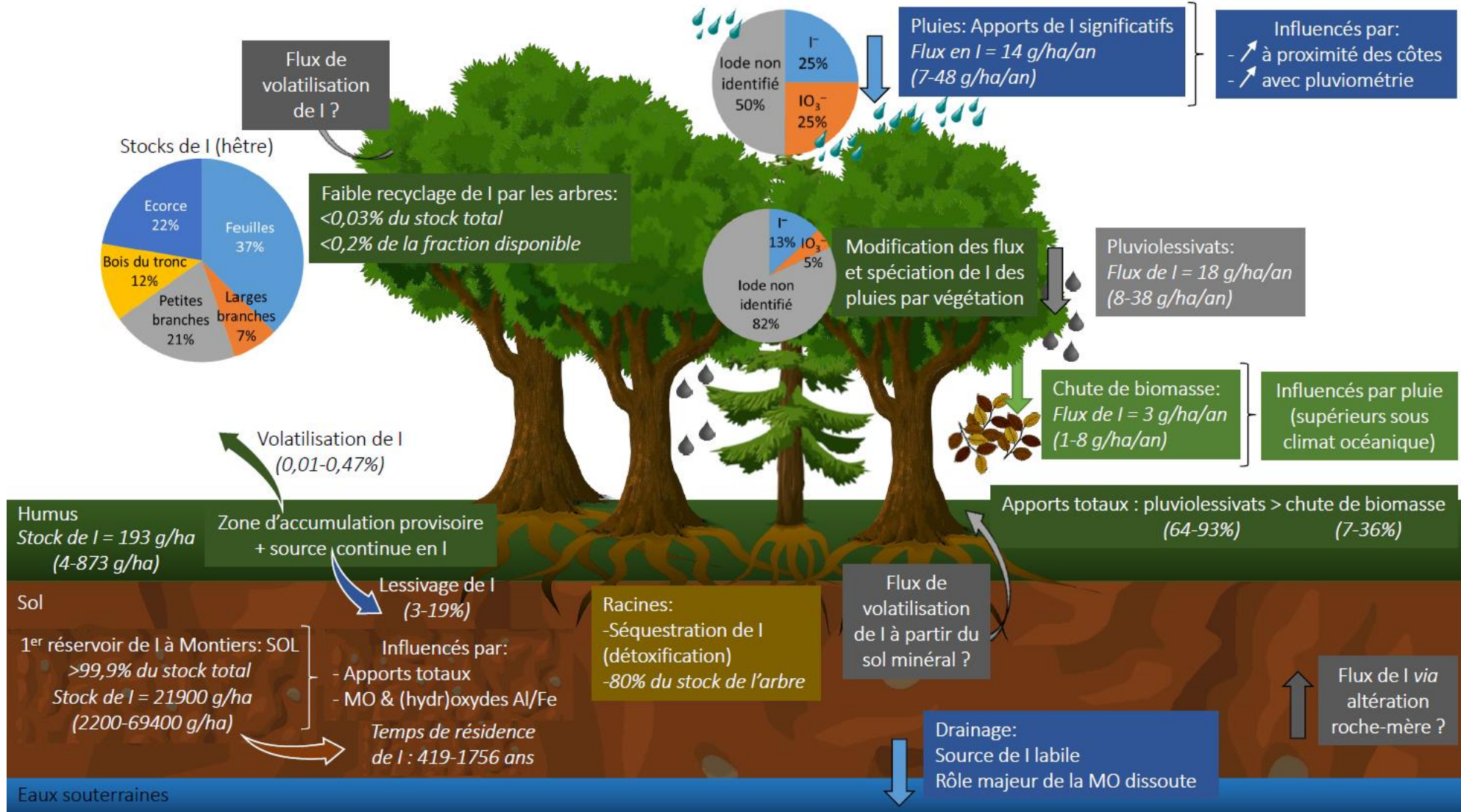


Figure D. - 3 : Schéma récapitulatif des grandes conclusions de la thèse.

### III. Perspectives

Les résultats acquis au cours de cette thèse conduisent à de nouvelles perspectives de recherche afin de confirmer certaines hypothèses et affiner notre compréhension du devenir de l'iode dans les écosystèmes forestiers.

L'étude de la composition des pluviollessivats montre leur enrichissement en iode comparé aux pluies pouvant être dû à des dépôts secs lessiviés. Les flux de ces dépôts secs ont été estimés indirectement à partir d'une méthode de calcul précédemment utilisées pour d'autres éléments (éléments majeurs et éléments traces métalliques) et basée sur des hypothèses difficilement vérifiables (i.e. pas d'interaction de l'ion traceur avec la canopée et taille des particules similaires). Ainsi, une meilleure estimation quantitative et qualitative du flux en dépôts secs lessivés par les pluviollessivats est nécessaire. Cette estimation est primordiale afin de distinguer les contributions relatives du dépôt sec, de la récréation et de l'absorption de l'iode par la canopée, paramètres indispensables pour une modélisation réaliste de son cycle. Bien que les mesures *in situ* des ces flux soient complexes de part l'hétérogénéité de la biomasse forestière et de la mise en place technique nécessaire, des prélèvements sur filtres placés au-dessus de la canopée fourniraient des informations complètes pour leur quantification. De plus, la comparaison de la composition des dépôts humides, i.e. les « wet-only » recueillis par des collecteurs découverts uniquement durant les épisodes pluvieux, avec celles des dépôts totaux, i.e. les « bulk » prenant en compte une partie du dépôt accumulé sur les parois du collecteur pendant les périodes sèches (seules les mesures de « bulk » ont été réalisées dans cette thèse), permettrait au moins d'estimer les fractions dissoutes dans les pluies. Cette étude a également montré l'importance de la fraction en iode non identifiée dans les pluviollessivats (en moyenne 82% de l'iode total). Or, la nature du ou des composés correspondants pouvant influencer la rétention et la mobilité de l'iode dans la colonne de sol, des travaux supplémentaires doivent être envisagés pour caractériser ces formes chimiques. Ceci pourrait être réalisé en développant le couplage de techniques de séparation des composés organiques non identifiés (e.g. par chromatographie d'exclusion stérique) et d'identification par spectrométrie : de masse, de fluorescence et d'absorption UV des potentielles formes organiques dissoutes.

La comparaison des concentrations en iode dans les humus et dans les sols pour les sites de l'ONF et de Montiers montre un fort lien entre ces compartiments. Deux processus peuvent l'expliquer : (i) la dégradation de l'humus serait une source d'iode pour le sol et/ou (ii) le transport ascendant par des organismes à partir du sol minéral, enrichi en iode, pourrait impacter au moins partiellement les concentrations en I des humus. Les données acquises lors de cette thèse ne nous ont pas permis de distinguer l'importance relative de ces processus pourtant nécessaire pour bien évaluer le rôle de l'humus dans la rétention de l'iode dans les sols. De plus, à ce jour et à notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée sur l'importance de la bioturbation dans l'éventuel enrichissement en iode des humus.

En ce qui concerne la caractérisation du profil de l'iode dans la colonne de sol de Montiers, le rôle spécifique de la matière organique dans la distribution de l'iode dans le sol nécessite des recherches

supplémentaires pour mieux comprendre les mécanismes impliqués dans sa mobilité. Les hypothèses proposées concernant le rôle de la qualité de la MO dans la rétention de l'iode nécessitent l'acquisition de données relatives à une analyse plus fine de la MO du sol. Dans cette continuité, l'étude de la répartition de l'iode dans les sols de l'ONF met en avant le rôle de la quantité de MO et d'(hydr)oxydes de Fe/Al dans la rétention de l'iode. Les teneurs en iode ont été mesurées pour un composite de sol d'une épaisseur de 40 cm. Or, la distinction des concentrations en I dans la couche de surface du sol (i.e. 0-10 cm) pourrait clarifier la relation de l'iode avec la MO et Fe/Al de ces sols.

Bien que la littérature rapporte une faible influence du fond géogénique sur les concentrations en iode dans les sols (Christiansen *et al.*, 1989 ; Fuge *et al.*, 1986 ; Johnson *et al.*, 2003), la non prise en compte de ce flux pourrait surestimer les temps de résidence ainsi que surestimer les pertes en I de l'écosystème. L'estimation de ce flux pourrait se faire par exemple par comparaison des teneurs en iode dans la colonne de sol avec celles d'un élément dont l'origine géogénique est la source majoritaire dans les sols.

Il apparaît que la caractérisation du cycle biogéochimique de I dans un écosystème nécessite la prise en compte des flux liés à la volatilisation. En effet, des incertitudes subsistent quant au taux de volatilisation de l'iode à partir de la biosphère qui n'a pas été quantifié dans cette étude. Une étude *in situ* afin d'évaluer l'importance de la volatilisation et la quantification des taux de volatilisation de I à partir de la biomasse forestière serait à envisager en prenant en compte sa potentielle variabilité saisonnière. L'estimation de ces flux d'émission pourrait se faire en utilisant la technique de l'enceinte à branche (« branch enclosure technique ») décrite par Komemda *et al.* (2001) pour la mesure de composés organiques volatils. Le système utilise une chambre en téflon pour entourer une seule branche d'un arbre.

Ces premiers travaux ont permis une meilleure compréhension des processus contrôlant la biogéochimie de l'iode dans un écosystème forestier et permettent de mieux appréhender la modélisation du cycle de l'iode dans ces écosystèmes. Une perspective quasi-immédiate serait donc de modéliser le cycle de l'iode en utilisant les données acquises lors de cette thèse. Pour ce faire, dans le cadre du projet Amorad, un travail visant à dégager des modèles compartimentaux pour simuler le cycle des radionucléides en écosystème forestier a été réalisé par les équipes de l'IRSN et de l'Andra. A ce stade, les modèles TRIPS (Thiry *et al.*, 2018) et TREE4 (Rapport IRSN, 2018) (Annexe II.) ont été utilisés pour décrire le comportement de  $^{137}\text{Cs}$  dans les écosystèmes, cependant ils peuvent être facilement transposables pour l'iode, moyennant l'utilisation de paramètres adéquats. Ces modèles incluent les compartiments structurels considérés dans les peuplements forestiers (i.e. biomasse des arbres, système racinaire, litière, horizons organiques et minéraux du profil de sol) ainsi que les compartiments atmosphère et hydro-géosphère pour tenir compte des apports et des pertes d'élément dans le système. Ces compartiments sont interconnectés par des flux d'élément, dépendants d'une constante cinétique de transfert (ki-j). Chaque flux représente le transfert de l'élément du compartiment i vers le compartiment j par unité de temps. Il restera dans tous les cas à intégrer les flux de volatilisation pour que ces modèles

soient utilisables pour l'iode. Le but ici est de présenter comment les résultats obtenus dans cette thèse peuvent être utilisés dans le cadre d'un tel modèle, quelles sont les données disponibles dans la littérature et celles devant encore être acquises (**Tableau D. - 1**).

**Tableau D. - 1** : Liste des processus impliqués dans les modèles TRIPS (Thiry *et al.*, 2018) et TREE4 (Rapport IRSN, 2018) et les sources d'information.

Processus	Source d'information
Interception par la surface foliaire	Thèse (Chapitre 3)
Apports au sol	Thèse (Chapitres 2 et 3) + littérature
Absorption foliaire	Thèse (Chapitre 3) + littérature sur biofortification des végétaux
Lessivage de la canopée des dépôts en élément	Thèse (Chapitre 3)
Chutes de litière et récréation	Thèse (Chapitres 2 et 3)
Lessivage et dégradation (litière vers humus)	Données non disponibles pour lessivage + Thèse (Chapitres 2 et 3) pour dégradation
Lessivage et dégradation (humus vers sol minéral)	Thèse (Chapitre 4) pour lessivage et données non disponibles pour dégradation
Sorption (humus)	Littérature
Désorption (humus)	Thèse (Chapitre 4)
Sorption (sol minéral)	Littérature
Désorption (sol minéral)	Thèse (Chapitres 2 et 3) + littérature
Drainage	Thèse (Chapitre 2)
Prélèvement racinaire (sol minéral)	Thèse (Chapitre 2) + littérature sur biofortification des végétaux
Translocation (racines vers parties aériennes)	Données non disponibles
Translocation (parties aériennes vers racines)	Données non disponibles
Translocation (branches sur pied vers branches mortes)	Thèse (Chapitre 2)
Translocation (écorce interne vers écorce externe)	Thèse (Chapitre 2)
Racines mortes et exsudation (humus)	Données non disponibles
Racines mortes et exsudation (sol minéral)	Données non disponibles



# Références bibliographiques

## -A-

- Académie des sciences, 2007. Cycles biogéochimiques et écosystèmes continentaux. Rapport sur la science et la technologie n°27. EDP Sciences.
- Adriaenssens, S., Hansen, K., Staelens, J., Wuyts, K., De Schrijver, A., Baeten, L., Boeckx, P., Samson, R., Verheyen, K., 2012. Throughfall deposition and canopy exchange processes along a vertical gradient within the canopy of beech (*Fagus sylvatica* L.) and Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst). *Science of the Total Environment* 420, 168–182.
- Al-Ajely, K.G., 1985. Biogeochemical Prospecting as an Effective Tool in the Search for Mineral Deposits in Wales. Thèse, Université de Wales.
- Aldahan, A., Persson, S., Possnert, G., Hou, X.L., 2009. Distribution of  $^{127}\text{I}$  and  $^{129}\text{I}$  in precipitation at high European latitudes. *Geophysical Research Letters* 36.
- Allard, S., Sahli, E., Nicolau, R., Gallard, H., 2009. Oxidation of iodide and iodine on birnessite ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) in the pH range 4–8. *Water Research* 43, 3417-26.
- Allard, S., Gallard, H., Fontaine, C., Croué, J.-P., 2010. Formation of methyl iodide on a natural manganese oxide. *Water Research* 44, 4623–4629.
- Allard, S., Gallard, H., 2013. Abiotic formation of methyl iodide on synthetic birnessite: A mechanistic study. *Science of the Total Environment* 463–464, 169–175.
- Almahayni, T., Bailey, E., Crout, N. M. J., Shaw, G., 2017. Effects of incubation time and filtration method on  $K_d$  of indigenous selenium and iodine in temperate soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 177, 84-90.
- Amachi, S., Kasahara, M., Hanada, S., Kamagata, Y., Shinoyama, H., Fujii, T., Muramatsu, Y., 2003. Microbial Participation in Iodine Volatilization from Soils. *Environmental Science Technology*. 37, 3885–3890.
- Amachi, S., Muramatsu, Y., Shinoyama, H., Fujii, T., 2005. Application of Autoradiography and a Radiotracer Method for the Isolation of Iodine-Accumulating Bacteria. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 266, 229-34.
- Amachi, S., Muramatsu, Y., Akiyama, Y., Miyazaki, K., Yoshiki, S., Hanada, S., Kamagata, Y., Ban-nai, T., Shinoyama, H., Fujii, T., 2005. Isolation of Iodide-Oxidizing Bacteria from Iodide-Rich Natural Gas Brines and Seawaters. *Microbial Ecology* 49, 547-57.
- Amachi, S., 2008. Microbial Contribution to Global Iodine Cycling: Volatilization, Accumulation, Reduction, Oxidation, and Sorption of Iodine. *Microbes Environment* 23, 269–276.
- Amouroux, D., Liss, P.S., Tessier, E., Hamren-Larsson, M., Donard, O.F., 2001. Role of oceans as biogenic sources of selenium. *Earth and Planetary Science Letters* 189, 277–283.
- Andra, 2005. Les recherches de l'Andra sur le stockage géologique des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue. Résultats et perspectives. Collection Les Rapports, Dossier 2005. p36.
- Aoun, M., 2008. Action du cadmium sur les plants de moutarde indienne à partir de couches cellulaires minces et issus de semis. Analyses physiologiques et rôle des polyamines. Thèse, Université de Bretagne Occidentale.
- Ashworth, D.J., Shaw, G., Butler, A.P., Ciciani, L., 2003. Soil transport and plant uptake of radio-iodine from near-surface groundwater. In International workshop on the mobility of iodine, technetium, selenium and uranium in the biosphere *Journal of Environmental Radioactivity* 70, 99–114.

- Ashworth, D. J., Shaw, G., 2006. Effects of moisture content and redox potential on in situ Kd values for radioiodine in soil. *Science of the Total Environment* 359, 244-54.
- Ashworth, D. J., 2009. Transfers of Iodine in the Soil-Plant-Air System: Solid-Liquid Partitioning, Migration, Plant Uptake and Volatilization. Preedy, Gerard N. Burrow and Ronald Watson, editors, *Comprehensive Handbook of Iodine*. Oxford: Academic Press. pp. 107-118.
- Assemi, S., Erten, H., 1994. Sorption of Radioiodine on Organic-Rich Soil, Clay-Minerals and Alumina. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 178, 193-204.
- Aussenac, G., 1968. Interception des précipitations par le couvert forestier. *Annales des Sciences Forestières* 25, 135-156.
- Aznar, J.C., Richer-Lafèche, M., Bégin, C., Bégin, Y., 2009. Lead Exclusion and Copper Translocation in Black Spruce Needles. *Water Air Soil Pollution* 203, 139-145.

**-B-**

- Baize, D., 2009. *Référentiel pédologique 2008*. Editions Quae.
- Baker, A.R., Tunnicliffe, C., Jickells, T.D., 2001. Iodine speciation and deposition fluxes from the marine atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 106, 28743-28749.
- Baker, A. R., 2004. Inorganic Iodine Speciation in Tropical Atlantic Aerosol. *Geophysical Research Letters* 31, L23S02.
- Baker, A. R., 2005. Marine Aerosol Iodine Chemistry: The Importance of Soluble Organic Iodine. *Environmental Chemistry* 2, 295-98.
- Ban-nai, T., Muramatsu, Y., Amachi, S., 2006. Rate of iodine volatilization and accumulation by filamentous fungi through laboratory cultures. *Chemosphere* 65, 2216-2222.
- Beier, C., Gundersen, P., Rasmussen, L., 1992. A new method for estimation of dry deposition of particles based on throughfall measurements in a forest edge. *Atmospheric Environment* 26, 1553-1559.
- Blasco, B., Ríos, J.J., Leyva, R., Cervilla, L.M., Sánchez-Rodríguez, E., Rubio-Wilhelmi, M.M., Rosales, M.A., Ruiz, J.M., Romero, L., 2011. Does Iodine Biofortification Affect Oxidative Metabolism in Lettuce Plants? *Biological Trace Element Research* 142, 831-842.
- Blazina, T., Läderach, A., Jones, G.D., Sodemann, H., Wernli, H., Kirchner, J.W., Winkel, L.H.E., 2017. Marine Primary Productivity as a Potential Indirect Source of Selenium and Other Trace Elements in Atmospheric Deposition. *Environmental Science and Technology* 51, 108-118.
- Bostock, A.C., Shaw, G., Bell, J.N.B., 2003. The volatilisation and sorption of <sup>129</sup>I in coniferous forest, grassland and frozen soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 70, 29-42.
- Bostock, A.C., 2004. Chemical speciation, volatilisation and cycling of <sup>36</sup>Cl, <sup>129</sup>I and <sup>99</sup>Tc in coniferous forest systems. Thèse, Université de Londres.
- Bowley, H.E., 2013. Iodine dynamics in the terrestrial environment. Thèse, Université de Nottingham.
- Bowley, H.E., Young, S.D., Ander, E.L., Crout, N.M.J., Watts, M.J., Bailey, E.H., 2016. Iodine binding to humic acid. *Chemosphere* 157, 208-214.
- Brethes, A., 1997. Caractéristiques pédologiques des 102 peuplements du réseau; Ed.; RENECOFOR; Office Nationale des Forêts: Fontainebleau.
- Bruland, K.W., Lohan, M.C., 2003. Controls of Trace Metals in Seawater. *Treatise on Geochemistry* 6, 625.

## -C-

- Calmon, P., Thiry, Y., Zibold, G., Rantavaara, A., Fesenko, S., 2009. Transfer parameter values in temperate forest ecosystems: a review. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100, 757-66.
- Calvaruso, C., Kirchen, G., Saint-André, L., Redon, P.-O., Turpault, M.-P., 2017. Relationship between soil nutritive resources and the growth and mineral nutrition of a beech (*Fagus sylvatica*) stand along a soil sequence. *Catena* 155, 156–169.
- Campos, M., Nightingale, P.D., Jickells, T.D., 1996. A Comparison of Methyl Iodide Emissions from Seawater and Wet Depositional Fluxes of Iodine over the Southern North Sea. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology* 48, 106-14.
- Carpenter, L.J., MacDonald, S.M., Shaw, M.D., Kumar, R., Saunders, R.W., Parthipan, R., Wilson, J., Plane, J.M.C., 2013. Atmospheric Iodine Levels Influenced by Sea Surface Emissions of Inorganic Iodine. *Nature Geoscience* 6, 108-11.
- Carter, H.T., Tipping, E., Koprivnjak, J.-F., Miller, M.P., Cookson, B., Hamilton-Taylor, J., 2012. Freshwater DOM quantity and quality from a two-component model of UV absorbance. *Water Research* 46, 4532–4542.
- Cecchini, S., 2008. ONF, sythèse de la placette d'observation RENECOFOR en forêt de l'Aigoual (HET 30) - Période d'observation 1992-2006.
- Chance, R., Baker, A.R., Carpenter, L., Jickells, T.D., 2014. The Distribution of Iodide at the Sea Surface. *Environmental Science: Processes & Impacts* 16, 1841-59.
- Chang, H., Xu, C., Schwehr, K.A., Zhang, S., Kaplan, D.I., Seaman, J.C., Yeager, C., Santschi, P.H., 2014. Model of radioiodine speciation and partitioning in organic-rich and organic-poor soils from the Savannah River Site. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, 1321–1330.
- Christiansen, J.V., Carlsen, L., 1989. Iodine in the Environment Revisited: An Evaluation of the Chemical- and Physico Chemical Processes Possibly Controlling the Migration Behaviour of Iodine in the Terrestrial Environment; Risø-M; Risø National Laboratory: Roskilde.
- Cole, D.W., Rapp, M., 1981. Elemental cycling in forest ecosystems.
- Colinon-Dupuich, C., Février, L., Ranjard, L., Coppin, F., Cournoyer, B., Nazaret, S., 2011. Radioecological Risk Assessment of Low Selenium Concentrations through Genetic Fingerprints and Metabolic Profiling of Soil Bacterial Communities. *Microbial Ecology* 62, 14–24.
- Collins, C.D., Gravett, A.E., Bell, J.N.B., 2004. The deposition and translocation of methyl iodide by crops. *Health Physics* 87, 512–516.
- Conde, J.E., Sanz Alaejos, M., 1997. Selenium Concentrations in Natural and Environmental Waters. *Chemical Reviews* 97, 1979–2004.

## -D-

- Dai, J.L.; Zhang, M.; Zhu, Y.G., 2004. Adsorption and Desorption of Iodine by Various Chinese Soils: I. Iodate. *Environment International* 2004, 30 (4), 525–530.
- Dai, J.L., Zhang, M., Hu, Q.H., Huang, Y.Z., Wang, R.Q., Zhu, Y.G., 2009. Adsorption and desorption of iodine by various Chinese soils: II. Iodide and iodate. *Geoderma* 153, 130–135.

- De Gregori, I., Lobos, M.G., Pinochet, H., 2002. Selenium and its redox speciation in rainwater from sites of Valparaíso region in Chile, impacted by mining activities of copper ores. *Water Research* 36, 115–122.
- Di Tullo, P., 2015. Dynamique du cycle biogéochimique du sélénium en écosystèmes terrestres: rétention et réactivité dans le sol, rôle de la végétation. Thèse, Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Duce, R.A., Winchester, J.W., Van Nahl, T.W., 1965. Iodine, bromine, and chlorine in the Hawaiian marine atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 70, 1775–1799.
- Duchaufour, D., 1950. L'humus forestier et les facteurs de sa décomposition. Indice bibliographique: 11.44.2. *Revue forestière française*.
- Duchaufour, D. *Pédologie*. coll. Abrégés de Sciences, 1984.
- Duchaufour, P., 2000. Introduction à la science du sol: sol, végétation, environnement. 6e édition. Sciences sup. Paris: Dunod.

**-E-**

- Edwards, R. R., 1962. Iodine-129: Its Occurrence in Nature and Its Utility as a Tracer. *Science* 137, 851-53.

**-F-**

- FAO, 2016. Situation des forêts du monde. Forêts et agriculture: défis et possibilités concernant l'utilisation des terres. ©FAO, 2016 - 15850FR/2/01.17
- Filius, J. D., Lumsdon, D. G., Meeussen, J. C. L., Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W. H., 2000. Adsorption of Fulvic Acid on Goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (1), 51–60.
- Fox, P.M., Davis, J.A., Luther G.W., 2009. The kinetics of iodide oxidation by the manganese oxide mineral birnessite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 2850-61.
- Franke, K., Kupsch, H., 2010. Radioiodination of humic substances. *Radiochimica Acta International Journal for chemical aspects of nuclear science and technology* 98, 333–339.
- Fuge, R.; Johnson, C. C., 1986. The Geochemistry of Iodine — a Review. *Environmental Geochemistry Health* 8 (2), 31–54.
- Fuge, R., 1996. Geochemistry of iodine in relation to iodine deficiency diseases. In: Appleton, J.D., Fuge, R., McCall, J.H. (Eds.), *Environmental Geochemistry and Health with Special Reference to Developing Countries*, 113. Geological Society Special Publication, pp. 201-211.
- Fuge, R., 2005. Soils and iodine deficiency. *Essentials of Medical Geology*, eds Selinus O., Alloway B., Centeno J. A., Finkelman R. B., Fuge R., Lindh U., Smedley P., édition., 417-433.
- Fuge, R., Johnson, C.C., 2015. Iodine and human health, the role of environmental geochemistry and diet, a review. *Applied Geochemistry* 63, 282–302.
- Fukui, M., Fujikawa, Y., Satta, N., 1996. Factors affecting interaction of radioiodide and iodate species with soil. *Journal of Environmental Radioactivity* 31, 199–216.
- Fukuyama, T., Takenaka, C., 2004. Upward Mobilization of <sup>137</sup>Cs in Surface Soils of *Chamaecyparis Obtusa* Sieb. et Zucc. (Hinoki) Plantation in Japan. *Science of the Total Environment* 318 (1–3), 187–195.

**-G-**

- Gallard, H., Allard, S., Nicolau, R., von Gunten, U., Croué, J.P., 2009. Formation of Iodinated Organic Compounds by Oxidation of Iodide-Containing Waters with Manganese Dioxide. *Environmental Science and Technology* 43, 7003-9.

- Gandois, L., 2009. Dynamique et bilan des Eléments Traces Métalliques (ETM) dans des écosystèmes forestiers français. Modélisation, Spéciation et Charges Critiques. Thèse, Université de Toulouse.
- Gandois, L., Nicolas, M., VanderHeijden, G., Probst, A., 2010. The Importance of Biomass Net Uptake for a Trace Metal Budget in a Forest Stand in North-Eastern France. *Science of The Total Environment* 408, 5870-77.
- Gandois, L., Tipping, E., Dumat, C., Probst, A., 2010. Canopy influence on trace metal atmospheric inputs on forest ecosystems: speciation in throughfall. *Atmospheric Environment* 44, 824–833.
- Genet, A., Wernsdörfer, H., Jonard, M., Pretzsch, H., Rauch, M., Ponette, Q., Nys, C., Legout, A., Ranger, J., Vallet, P., Saint-André, L., 2011. Ontogeny partly explains the apparent heterogeneity of published biomass equations for *Fagus sylvatica* in central Europe. *Forestry Ecology and Management* 261, 1188–1202.
- Giesler, R., Ilvesniemi, H., Nyberg, L., van Hees, P., Starr, M., Bishop, K., Kareinen, T., Lundström, U.S., 2000. Distribution and Mobilization of Al, Fe and Si in Three Podzolic Soil Profiles in Relation to the Humus Layer. *Geoderma*, 94 (2), 249–263.
- Gilfedder, B.S., Petri, M., Biester, H., 2007. Iodine speciation in rain and snow: Implications for the atmospheric iodine sink. *Journal Geophysical Research* 112, D07301.
- Gilfedder, B. S., Lai, S. C., Petri, M., Biester, H., Hoffmann, T., 2008. Iodine Speciation in Rain, Snow and Aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8 (20), 6069–6084.
- Gil-García, C., Tagami, K., Uchida, S., Rigol, A., Vidal, M., 2009. New Best Estimates for Radionuclide Solid–Liquid Distribution Coefficients in Soils. Part 3: Miscellany of Radionuclides (Cd, Co, Ni, Zn, I, Se, Sb, Pu, Am, and Others). *Journal of Environmental Radioactivity* 100 (9), 704–715.
- Glimm, E., Heuer, H., Engelen, B., Smalla, K., Backhaus, H., 1997. Statistical comparisons of community catabolic profiles. *Journal of Microbiology Methods* 30, 71–80.
- Gloaguen, J. C., Touffet, J., 1982. Evolution du rapport C/N dans les feuilles et au cours de la décomposition des litières sous climat atlantique. Le hêtre et quelques conifères. *Annales des Sciences Forestières* 39, 219-30.
- Goor, F., Thiry, Y., 2004. Processes, dynamics and modelling of radiocaesium cycling in a chronosequence of Chernobyl-contaminated Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) plantations. *Science of the Total Environment* 325, 163–180.
- Grove, J., Kautola, H., Javadpour, S., Moo-Young, M., Anderson, W., 2004. Assessment of changes in the microorganism community in a biofilter. *Biochemical Engineering Journal* 18, 111–114.

**-H-**

- Hansen, V., Roos, P., Aldahan, A., Hou, X., Possnert, G., 2011. Partition of iodine ( $^{129}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$ ) isotopes in soils and marine sediments. *Journal of Environmental Radioactivity* 102, 1096–1104.
- Hasegawa, H., Tsukada, H., Kawabata, H., Takaku, Y., Hisamatsu, S., 2014. Foliar uptake and translocation of stable Cs and I in radish plants. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 303, 1409–1412.
- Haygarth, P.M., Fowler, D., Stürup, S., Davison, B.M., Tones, K.C., 1994. Determination of gaseous and particulate selenium over a rural grassland in the U.K. *Atmospheric Environment* 28, 3655–3663.
- Henner, P., Hurtevent, P., Thiry, Y., Levchuk, S., Yoschenko, V., Kashparov, V., 2013. Translocation of  $^{125}\text{I}$ ,  $^{75}\text{Se}$  and  $^{36}\text{Cl}$  to edible parts of radish, potato and green bean following wet foliar contamination under field conditions. *Journal of Environmental Radioactivity* 124, 171–84.
- Hintelmann, H., Harris, R., Heyes, A., Hurley, J.P., Kelly, C.A., Krabbenhoft, D.P., Lindberg, S., Rudd, J.W., Scott, K.J., St. Louis, V.L., 2002. Reactivity and mobility of new and old mercury deposition in a boreal forest ecosystem during the first year of the METAALICUS study. *Environmental Science and Technology* 36, 5034–5040.
- Hong, C.L., Weng, H.X., Qin, Y.C., Yan, A.L., Xie, L.L., 2008. Transfer of Iodine from Soil to Vegetables by Applying Exogenous Iodine. *Agronomy for Sustainable Development* 28, 575–83.
- Hong, C., Weng, H., Jilani, G., Yan, A., Liu, H., Xue, Z., 2012. Evaluation of Iodide and Iodate for Adsorption-Desorption Characteristics and Bioavailability in Three Types of Soil. *Biological Trace Element Research* 146 (2), 262–271.
- Hou, X. L., Fogh, C.L., Kucera, J., Andersson, K.J., Dahlgard, H., Nielsen, S.P., 2003. Iodine-129 and Caesium-137 in Chernobyl contaminated soil and their chemical fractionation. *Science of the Total Environment* 308, 97–109.
- Hou, X., Hansen, V., Aldahan, A., Possnert, G., Lind, O.C., Lujanienė, G., 2009. A review on speciation of iodine-129 in the environmental and biological samples. *Analytica Chimica Acta* 632, 181–96.
- Hu, Q., Chen, L., Xu, J., Zhang, Y., Pan, G., 2002. Determination of selenium concentration in rice and the effect of foliar application of Se-enriched fertiliser or sodium selenite on the selenium content of rice. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 82, 869–872.
- Hurtevent, P., Thiry, Y., Levchuk, S., Yoschenko, V., Henner, P., Madoz-Escande, C., Leclerc, E., Colle, C., Kashparov, V., 2013. Translocation of  $^{125}\text{I}$ ,  $^{75}\text{Se}$  and  $^{36}\text{Cl}$  to Wheat edible parts following wet foliar contamination under field conditions. *Journal of Environmental Radioactivity Special Issue: 2011 ICRER meeting* 121, 43–54.

**-I-**

- IAEA, 2002. Modelling the migration and accumulation of radionuclides in forest ecosystems.
- Illes, E., Tombacz, E., 2006. The Effect of Humic Acid Adsorption on pH-Dependent Surface Charging and Aggregation of Magnetite Nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* 295 (1), 115–123.
- IRSN, 2009. Radioprotection : radionucléides. Iode-131. INRS. ED 4300.
- IT2, 2013. Petit guide pratique de la matière organique. Pistes pour une fertilisation organique raisonnée aux Antilles, focus sur la culture de la banane.

**-J-**

- Jeanbille, M., Buee, M., Bach, C., Cebon, A., Frey-Klett, P., Turpault, M.P., Uroz, S., 2016. Soil Parameters Drive the Structure, Diversity and Metabolic Potentials of the Bacterial Communities Across Temperate Beech Forest Soil Sequences. *Microbial Ecology* 71, 482-93.
- Johanson, K. J., 2000. Iodine in soil. Department of Forest Mycology and Pathology The Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala. Technical Report TR-00-21.
- Johnson, C.C., 1980. The Geochemistry of Iodine and a Preliminary Investigation into its Potential Use as a Pathfinder Element in Geochemical Exploration. Thèse, Université de Wales.
- Johnson, C. C., 2003. Database of the Iodine Content of Soils Populated with Data from Published Literature. Br. Geol. Surv. Comm. Rep., No. CR/03/004N., 38pp.
- Johnson, M.S., Couto, E.G., Abdo, M., Lehmann, J., 2011. Fluorescence index as an indicator of dissolved organic carbon quality in hydrologic flowpaths of forested tropical watersheds. *Biogeochemistry* 105, 149–157.

**-K-**

- Kápolna, E., Hillestrøm, P.R., Laursen, K.H., Husted, S., Larsen, E.H., 2009. Effect of foliar application of selenium on its uptake and speciation in carrot. *Food Chemistry* 115, 1357–1363.
- Karavoltzos, S., Fotiadis, F., Michopoulos, P., Sakellari, A., Plavšić, M., Bourletsikas, A., Kaoukis, K., Thomaidis, N.S., Dassenakis, M., Scoullou, M., 2017. Organic complexation of copper in throughfall and open field bulk deposition: Influence of the tree canopy of Mediterranean forest ecosystems. *Chemosphere* 167, 28–35.
- Kashparov, V., Colle, C., Zvarich, S., Yoschenko, V., Levchuk, S., Lundin, S., 2005. Soil-to-plant halogens transfer studies: 1. Root uptake of radioiodine by plants. *Journal of Environmental Radioactivity* 79, 187–204.
- Kato, H., Onda, Y., Gomi, T., 2012. Interception of the Fukushima reactor accident-derived  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{131}\text{I}$  by coniferous forest canopies. *Geophysical Research Letters* 39.
- Kato, S., Wachi, T., Yoshihira, K., Nakagawa, T., Ishikawa, A., Takagi, D., Tezuka, A., 2013. Rice (*Oryza sativa* L.) roots have iodate reduction activity in response to iodine. *Plant Physiology* 4, 227.
- Kato, H., Onda, Y., Hisadome, K., Loffredo, N., Kawamori, A., 2017. Temporal changes in radiocesium deposition in various forest stands following the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 166, 449–457.
- Keppler, F., Borchers, R., Elsner, P., Fahimi, I., Pracht, J., Schöler, H.F., 2003. Formation of volatile iodinated alkanes in soil: results from laboratory studies. *Chemosphere, Naturally Produced Organohalogenes* 52, 477–483.
- Kirchen, G., Calvaruso, C., Granier, A., Redon, P.-O., Van der Heijden, G., Bréda, N., Turpault, M.-P., 2017. Local soil type variability controls the water budget and stand productivity in a beech forest. *Forest Ecology and Management* 390, 89–103.
- Komenda, M., Parusel, E., Wedel, A., Koppmann, R., 2001. Measurements of Biogenic VOC Emissions: Sampling, Analysis and Calibration. *Atmospheric Environment* 35, 2069-80.
- Korobova, E., 2010. Soil and landscape geochemical factors which contribute to iodine spatial distribution in the main environmental components and food chain in the central Russian plain. *Journal of Geochemical Exploration* 107, 180–192.



Kurihara, M.; Onda, Y.; Kato, H.; Loffredo, N.; Yasutaka, T.; Coppin, F., 2018. Radiocesium Migration in the Litter Layer of Different Forest Types in Fukushima, Japan. *Journal of Environmental Radioactivity* 187, 81–89.

-L-

Lai, S. C., T. Hoffmann, Xie, Z.Q., 2008. Iodine Speciation in Marine Aerosols along a 30,000 Km Round-Trip Cruise Path from Shanghai, China to Prydz Bay, Antarctica. *Geophysical Research Letters* 35, L21803.

Landini, M., Gonzali, S., Perata, P., 2011. Iodine Biofortification in Tomato. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 174, 480-86.

Lawson, N.M., Mason, R.P., 2001. Concentration of Mercury, Methylmercury, Cadmium, Lead, Arsenic, and Selenium in the Rain and Stream Water of Two Contrasting Watersheds in Western Maryland. *Water Research* 35, 4039–4052.

Leflaive, J., Céréghino, R., Danger, M., Lacroix, G., Ten-Hage, L., 2005. Assessment of self-organizing maps to analyze sole-carbon source utilization profiles. *J. Microbiol. Methods* 62, 89–102.

Lequy, E., Calvaruso, C., Conil, S., Turpault, M-P., 2014. Atmospheric particulate deposition in temperate deciduous forest ecosystems: Interactions with the canopy and nutrient inputs in two beech stands of Northeastern France. *Science of the Total Environment* 487: 206 15.

Li, H.P., Yeager, C.M., Brinkmeyer, R., Zhang, S., Ho, Y.F., Xu, C., Jones, W.L., 2012. Bacterial Production of Organic Acids Enhances H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> -Dependent Iodide Oxidation. *Environmental Science and Technology* 46, 4837-44.

Lidman, F., Mörth, C.-M., Björkvald, L., Laudon, H., 2011. Selenium Dynamics in Boreal Streams: The Role of Wetlands and Changing Groundwater Tables. *Environmental Science and Technology* 45, 2677–2683.

Loffredo, N., Onda, Y., Hurtevent, P., Coppin, F., 2015. Equation to predict the <sup>137</sup>Cs leaching dynamic from evergreen canopies after a radio-caesium deposit. *Journal of Environmental Radioactivity* 147, 100–107.

Londo, A. J., Kushla, J. D. et Carter, R. C. 2006. Soil PH and Tree Species Suitability in the South. *Southern Regional Extension Forestry*.

Lovett, G.M., Lindberg, S.E., 1984. Dry Deposition and Canopy Exchange in a Mixed Oak Forest as Determined by Analysis of Throughfall. *Journal of Applied Ecology* 21, 1013–1027.

Luo, M., Hou, X., Zhou, W., He, C., Chen, N., Liu, Q., Zhang, L., 2013. Speciation and migration of <sup>129</sup>I in soil profiles. *Journal of Environmental Radioactivity* 118, 30–39.

-M-

Ma, M., Du, H., Wang, D., Sun, T., Sun, S., Yang, G., 2017. The fate of mercury and its relationship with carbon, nitrogen and bacterial communities during litter decomposing in two subtropical forests. *Applied Geochemistry* 86, 26–35.

Mackowiak, C. L., Grossl, P.R., 1999. Iodate and Iodide Effects on Iodine Uptake and Partitioning in Rice (*Oryza Sativa L.*) Grown in Solution Culture. *Plant and Soil* 212, 135-43.

Manley, S.L., Wang, N.Y., Walser, M.L., Cicerone, R.J., 2006. Coastal Salt Marshes as Global Methyl Halide Sources from Determinations of Intrinsic Production by Marsh Plants. *Global Biogeochemical Cycles* 20, GB3015.

- Marques, R., Ranger, J., Villette, S., Granier, A., 1997. Nutrient Dynamics in a Chronosequence of Douglas-Fir (*Pseudotsuga Menziesii* (Mirb) Franco) Stands on the Beaujolais Mounts (France). Quantitative Approach. *Forest Ecology and Management* 92, 167-97.
- McKnight, D.M., Boyer, E.W., Westerhoff, P.K., Doran, P.T., Kulbe, T., Andersen, D.T., 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology Oceanography* 46, 38–48.
- Mellec, A., Meesenburg, H., Michalzik, B., 2010. The importance of canopy-derived dissolved and particulate organic matter (DOM and POM) — comparing throughfall solution from broadleaved and coniferous forests. *Annals of Forest Science* 67, 411–411.
- Mercier, F., Moulin, V., Guittet, M.J., Barre, N., Toulhoat, N., Gautier-Soyer, M., Toulhoat, P., 2000. Applications of NAA, PIXE and XPS for the Quantification and Characterization of the Humic Substances/Iodine Association. *Radiochimica Acta* 88, 779-85.
- Michalzik, B., Kalbitz, K., Park, J.H., Solinger, S., Matzner, E., 2001. Fluxes and concentrations of dissolved organic carbon and nitrogen - a synthesis for temperate forests. *Biogeochemistry* 52, 173–205.
- Michalzik, B., Stadler, B., 2005. Importance of Canopy Herbivores to Dissolved and Particulate Organic Matter Fluxes to the Forest Floor. *Geoderma* 127, 227-36.
- Miller, R.E., Reukema, D.L., Anderson, H.W., 2004. Tree Growth and Soil Relations at the 1925 Wind River Spacing Test in Coast Douglas fir. *Pacific Northwest Research Station Research Paper PNW-RP-558*.
- Montelius, M., Thiry, Y., Marang, L., Ranger, J., Cornelis, J.T., Svensson, T., Bastviken, D., 2015. Experimental Evidence of Large Changes in Terrestrial Chlorine Cycling Following Altered Tree Species Composition. *Environmental Science and Technology* 49 (8), 4921–4928.
- Moore, B., 1922. Influence of Certain Soil Factors on the Growth of Tree Seedlings and Wheat. *Ecology* 3, 65-83.
- Mosher, B.W., Duce, R.A., 1987. A global atmospheric selenium budget. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 92, 13289–13298.
- Muramatsu, Y., Ohmomo, Y., 1986. I-129 and I-127 in Environmental-Samples Collected from Tokaimura Ibaraki, Japan. *Science of the Total Environment* 48, 33-43.
- Muramatsu, Y., Uchida, S., Sriyotha, P., Sriyotha, K., 1990. Some Considerations on the Sorption and Desorption Phenomena of Iodide and Iodate on Soil. *Water, Air, and Soil Pollution* 49, 125-38.
- Muramatsu, Y., Yoshida, S., 1995. Determination of  $^{129}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$  in environmental samples by neutron activation analysis (NAA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 197, 149–159.
- Muramatsu, Y., Yoshida, S., 1995. Volatilization of methyl iodide from the soil-plant system. *Atmospheric Environment* 29, 21–25.
- Muramatsu, Y., Yoshida, S., 1999. Effects of Microorganisms on the Fate of Iodine in the Soil Environment. *Geomicrobiology Journal* 16, 85-93.
- Muramatsu, Y., Yoshida, S., Fehn, U., Amachi, S., Ohmomo, Y., 2004. Studies with natural and anthropogenic iodine isotopes: iodine distribution and cycling in the global environment. *J. Environ. Radioact., Papers from the International Conference on Radioactivity in the Environment, Monaco*, 74, 221–232.
- Muramatsu, Y., Takada, Y., Matsuzaki, H., Yoshida, S., 2008. AMS Analysis of  $^{129}\text{I}$  in Japanese Soil Samples Collected from Background Areas Far from Nuclear Facilities. *Quaternary Geochronology* 3, 291-97.

**-N-**

- Navrátil, T., Shanley, J.B., Rohovec, J., Oulehle, F., Šimeček, M., Houška, J., Cudlín, P., 2016. Soil mercury distribution in adjacent coniferous and deciduous stands highly impacted by acid rain in the Ore Mountains, Czech Republic. *Applied Geochemistry*.
- Neal, C., Neal, M., Wickham, H., Hill, L., Harman, S., 2007. Dissolved iodine in rainfall, cloud, stream and groundwater in the Plynlimon area of mid-Wales. *Hydrology and Earth System Sciences* 11, 283–293.
- Nehlig, P., Egal, E., 2010. Géobiodiversité: l'influence de la géologie sur la biodiversité, 11.
- Nicolas, M., Cecchini, S., Croisé, L., Macé, S., 2016. RENECOFOR - Bilan technique de l'année 2016. Office national des forêts, Direction forêts et risques naturels, 35.
- Nicolitch, O., Colin, Y., Turpault, M.P., Uroz, S., 2016. Soil type determines the distribution of nutrient mobilizing bacterial communities in the rhizosphere of beech trees. *Soil Biology and Biochemistry* 103, 429-45.
- Ohno, T., Muramatsu, Y., Miura, Y., Oda, K., Inagawa, N., Ogawa, H., Yamazaki, A., Toyama, C., Sato, M., 2012. Depth Profiles of Radioactive Cesium and Iodine Released from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant in Different Agricultural Fields and Forests. *Geochemical journal* 46, 287-95.
- Osono, T., Takeda, H., 2005. Limit Values for Decomposition and Convergence Process of Lignocellulose Fraction in Decomposing Leaf Litter of 14 Tree Species in a Cool Temperate Forest. *Ecological Research* 20 (1), 51–58.

**-P-**

- Pan, Y.P., Wang, Y.S., 2015. Atmospheric wet and dry deposition of trace elements at 10 sites in Northern China. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 951–972.
- Pohlad, B., Owen, B., 2009. Biolog Ecoplate Standard Methods. Ferrum College Watershed Studies. TAS Technical Bulletin.
- Ponette, Q., 2010. Effets de La Diversité Des Essences Forestières Sur La Décomposition Des Litières et Le Cycle Des Éléments. *Wallonne*, 106, 33–42.
- Prados-Roman, C., Cuevas, C.A., Fernandez, R.P., Kinnison, D.E., Lamarque, J.F., Saiz-Lopez, A., 2015. A negative feedback between anthropogenic ozone pollution and enhanced ocean emissions of iodine. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 2215-24.
- Probst, A., Dambrine, E., Viville, D., Fritz, B., 1990. Influence of Acid Atmospheric Inputs on Surface-Water Chemistry and Mineral Fluxes in a Declining Spruce Stand Within a Small Granitic Catchment (Vosges Massif, France). *Journal of Hydrology* 116, 101-24.
- Probst, A., Viville, D., Fritz, B., Ambroise, B., Dambrine, E., 1992. Hydrochemical Budgets of a Small Forested Granitic Catchment Exposed to Acid Deposition - the Strengbach Catchment Case-Study (Vosges Massif, France). *Water Air and Soil Pollution* 62, 337-47.
- Pupier, J., Benedetti, L., Bouchez, C., Bourlès, D., Leclerc, E., Thiry, Y., Guillou, V., 2016. Monthly record of the Cl and <sup>36</sup>Cl fallout rates in a deciduous forest ecosystem in NE France in 2012 and 2013. *Quaternary Geochronology* 35, 26-35.

**-Q-**

- Qiao, J., Hansen, V., Hou, X., Aldahan, A., Possnert, G., 2012. Speciation analysis of <sup>129</sup>I, <sup>137</sup>Cs, <sup>232</sup>Th, <sup>238</sup>U, <sup>239</sup>Pu and <sup>240</sup>Pu in environmental soil and sediment. *Applied Radiation and Isotopes* 70, 1698–1708.

**-R-**

- R Core Team, 2013. R: A language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.
- Ranger, J., Bonneau, M., 1984. Effets prévisibles de l'intensification de la production et des récoltes sur la fertilité des sols de forêt. Le cycle biologique en forêt. Revue Forestière Française 36(2): 93 - 111
- Ranger, J., Colin-Belgrand, M., Nys, C., 1995. Le cycle biogéochimique des éléments majeurs dans les écosystèmes forestiers. Importance dans le fonctionnement des sols.
- Ranger, J., Andreux, F., Dambrine, E., 2005. Le fonctionnement des sols forestiers. Dans Sols et Environnement. Dunod.
- Rao, U., Fehn, U., Muramatsu, Y., McNeil, H., Sharma, P., Elmore, D., 2002. Tracing the History of Nuclear Releases: Determination of <sup>129</sup>I in Tree Rings. Environmental Science and Technology 36, 1271-75.
- Rapport IRSN, 2018. Gonze, M.-A., Calmon, P., Hurtevent, P., Coppin, F., Nicoulaud, V. Application du modèle TREE4 au transfert de radiocésium dans les forêts de conifères à Fukushima.
- Redeker, K.R., 2000. Emissions of Methyl Halides and Methane from Rice Paddies. Science 290, 966-69.
- Redeker, K.R., Manley, S.L., Walser, M., Cicerone, R.J., 2004. Physiological and biochemical controls over methyl halide emissions from rice plants: Physiological controls over rice mex emissions. Global Biogeochemical Cycles 18.
- Redon, P.O., Abdelouas, A., Bastviken, D., Cecchini, S., Nicolas, M., Thiry, Y., 2011. Chloride and Organic Chlorine in Forest Soils: Storage, Residence Times, and Influence of Ecological Conditions. Environmental Science and Technology 45, 7202–7208.
- Reiller, P., Mercier-Bion, F., Gimenez, N., Barre, N., Miserque, F., 2006. Iodination of Humic Acid Samples from Different Origins. Radiochimica Acta 94, 739-45.
- Reiller, P., Mercier-Bion, F., Gimenez, N., Barré, N., Miserque, F., 2009. Iodination of humic acid samples from different origins. Radiochimica Acta 94, 739–745.
- Roulier, M., Bueno, M., Thiry, Y., Coppin, F., Redon, P.-O., Le Hécho, I., Pannier, F., 2018. Iodine distribution and cycling in a beech (*Fagus sylvatica*) temperate forest. Science of the Total Environment 645, 431–440.
- Roux, P., Turpault, M.P., Kirchen, G., Redon, P.O., Lemarchand, D., 2017. Boron Dissolved and Particulate Atmospheric Inputs to a Forest Ecosystem (Northeastern France). Environmental Science and Technology 51, 14038-46.

**-S-**

- Saini, H.S., Attieh, J.M., Hanson, A.D., 1995. Biosynthesis of halomethanes and methanethiol by higher plants via a novel methyl transferase reaction. Plant Cell Environment.
- Saiz-Lopez, A., Plane, J.M.C., Baker, A.R., Carpenter, L.J., von Glasow, R., Gómez Martín, J.C., McFiggans, G., Saunders, R.W., 2012. Atmospheric Chemistry of Iodine. Chemical Reviews 112, 1773-1804.
- Sakata, M., Marumoto, K., Narukawa, M., Asakura, K., 2006. Regional variations in wet and dry deposition fluxes of trace elements in Japan. Atmospheric Environment 40, 521–531.
- Salmon, S., 2018. Changes in Humus Forms, Soil Invertebrate Communities and Soil Functioning with Forest Dynamics. Applied Soil Ecology 123, 345-54.

- Santschi, P.H., Xu, C., Zhang, S., Schwehr, K.A., Grandbois, R., Kaplan, D.I., Yeager, C.M., 2017. Iodine and plutonium association with natural organic matter: A review of recent advances. *Appl. Geochem., Transformation and Fate of Natural and Anthropogenic Radionuclides in the Environments* 85, 121–127.
- Schlegel, M.L., Reiller, P., Mercier-Bion, F., Barré, N., Moulin, V., 2006. Molecular environment of iodine in naturally iodinated humic substances: Insight from X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 5536–5551.
- Schnell, D., Aumann, D.C., 1999. The Origin of Iodine in Soil: II. Iodine in Soils of Germany. *Chemie Der Erde-Geochemistry* 59, 69-76.
- Schwehr, K.A., Santschi, P.H., Kaplan, D.I., Yeager, C.M., Brinkmeyer, R., 2009. Organo-Iodine Formation in Soils and Aquifer Sediments at Ambient Concentrations. *Environmental Science and Technology* 43, 7258–7264.
- Seki, M., Oikawa, J., Taguchi, T., Ohnuki, T., Muramatsu, Y., Sakamoto, K., Amachi, S., 2013. Laccase-Catalyzed Oxidation of Iodide and Formation of Organically Bound Iodine in Soils. *Environmental Science and Technology* 47, 390–397.
- Shaw, G., 2007. Radionuclides in forest ecosystems, in: *Radioactivity in the Environment*. Elsevier, pp. 127–155.
- Shaw, G., Scott, L.K., Kinnersley, R.P., 2007. Sorption of Caesium, Iodine and Sulphur in Solution to the Adaxial Leaf Surface of Broad Bean (*Vicia Faba L.*). *Environmental and Experimental Botany* 59 (3), 361–370.
- Sheppard, M.I., Thibault, D.H., 1992. Chemical behaviour of iodine in organic and mineral soils. *Applied Geochemistry* 7, 265–272.
- Sheppard, M.I., Thibault, D.H., Smith, P.A., Hawkins, J.L., 1994. Volatilization: a soil degassing coefficient for iodine. *Journal of Environmental Radioactivity* 25, 189–203.
- Sheppard, M.I., Sheppard, S.C., 2008. Volatilization of Selenium: Factors affecting the rate of volatilization. Technical memorandum NWMO.
- Sheppard, S.C., Long, J.M., Sanipelli, B., 2010. Plant/Soil Concentration Ratios for Paired Field and Garden Crops, with Emphasis on Iodine and the Role of Soil Adhesion. *Journal of Environmental Radioactivity* 101, 1032-37.
- Shetaya, W.H., 2011. Iodine dynamics in soil. Thèse, Université de Nottingham.
- Shetaya, W.H., Young, S.D., Watts, M.J., Ander, E.L., Bailey, E.H., 2012. Iodine dynamics in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 77, 457–473.
- Shimamoto, Y.S., Takahashi, Y., Terada, Y., 2011. Formation of Organic Iodine Supplied as Iodide in a Soil–Water System in Chiba, Japan. *Environmental Science and Technology* 45, 2086–2092.
- Shinonaga, T., Gerzabek, M.H., Strebl, F., Muramatsu, Y., 2001. Transfer of iodine from soil to cereal grains in agricultural areas of Austria. *Science of the Total Environment* 267, 33-40.
- Sive, B.C., Varner, R.K., Mao, H., Blake, D.R., Wingenter, O.W., Talbot, R., 2007. A large terrestrial source of methyl iodide. *Geophysical Research Letters* 34, L17808.
- Sombré, L., Vanhouche, M., de Brouwer, S., Ronneau, C., Lambotte, J.M., Myttenaere, C., 1994. Long-term radiocesium behaviour in spruce and oak forests. *Science of the Total Environment Forests and Radioactivity* 157, 59–71.

- Sposito, G., 1984. The surface chemistry of soils. Oxford University.
- Staelens, J., Houle, D., De Schrijver, A., Neiryneck, J., Verheyen, K., 2008. Calculating Dry Deposition and Canopy Exchange with the Canopy Budget Model: Review of Assumptions and Application to Two Deciduous Forests. *Water, Air and Soil Pollution* 191, 149–169.
- Steinberg, S.M., Kimble, G.M., Schmett, G.T., Emerson, D.W., Turner, M.F., Rudin, M., 2008a. Abiotic reaction of iodate with sphagnum peat and other natural organic matter. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 277, 185–191.
- Steinberg, S.M., Schmett, G.T., Kimble, G., Emerson, D.W., Turner, M.F., Rudin, M., 2008b. Immobilization of fission iodine by reaction with insoluble natural organic matter. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 277, 175–183.
- T-
- Takeda, A., Tsukada, H., Takahashi, M., Takaku, Y., Hisamatsu, S., 2015. Changes in the chemical form of exogenous iodine in forest soils and their extracts. *Radiation Protection Dosimetry* 167, 181–186.
- Takeda, A., Tsukada, H., Takaku, Y., Satta, N., Baba, M., Shibata, T., Hasegawa, H., Unno, Y., Hisamatsu, S., 2016. Determination of Iodide, Iodate and Total Iodine in Natural Water Samples by HPLC with Amperometric and Spectrophotometric Detection, and Off-line UV Irradiation. *Analytical Science* 32, 839–845.
- Takeda, A., Nakao, A., Yamasaki, S., Tsuchiya, N., 2018. Distribution and Speciation of Bromine and Iodine in Volcanic Ash Soil Profiles. *Soil Science Society of America Journal* 82 (4), 815–825.
- Talkner, U., Krämer, I., Hölscher, D., Beese, F.O., 2010. Deposition and canopy exchange processes in central-German beech forests differing in tree species diversity. *Plant Soil* 336, 405–420.
- Teramage, M.T., Carasco, L., Orjollet, D., Coppin, F., 2018. The impact of radiocesium input forms on its extractability in Fukushima forest soils. *Journal of Hazardous Materials* 349, 205–214.
- Thimonier, A., Schmitt, M., Waldner, P., Schleppe, P., 2008. Seasonality of the Na/Cl ratio in precipitation and implications of canopy leaching in validating chemical analyses of throughfall samples. *Atmospheric Environment* 42, 9106–9117.
- Thiry, Y., Schmidt, P., Van Hees, M., Wannijn, J., Van Bree, P., Ruffykiri, G., Vandenhove, H., 2005. Uranium distribution and cycling in Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) growing on a revegetated U-mining heap. *Journal of Environmental Radioactivity* 81, 201–219.
- Thiry, Y., Albrecht, A., Tanaka, T., 2018. Development and Assessment of a Simple Ecological Model (TRIPS) for Forests Contaminated by Radiocesium Fallout. *Journal of Environmental Radioactivity* 190-191, 149-59.
- Truesdale, V.W., Jones, S.D., 1996. The Variation of Iodate and Total Iodine in Some UK Rainwaters during 1980–1981. *Journal of Hydrology* 179, 67-86.
- Tschiersch, J., Shinonaga, T., Heuberger, H., 2009. Dry deposition of gaseous radioiodine and particulate radiocaesium onto leafy vegetables. *Science of the Total Environment* 407, 5685–5693.
- Tsukada, H., Takeda, A., Tagami, K., Uchida, S., 2008. Uptake and Distribution of Iodine in Rice Plants. *Journal of Environment Quality* 37, 2243.
- Turpault, M.P., Calvaruso, C., Redon, P-O., Kirchen, G., Cochet, C., 2018. Contribution of tree fine roots to the silicon cycle in a temperate forest ecosystem developed in three soil types. *Biogeosciences*, 15, 2231-2249.

Tyler, G., 2005. Changes in the concentrations of major, minor and rare-earth elements during leaf senescence and decomposition in a *Fagus sylvatica* forest. *Forest Ecology Management* 206, 167–177.

Tyler, G., Olsson, T., 2006. The importance of atmospheric deposition, charge and atomic mass to the dynamics of minor and rare elements in developing, ageing, and wilted leaves of beech (*Fagus sylvatica* L.). *Chemosphere* 65, 250–260.

-U-

Ukonmaanaho, L., Starr, M., Mannio, J., Ruoho-Airola, T., 2001. Heavy metal budgets for two headwater forested catchments in background areas of Finland. *Environmental Pollution* 114, 63–75.

Ulrich, B., 1973. Influence de la fertilisation sur le cycle des éléments nutritifs dans les écosystèmes forestiers. IUFRO/FAO, Paris.

Ulrich, B., 1983. Interaction of forest canopies with atmospheric constituents: SO<sub>2</sub>, alkali and earth alkali cations and chloride. *Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems*, 33–45.

Ulrich, E., Lelong, N., Lanier, M., Schneider, A., 1995. Interception des pluies en forêt: facteurs déterminants. Interprétation des mesures réalisées dans le sous-réseau CATAENAT de RENECOFOR.

Unno, Y., Tsukada, H., Takeda, A., Takaku, Y., Hisamatsu, S., 2017. Soil-soil solution distribution coefficient of soil organic matter is a key factor for that of radioiodide in surface and subsurface soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 169–170, 131–136.

UNSCEAR, 2011. Sources and effects of ionizing radiation: UNSCEAR 2008 report to the General Assembly, with scientific indexes Vol. 2, Vol. 2.. United Nations, New York.

-V-

Van den Hoof, C., Thiry, Y., 2012. Modelling of the natural chlorine cycling in a coniferous stand: implications for chlorine-36 behaviour in a contaminated forest environment. *Journal of Environmental Radioactivity* 107, 56–67.

Vergutz, L., Manzoni, S., Porporato, A., Novais, R.F., Jackson, R.B., 2012. Global resorption efficiencies and concentrations of carbon and nutrients in leaves of terrestrial plants. *Ecological Monographs* 82, 205–220.

Verschuere, L., Fievez, V., Vooren, L., Verstraete, W., 1997. The contribution of individual populations to the Biolog pattern of model microbial communities. *FEMS Microbiology Ecology* 24, 353–362.

Voogt, W., Jackson, W.A., 2010. Perchlorate, Nitrate, and Iodine Uptake and Distribution in Lettuce (*Lactuca Sativa* L.) and Potential Impact on Background Levels in Humans. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58, 12192–98.

-W-

Wang, Z., Gao, Y., 2001. Biogeochemical cycling of selenium in Chinese environments. *Applied Geochemistry* 16, 1345–1351.

Warner, J.A., Casey, W.H., Dahlgren, R.A., 2000. Interaction Kinetics of I<sub>2</sub>(aq) with Substituted Phenols and Humic Substances. *Environmental Science and Technology* 34, 3180–3185.

Watts, M.J., Mitchell, C.J., 2008. A pilot study on iodine in soils of Greater Kabul and Nangarhar provinces of Afghanistan. *Environmental Geochemistry and Health* 31, 503–509.

Wen, H., Carignan, J., 2007. Reviews on atmospheric selenium: Emissions, speciation and fate. *Atmospheric Environment* 41, 7151–7165.

- Weng, H.X., Yan, A.L., Hong, C.L., Xie, L.L., Qin, Y.C., Cheng, C.Q., 2008. Uptake of Different Species of Iodine by Water Spinach and Its Effect to Growth. *Biological Trace Element Research* 124, 184–194.
- Weng, H.X., Weng, J.K., Yan, A.L., Hong, C.L., Yong, W.B., Qin, Y.C., 2008. Increment of Iodine Content in Vegetable Plants by Applying Iodized Fertilizer and the Residual Characteristics of Iodine in Soil. *Biological Trace Element Research* 123, 218–28.
- Whitehead, D.C., 1973. Studies on Iodine in British Soils. *Journal of Soil Science* 24, 260–70.
- Whitehead, D.C., 1975. Uptake by Perennial Ryegrass of Iodide, Elemental Iodine and Iodate Added to Soil as Influenced by Various Amendments. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 26, 361–67.
- Whitehead, D.C., 1978. Iodine in Soil Profiles in Relation to Iron and Aluminium Oxides and Organic Matter. *Journal of Soil Science* 29 (1), 88–94.
- Whitehead, D.C., 1984. The Distribution and Transformations of Iodine in the Environment. *Environment International* 10 (4), 321–339.
- Wildung, R.E., Cataldo, D.A., Garland, T.R., 1985. Volatilization of iodine from soils and plants. *Speciat. Fission Act. Prod. Environ.* 243–9.
- Wong, G.T.F., 1991. The Marine Geochemistry of Iodine. *Critical Reviews in Aquatic Sciences*, 4, 45–73.
- WHO, 2014. Guideline: fortification of food-grade salt with iodine for the prevention and control of iodine deficiency disorders. Geneva: World Health Organization.

-X-

- Xu, C., Miller, E.J., Zhang, S., Li, H.P., Ho, Y.F., Schwehr, K.A., Kaplan, D.I., Otosaka, S., Roberts, K.A., Brinkmeyer, R., Yeager, C.M., Santschi, P.H., 2011a. Sequestration and Remobilization of Radioiodine ( $^{129}\text{I}$ ) by Soil Organic Matter and Possible Consequences of the Remedial Action at Savannah River Site. *Environmental Science and Technology* 45, 9975–9983.
- Xu, C., Zhang, S., Ho, Y.F., Miller, E.J., Roberts, K.A., Li, H.P., Schwehr, K.A., Otosaka, S., Kaplan, D.I., Brinkmeyer, R., Yeager, C.M., Santschi, P.H., 2011b. Is soil natural organic matter a sink or source for mobile radioiodine ( $^{129}\text{I}$ ) at the Savannah River Site? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 5716–5735.
- Xu, C., Zhong, J., Hatcher, P.G., Zhang, S., Li, H.P., Ho, Y.F., Schwehr, K.A., Kaplan, D.I., Roberts, K.A., Brinkmeyer, R., Yeager, C.M., Santschi, P.H., 2012. Molecular environment of stable iodine and radioiodine ( $^{129}\text{I}$ ) in natural organic matter: Evidence inferred from NMR and binding experiments at environmentally relevant concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 97, 166–182.
- Xu, C., Chen, H., Sugiyama, Y., Zhang, S., Li, H.P., Ho, Y.F., Chuang, C.Y., 2013. Novel Molecular-Level Evidence of Iodine Binding to Natural Organic Matter from Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Science of the Total Environment* 449, 244–52.
- Xu, C., Zhang, S., Sugiyama, Y., Ohte, N., Ho, Y.F., Fujitake, N., Kaplan, D.I., Yeager, C.M., Schwehr, K., Santschi, P.H., 2016. Role of Natural Organic Matter on Iodine and  $^{239,240}\text{Pu}$  Distribution and Mobility in Environmental Samples from the Northwestern Fukushima Prefecture, Japan. *Journal of Environmental Radioactivity* 153, 156–166.
- Xu, S., Zhang, L., Freeman, S.P.H.T., Hou, X., Watanabe, A., Sanderson, D.C.W., Cresswell, A., Yamaguchi, K., 2016. Iodine Isotopes in Precipitation: Four-Year Time Series Variations before and after 2011 Fukushima Nuclear Accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 155–156, 38–45.



**-Y-**

- Yamada, H., Takeda, C., Mizushima, A., Yoshino, K., Yonebayashi, K., 2005. Effect of Oxidizing Power of Roots on Iodine Uptake by Rice Plants. *Soil Science and Plant Nutrition* 51, 141-45.
- Yeager, C.M., Amachi, S., Grandbois, R., Kaplan, D.I., Xu, C., Schwehr, K.A., Santschi, P.H., 2017. Chapter Three - Microbial Transformation of Iodine: From Radioisotopes to Iodine Deficiency. *Advances in Applied Microbiology*, 101:83-136.
- Yoschenko, V., Takase, T., Hinton, T.G., Nanba, K., Onda, Y., Konoplev, A., Goto, A., Yokoyama, A., Keitoku, K., 2018. Radioactive and stable cesium isotope distributions and dynamics in Japanese cedar forests. *Journal of Environmental Radioactivity* 186, 34-44.
- Yudovich, Y.E., Ketris, M.P., 2006. Selenium in coal: A review. *International Journal of Coal Geology* 67, 112-126.
- Yuita, K., Kihou, N., Yabusaki, S., Takahashi, Y., Saitoh, T., Tsumura, A., Ichihashi, H., 2005. Behavior of Iodine in a Forest Plot, an Upland Field and a Paddy Field in the Upland Area of Tsukuba, Japan. Iodine Concentration in Precipitation, Irrigation Water, Ponding Water and Soil Water to a Depth of 2.5m. *Soil Science and Plant Nutrition* 51, 1011-21.

**-Z-**

- Zhu, Y.G, Huang, Y.Z., Hu, Y., Liu, Y.X., 2003. Iodine uptake by spinach (*Spinacia oleracea L.*) plants grown in solution culture: effects of iodine species and solution concentrations. *Environment International* 29, 33-37.
- Zia, M.H., Watts, M.J., Gardner, A., Chenery, S.R., 2015. Iodine status of soils, grain crops, and irrigation waters in Pakistan. *Environmental Earth Sciences* 73, 7995-8008.

## Annexe I

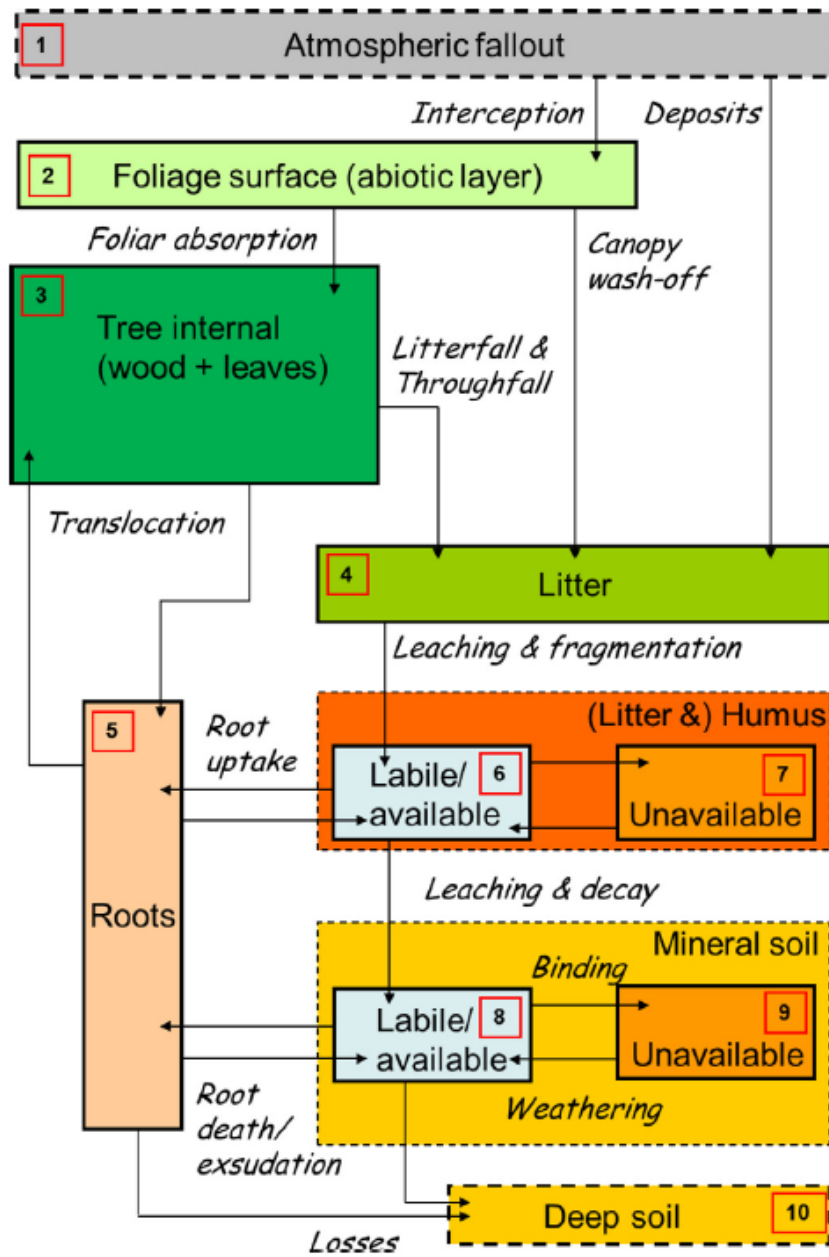
Concentrations en iode total et proportions en iodure, iodate et iode non identifié (i.e. « reste » = Itot – I – IO<sub>3</sub>) dans les solutions de sol (à -20 et -70 cm) pour les 14 sites du réseau RENECOFOR, d'octobre 2016 à avril 2017.

Placette	Solution	Octobre 2016				Novembre 2016				Décembre 2016			
		[I <sub>tot</sub> ] (µg/L)	I <sup>-</sup> (%)	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%)	"reste" (%)	[I <sub>tot</sub> ] (µg/L)	I <sup>-</sup> (%)	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%)	"reste" (%)	[I <sub>tot</sub> ] (µg/L)	I <sup>-</sup> (%)	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%)	"reste" (%)
CHP59	-20cm	-	-	-	-	2.43	11.26	0.12	88.61	1.72	16.06	0.17	83.77
	-70cm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CHS41	-20cm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-70cm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CPS77	-20cm	-	-	-	-	4.09	36.35	0.00	63.65	3.72	29.72	0.08	70.20
	-70cm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EPC08	-20cm	-	-	-	-	3.92	17.50	0.05	82.44	7.82	-	-	-
	-70cm	-	-	-	-	1.82	19.74	0.43	79.82	2.36	13.56	6.63	79.81
EPC63	-20cm	0.20	14.11	2.12	83.77	0.16	6.30	1.89	91.81	0.12	0.00	0.00	100.00
	-70cm	-	-	-	-	0.07	0.00	3.46	96.54	0.05	-	-	-
EPC87	-20cm	1.32	2.91	0.23	96.86	1.88	2.22	0.16	97.62	1.21	11.65	0.25	88.10
	-70cm	2.00	4.61	0.15	95.24	2.16	3.94	0.14	95.92	1.20	20.98	0.25	78.77
HET30	-20cm	1.33	16.05	0.54	83.41	-	-	-	-	1.06	6.76	0.28	92.96
	-70cm	-	-	-	-	0.41	16.38	10.97	72.65	-	-	-	-
HET64	-20cm	0.52	54.40	0.34	45.25	1.44	10.07	0.21	89.73	0.74	35.38	0.41	64.22
	-70cm	0.74	13.74	1.80	84.45	1.35	10.93	2.73	86.34	0.77	45.60	21.18	33.22
PS67a	-20cm	-	-	-	-	4.03	3.94	0.07	95.98	3.66	5.95	0.00	94.05
	-70cm	3.43	3.89	0.12	95.98	4.19	2.60	0.12	97.28	3.98	-	-	-
SP05	-20cm	-	-	-	-	2.84	12.69	0.11	87.21	-	-	-	-
	-70cm	-	-	-	-	3.40	17.98	0.44	81.58	-	-	-	-
SP11	-20cm	-	-	-	-	-	-	-	-	2.04	15.51	0.15	84.34
	-70cm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SP38	-20cm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-70cm	0.45	8.73	0.00	91.27	0.47	11.31	0.64	88.05	0.42	33.89	0.00	66.11
SP57	-20cm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-70cm	-	-	-	-	1.41	4.55	0.21	95.24	1.28	24.58	0.24	75.19
SP68	-20cm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-70cm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

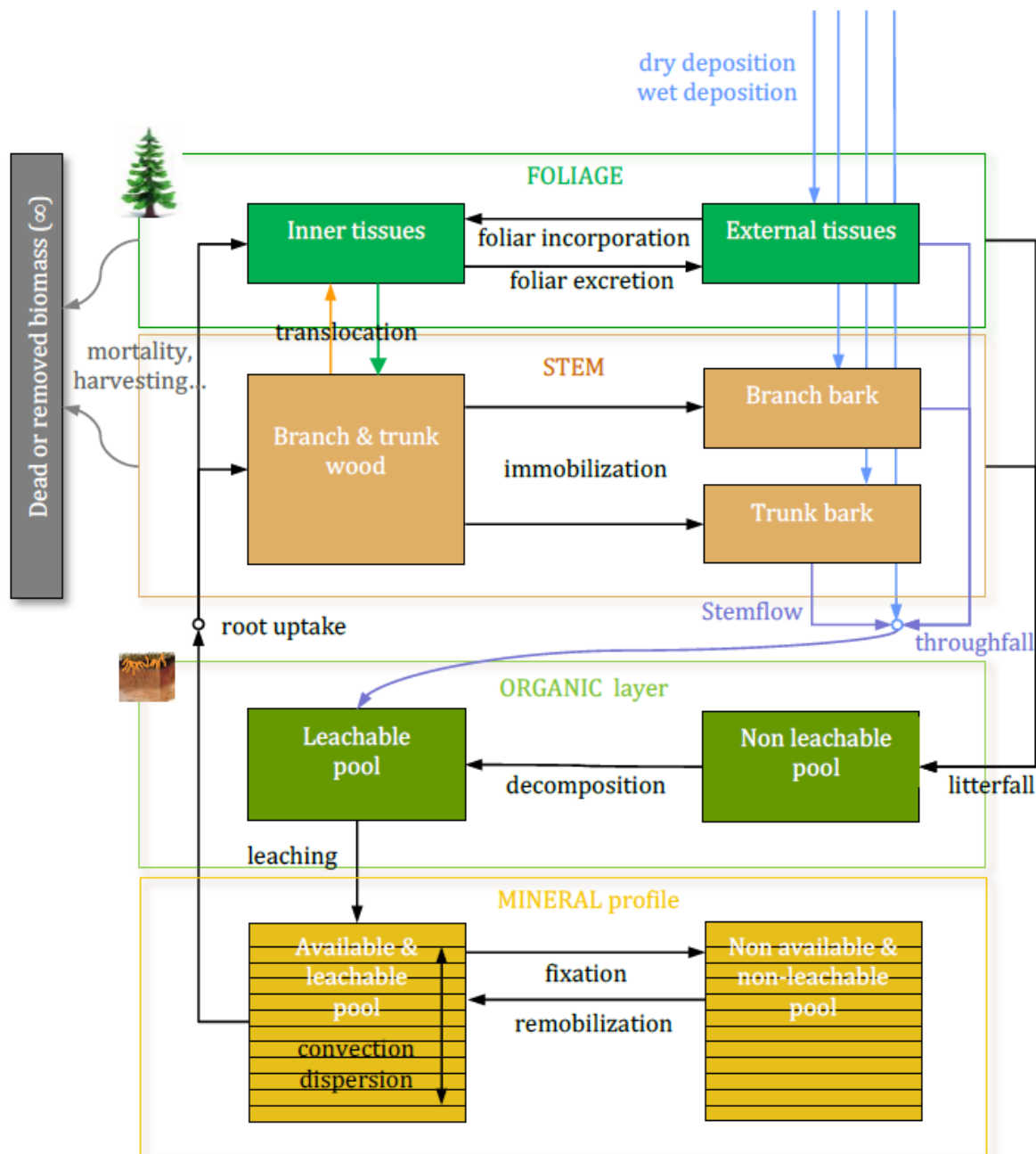
Placette	Solution	Janvier 2017				Février 2017				Mars 2017			
		[I <sub>tot</sub> ] (µg/L)	I <sup>-</sup> (%)	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%)	"reste" (%)	[I <sub>tot</sub> ] (µg/L)	I <sup>-</sup> (%)	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%)	"reste" (%)	[I <sub>tot</sub> ] (µg/L)	I <sup>-</sup> (%)	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%)	"reste" (%)
CHP59	-20cm	1.56	18.70	1.26	80.03	1.43	18.25	0.44	81.30	1.70	8.70	0.18	91.12
	-70cm	2.26	15.69	1.61	82.70	2.41	10.97	3.72	85.30	2.54	11.33	3.01	85.66
CHS41	-20cm	-	-	-	-	-	-	-	-	8.62	4.95	0.03	95.02
	-70cm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CPS77	-20cm	3.50	31.03	0.17	68.80	3.87	16.44	0.17	83.39	4.88	19.80	0.28	79.92
	-70cm	-	-	-	-	9.22	27.63	38.78	33.59	10.42	26.51	46.75	26.74
EPC08	-20cm	6.53	2.72	0.13	97.14	7.02	3.05	0.15	96.80	8.28	3.68	0.04	96.28
	-70cm	1.88	1.72	2.29	95.99	1.89	1.14	2.23	96.63	1.92	3.39	1.56	95.04
EPC63	-20cm	0.09	17.53	4.83	77.64	0.08	19.46	7.06	73.48	0.07	13.57	4.07	82.35
	-70cm	0.04	14.61	2.77	82.62	0.04	26.18	48.78	25.04	0.04	23.20	7.18	69.62
EPC87	-20cm	0.81	12.20	0.37	87.43	0.64	3.36	1.33	95.31	0.79	2.69	0.38	96.93
	-70cm	1.23	14.64	0.24	85.12	0.97	7.34	0.69	91.97	1.05	4.99	0.29	94.72
HET30	-20cm	-	-	-	-	0.62	18.99	0.49	80.53	0.98	9.32	0.86	89.82
	-70cm	-	-	-	-	2.19	22.36	1.34	76.30	0.31	2.55	4.99	92.47
HET64	-20cm	0.44	32.83	1.73	65.45	0.43	31.07	0.98	67.95	0.44	23.37	0.68	75.95
	-70cm	0.64	23.39	7.30	69.32	0.61	21.69	14.14	64.17	0.59	18.61	6.77	74.62
PS67a	-20cm	3.34	7.01	0.09	92.90	3.37	2.28	0.19	97.53	3.72	3.46	0.08	96.46
	-70cm	3.52	11.43	0.20	88.37	1.94	0.94	1.21	97.85	3.44	1.73	0.09	98.17
SP05	-20cm	-	-	-	-	-	-	-	-	2.84	10.13	0.18	89.69
	-70cm	-	-	-	-	-	-	-	-	2.66	10.43	0.52	89.05
SP11	-20cm	1.49	11.79	0.15	88.06	1.81	9.98	0.26	89.76	1.61	2.63	0.24	97.13
	-70cm	0.64	13.70	1.54	84.76	0.80	8.00	2.49	89.51	0.72	5.53	1.86	92.60
SP38	-20cm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-70cm	0.31	23.41	1.53	75.06	0.41	16.75	3.45	79.80	0.38	19.68	0.79	79.53
SP57	-20cm	-	-	-	-	-	-	-	-	5.54	24.88	0.09	75.03
	-70cm	0.82	14.92	0.37	84.71	1.05	1.50	0.98	97.52	1.13	11.68	0.26	88.06
SP68	-20cm	-	-	-	-	-	-	-	-	3.49	6.95	0.17	92.89
	-70cm	-	-	-	-	0.73	18.36	0.93	80.71	0.68	9.51	3.81	86.69

Placette	Solution	Avril 2017			
		[I <sub>tot</sub> ] (µg/L)	I <sup>-</sup> (%)	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%)	"reste" (%)
CHP59	-20cm	1.81	7.46	0.17	92.37
	-70cm	2.58	8.05	4.01	87.94
CHS41	-20cm	7.70	7.49	0.04	92.47
	-70cm	-	-	-	-
CPS77	-20cm	6.19	11.11	0.05	88.84
	-70cm	9.27	31.80	69.01	-0.81
EPC08	-20cm	7.43	-	-	-
	-70cm	1.84	2.57	2.94	94.49
EPC63	-20cm	0.09	11.15	3.34	85.51
	-70cm	0.05	20.94	9.37	69.69
EPC87	-20cm	0.77	2.64	0.39	96.97
	-70cm	0.88	6.45	0.34	93.21
HET30	-20cm	1.37	-	-	-
	-70cm	-	-	-	-
HET64	-20cm	0.42	15.25	0.72	84.03
	-70cm	0.66	16.25	9.72	74.03
PS67a	-20cm	-	-	-	-
	-70cm	3.39	0.65	0.09	99.26
SP05	-20cm	-	-	-	-
	-70cm	-	-	-	-
SP11	-20cm	2.03	-	-	-
	-70cm	0.65	4.02	1.79	94.19
SP38	-20cm	-	-	-	-
	-70cm	0.34	8.96	0.89	90.16
SP57	-20cm	-	-	-	-
	-70cm	1.08	4.39	0.28	95.33
SP68	-20cm	-	-	-	-
	-70cm	0.63	7.21	7.69	85.10

## Annexe II



Structure du modèle TRIPS de *Thiry et al. (2018)* décrivant le cycle du radiocésium dans un écosystème forestier en termes de compartiments (boîtes numérotées) et de flux (flèches).



Modèle conceptuel du transfert de Cs au sein d'un système sol-arbre, dans lequel sont schématisés les différents processus de transfert (flèches) entre composants du système (boîtes) (Rapport IRSN, 2018).