



HAL
open science

Contribution a la compréhension des processus de transport de colloïdes en milieu naturel poreux ou fracturé : application à la rétention de particules de latex dans un sable

Béatrice Harmand

► **To cite this version:**

Béatrice Harmand. Contribution a la compréhension des processus de transport de colloïdes en milieu naturel poreux ou fracturé : application à la rétention de particules de latex dans un sable. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1996. Français. NNT : 1996INPL028N . tel-01751152

HAL Id: tel-01751152

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751152>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

13600 85724

96 INPL025N

[M] 1996 HARMAND B.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

THÈSE

présentée à l'Institut National Polytechnique de Lorraine
pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'I.N.P.L
Spécialité : Génie des Procédés

par

Béatrice HARMAND
Ingénieur E.N.S.G.

**CONTRIBUTION À LA COMPRÉHENSION DES PROCESSUS
DE TRANSPORT DE COLLOÏDES EN MILIEU NATUREL
POREUX OU FRACTURÉ**

Application à la rétention de particules de latex dans un sable

Soutenue publiquement le 15 Mars 1996 devant la Commission d'Examen
constituée par

Président :

Rapporteurs :

Examineurs :

J.A. Dodds

D. Houi

E. Ledoux

M. Buès

L. Choplin

M. Sardin

(Directeur de thèse)

Remerciements

Les travaux qui font l'objet de ce mémoire de thèse ont été réalisés au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique à Nancy (L.S.G.C, U.P. C.N.R.S. 6811), au sein du groupe Génie des Séparations en Milieux Poreux et s'intègrent dans un projet européen.

Ma reconnaissance s'adresse particulièrement à mon directeur de thèse, Monsieur Michel Sardin, Directeur de Recherche C.N.R.S, pour la confiance qu'il m'a accordée et pour ses conseils avisés en toutes circonstances qui m'ont aidé à mener à son terme ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur John Dodds, Professeur à l'École des Mines d'Albi, qui me fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Emmanuel Ledoux, Professeur à l'École des Mines de Paris et à Monsieur Didier Houi, Chargé de Recherche C.N.R.S, qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse.

Mes sincères remerciements à Messieurs Lionel Choplin et Michel Buès, Professeurs INPL, qui m'honorent de leur présence en tant que membres du jury.

Ma gratitude s'adresse aussi aux partenaires européens avec lesquels nous avons travaillé pour leurs remarques constructives sur mes travaux.

Au sein du laboratoire, je tiens à remercier pour leur indispensable aide technique, Mesdames Appelle et Chanel et Monsieur J.F. Rémy; pour sa pédagogie et son aide précieuse en informatique, A. Michrafy.

Pour leur soutien et les bons moments passés ensemble, je remercie tous mes amis du LSGC avec une mention spéciale pour Christine, Elisabeth, Christophe, Gégé, Marie-Odile, Sonia et Hatem, Nathalie, Claire, Sylvie, Véro, Lucia, Malika, Abder, Bruno, Torsten.

Je ne saurais oublier dans ces remerciements mes stagiaires, Amar et Gaby qui ont su à propos apporter une pierre à l'édifice et toute l'équipe du secrétariat qui a facilité mon intégration au sein du laboratoire.

A ma famille qui m'a toujours aidée et soutenue vont toutes mes pensées au moment de l'achèvement de ce travail.

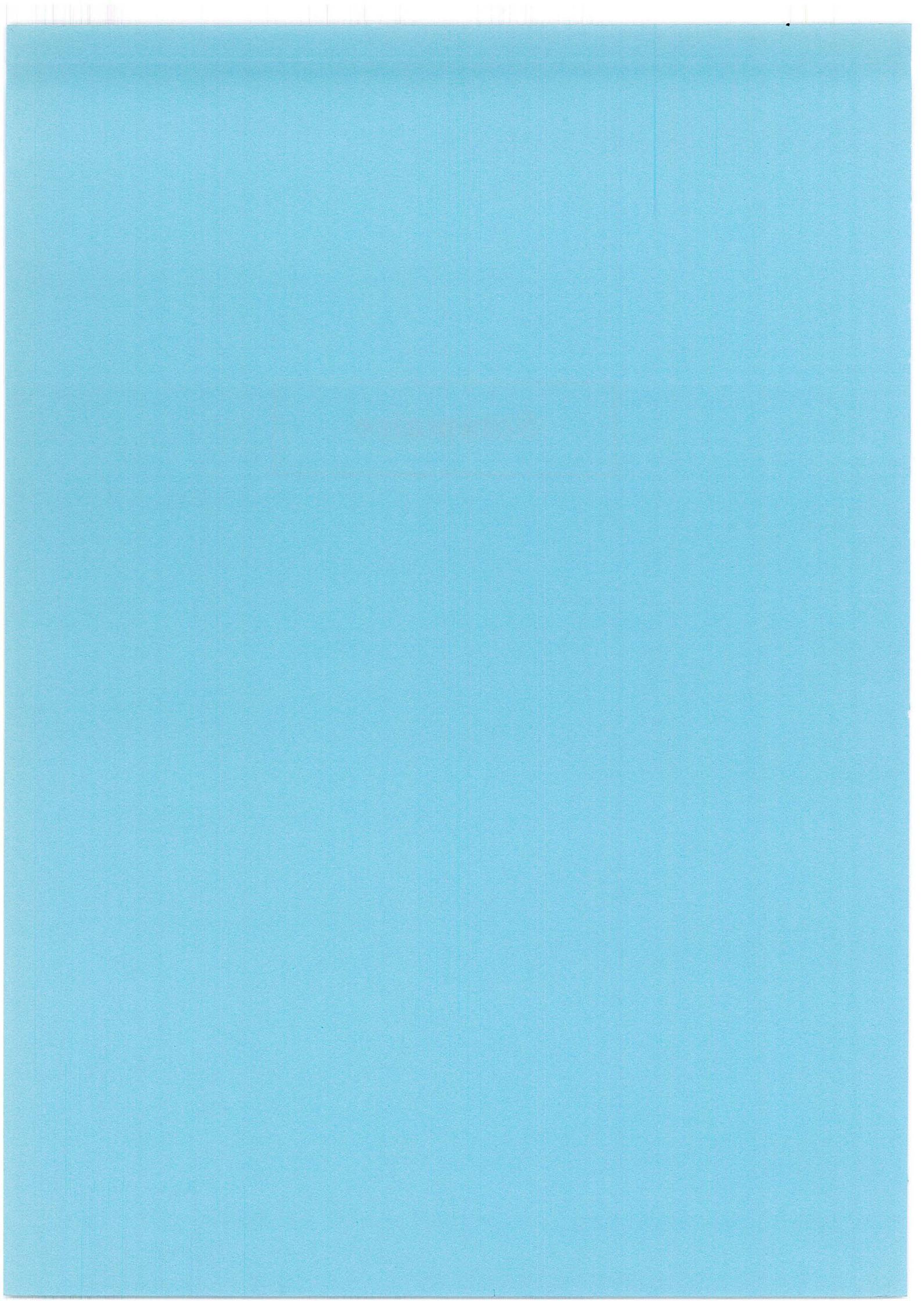
Résumé

Dans le cadre de la problématique du stockage des déchets radioactifs, une approche du transport de radioéléments par des particules colloïdales à l'aide d'un modèle linéaire a permis de souligner l'effet d'accélération des colloïdes sur la migration des radiopolluants dans la géosphère. L'influence des paramètres physico-chimiques (force ionique, pH, charge de surface), géométriques (diamètre de particules, longueur du milieu poreux) et de l'hydrodynamique (vitesse d'écoulement entre 0,8 et 50 m/j) sur le transport des colloïdes a été étudiée dans un système modèle particules de latex (de 0,11 à 0,79 μm)-sable quartzeux ($d_{\text{moyen}} = 125 \mu\text{m}$). Il est montré que les courbes de percée des particules sont bien représentées par un modèle à deux sites de capture. Le processus de capture vers chaque site est caractérisé par un temps de transfert optimisé sur les courbes expérimentales, la fraction de site étant fonction de l'accumulation de particules en surface du milieu poreux.

Summary

In the framework of the storage of radioactive wastes, the transport of radionuclides in the geosphere is described through a linear model. Numerical applications focus on the speeding-up effect of colloids on the migration of radiopollutants in the geosphere. The influence of physicochemical, geometrical and hydrodynamic parameters on colloidal transport is studied in a system model : latex particles-quartz sand (mean diameter = 125 μm). These parameters are the ionic strength, the pH, the surface charge as physico-chemical parameters, the particle diameter (0.11 to 0.79 μm) and the length of the porous medium as geometrical parameters, the flow rate (0.8 to 50 m/d) as hydrodynamic parameter. The breakthrough curves of particles are well simulated through a linear two sites model. Each capture process is characterized by a transfer time optimised on experimental curves, the fraction of site being a function of particles accumulation on the quartz surface.

Sommaire



Avant-propos	15
Introduction générale	21
<u>Chapitre 1</u>	25
<i>Introduction à la compréhension du transport colloïdal Modélisation linéaire et application à des sites expérimentaux européens</i>	
1.1. <u>Introduction</u>	27
1.2 <u>Colloïdes et radionucléides : définitions et mise en évidence du transport des radioéléments par les colloïdes</u>	28
1.2.1 Définitions	28
1.2.1.1 <i>Définition d'un colloïde</i>	28
1.2.1.2 <i>Définition et origine des radionucléides</i>	29
1.2.2 Mise en évidence du transport des radioéléments par les colloïdes	30
1.2.2.1 <i>Définition des radiocolloïdes vrais et des pseudo-radiocolloïdes</i>	30
• Les colloïdes vrais	30
• Formation de pseudo-colloïdes	30
1.2.2.2 <i>Les preuves in-situ du transport de colloïdes radioactifs</i>	31
1.2.3 Nature, formation et caractérisation des colloïdes naturels	32
1.2.3.1 <i>Nature et formation des colloïdes naturels</i>	32
• Les particules colloïdales minérales	33
• Les particules colloïdales organiques	34
1.2.3.2 <i>Caractérisation de la taille des colloïdes</i>	35
1.2.3.3 <i>Caractéristiques en nombre des suspensions colloïdales naturelles</i>	36
1.2.4 Forme chimique des radionucléides	36
1.3 <u>Les sites naturels expérimentaux et leurs caractéristiques physico-chimiques</u>	37
1.3.1 Localisation et description géologique des sites expérimentaux	37
1.3.2 La chimie des eaux souterraines	38
1.3.3 Les colloïdes présents sur les sites expérimentaux	39
1.3.4 Les radionucléides naturels au niveau des sites expérimentaux	40
1.3.5 Conclusions	41

1.4 <u>Description du transport couplé de colloïdes et de radionucléides par des modèles linéaires</u>	42
1.4.1 Description du modèle mathématique	42
1.4.1.1 <i>Hypothèses géométriques et de flux</i>	42
1.4.1.2 <i>Hypothèses physico-chimiques</i>	45
• Hypothèse d'équilibre local	46
• Hypothèse d'une adsorption avec limitation cinétique	47
• Transport uniquement sous forme de radiocolloïdes	47
1.4.2 Formulation mathématique	48
1.4.2.1 <i>Fonction de transfert d'un traceur et de composés interactifs</i>	48
1.4.2.1 <i>Expression de $M(s)$ pour les différents modèles linéaires</i>	49
1.5 <u>Applications numériques aux sites naturels</u>	51
1.5.1 Calculs de temps de rétention sur sites expérimentaux	51
1.5.1.1 <i>Calcul des temps de rétention pour les six sites pré-définis</i>	51
1.5.1.2 <i>Comparaison avec les temps de rétention évalués dans d'autres études de modélisation</i>	54
1.5.2 Illustration de l'influence des paramètres du modèle	55
1.5.2.1 <i>Influence de la concentration en colloïdes</i>	55
1.5.2.2 <i>Influence de la cinétique de transfert de masse sur le temps de rétention</i>	56
1.5.2.3 <i>Influence des coefficients de distribution des éléments radioactifs entre les différentes phases du milieu naturel</i>	57
1.6 <u>Conclusions</u>	59

Chapitre 2 61

Point bibliographique sur les interactions colloïdales et le transport des colloïdes et des solutés en milieu naturel

2.1 <u>Introduction</u>	63
2.2 <u>Interactions entre radionucléides et phase solide</u> (milieu naturel ou phase colloïdale)	64
2.2.1 Description des interactions entre solutés et matrice naturelle	64
2.2.2 Description des interactions entre radionucléides et phase colloïdale	65
2.2.3. Modélisation de la migration des radionucléides sous forme de soluté ou sous forme complexe en milieu naturel	66
2.2.4 Conclusion	67

2.3 <u>La suspension colloïdale en milieu aqueux et ses interactions en milieu naturel en absence d'écoulement</u>	68
2.3.1 Caractérisation de l'interface solide/liquide	68
2.3.1.1 <i>Charge de surface et double couche électrochimique</i>	68
2.3.1.2 <i>Caractérisation quantitative du potentiel zéta de l'interface</i>	71
2.3.2 Déplacement des colloïdes en dehors de toute force extérieure	72
2.3.2.1 <i>Diffusion Brownienne des colloïdes</i>	72
2.3.2.2 <i>Comparaison des différentes forces intrinsèques</i>	73
2.3.3 Les forces colloïdales d'interaction	74
• Répulsion électrostatique de la double couche diffuse	74
• Force attractive de van der Waals	75
• Répulsion de Born	76
2.3.4 Les modèles d'interaction des particules	76
2.3.4.1 <i>Modèle physique électrostatique résultant des forces colloïdales : la théorie DLVO et ses limites</i>	76
• Calcul de l'énergie totale d'interaction	76
• Limites de la théorie DLVO	78
• Application de la théorie DLVO à la stabilité des suspensions colloïdales	79
2.3.4.2 <i>Approche thermodynamique : modèle de loi d'action de masse</i>	80
2.4 <u>Transport de particules colloïdales en milieu poreux ou fracturé</u>	81
2.4.1 Introduction	81
2.4.2 Phénomènes d'approche des surfaces minérales	82
2.4.2.1 <i>Écoulement d'un fluide aqueux en milieu naturel</i>	82
• Écoulement en milieu poreux	82
• Écoulement en milieu fracturé	83
• Lignes de courant et vitesse d'un fluide dans un lit poreux	84
2.4.2.2 <i>Forces s'exerçant sur une particule et vitesse de la particule au voisinage d'un collecteur sphérique</i>	85
2.4.3 Collision des particules avec une surface minérale et attachement	87
2.4.3.1 <i>Mécanismes de collision des particules</i>	87
2.4.3.2 <i>Mécanismes d'attachement des particules et sites de rétention</i>	88
2.4.4 Description de la rétention totale des particules dans un milieu poreux	89
2.4.4.1 <i>Formulation générale de l'équation de transport des particules colloïdales</i>	90
2.4.4.2 <i>Description macroscopique de Γ_{sol} sous forme de réaction linéaire et non-linéaire</i>	92
• Description linéaire ou par isotherme de l'adsorption entre colloïde et surface solide	92
• Adsorption cinétique multisite	95
2.4.4.3 <i>Description de Γ_{sol} par la théorie macroscopique de la filtration</i>	95
2.4.4.3 <i>Analyse des trajectoires : aspects microscopiques de la théorie de la filtration</i>	97
2.4.4.4 <i>Effet du dépôt de particules sur les caractéristiques d'un lit poreux</i>	99

2.4.5.4 Description microscopique de Γ_{sol} dans le cas d'interactions de surface défavorables	100
2.4.4.6 Modèles s'éloignant de la description de la mécanique des fluides classique	101
• Modèle d'équilibre stoechiométrique	101
• Théorie du transfert de matière	102
2.4.5 Transport en milieu fracturé	103
2.4.6 Influences paramétriques dans les études expérimentales de transport de colloïdes en milieu poreux	104
2.5 <u>Transport couplé de colloïdes et de radionucléides</u>	105
2.6 <u>Conclusions</u>	107

Chapitre 3 **109**

Définition du système modèle et interactions en conditions statiques

3.1 <u>Introduction</u>	111
3.2 <u>Définition du système modèle</u>	111
3.2.1 Le sable d'Entraigues	111
3.2.1.1 <i>Propriétés physiques et chimiques du sable</i>	111
• Composition minéralogique et chimique du sable	111
• Morphologie des grains et état de surface	111
• Composition granulométrique	114
• Caractéristiques physiques	114
3.2.1.2 <i>Charge superficielle du sable d'Entraigues</i>	115
3.2.1.3 <i>Mesure du potentiel zéta du sable d'Entraigues</i>	116
• Approche théorique	116
• Expérimentation	118
• Résultats et discussion	118
3.2.2 Les colloïdes modèles	123
3.2.2.1 <i>Caractéristiques des latex utilisés</i>	123
3.2.2.2 <i>Propriétés de surface</i>	125
• Comparaison du rayon de particule et de l'épaisseur de la double couche	125
• Potentiel zéta et charge de surface des particules de latex	125
3.2.3 Conclusion	126

3.3 <u>Interactions en conditions statiques dans le système modèle</u>	127
3.3.1 Méthodologie d'étude des interactions dans le système modèle en réacteur fermé	127
3.3.1.1 <i>Le principe de l'expérimentation en réacteur fermé (batch) (ou semi-fermé)</i>	127
3.3.1.2 <i>Techniques expérimentales en réacteur fermé ou semi-fermé</i>	128
• La technique de détermination du domaine de stabilité des particules de latex	128
• La technique d'investigation de l'interaction particules-milieu poreux	128
3.3.2 Détermination du domaine de stabilité des particules colloïdales	129
3.3.2.1 <i>Floculation en présence d'un sel monovalent</i>	130
• Paramètres expérimentaux	130
• Résultats expérimentaux	130
• Discussion	132
3.3.2.2 <i>Floculation en présence de sels divalents</i>	134
• Paramètres expérimentaux	134
• Discussion	136
3.3.3 Interactions statiques entre sable et particules de latex	136
3.3.3.1 <i>Effet de la concentration ionique et de la valence sur l'adsorption des particules de latex sur le sable</i>	137
• Conditions opératoires	137
• Résultats	137
• Conclusion	138
3.3.3.2 <i>Effet du pH sur l'adsorption des particules de latex sur le sable</i>	139
• Conditions opératoires	139
• Résultats	139
• Conclusion	140
3.3.3.3 <i>Observation au M.E.B de la répartition de particules adsorbées sur le sable</i>	140
3.4 <u>Conclusions</u>	142

Chapitre 4 **143**

Étude expérimentale du transport transitoire de colloïdes en milieu poreux

4.1 <u>Introduction</u>	145
4.2 <u>Méthodologie d'étude du transport de particules colloïdales en milieu poreux naturel</u>	145
4.2.1 Caractérisation et modélisation de l'écoulement du fluide	146
4.2.1.1 <i>La Distribution des Temps de Séjour (DTS)</i>	146
• Notion de DTS et de traceur parfait	146
• Définition de la Distribution des Temps de Séjour	146
• Propriétés de la distribution des temps de séjour	148
• Interprétation hydrodynamique des mesures de DTS	149
• Fonction de transfert de la DTS	150

4.2.1.2 <i>Modélisation de l'écoulement et détermination des paramètres hydrodynamiques</i>	150
• Ecoulement en milieu homogène	151
• Ecoulement en présence de zones stagnantes	152
• Détermination graphique des paramètres hydrodynamiques	153
4.2.2 Transport de colloïdes en présence d'interactions physico-chimiques	154
4.2.2.1 <i>Expérience type</i>	154
4.2.2.2 <i>Analyse des courbes de percée</i>	156
• Calcul des paramètres hydrodynamiques	157
• Valeurs géométriques	157
• Calculs quantitatifs	158
4.3 <u>Protocole expérimental</u>	158
4.3.1 Montage expérimental	160
4.3.2 Gamme des paramètres expérimentaux pour l'étude du transport des particules de latex dans le sable d'Entraigues	160
4.3.3 Préparation d'une colonne et détermination des paramètres hydrodynamiques	162
4.3.3.1 <i>Obtention du lit poreux</i>	162
4.3.3.2 <i>Caractéristiques hydrodynamiques du milieu poreux</i>	163
4.4 <u>Effet de chromatographie hydrodynamique</u>	163
4.5 <u>Effet des paramètres opératoires principaux sur le transport des colloïdes en milieu poreux</u>	165
4.5.1 Comportement général de particules de latex au sein d'un milieu quartzéux : influence d'un recouvrement colloïdal partiel	165
4.5.1.1 <i>Comparaison des courbes de percée de colloïdes pour différents états de surface du milieu poreux</i>	165
4.5.1.2 <i>Corrélation entre le débit et les volumes de percée et de rétention moyen</i>	166
4.5.1.3 <i>Détermination de la fraction de zone immobile dans le milieu poreux</i>	169
4.5.2 Influence conjuguée de la concentration ionique et du débit	170
4.5.2.1 <i>Résultats pour une suspension à 100 mg/l de particules de $0,23 \pm 0,02 \mu\text{m}$</i>	170
• Colonne vierge	170
• Colonne à recouvrement colloïdal partiel	170
• Milieu vierge	171
• Milieu partiellement recouvert	172
4.5.2.2 <i>Effet des paramètres débit/force ionique pour une suspension de concentration ou de diamètre de particules différent</i>	173
4.5.3 Influence du diamètre de particules	175
• Colonne vierge	175
• Colonne à recouvrement colloïdal partiel	175
4.5.4 Influence de la concentration en particules	176

4.5.5	Interprétation des résultats	177
4.6	<u>Variation des paramètres secondaires</u>	179
4.6.1	Influence du préconditionnement de la colonne	179
4.6.2	Influence de la longueur du milieu poreux	181
4.7	<u>Visualisation de la répartition des particules de latex sur la surface des grains de sable et dans le lit poreux au cours du transport</u>	184
4.8	<u>Conclusions</u>	190

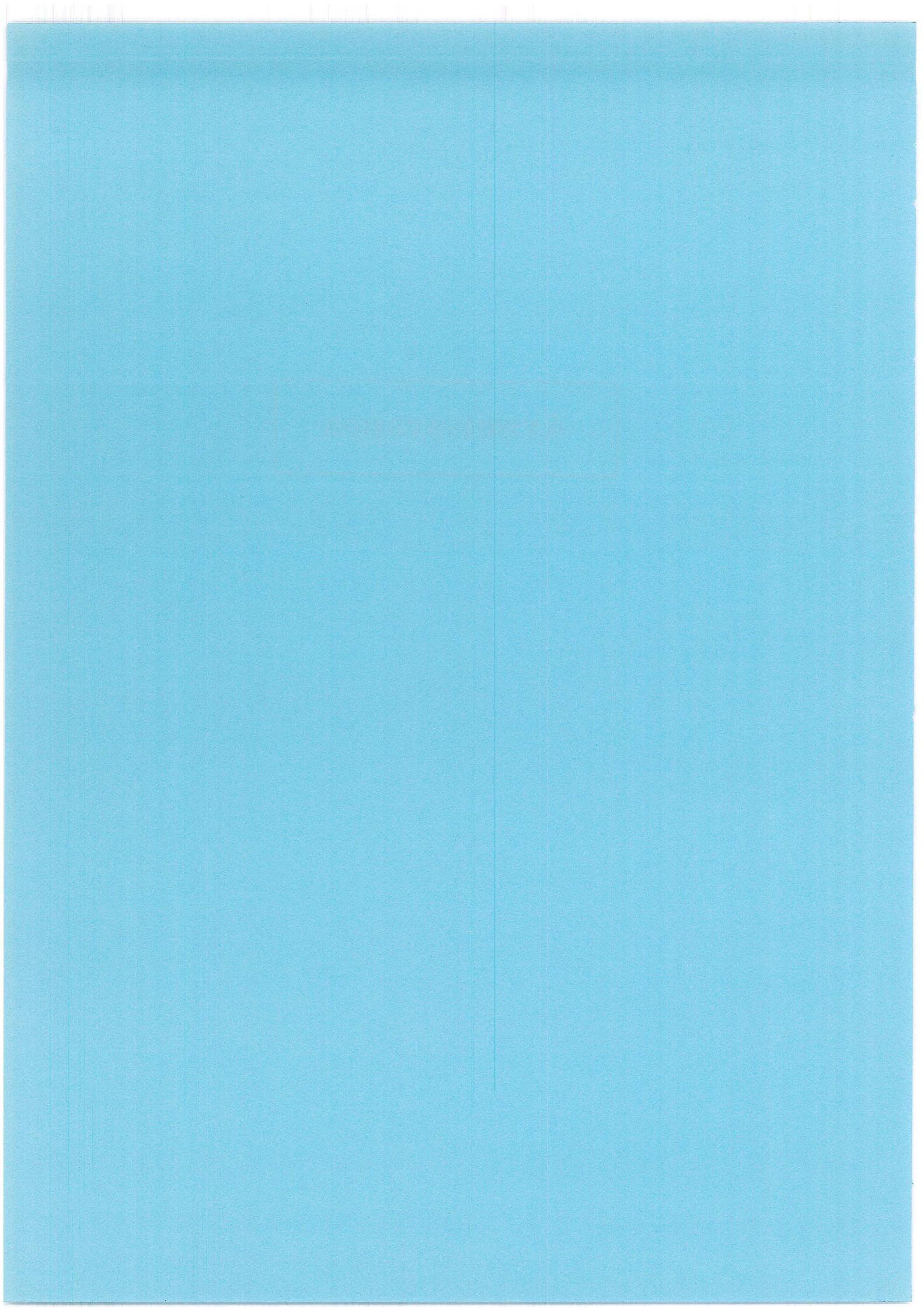
Chapitre 5 **191**

Modélisation linéaire du transport transitoire de colloïdes en milieu poreux

5.1	<u>Introduction</u>	191
5.2	<u>Description du modèle linéaire</u>	191
5.3	<u>Etude paramétrique du modèle à deux sites</u>	196
5.3.1	Variation du nombre de mélangeurs	196
5.3.2	Variation de la fraction de sites d'échange	197
5.3.3	Influence des coefficients de transfert de masse sur la forme des courbes de percée	198
5.3.4	Conclusions	199
5.4	<u>Simulation des courbes expérimentales</u>	200
5.4.1	Détermination de la fraction de sites optimale	200
5.4.2	Détermination des coefficients de transfert de masse	201
5.4.3	Corrélation avec la théorie du transfert de matière	205
5.5	<u>Comparaison avec d'autres modèles de la littérature-Essai de corrélation des paramètres</u>	205
5.5.1	Description du transport colloïdal par un modèle macroscopique	205
5.5.2	Approche microscopique du transport colloïdal	209
5.6	<u>Conclusions sur la modélisation</u>	210

Conclusions générales et perspectives	211
Nomenclature	217
Références bibliographiques	225
Annexes du Chapitre 1	241
Annexes du Chapitre 3	245
Annexes du Chapitre 4	261

Avant-propos



Avant-propos

Après quelques dizaines d'années de production d'énergie nucléaire, la première centrale nucléaire datant du début des années 50, et l'utilisation de dérivés radioactifs notamment dans l'armement et le domaine médical, les pays industrialisés se sont trouvés dans une situation d'interrogation inquiète vis-à-vis des déchets produits par ces activités. Que faire de ces déchets encombrants et dangereux par leur ostensible capacité à produire des rayonnements néfastes pour la biosphère ?

Tout d'abord le stockage de ces déchets directs ou produits par retraitement dépend de la classe à laquelle ils appartiennent selon le taux de radioactivité dégagé. On distingue :

- les déchets de catégorie A de faible activité : leur teneur en corps à vie longue, émetteur de rayonnement α ne dépasse pas un seuil d'activité de 0,1 Curie par tonne, avec une limite moyenne 10 fois plus basse pour l'ensemble du stockage ; il s'agit de la totalité des déchets technologiques des réacteurs et d'une partie de ceux provenant du retraitement de combustible. On y classe aussi les déchets de laboratoires et d'hôpitaux ;

- les déchets de catégorie B de faible et moyenne activité, ce sont des déchets de procédés et certains déchets technologiques produits à l'étape du retraitement conditionnés sous forme de béton, ciment et/ou bitume ;

- les déchets de catégorie C de haute activité : ils dégagent de la chaleur, produite par une très forte radioactivité. On classe dans cette catégorie les combustibles usés déchargés des réacteurs et les blocs vitrifiés résultant de leur retraitement.

En France, tous ces déchets sont actuellement stockés en surface : 90% des déchets produits sont pris en charge par l'ANDRA (Agence Nationale de Gestion des Déchets Radioactifs) après tri et conditionnement ; les 10% restant dont la radioactivité disparaît en moins de 71 jours (déchets de laboratoires et d'hôpitaux) sont entreposés sur leurs lieux de production avant d'être incinérés avec les autres déchets banals.

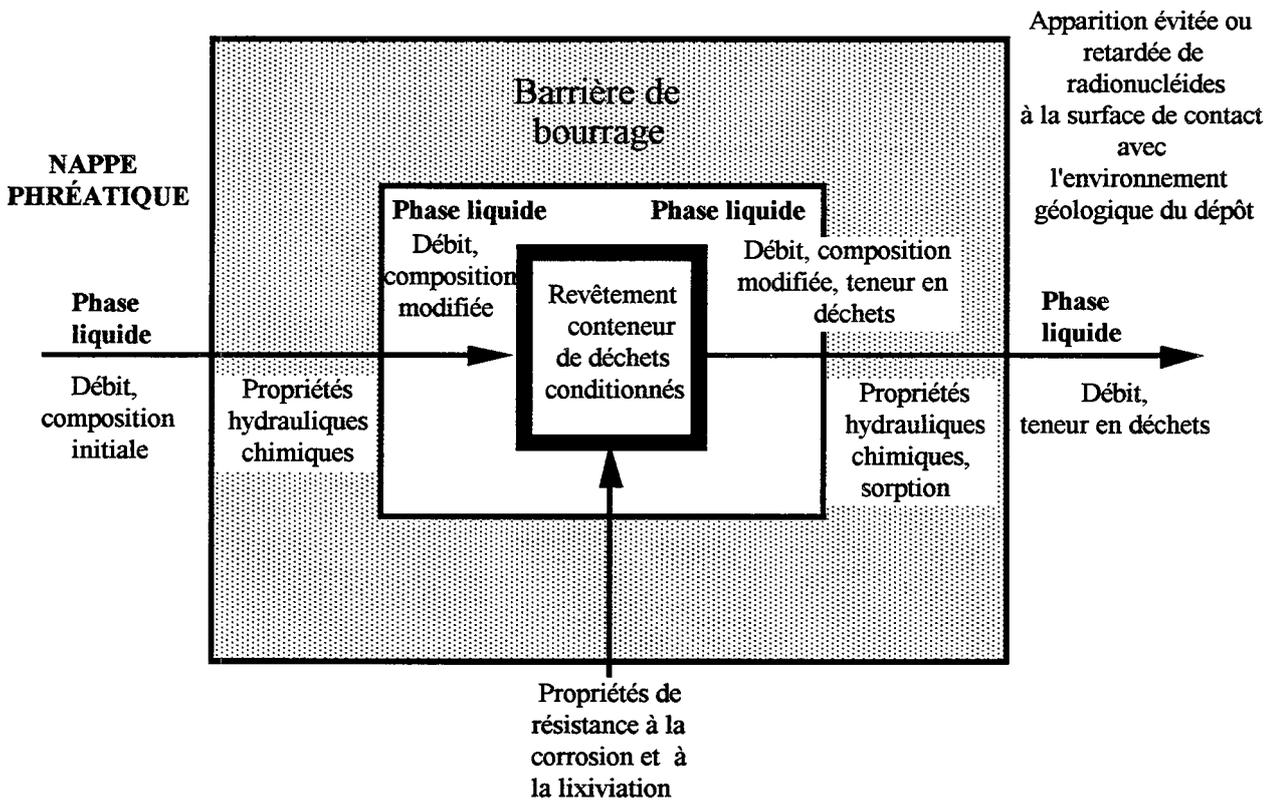
En 1990, pour la France, le volume cumulé de tous ces déchets est de 650000 m³ dont 90% de déchets à vie courte (demi-vie inférieure à 30 ans) ne concentrant que 1% de la radioactivité totale. Les déchets stockés actuellement par l'ANDRA représentent, en déchets de type A, 25000 m³ par an. Des sites spécifiques de surface ont été aménagés pour les recevoir : par exemple, le site de Soulaines dans l'Aube qui a reçu ses premiers colis en 1992. Les déchets de type B et C, produits à raison de 4000 et 200 m³ par an, sont stockés en surface au centre de la Hague de l'ANDRA, en piscine pour les plus radioactifs. Le centre de la Hague est aussi le centre européen de retraitement et de stockage temporaire pour refroidissement de combustibles irradiés du monde entier, la COGEMA ayant signé des contrats avec 27 compagnies étrangères.

Cependant au vu des volumes de déchets atteints et prévus et pour des raisons de sécurité, des solutions de stockage définitif, réversible ou non, ont été mises à l'étude. Pour les déchets les plus radioactifs, la solution envisagée est celle d'un stockage en profondeur dans des formations géologiques barrières et dans des régions où la stabilité géodynamique peut être assurée pendant 10000 ans au moins. La possibilité de stocker des déchets radioactifs en profondeur est envisagée au niveau mondial dans chaque grand pays utilisant les substances radioactives pour la production d'énergie.

Avant-propos

En Europe, les premiers programmes sur le stockage en formations profondes ont débuté en 1980 avec, comme axes d'investigation, la sécurité du confinement des substances radioactives et les conséquences d'une libération accidentelle dans la géosphère. Le risque radioactif est défini comme le temps pendant lequel un stockage selon la nature des éléments qu'il contient peut libérer une quantité de radionucléides supérieure aux concentrations admissibles (C.M.A) dans l'eau ou dans l'air. Par exemple, dans le cas de l'eau, milieu concerné dans cette étude, pour le public la C.M.A d'un mélange d'émetteurs β sans radium est de 100 picocuries par litre. Chaque élément radioactif a une C.M.A dans l'eau : pour ^{238}U , 2.10^{-6} Ci/m³ ; pour ^{90}Sr , 10^{-8} Ci/m³ ; pour ^{137}C , 2.10^{-6} Ci/m³ ; pour Pu, 5.10^{-5} Ci/m³.

Dans le cas d'un stockage en profondeur, la libération de radionucléides du stockage serait consécutive à une corrosion des barrières artificielles autour des déchets successivement la matrice de verre borosilicatée, les conteneurs métalliques et le matériau de bourrage. Ainsi dans le champ proche des déchets (near-field), se sont développées des études sur l'influence de la température, des solutions salines, des oxydants... sur la dégradation des enveloppes des déchets (voir figure).

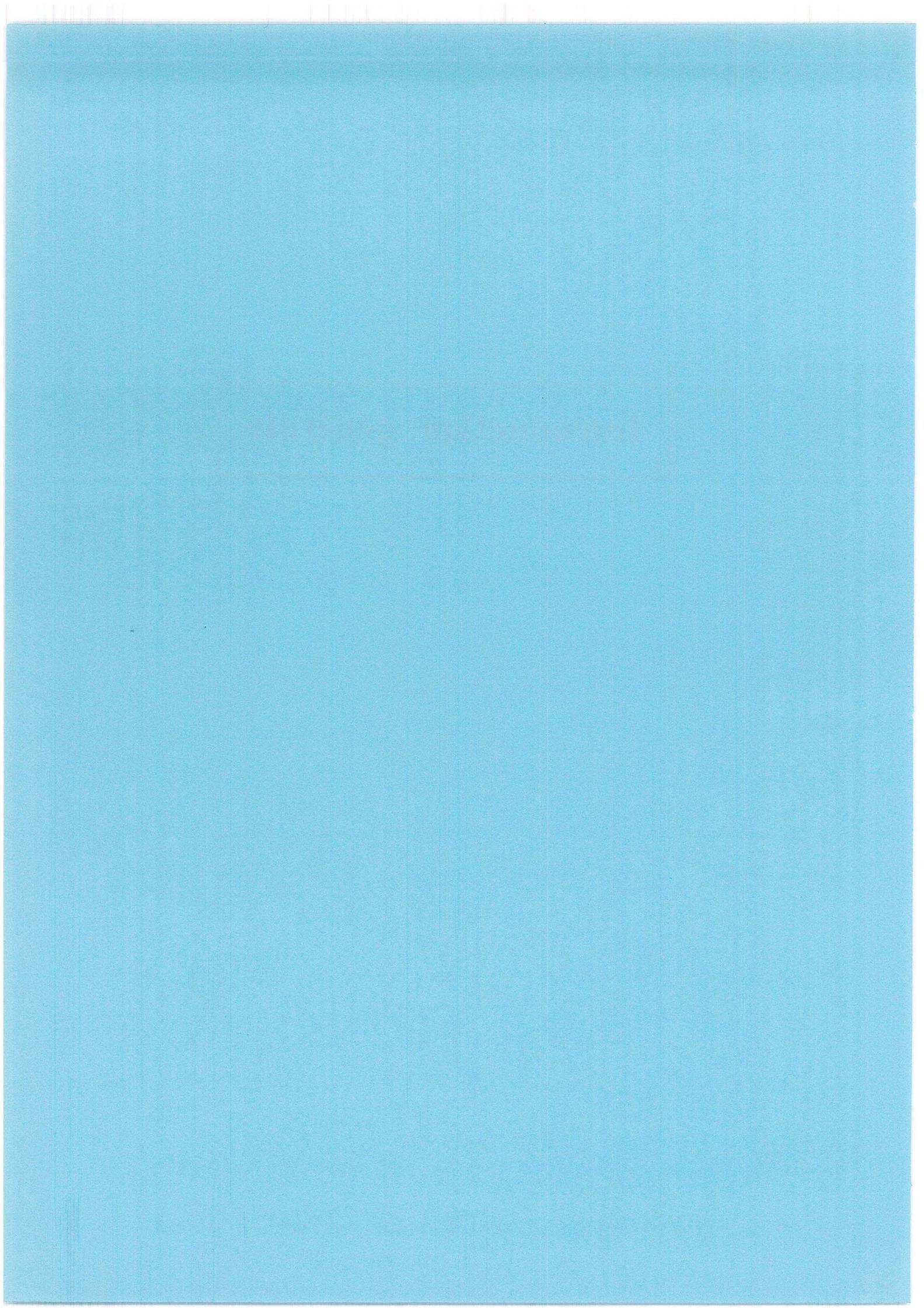


Dans la zone plus extérieure au site de stockage (far-field), les recherches se sont rapidement dirigées vers l'étude du transport des substances radioactives sous forme colloïdale. En effet, dès 1968, le transport de radioéléments sous forme particulaire est pressenti par Champlin et Eichholz pour le ruthénium. De 1979 à 1981, des investigations sur le terrain au niveau de sites de stockage de déchets radioactifs ou d'expérimentation nucléaire précisent l'ampleur du transport. Mais en 1982, un rapport de l'OCDE souligne le manque d'informations théoriques sur la formation et le devenir des colloïdes radioactifs. Depuis, la spéciation des radioéléments a été explorée dans de nombreuses conditions de variation de la physico-chimie du milieu naturel. De même, le transport sous forme de solutés des radioéléments a été

longuement décrit en milieu poreux et fracturé. Par contre, la modélisation du transport des radioéléments sous forme colloïdale est encore en plein développement et fait l'objet de recherches au niveau européen et international.

Dans cette optique, la Communauté Européenne participe activement à la question du stockage en profondeur des déchets radioactifs par un Plan de Recherche et Développement sur la Gestion et le Stockage des Déchets Radioactifs (4^{ième} plan 1990-1994). Au sein de ce plan, un programme s'occupe particulièrement du transport des radioéléments dans la géosphère, le programme **M.I.R.A.G.E** (Migration of Radionuclides in the Geosphere). C'est au sein de ce programme, comportant 14 projets regroupant 40 organismes de 8 pays européens, que nous avons développé ce travail de recherche sur le Transport des Colloïdes en Milieu Poreux. L'étude s'est effectuée en collaboration avec quatre organismes européens dans le cadre d'un projet intitulé "**Development of a conceptual model for radionuclides transport by colloids in the geosphere**". Les participants du projet sont le Centre d'Informatique Géologique (A.R.M.I.N.E.S, Ecole des Mines de Paris), I.N.T.A.K.T.A France (Paris), le Laboratoire de Recherche sur les Sols et les Eaux Souterraines (R.I.V.M) (Institut national de la santé publique et de la protection de l'environnement, Bilthoven, Pays-Bas) et le Centre de Recherche Énergétique et Technologique (C.I.E.M.A.T) (Agence nationale de gestion des déchets radioactifs, Madrid, Espagne).

Introduction générale



Comme nous l'avons déjà énoncé dans l'avant-propos, les projets de stockage de déchets nucléaires en profondeur donnent une large part aux recherches sur la formation de colloïdes radioactifs par association d'actinides entre eux ou avec des particules minérales. Mais le déplacement des colloïdes en milieu naturel saturé ou non saturé intéresse également d'autres domaines d'activité. Toutes les autres personnes préoccupées par la qualité de l'eau qui approvisionne les agglomérations sont concernées par le transport colloïdal. Les problèmes de qualité sanitaire touchent les microbiologistes qui étudient le transport de bactéries et d'organismes pathogènes dans le sous-sol et également le développement de biofilms dans les réseaux d'alimentation en eau potable. Dans le domaine de la dépollution de sites industriels ou de décharges publiques, l'utilisation de bactéries consommatrices de polluants nécessite une connaissance de leur mode de transport également [Wise et Trantolo, 1994]. Ces études touchent aussi le domaine pétrolier dans lequel a été envisagée une forme de récupération assistée du pétrole par l'injection et la récupération de bactéries [Donaldson, 1991].

Dans tous ces domaines, les grandes questions qui se posent naturellement concernant le transport des colloïdes en milieu poreux sont les suivantes : comment les particules se transportent-elles dans des conditions de flux et physico-chimiques propres à un milieu naturel ? Quelle sera la distance de propagation des colloïdes ? Quelle est la capacité de transport des radionucléides ou d'autres polluants par les colloïdes naturels ?

Ce sont ces interrogations qui nous ont guidé tout le long de ce travail de thèse. Dans la première partie, à partir de données hydrogéologiques et physico-chimiques sur les colloïdes et les radionucléides recueillies sur des sites naturels européens, potentiellement sites de stockage en profondeur pour la plupart, nous avons, par une approche modélisatrice linéaire, déterminé des temps de rétention de radioéléments et l'influence de la présence des colloïdes sur leur propagation. Cette approche nous a donné une première vision de l'amplitude que pourrait avoir un transport couplé de radionucléides et de colloïdes en milieu naturel. Cependant, cette approche étant très simplifiée, pour envisager une modélisation plus complète, il est nécessaire de revenir à la description détaillée des interactions entre les colloïdes, les radioéléments et le milieu poreux.

Dans la deuxième partie plus bibliographique, nous avons essayé de donner l'image actuelle de la modélisation couplée en abordant la description des interactions à l'intérieur du système milieu naturel-colloïdes-radionucléides. Cette investigation nous a permis de dégager les grands problèmes fondamentaux du transport couplé et de définir que notre étude expérimentale devait chercher à mieux comprendre et à définir qualitativement et quantitativement les interactions entre colloïdes et milieu poreux.

Afin de mieux définir les phénomènes régissant le transport des colloïdes, un système modèle a été choisi pour étudier l'effet de la variation de paramètres physico-chimiques sur le transport des particules. La troisième partie du manuscrit est consacrée à la description de ce système et aux interactions dans des conditions statiques sous différentes conditions physico-chimiques. L'étude expérimentale du transport des colloïdes en conditions dynamiques est explicitée dans la quatrième partie. La variation de paramètres physiques, chimiques et d'état de surface nous a permis d'établir des règles de comportement à l'intérieur du système expérimental.

Introduction générale

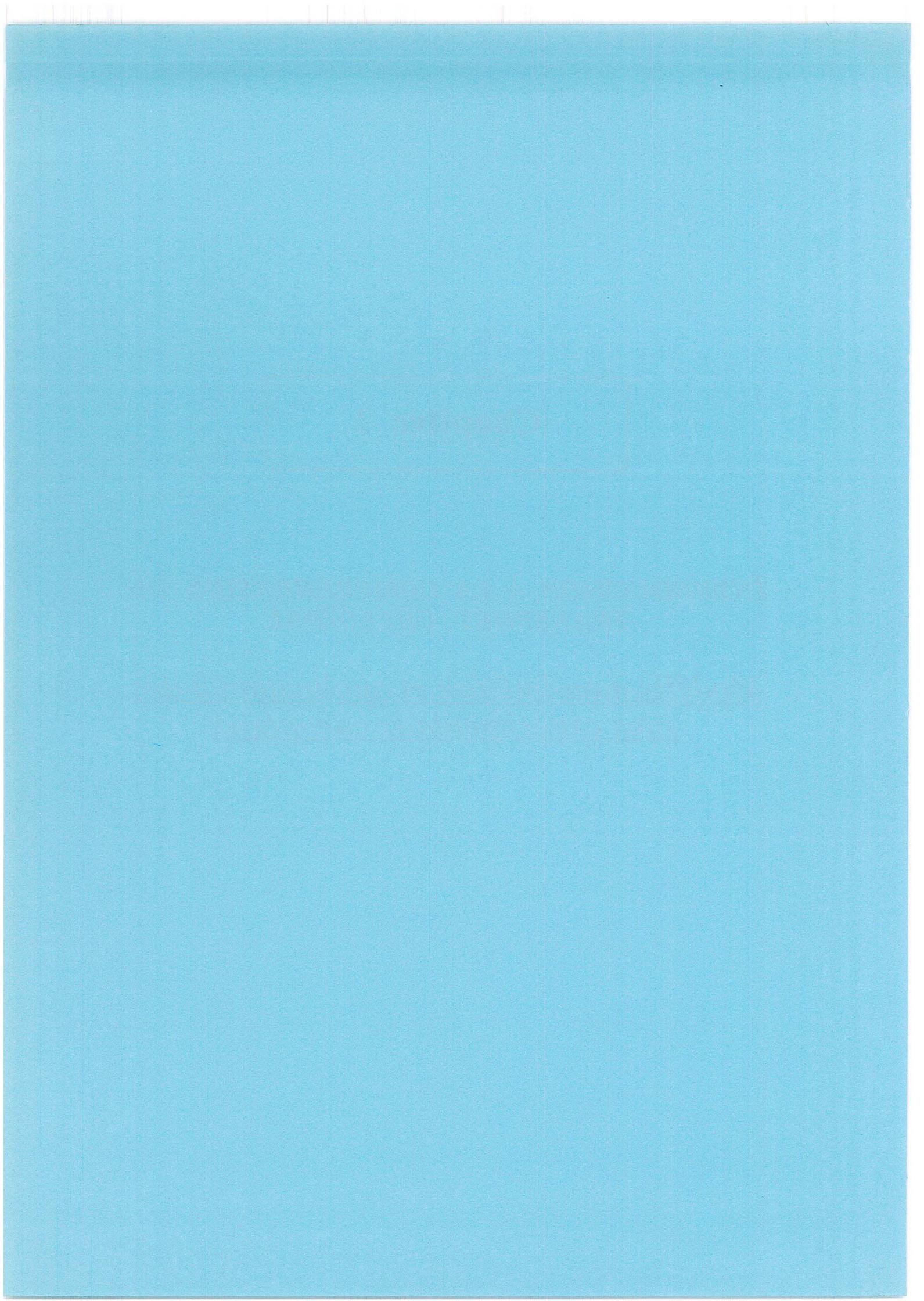
Dans la dernière partie, nous avons développé un modèle d'adsorption linéaire à deux sites pour modéliser les résultats, ce qui nous a permis de mettre en évidence les phénomènes contrôlant le transport des colloïdes modèles dans un milieu poreux bien caractérisé. -

Nous terminerons en faisant le point sur les résultats expérimentaux et de modélisation à l'intérieur du système modèle particules de latex-sable quartzes en soulignant les apports de ce travail au domaine du transport colloïdal. Nous envisagerons également les manques de cette étude et les perspectives pour avancer dans la compréhension des processus de transport colloïdal.

Chapitre 1

*INTRODUCTION À LA COMPRÉHENSION DU
TRANSPORT COLLOÏDAL*

*Modélisation linéaire et application à des
sites expérimentaux européens*



1.1. Introduction

Dans les programmes européens de gestion des déchets radioactifs, des recherches sont développées sur toutes les phases d'utilisation, de retraitement et de stockage des combustibles radioactifs. L'étude du stockage des déchets radioactifs en profondeur passe par de nombreuses phases d'exploration et d'expérimentation. Trois grands types de formations géologiques ont été envisagées comme site de stockage : les formations salines, les formations cristallines et les formations argileuses ; quelques sites sédimentaires ont été également mis à l'étude. La carte en Annexe 1.1 issue du rapport du projet européen PAGIS (Performance Assessment of Geological Isolation Systems, 1982) sur les sites de stockage potentiels montre la répartition des formations géologiques susceptibles de recevoir des déchets radioactifs en Europe.

Le problème de l'expérimentation s'est ensuite posé : dans certains cas, des structures minières (galeries désaffectées de mine) ont été utilisées pour installer des laboratoires d'études souterrains ; dans d'autres cas, les laboratoires ont été créés de toutes pièces ou vont l'être comme les deux futurs laboratoires d'expérimentation français qui seront installés dans deux départements parmi la Meuse, la Haute-Marne, le Gard et la Vienne.

Au sein du programme européen sur le stockage de déchets radioactifs, des études poussées ont été menées sur différents sites susceptibles d'être des lieux de stockage ; ils ont fait l'objet d'analyses géologiques, hydrogéologiques, géochimiques et physico-chimiques sur les eaux et les matières en suspension (dont les colloïdes). Les études approfondies menées sur les sites concernant les systèmes milieu naturel-colloïdes-radionucléides conduisent à une évaluation quantitative des interactions entre les éléments [Figure 1.1].

Pour décrire le transport couplé de colloïdes et de radioéléments, sur de tels sites, le chercheur est confronté très rapidement à la complexité des systèmes naturels : prise en compte de la spéciation des espèces chimiques, hétérogénéité de composition et de structure du milieu naturel, modification de l'état de surface des colloïdes... C'est pourquoi nous avons élaboré une modélisation basée sur des hypothèses simplificatrices pour tenir compte uniquement des interactions principales existant dans le système décrit sur la figure 1.1. La solution aqueuse caractérisée par ses éléments ioniques majeurs est le médiateur des échanges entre la matrice solide (matériau géologique), les particules colloïdales et les radionucléides. Dans le modèle développé dans cette partie, les interactions sont caractérisées par un facteur de capacité et sont décrites de façon linéaire, les concentrations particulières ou de solutés étant reliées par des coefficients de distribution que nous définirons précisément dans la suite : K_a , K_c et K_{N_c} .

Cependant avant de décrire le transport couplé de particules et de radioéléments, nous avons précisé la nature et le mode de formation de ces éléments et également rappelé comment leur association a été mise en évidence en milieu naturel. Ensuite pour évaluer quelle peut être l'importance de la présence de colloïdes sur le transport des radionucléides dans un milieu naturel, nous avons rassemblé les données de six sites européens concernant la géologie, la chimie des eaux, les colloïdes du milieu, les taux d'association entre éléments radioactifs naturels ou synthétiques et les particules colloïdales.

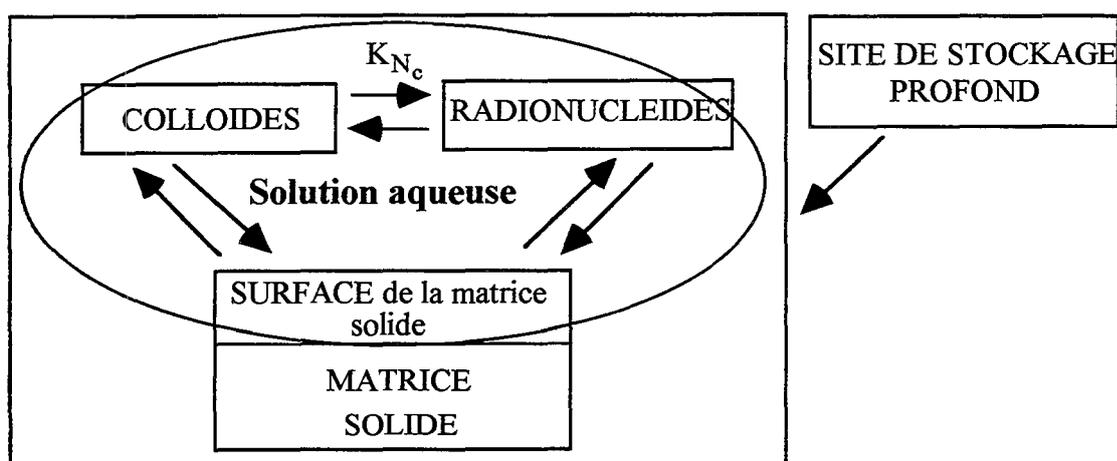


Figure 1.1 Diagramme schématique des interactions entre les éléments du système colloïdes-radionucléides-milieu naturel

En utilisant ces données de sites naturels, le transport de radioéléments est simulé par un modèle linéaire appliqué en milieu poreux ou fracturé. Cet essai de modélisation peut être considéré comme un exemple introductif au transport couplé de colloïdes et de radionucléides car il donne une idée de l'importance que peuvent prendre les colloïdes dans la propagation des radioéléments. Les résultats des simulations sont comparés à ceux d'autres modèles de transport de radionucléides couplés ou non à des colloïdes plus complexes incluant la spéciation des radioéléments ou un transport multidimensionnel.

1.2 Colloïdes et radionucléides : définitions et mise en évidence du transport des radioéléments par les colloïdes

1.2.1 Définitions

1.2.1.1 Définition d'un colloïde

Le terme de colloïde est apparu pour la première fois en 1861 avec *T. Graham* qui distingua les solutions colloïdales des solutions moléculaires par leur différence de vitesse de diffusion à travers une membrane poreuse. Une suspension colloïdale a alors été définie comme une phase dispersée, distribuée de façon homogène, sous forme finement divisée dans un milieu dispersant. Selon la très officielle International Union for Pure and Applied Chemistry, l'état de subdivision est tel que les molécules ou les particules polymoléculaires ont au moins dans une direction, une dimension comprise entre 1 nm et 1 μ m environ. Il n'est pas nécessaire que les trois dimensions de l'espace soient dans cette gamme de taille : des fibres et des films minces peuvent aussi être classés comme colloïdes.

Cette dimension de 1 nm et 1 μ m est une taille intermédiaire entre la taille des ions et petites molécules (quelques Angströms) et celles des particules macroscopiques. De ce fait, les particules colloïdales possèdent des propriétés particulières aux deux classes d'espèces. L'analyse comparative des valeurs de quelques paramètres et forces physiques pour le cas idéal de sphères permet de constater l'importance de certaines valeurs pour les petites dimensions de particules. Cet aspect sera développé dans le Chapitre 2 (§2.3.1).

Retenons pour l'instant

- qu'un colloïde présente une grande surface spécifique : la surface spécifique se définit comme le rapport entre la surface externe de la particule et son volume apparent ou sa masse ; elle caractérise la surface potentiellement offerte à l'adsorption de solutés ou macromolécules ; et que

- la diffusion Brownienne est une composante du transport colloïdal en milieu aqueux plus importante que la sédimentation, ainsi le phénomène de sédimentation ne sera pas pris en compte dans les études de dépôt de colloïdes sur les surfaces [Tableau 2.1].

1.2.1.2 Définition et origine des radionucléides

On parle pour les éléments radioactifs d'actinides, de transuraniens et de lanthanides que l'on peut définir en fonction de leur numéro atomique ou de leur masse. Les actinides sont des éléments chimiques dont le numéro atomique est supérieur à celui de l'actinium-89; les transuraniens sont ceux dont le numéro atomique est supérieur à celui de l'uranium-92, ils sont instables. Quant aux lanthanides, ils ont un numéro atomique compris entre 57 et 71 et appartiennent à la série des terres rares dont ils forment les oxydes métalliques et les métaux.

Les radionucléides présents dans les déchets radioactifs de haute activité sont générés par réactions de fission, d'activation ou d'absorption. Le combustible usagé d'une centrale est composé d'un mélange de 200 radioéléments environ, le groupe le plus important étant celui des actinides. Le tableau 1.1 présente les radioéléments prépondérants, jugés critiques dans le rapport PAGIS par leur long temps de vie. On trouvera en Annexe 1.2 un tableau des radioéléments majeurs issus des déchets de haute et moyenne activité.

Radionucléides hors catégorie	Lanthanides	Uranides	Actinides	Transuraniens
C(12), Tc(43), Zr(50), I(53), Cs(55), Se(34), Pd(46)	Sm(62), Eu(63)	Ra(88)	Th(90), Pa(91)	U(92), Np(93), Pu(94), Am(95), Cm(96)

Tableau 1.1 Classification des radioéléments critiques principaux issus de déchets hautement radioactifs (masse atomique entre parenthèses)

En géoprospective, dans le cas d'un stockage de déchets radioactifs en formations géologiques profondes, les temps de sûreté envisagés sont très grands par rapport au risque radioactif lié aux déchets (voir avant-propos). Ils sont évalués à partir du temps de décroissance des radioéléments concernés par ces stockages (le temps de demi-vie des éléments est donné en années entre parenthèses) [Mouroux et al., 1993] :

- 1000 ans pour des produits de fission comme le césium 137 (30 ans), le strontium 90 (28 ans) ou le samarium (93 ans) ;

- 10000 à 100000 ans pour des transuraniens comme l'américium 241 ($7,4 \cdot 10^3$ ans) et l'Am 243 ;

- le million d'années pour des radionucléides comme le technetium 99 ($2 \cdot 10^5$ ans), le neptunium 237 ($2 \cdot 10^6$ ans), le plutonium 240 et 239 ($4 \cdot 10^6$ ans) et l'uranium 238 ($4,5 \cdot 10^9$ ans).

Cependant l'atténuation de la radioactivité de ces déchets est très forte : 3 à 4 ordres de grandeur en 10000 ans (fonction exponentielle décroissante).

Les produits de filiation de l'uranium (radium 226, thorium 230) et de l'Am et du Np (thorium 229) sont à classer dans les deux dernières catégories. Les produits de fission responsables de la production de chaleur ont rarement une vie longue sauf quelques-uns comme le césium 135 (2.10^6 ans), l'iode 129 ($1,7.10^7$ ans) ou le zirconium 93 ($1,5.10^6$ ans).

1.2.2 Mise en évidence du transport des radioéléments par les colloïdes

1.2.2.1 Définition des radiocolloïdes vrais et des pseudo-radiocolloïdes

Si un milieu naturel devient récepteur de radionucléides, deux types de colloïdes peuvent apparaître : des colloïdes appelés "colloïdes vrais" formés par polymérisation de radionucléides hydroxylés (type I) et des colloïdes dénommés "pseudo-colloïdes" qui résultent de l'association entre un radionucléide et un colloïde minéral ou organique appelé colloïde porteur (type II) [De Marsily, 1988].

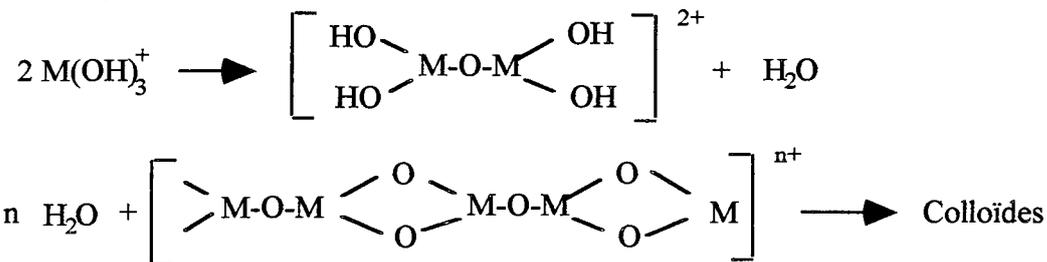
• Les colloïdes vrais

Les colloïdes vrais sont formés par polymérisation d'hydroxydes d'actinides selon le processus suivant [Maiti et al., 1989] :

- un phénomène d'hydrolyse :



- et un phénomène de condensation conduisant à une structure hydratée :



Les actinides tétravalents ou trivalents auront particulièrement tendance à former des colloïdes vrais. En milieu neutre ou acide, ils gardent une charge résiduelle positive et se fixent fortement sur la surface des silicates ou des oxydes. A pH élevé, les espèces colloïdales sont métastables, quelquefois porteuses d'une charge résiduelle négative qui s'oppose à leur fixation sur un sorbant éventuel, ce qui se traduit par une mobilité accrue.

Allard et al. (1985) soulignent que la présence d'ions carbonates en solution peut modifier complètement le comportement des colloïdes d'actinides en favorisant un retour des actinides à l'état de soluté (augmentation de la solubilité). Le problème essentiel qui se pose est celui de la détermination du comportement chimique à de très faibles concentrations. Ils constatent également que l'étude détaillée des colloïdes d'actinides est rendue difficile par la lenteur de la cinétique de formation et d'altération des hydroxydes colloïdaux, en dépit de leur instabilité thermodynamique. De plus, ces colloïdes montrent une forte tendance à être captés par des surfaces macroscopiques ou par d'autres particules colloïdales.

• Formation de pseudo-colloïdes

Dans l'environnement naturel, les traces d'actinides pour la plupart, vont se trouver associées à des fractions colloïdales ou particulières qui jouent un rôle de sites de nucléation

pour les actinides à coefficient de sorption élevé. Il s'ensuit que les formes sous lesquelles pourraient migrer les radionucléides dépendent de la composition globale de la matrice et peuvent être déterminées dans une certaine mesure par les lois régissant la chimie des colloïdes. En outre, comme la composition des eaux souterraines varie dans de larges limites le comportement chimique des radionucléides variera en fonction des sites étudiés.

Cette idée est confirmée par des résultats expérimentaux démontrant la grande diversité de comportement des radioéléments dans les milieux naturels. Par exemple, le comportement du plutonium a été étudié en présence d'échantillons d'eaux souterraines provenant de quatre formations géologiques différentes, envisagées comme sites récepteurs possibles pour l'évacuation des déchets radioactifs aux Etats-Unis. Dans des eaux caractérisées par une haute teneur en sels dissous, Pu(III) et Pu(IV) s'hydrolysent complètement et plus rapidement que dans d'autres échantillons d'eaux souterraines pour donner naissance à des formes colloïdales, ceci en dépit de teneurs plus élevées en anions tels que SO_4^{2-} et CO_3^{2-} en principe capables de complexer le plutonium.

Il est donc indispensable de disposer d'informations détaillées sur la composition des eaux souterraines dans les sites concernés pour discuter de mécanismes de migration des radionucléides [Allard, 1982].

Allard souligne que le mécanisme de la sorption des actinides hydrolysés sur des surfaces solides peut être envisagé comme un processus d'adsorption physique, relativement peu dépendant de la force ionique, de la concentration du nucléide (à condition d'être en-dessous du produit de solubilité) et des capacités d'échange ionique du solide. Ce mécanisme serait également peu dépendant de la température. La sorption débute lorsque les réactions d'hydrolyse prennent de l'importance et elle passe par un maximum lorsque le pH correspond à la dominance des formes neutres.

1.2.2.2 Les preuves in-situ du transport de colloïdes radioactifs

Ce sont Champlin et Eichholz qui, en 1968, suggèrent que les radionucléides pourraient être transportés par une fine fraction particulière dans un aquifère simulé. Un an avant, les travaux de Davydov (1967) mettent en évidence une forme colloïdale dans la spéciation des radioéléments ; ils seront complétés par les apports de Benes *et al.* (1979) et Cleveland (1979). A partir de 1980, de nombreuses études essentiellement aux U.S.A sur des sites de dépôt de déchets radioactifs ou près de centrales atomiques confirment que les radionucléides sont transportés sous forme particulière dans les milieux naturels.

Quelques études concernent les milieux insaturés. Par exemple, sur un des sites du laboratoire national de Los Alamos (montagnes Yucca au Nevada (U.S.A)), du plutonium et de l'américium provenant de lits d'adsorption de déchets radioactifs liquides ont migré sur plus de 30 m en 20 ans verticalement dans des tuffs volcaniques [Nyhan *et al.*, 1985]. Les modèles classiques basés sur des mesures expérimentales de distribution des radionucléides entre solution et surface minérale prédisent une migration de l'ordre de quelques millimètres. Des expériences en laboratoire dans des conditions de terrain montrent la possible formation de colloïdes de Pu et de Am. Ce fait a été confirmé par l'ultrafiltration d'échantillons issus d'un déversoir situé à 3400 m d'un stockage montrant la présence de colloïdes radioactifs entre 25 et 450 nm de diamètre [Penrose *et al.*, 1990]. Les études entreprises depuis 1983 montrent que la migration des éléments radioactifs est possible malgré la très faible pluviométrie et les conditions oxydantes du milieu.

Le transport de radionucléides sous forme colloïdale en milieux saturés est aussi démontré. Au laboratoire nucléaire de Chalk River (U.S.A), un bloc vitrifié de produits de fission et d'actinides a été placé sous le niveau de la nappe phréatique pendant 20 ans. Dans les panaches de contamination, les résultats suivants sont obtenus : le césium est transporté par des particules de 0,2 à 1 μm et par des microorganismes [Champ et Merritt, 1981] ; la rétention du strontium est de l'ordre de 90 % sur les minéraux argileux et sur les feldspaths avec une adsorption facilitée par les oxydes métalliques [Jackson et Inch, 1983] ; des ligands organiques augmentent la mobilité du Co, Ce, Cs, Eu, Sb et Zr que l'on retrouve aussi pour certains sous forme de radiocolloïdes (Co, Zr, Ru, Cs et Ce) [Champ et al., 1984].

Sur le site de Nevada Test, Buddemeier et Hunt (1988) démontrent la présence de métaux de transition (Mn, Co) et de lanthanides (Ce, Eu) adsorbés sur des colloïdes inorganiques de 3 à 50 nm. Ces colloïdes sont collectés dans les eaux souterraines à 300 m d'une cavité d'essais nucléaires réalisés en 1976 dans des laves rhyolitiques. Un troisième exemple concerne des isotopes du thorium et de l'uranium associés à des particules colloïdales siliceuses et ferreuses de 18 à 1000 nm en aval d'un analogue naturel en Australie [Short et al., 1988].

Cependant il existe des exemples de transport de radionucléides où les colloïdes jouent un rôle mineur. Une campagne de mesure de concentration de radioéléments a été menée sur la rivière Glatt en Suisse et sur l'aquifère sous-jacent après l'accident de Chernobyl. Des augmentations de concentration en Ru, I, Te et Cs ont été détectées mais le transport sous forme colloïdale est négligeable [Waber et al., 1990]. La même conclusion a été formulée pour l'aquifère de l'analogue naturel de Morro do Ferro au Brésil [Miekeley et al., 1991].

En conclusion, tous ces échantillonnages in situ font la démonstration de la formation de radiocolloïdes et de l'association des radionucléides avec des particules colloïdales du sous-sol. De ce fait, le transport des radioéléments est indissociable de l'étude du transport des particules de taille colloïdale.

1.2.3 Nature, formation et caractérisation des colloïdes naturels

En 1988, aux États-Unis, Buddemeier et Hunt soulignent le caractère approximatif des méthodes de caractérisation des colloïdes que ce soit dans la détermination de la distribution des tailles, la concentration ou les relations entre la forme chimique des colloïdes et les caractéristiques des eaux. Parallèlement en 1989 et 1990, au niveau européen, paraissent les résultats de deux programmes de caractérisation totale des eaux souterraines : Markam Clinton (janvier-juillet 1987) [Longworth et al., 1990] et Grimsel (février 1988) [Degueudre, 1990].

La connaissance de la nature et des propriétés des suspensions colloïdales repose sur l'utilisation et la comparaison de nombreuses techniques d'analyse. Nous en avons répertorié quelques-unes.

1.2.3.1 Nature et formation des colloïdes naturels

Dans un milieu naturel non pollué, sont présentes des particules colloïdales provenant de la roche mère (minéraux) ou de l'activité biologique du milieu (acides organiques). Les colloïdes peuvent avoir également une origine exogène par exemple des virus, de petites bactéries, des substances humiques ou des particules argileuses et avoir été transportés par lixiviation en suivant des chemins préférentiels de flux.

**Les particules colloïdales minérales*

Ces colloïdes ont deux origines principales. Ils peuvent provenir d'un détachement de particules d'un sol immobile ou d'une matrice minérale en système aqueux. Ce sont des éléments constitutifs de la roche mère (particules argileuses) ou bien des produits de la dégradation physico-chimique de la roche (altération et néo-formation) comme la silice colloïdale ou les feldspaths. La déstabilisation dans le milieu (défloculation d'agrégats stables ou désagrégation) est souvent le résultat d'une diminution de la force ionique du milieu environnant ou d'un déséquilibre de charge ionique (passage d'un état di- à un état monovalent).

Les colloïdes peuvent aussi être formés in situ par sursaturation d'un soluté minéral et précipitation [McCarthy et Zachara, 1989]. Ce phénomène sera induit par une modification des paramètres géochimiques tel le pH des eaux souterraines, la composition ionique, le potentiel rédox et la pression partielle de CO₂. Ces changements peuvent résulter d'une activité microbiologique. Nous donnerons comme exemple les oxydes hydratés de fer et manganèse, les carbonates de calcium, les sulfates de fer et les oxydes métalliques.

Nous allons donner quelques précisions sur deux types de colloïdes porteurs, c'est-à-dire susceptibles de transporter des substances actives dans le milieu naturel, les plus courants en milieu naturel : les minéraux argileux et les (hydr)oxydes.

Les particules argileuses possèdent trois définitions : une définition granulométrique qui classe toutes les particules inférieures à 2 µm (limite d'Atterberg) dans cette catégorie ; une définition minéralogique : les argiles sont constituées d'un empilement de feuillets de silicates d'alumine hydratée en tétraèdres et une définition en terme d'échangeurs d'ions. Le terme particule argileuse sera employé ici au sens de la deuxième définition. Ces particules sont très importantes dans les milieux naturels, d'une part par les modifications structurelles du milieu poreux qu'elles peuvent entraîner par leur déplacement et d'autre part, par la surface d'adsorption qu'elles développent. La plupart des minéraux argileux possèdent en surface une forte charge négative, indépendante du pH, qui découle d'une substitution isomorphique d'un atome du réseau cristallin par un autre atome de charge positive plus faible. Par exemple, Al³⁺ remplacera Si⁴⁺ dans les tétraèdres surfaciques d'une phyllite (mica, bentonite...).

Les densités de charge électrique -positive et négative- correspondent macroscopiquement à des capacités d'échange, soit cationique (CEC) dans le cas d'une charge négative, soit anionique (AEC) dans le cas d'une charge positive. En fait, la capacité d'échange représente la charge nécessaire pour atteindre l'électroneutralité en surface. Luoma et David (1983) rapportent des valeurs entre 0,02 meq/g pour la kaolinite jusqu'à 2 meq/g pour la vermiculite. Par comparaison, un sédiment tel que le sable de Güe contenant 95% de quartz et 3% d'argile (kaolinite majoritaire) a une CEC de 8,4 µeq/g. Les minéraux argileux par cette propriété sont donc susceptibles d'adsorber des radionucléides en proportion importante.

Les oxydes et hydroxydes les plus communs dans le sol et le sous-sol sont constitués de fer et d'aluminium. Un composé Fe(III), comme la goethite Fe(OH)₃, a sous forme dispersée un diamètre inférieur à 50 nm. Par comparaison, la ferrihydrite est composée de particules sphériques condensées de 5 à 30 nm. En milieu réducteur, le Fe(III) passe à un état Fe(II) et les constituants ferreux deviennent solubles. De ce fait les espèces adsorbées et les colloïdes cimentés sont mobilisés. Le nombre total d'hydroxyles de surface, correspondant à des sites d'adsorption sur un oxyde de fer amorphe de surface spécifique 6.10⁵ m²/kg et sur de

la goethite ($S_p = 3 \text{ à } 5 \cdot 10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$) est estimé respectivement à 8 et 0,9-1,3 mol/kg. La capacité d'adsorption d'un oxyde de fer amorphe pour des métaux lourds varie entre 4 et 8 mol/kg, pour la goethite et l'hématite, elle est évaluée entre 0,1 et 0,04 mol/kg. Pour MnO_2 , la capacité est située dans une gamme entre 2 et 3 mol/kg [Luoma et Davis, 1983].

**Les particules colloïdales organiques*

Depuis une dizaine d'années, les colloïdes organiques font l'objet de recherches poussées vis-à-vis du transport des radionucléides. Les espèces colloïdales organiques prédominantes dans les eaux souterraines sont les acides humiques et fulviques résultant de la dégradation de la matière organique par activité biologique. Les acides organiques sont de longues molécules enroulées ou sont formées de molécules croisées dans deux ou trois dimensions [Figure 1.2]. Cette configuration donne à ces polymères amorphes une caractéristique de poids moléculaire importante : entre $2 \cdot 10^3$ et $5 \cdot 10^3$ daltons pour les acides humiques et $5 \cdot 10^2$ à $2 \cdot 10^3$ daltons pour les acides fulviques (1 dalton = $1,66 \cdot 10^{-27}$ kg). Cependant le diamètre de ces particules reste faible, il varie entre 1 et 10 nm.

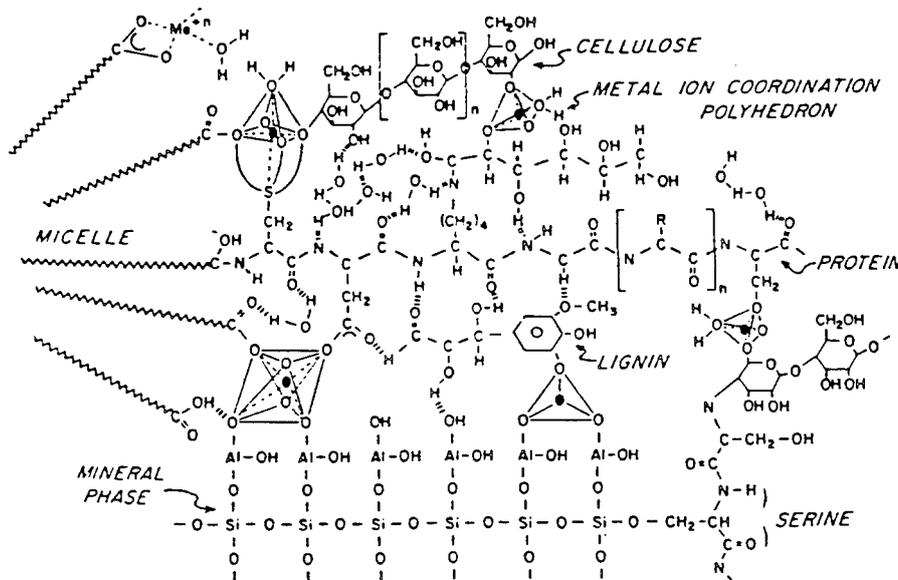


Figure 1.2 Modèle structural de Degens et Mopper (1976) pour des acides organiques présents dans des sédiments [extrait de Buffle, 1988]

La taille, la forme et le coefficient de diffusion en solution des acides humiques sont influencés par le pH et la concentration ionique de la solution. A pH neutre ou dans des conditions légèrement alcalines, les molécules sont dans un état d'extension maximum hydrophilique dû à la répulsion mutuelle entre les groupes acides chargés. A fort pH alcalin, les acides humiques sont solubles. A bas pH ou par addition d'un ion métallique et à forte concentration ionique, une contraction a lieu par rejet d'eau de solvatation. Les molécules humiques deviennent plus hydrophobiques et des agrégats moléculaires se forment pouvant précipiter. Si les agrégats restent inférieurs à $0,45 \mu\text{m}$, ils gardent leurs propriétés de colloïdes en suspension. McCarthy *et al.* (1993) notent que les acides organiques hydrophobiques sont plus retardés dans un premier temps que les composés hydrophiliques dans leur transport à travers un milieu poreux naturel.

Une caractéristique importante de la structure chimique des acides humiques et fulviques est l'existence de combinaisons particulières de groupes de surface (essentiellement des groupes -OH acides) ayant une forte tendance à former des complexes avec certains ions métalliques. Les métaux alcalins et les alcalino-terreux n'ont pas cette tendance à se coordonner avec les ligands organiques en solution [Bolt, 1982]. La capacité de complexation pour les acides humiques et fulviques pour les métaux lourds varie entre 1 et 5 mol/kg.

Parmi les colloïdes organiques susceptibles de transporter des polluants de diverses natures, on compte également les bactéries et les virus. Les bactéries ont pour la plupart une de leurs dimensions de l'ordre du micron.

Les particules supérieures à quelques microns dans les milieux naturels ne sont pas vecteurs des polluants car du fait de leur taille, elles sont sujettes aux forces de gravité et aux phénomènes de filtration qui empêchent leur propagation sur de grandes distances.

1.2.3.2 Caractérisation de la taille des colloïdes

La caractérisation des colloïdes naturels passe par une phase de collecte des eaux souterraines et de séparation des phases liquide et solide. Cependant, la collecte des échantillons est toujours très délicate car il existe de nombreux risques de contamination. L'échantillonnage doit être optimisé pour que les colloïdes naturels soient présents mais pas les particules générées par les processus d'extraction. Le débit de l'eau, la nature du tubage, l'altération des échantillons sont également des facteurs à contrôler pour ne pas avoir d'artéfact dans les analyses.

L'échantillonnage peut également affecter la phase colloïdale. L'exemple typique est l'exposition à la pression atmosphérique qui peut donner un dégazage ou une dissolution de gaz (CO₂, O₂) avec des changements complémentaires de pH, des oxydations d'espèces réduites (ex : Fe(II)) ou la formation de complexes carbonatés. Pour chaque échantillonnage, différentes méthodes d'analyse seront utilisées pour s'assurer de la validité des mesures [Degueldre, 1994].

Il existe une panoplie complète de méthodes de mesure de dimension des colloïdes, des plus simples aux plus compliquées qui possèdent chacune leurs avantages et leurs défauts.

Pour les méthodes directes, nous citerons la microscopie optique qui permet de visualiser des particules jusqu'à 0,4 à 0,5 µm. La microscopie électronique couvre toute la gamme colloïdale mais nécessite une préparation des échantillons qui peut en altérer la surface.

Les méthodes indirectes utilisent les propriétés physiques des colloïdes :

- la diffusion pour la spectroscopie à corrélation de photons (éclairage par rayonnement laser) avec des difficultés d'utilisation pour des populations pluri-dispersées ou submicroniques : elle fournit les diamètres équivalents du cercle qui ont les mêmes propriétés que la projection de la particule ;

- la diffraction pour les appareils à diffraction laser (exemple : granulomètre Malvern), les analyses vont de 0,1 µm à plusieurs centaines de microns. Elle permet de mesurer des diamètres équivalents de surface projetée ;

- la déviation de la lumière pour la méthode HIAC de Royco qui permet de mesurer des distributions de taille en nombre de suspensions très diluées (concentration < 3600 part/ml) pour des gammes comprises entre 0,5 et 20 µm ;

Chapitre 1

- la variation de résistance sur des particules de 0,5 à 800 μm ; par exemple le compteur Coulter permet de mesurer la distribution en volume ou en nombre de diamètres de sphères de même volume que les particules (d_v).

Des méthodes hydrodynamiques sont aussi utilisées pour séparer par taille plusieurs populations de particules : la chromatographie hydrodynamique où les particules s'écoulent dans un lit de billes mono-disperses avec des différences de vitesse selon le diamètre des particules, cette méthode s'applique à des particules de 0,1 à 1 μm [Dodds, 1982] ; le fractionnement par champ et écoulement où les particules sont soumises à un champ de forces qui les trie par la taille. Filella et Buffle (1993) proposent l'utilisation de différentes méthodes de mesure pour déterminer les caractéristiques de taille et de concentration de colloïdes contenus dans des échantillons d'eaux naturelles.

1.2.3.3 Caractéristiques en nombre des suspensions colloïdales naturelles

Des mesures effectuées sur de nombreux échantillons d'eaux souterraines ou superficielles ont montré que la concentration en particules colloïdales d'une grande majorité des eaux se situe entre 10^8 et 10^{10} particules/l et en masse entre 10^{-3} et 20 mg/l [Filella et Buffle, 1993].

1.2.4 **Forme chimique des radionucléides**

Les éléments (Cs, Sr, Ra) existent dans un état d'oxydation stable et ont une faible tendance à l'hydrolyse ou à la formation de complexes. Leur comportement est souvent dicté par des processus d'échange d'ions et il est, par conséquent, sensible aux modifications de force ionique et de capacité d'échange de cations du milieu. Certains minéraux argileux présentent une forte sélectivité pour le Cs par rapport aux autres ions alcalins.

Les éléments alcalins sont relativement solubles et ont été étudiés dans une grande gamme de concentrations. En général, les ratios de distribution augmentent avec la diminution de la concentration du radionucléide. Les résultats expérimentaux ont été ajustés sur différentes isothermes, les modèles les plus utilisés étant ceux de Langmuir et Freundlich [Higgo, 1988].

Dans une situation réelle de décharge, les radionucléides ne seront émis des récipients de stockage que très lentement à travers les sédiments et leur concentration sera abaissée à une valeur très faible (10^{-7} - 10^{-9} mol/l). A très faible concentration, le processus d'interaction est linéaire pour une solution idéale et le rapport de distribution sera indépendant de la concentration.

Les lanthanides et l'Am existent en des états d'oxydation stables mais ont une forte tendance à former des produits d'hydrolyse et des complexes. A de très faibles valeurs de pH, ils sont principalement présents sous forme de cations et l'adsorption a lieu par échange d'ions. A de très hautes valeurs de pH se produit l'hydrolyse, la solubilité diminue et l'adsorption est probablement le résultat d'interactions électrostatiques ion-solide et ion-solution aqueuse.

Les actinides sont caractérisés par des états d'oxydation, dépendants fortement du potentiel rédox, qui déterminent la solubilité au même titre que l'hydrolyse, la formation de complexes ou l'adsorption.

Des diagrammes de stabilité, de type diagramme de Pourbaix, rassemblent les formes prédominantes des éléments Th, U, Np, Pu et Am selon les caractéristiques pH et Eh du milieu environnant en présence d'oxygène ou dans des conditions réductrices [Skytte Jensen, 1982]. Jensen met également en évidence le rôle des carbonates sur l'augmentation de solubilité des actinides.

Une bonne connaissance des formes prédominantes des radioéléments selon les conditions physico-chimiques du milieu permet de diriger le choix des réactions principales d'interactions entre les radionucléides, le milieu et les colloïdes.

1.3 Les sites naturels expérimentaux et leurs caractéristiques physico-chimiques

Les données utilisées pour mettre en œuvre la modélisation linéaire proviennent de six sites de recherche européens permanents ou non. Les laboratoires d'analyses ont été soit installés à la faveur de travaux miniers (Fanay-Augères, El Berrocal, Gorleben), soit construits spécifiquement (Grimsel, Mol (laboratoire souterrain depuis 1982)).

Markham Clinton est un exercice de caractérisation de colloïdes et de comparaison de différentes méthodes d'analyses qui s'est déroulé de janvier à juillet 1987 [Longworth et al., 1990]. Ce site a été choisi sur la base d'une population colloïdale constante et assez importante, d'un bon accès du site, d'une production d'eau illimitée et d'une chimie de l'eau stable et bien caractérisée. Grimsel est un projet du même type (février 1988) avec une période d'échantillonnage globale sur la région de 4 ans et demi (1986-1991) [Degueldre, 1990, 1994 ; Longworth, 1990 ; Billon et al., 1991]. Les études à Mol sont en cours depuis 15 ans [Beaufays et al., 1994 ; De Preter et al., 1991 à 1993 ; MIRAGE, 1995], à Gorleben depuis plus de 10 ans [Warnecke et al., 1994 ; Kim et al., 1992 à 1994]. El Berrocal est un projet international en route depuis 1991 [Miller et al., 1994 ; Astudillo et al., 1993 ; Ledoux et al., 1991 à 1995].

1.3.1 Localisation et description géologique des sites expérimentaux

Le tableau 1.2 rassemble les données géographiques, géologiques et hydrogéologiques des sites étudiés depuis 1985 environ.

Au point de vue sismique, les laboratoires de recherche sont situés dans des zones calmes. Ces sites, comme la majorité des sites étudiés au niveau mondial, sont situés en zone saturée.

Les trois sites granitiques se caractérisent par une vitesse d'écoulement faible à moyenne. Les sites sédimentaires permettent un déplacement plus rapide des polluants. Quant au site argileux, la vitesse d'écoulement y est très faible.

Chapitre 1

Nom du site (Pays)	Formation géologique	Vitesse d'écoulement des fluides	Lithologie ou nature des matériaux	Minéraux principaux de la formation	Porosité
Markham Clinton (Royaume Uni)	grès consolidé	0,0019-0,01 m/j en direction de l'Est	aquifère entre des marnes du Permien imperméables et des boues marines triasiques	Quartz cimenté par calcite/dolomite, Fd, micas, illite, Qz recouvert par hématite + oxydes de fer	0,1 à 0,25
Grimsel (Suisse)	granitique	$1,3 \cdot 10^{-3}$ m/j	granodiorite, fracturation mylonitique	Qz, chlorite/ smectite /illite, Fd, micas, épidote	0,03 (matrice rocheuse)
Fanay Augères (France-Massif central)	granitique	$8,64 \cdot 10^{-4}$ m/j	mine d'uranium	Quartz, feldspaths, micas	(0,03)
Gorleben (Allemagne Niedersachsen)	saline	(0,3 m/j)	dôme de sel recouvert de formations sédimentaires avec intercalations de lignite glaciaire	anhydrite, Qz, Fd, argiles	(0,4 pour sédiments au-dessus du dôme)
El Berrocal (Espagne)	granitique	$8,64 \cdot 10^{-5}$ m/j (moyenne) $K_h : 10^{-10}$ m/s à 10^{-4} m/s	granite hercynien intrusif dans des granodiorites plus anciennes dans un environnement sédimentaire	minéraux typiques+ minéraux argileux d'altération	(0,03)
Mol (Belgique)	argile de Boom (100m d'épaisseur)	$5,53 \cdot 10^{-9}$ m/j $K_h = 3,62 \cdot 10^{-12}$ m/s	sédiment argileux marin du tertiaire entre des aquifères sableux	62% (illite/smectite, micas, kaolinite) + Qz, carbonates, pyrite (FeS ₂)	0,14 à 0,36 pour HTO selon la pression

K_h = conductivité hydraulique- HTO eau tritiée- Qz quartz, Fd feldspath

Tableau 1.2 Description géologique de 6 sites européens

1.3.2 La chimie des eaux souterraines

D'autres informations obtenues par la collecte des eaux contenues dans la formation sont importantes comme le pH et la concentration en ions majeurs dans le milieu aqueux. Ces

paramètres sont déterminants pour connaître la forme chimique des radionucléides et des colloïdes et envisager une modification de l'équilibre physico-chimique du milieu [Tableau 1.3].

Site expérimental et profondeur d'échantillonnage	Matière organique dissoute (mgC/l)	pH mesuré	Eléments chimiques majeurs	Concentration ionique totale calculée (eq/l)	Potentiel rédox Eh (mV)
Markham Clinton (pompage dans l'aquifère)	1,25	7,9	HCO ₃ ⁻ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , Na ⁺ , K ⁺ , NO ₃ ⁻	4,76.10 ⁻³	309 conductance
Grimsel (450 m)	0,022	9,6	HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , F, Si, Ca ²⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	1,4.10 ⁻³	-
Fanay Augères (280m %mine)	2	5,98	HCO ₃ ⁻ , Si, SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , Cl ⁻ , K ⁺ , Ca ²⁺ , NO ₃ ⁻	1,1.10 ⁻³	398
Gorleben (137-130 m)	0,1 à 80 80 à 98	7,9	Na ⁺ , Cl ⁻ , Ca ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , K ⁺ , Mg ²⁺	2.10 ⁻²	-136
El Berrocal (20 à 45 m%mine)	0,6	5,1 à 8 selon le faciès	Ca ²⁺ , HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , SO ₄ ²⁻	1,5.10 ⁻³	154
Mol (laboratoire à 220 m)	45	8,5	Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Cl ⁻	3.10 ⁻²	-38 à -310

Tableau 1.3 Composition chimique des eaux naturelles des 6 sites

Les sites naturels étudiés se caractérisent par une concentration ionique relativement constante quelle que soit leur nature géologique (entre 10⁻³ et 5.10⁻³ eq/l) sauf pour le site de Mol et les formations sédimentaires associées à une formation saline où la concentration ionique s'élève à 10⁻² eq/l. Le pH des sites est neutre ou alcalin. La concentration en matière organique est très variable entre 2.10⁻² et 100 mg/l.

1.3.3 Les colloïdes présents sur les sites expérimentaux

Sur les sites expérimentaux que nous avons décrits, la phase particulaire a été étudiée pour définir la nature, la dimension et les caractéristiques des particules présentes in-situ.

Le tableau 1.4 rassemble pour les sites définis précédemment les données sur les colloïdes présents en suspension dans le milieu naturel. Il y a très peu de données dans la littérature concernant la fraction colloïdale adsorbée sur la matrice poreuse ou sur les murs des fractures. Sur les sites présentés, nous n'avons relevé d'indications que pour le site de Mol, la concentration de matière organique immobilisée sur la matrice poreuse est de 4,5% de la quantité totale.

Dans chaque milieu, se trouvent non seulement des colloïdes inférieurs à 1 µm mais également des particules de taille supérieure (bactéries, matière organique). Il ne faut pas

Chapitre 1

oublier non plus que les colloïdes suivent une distribution de taille complète. Les concentrations colloïdales sont plutôt données habituellement en particules comptées qu'en grammes de matière plus difficiles à évaluer avec les techniques de filtration.

Degueldre (1994) propose pour l'eau du Grimsel une relation entre la concentration en colloïdes (en part/ml) et le diamètre de colloïdes (d_p en nm) de type loi de Pareto. Cette relation a été établie à l'issue de 4 ans et demi d'échantillonnage ayant montré la constance entre la concentration en particules et la pente de la distribution de taille. La distribution de taille moyenne proposée est du type :

$$\frac{d[\text{coll}]}{dd_p} = 10^{13,3(\pm 0,4)} d_p^{-4,2(\pm 0,2)}$$

avec d_p entre 10 et 1000 nm. Le calcul de la concentration totale en colloïdes donne une valeur de 150 ng.ml^{-1} pour $1 < d_p < 1000 \text{ nm}$.

Site expérimental	Méthodes d'analyse	Nature des colloïdes	Dimension	Concentration en solution
Markham Clinton	ultrafiltration, SEM, LIPAS	SiO ₂ + oxydes de fer+illite+M.O fibreuse	40-1000 nm pic à 120 nm	10 ⁸ -10 ⁹ part/l C _T ≈1,252 mg/l
Grimsel	PCS, SEM, filtration, GRAV	SiO ₂ + phyllosilicates+ coll. organiques	10-1000 nm 40-1000 nm 200-1000 nm	0,15 mg/l (10 ⁹ -10 ¹⁰ part/l) 4.10 ⁹ part/l 2.10 ⁸ part/l
Fanay Augères	PCS, SEM	SiO ₂ + colloïdes organiques	10-1000 nm pic à 15, 100 et 750 nm	10 ⁻⁴ <C<0,1 mg/l 10 ⁸ part/l
Gorleben	ultrafiltration, PCS	Colloïdes humiques chargés de métaux de toutes valences	1-100 nm	9.10 ⁻⁴ à 180 mg/l >10 ¹⁷ part/l
El Berrocal	PCS, SEM	minéraux argileux, Fd potassiques + résidus organiques (pollen)	100 nm+ 500-800 nm pic de colloïdes siliceux à 600 nm	10 ¹⁰ -10 ¹¹ part/l <0,1 mg/l
Mol	adsorbance	argiles + matière organique + bactéries		≈80 mg/l 0,05% de la masse totale

PCS Spectroscopie à corrélation de photons- SEM Microscopie électronique à balayage

LIPAS Spectroscopie laser photoacoustique- GRAV Gravimétrie- PC Comptage de particules

Tableau 1.4 Caractéristiques des colloïdes contenus dans les eaux naturelles des sites étudiés

1.3.4 Les radionucléides naturels au niveau des sites expérimentaux

Dans les milieux naturels non cristallins, les éléments radioactifs ou leurs analogues n'existent qu'en faible proportion. Au contraire, dans les zones minéralisées en uranium, différentes catégories d'actinides sont présentes. Dans l'un et l'autre cas, il est important de connaître les concentrations et la nature des radionucléides présents dans le milieu naturel

avant toute expérience de traçage. Certains sites naturels très spécifiques donnent des informations sur ce que pourrait être l'environnement d'un site de stockage : les analogues naturels de réacteurs nucléaires tel le site d'Oklo au Gabon, les chambres d'expérimentation d'explosions nucléaires comme la mine Climax au Nevada (U.S.A) et dans une moindre mesure, les mines d'uranium.

Le tableau 1.5 rassemble les données sur la répartition des radionucléides naturels entre les différentes phases des milieux naturels à l'étude :

Site expérimental	Nature des radionucléides recherchés	Concentration naturelle dans la matrice rocheuse	Concentration en solution sous forme ionique	% de radionucléides en solution par rapport à l'activité totale d'un échantillon	
				libre	colloïdal
Markham	Uranyl oxydé	0,9% du total	U $1,68 \cdot 10^{-8}$ mol/l	99	0,1
Clinton	Thorium	20 à 50%	Th $8,62 \cdot 10^{-11}$ mol/l	41 à 76	4 à 9
Grimsel	U	$2,1 \cdot 10^{-8}$ mol/g	$1,7 \cdot 10^{-10}$ mol/l	98	<2
	Th		$8 \cdot 10^{-11}$ mol/l		
Fanay Augères	U	20 ppm	0,02 mg/l= $8,4 \cdot 10^{-5}$ M	98,7	$2,9 \cdot 10^{-5}$ mol/g
	Th	25 ppm	Th<0,02 mg/l		
El Berrocal	U	16,5 ppm (2,8ppm mobiles)	max 155 pb		20 à 600 ppm
	Th	7 ppm	<0,01 ppb		
Gorleben (Gohy 573)	U/ Th/ La	0,33/0,83/5 µg/g	0,93/ 1,63/ 2,4 µg/l	0,4 à 18,5 (% activité)	81,5 à 99,6 en solution)
Mol	U	99,9%		0,01	CC=3meq/g M.O

CC=capacité de complexation des acides organiques

Tableau 1.5 Répartition des radionucléides dans les différentes phases des milieux naturels étudiés

1.3.5 Conclusions

Au niveau des sites expérimentaux, il faut noter la présence constante de matière organique. Même si elle est en très faible proportion, son rôle peut être très important du fait de son fort pouvoir complexant vis-à-vis des radioéléments. De plus le pourcentage fixé de colloïdes sur la matrice poreuse est toujours faible par rapport à la concentration en solution, ce qui peut conduire uniquement par l'hydrodynamique au transport de polluants dans le milieu. Cependant, dans les eaux équilibrées, la forme prédominante des radioéléments en solution est la forme libre dont le transport est indépendant des colloïdes.

1.4 Description du transport couplé de colloïdes et de radionucléides par des modèles linéaires

Après avoir détaillé l'aspect quantitatif des interactions entre colloïdes, radionucléides et milieu naturel au niveau de sites expérimentaux naturels, nous allons à l'aide d'un modèle simple reposant sur une description linéaire des interactions entre les éléments du système milieu naturel-colloïde-radionucléide évaluer quelle est la potentialité de propagation d'éléments radioactifs issus de stockages profonds sur les sites expérimentaux définis.

La modélisation proposée est volontairement limitée à une approche linéaire qui permet d'utiliser les notions de fonction de transfert et de temps caractéristique de transfert des éléments radioactifs. En 1991, *Sardin et al.* ont présenté une revue de l'utilisation des méthodes de la dynamique des systèmes pour modéliser le transport de solutés dont les interactions avec le milieu poreux peuvent être décrites de façon linéaire. L'originalité de cette approche est essentiellement de proposer une méthode simple pour construire des fonctions de transfert liant des phénomènes à différentes échelles. Il faut souligner également la flexibilité de l'utilisation des fonctions de transfert dans le domaine de Laplace. La description des interactions entre un soluté ou une particule peut être complexifiée sans pour autant perdre la simplicité dans le calcul du temps caractéristique du système.

1.4.1 Description du modèle mathématique

Le modèle développé est basé sur le système fracturé décrit par *Smith et Degueudre (1993)*, où les principaux mécanismes de retard des radionucléides dans le système sont la diffusion interne dans la matrice rocheuse et l'adsorption sur les parois d'une fracture et dans les pores de la matrice rocheuse. Cette publication de Smith et Degueudre nous a servi à préciser le contenu de nos hypothèses. Les radionucléides sont sous différentes formes dans la solution : sous forme de soluté (forme ionique ou oxydée (radionucléides libres)), associés à des colloïdes minéraux ou organiques pour former des pseudo-colloïdes ou associés entre eux pour former des colloïdes réels. Les deux derniers types sont regroupés sous le nom générique de radiocolloïdes.

1.4.1.1 Hypothèses géométriques et de flux

Les hypothèses géométriques concernant le milieu naturel et les hypothèses de flux concernant l'écoulement sont les suivantes :

(1) les milieux naturels sont modélisés de la même façon quelle que soit leur nature. Le milieu modélisé est un milieu fracturé représenté par un massif cristallin dont le réseau de fractures a une tortuosité faible. Nous n'introduisons pas de distribution de taille de fracture et le réseau est représenté par un ensemble de fractures dont les dimensions moyennes sont utilisées dans les calculs.

Une fracture a les caractéristiques géométriques suivantes [Figure 1.3] : une longueur de 500 m (L), une demi largeur de 50 μm (b) et l'épaisseur du matériau de remplissage de la fracture sur les parois est de 5 μm . L'épaisseur sur laquelle les radionucléides vont diffuser dans la matrice poreuse est de 1 mm. L'extension moyenne des fractures, c'est-à-dire la troisième dimension perpendiculaire à la direction du flux principal est calculée à partir de la

relation $a = \frac{Q}{u 2b}$, où Q est le débit dans la fracture et u, la vitesse moyenne d'advection du

fluide. Numériquement nous obtenons $a = 88 \text{ km}$ à partir des données expérimentales fournies par Degueudre ; nous considérons que cette valeur est la longueur moyenne des fractures du réseau mises bout à bout [Tableau 1.6].

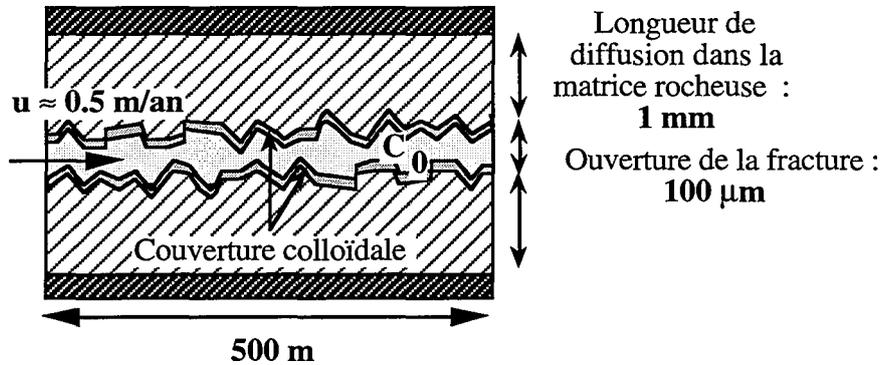


Figure 1.3 Description du milieu fracturé modèle

Désignation	Symbole	Valeur
Longueur de la fracture	L	500 m
Demi-largeur de la fracture	b	$5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
Débit dans la fracture	Q	$8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Vitesse de Darcy du flux	u	$9 \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$
Etendue du réseau fracturé	$a = Q/2bu$	$8,8733 \cdot 10^4 \text{ m}$
Epaisseur de la zone de diffusion des radionucléides	y_s	10^{-3} m
Masse volumique de la matrice	ρ_s	$2612 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Porosité de la matrice rocheuse	ϵ_s	0,03
Constante d'adsorption des radionucléides sur la phase solide	K_d	$0,1 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
Coefficient d'adsorption d'une montmorillonite sur de la muscovite	K'_a	$2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
Concentration de colloïdes	C_1	$10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Constante d'association de l'uranium sur les colloïdes	K'_p	$100 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

Tableau 1.6 Paramètres physiques et physico-chimiques du milieu fracturé

[Smith et Degueudre, 1993]

(2) La chromatographie hydrodynamique n'est pas prise en compte dans le transport des colloïdes dans la fracture. La vitesse moyenne des particules est supposée être proche de celle du traceur du milieu, $u_c = u$. Notons que Smith et Degueudre introduisent un rapport $\frac{u_c}{u}$ égal à 1,5 ; cette valeur est très importante. La chromatographie hydrodynamique ne peut expliquer un tel écart entre vitesse de colloïde et vitesse de traceur [Dodds, 1982].

(3) Nous posons comme hypothèse qu'il n'y a pas d'effet de filtration des colloïdes dans le milieu poreux, c'est-à-dire que les colloïdes ne sont pas piégés mécaniquement dans la fracture.

(4) La vitesse linéaire est supposée être faible. Dans la fracture, entre l'abscisse 0 et L dans la direction principale de flux, l'écoulement est assimilé à un écoulement unidimensionnel convectif-dispersif.

Smith et Degueldre étendent l'écoulement dans une fracture à un écoulement en réseau en introduisant un critère de dispersivité $P_e = \frac{L}{a_L}$ (nombre de Péclet) où a_L est défini comme une longueur de dispersion longitudinale (m). D'un point de vue physique, le nombre de Péclet se traduit par le rapport entre le transfert de masse par convection sur le transfert par dispersion et se présente sous la forme $P_e = \frac{uL}{K}$ où K est le coefficient de dispersion. Le nombre de Péclet peut prendre la forme proposée par Smith à condition d'admettre que $K = u a_L$. Cette relation est satisfaite lorsque le Péclet moléculaire est compris entre $5 \cdot 10^2$ et $2 \cdot 10^5$.

Dans la présente modélisation, le concept de dispersion est introduit d'une autre façon. Le volume total accessible à la phase liquide du milieu de longueur L est V. Ce volume est divisé en J cellules de volume V/J et de longueur L/J. Chaque cellule est équivalente à un réacteur parfaitement agité, le système total étant représenté par J mélangeurs en série, de composition uniforme [Villermaux, 1993] [Figure 1.4].

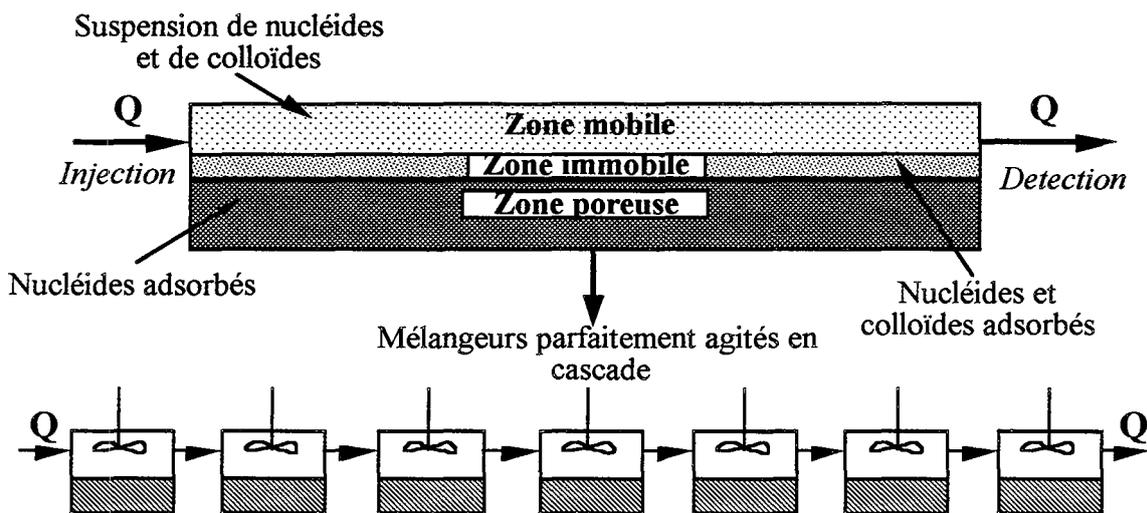


Figure 1.4 Modèle des mélangeurs en cascade appliqué à un milieu fracturé

J. Villermaux montre que le nombre J de mélangeurs du réseau est relié au nombre de Péclet dynamique par la relation $P_e = u L/D_{axial} = 2J$. Le nombre J est caractéristique de la dispersion dans le milieu. L'analogie avec l'approche de la dispersion de Smith et Degueldre donne $a_L = L/2J$.

Nous distinguons 3 zones dans chaque cellule de la cascade de réacteurs [Figure 1.5]

- la zone mobile, notée m, caractéristique de la phase aqueuse dans laquelle le transport des radionucléides, sous forme de soluté ou associés à des colloïdes, s'effectue par convection-dispersion. Cette zone occupe une fraction volumique $\theta_m = V_m/V$, où V_m est le volume total de la zone mobile dans le milieu ;

- la zone immobile, notée im, est composée du matériau de remplissage de la fissure (particules siliceuses, minéraux argileux...). Dans cette zone, les particules colloïdales de la

solution s'adsorbent et les radionucléides y diffusent vers la phase solide du système [Coats et Smith, 1964]. Les particules présentes dans cette zone peuvent aussi retourner dans la zone mobile par désorption. La fraction volumique correspondante est $\theta_{im} = V_{im}/V$, où V_{im} est le volume total de la zone immobile dans le milieu ;

- la matrice poreuse, notée p , dans laquelle les radionucléides de la solution sont transportés par diffusion et adsorbés sur les parois des pores. Les colloïdes sont exclus des pores de la matrice du fait de leur taille. La fraction volumique associée à cette zone est égale à $\theta_s = 1 - \epsilon_m$.

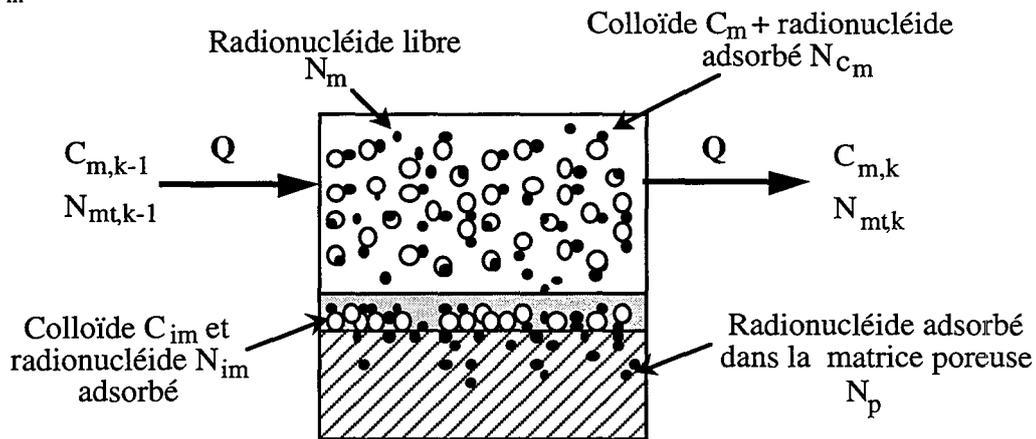


Figure 1.5 Répartition des particules et des radioéléments entre les différentes zones d'une cellule parfaitement agitée de la cascade de réacteurs

Dans la partie rocheuse adjacente à la matrice poreuse, le transport des radionucléides est négligé en posant comme hypothèse que la porosité interconnectée est négligeable.

La relation liant les trois fractions volumiques identiques dans chaque cellule est :

$$\theta_m + \theta_{im} + (1 - \epsilon_m) = 1$$

Les rapports des fractions volumiques sont notés :

$$K_{im} = \theta_{im}/\theta_m \quad \text{et} \quad K_p = (1 - \epsilon_m)/\theta_m$$

Aucune hypothèse concernant la nature des colloïdes n'est formulée. Sans plus d'information, nous maintenons constante l'activité des colloïdes, c'est-à-dire que les colloïdes ne changent pas de forme chimique quand ils s'adsorbent dans la zone immobile ou qu'ils s'associent avec des radionucléides. De plus, à l'exception du cas d'une injection transitoire de colloïdes, nous supposons que la vitesse de capture des colloïdes présents en phase aqueuse est identique à la vitesse de désorption depuis la zone immobile. Ainsi la concentration moyenne en colloïdes, C_1 , de la solution est constante.

1.4.1.2 Hypothèses physico-chimiques

Trois modèles d'interactions sont considérés mais tous sont basés sur l'hypothèse générale que les particules sont dans un environnement ionique qui est contrôlé par la concentration des ions majeurs en solution. Nous écrivons que la composition physico-chimique en relation avec les ions majeurs est constante, ce qui permet de définir des coefficients de distribution constants entre les colloïdes et le milieu poreux. Cette relation linéaire n'est plus valable lorsqu'il y a changement de la concentration ionique de la solution.

Chapitre 1

Un changement de la concentration en ions majeurs de la solution résulte en un processus d'adsorption non-linéaire [Khilar et al., 1987; Fauré et al., 1994].

Les trois modèles proposés sont basés respectivement sur l'hypothèse de l'équilibre local, sur une hypothèse cinétique d'adsorption et sur l'hypothèse que le transport des radionucléides s'effectue exclusivement sous forme colloïdale.

* Hypothèse d'équilibre local

Ce modèle est basé sur l'hypothèse de relations d'équilibre linéaire dans le système applicable du fait de la faible distance entre les phases mobile et immobile et le milieu poreux et de l'écoulement dans le milieu poreux très lent.

Concernant les radionucléides, l'accumulation dans la zone immobile est seulement due à l'adsorption sur les colloïdes présents dans cette zone. On suppose que la chimie est la même dans la zone mobile et immobile pour les cations majeurs. Ainsi en absence d'effets cinétiques, la concentration en radionucléides libres dans la zone mobile est égale à celle en zone immobile :

$$N_m = N_{im} \quad (1.1)$$

N_m et N_{im} sont données en moles par unité de volume de zone mobile et immobile respectivement.

Soit N_p la concentration en radionucléides adsorbés sur la phase solide en moles par unité de volume de phase solide ; la relation d'équilibre entre la zone immobile et la matrice poreuse est linéaire :

$$N_p = K_a N_{im} \quad (1.2 a)$$

K_a est apparemment sans dimension mais prend en compte le rapport des volumes des deux zones. K_a peut être considéré comme le produit de deux termes, une constante d'adsorption spécifique, K_{ap} , et l'aire spécifique de la matrice rocheuse, s_p :

$$K_a = s_p K_{ap} \quad (1.2 b)$$

où s_p est égal au rapport de la surface de la matrice sur le volume de la matrice rocheuse et K_{ap} est calculé comme le rapport du volume immobile sur la surface d'adsorption.

La concentration N_c de radionucléides adsorbés sur les colloïdes est décrite par un coefficient de distribution linéaire, K_{Nc} . La relation d'équilibre s'écrit :

$$N_c = K_{Nc} N_m \quad (1.3 a)$$

avec N_c en moles par gramme de colloïdes

K_{Nc} est un coefficient de distribution classique en unité de volume de zone mobile par gramme de colloïdes. Pour une solution colloïdale monodispersée, K_{Nc} peut s'écrire comme le produit de deux termes :

$$K_{Nc} = s_c K_{ac} \quad (1.3 b)$$

avec s_c , aire spécifique des colloïdes exprimée par le rapport surface sur volume des colloïdes et K_{ac} , coefficient d'adsorption spécifique égal au rapport du volume de la zone mobile par la taille des colloïdes sur la masse de colloïdes.

Cette approche peut être généralisée à une distribution de taille normale [Smith et Degueldre, 1993]. La concentration en colloïdes en unité de masse, [coll], est déterminée avec l'hypothèse de colloïdes sphériques, isolés :

$$[\text{coll}] = \frac{\pi \rho_p}{6 \rho_w} \int_{\phi_m} \frac{\phi_M d\chi}{d\phi} \phi^3 d\phi \quad (1.3 \text{ c})$$

où ρ_p est la densité des particules, ρ_w celle de l'eau, ϕ la taille de particules et χ la loi de distribution de la taille de particules. Par conséquent,

$$K_{N_c} = \frac{N_c \cdot C_m}{N_m} \cdot \frac{1}{\rho_w [\text{coll}]} \quad (1.3 \text{ d})$$

La concentration en radionucléides adsorbés sur les colloïdes en moles par unité de volume de zone mobile ou immobile est donnée par le produit de N_c par la concentration de colloïdes en zone mobile ou immobile. De cette façon, nous posons comme hypothèse que tous les colloïdes adsorbent des radionucléides.

L'adsorption des colloïdes est représentée par une loi d'équilibre linéaire liant la concentration de colloïdes en zone mobile, C_m , en $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$, avec celle en zone immobile, C_{im} ($\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$):

$$C_{im} = K_c C_m \quad (1.4)$$

** Hypothèse d'une adsorption avec limitation cinétique*

Dans le second modèle, une limitation cinétique est introduite dans la diffusion des radionucléides dans la matrice poreuse. La cinétique de transfert est posée comme étant du premier ordre. Le transfert de flux de la phase immobile vers le milieu poreux est proportionnel à la différence entre la concentration de radionucléides dans la zone immobile et la concentration dans la matrice qui existerait si la zone poreuse et la phase immobile étaient à l'équilibre. L'expression de N_p (eq. 1.2 a)) est remplacée par :

$$(1-\varepsilon_m) \frac{dN_{p,k}}{dt} = k_M \left(N_{im,k} - \frac{N_{p,k}}{K_a} \right) \quad (1.5)$$

où k_M est le coefficient de transfert de masse global [T^{-1}].

Les autres relations demeurent inchangées.

** Transport uniquement sous forme de radiocolloïdes*

Dans le troisième modèle, les radionucléides sont seulement transportés dans la phase liquide sous forme colloïdale. On pose que la formation de ces colloïdes est irréversible. Les radiocolloïdes sont dispersés dans la phase colloïdale minérale s'écoulant dans la fracture à l'équilibre. La phase minérale a une concentration constante, C_0 . Il n'y a pas de diffusion des colloïdes réels dans la matrice rocheuse. Ils sont uniquement distribués entre la zone mobile et la zone immobile de la fracture. La rétention des radiocolloïdes est contrôlée par un coefficient

de distribution linéaire, K_{C_N} , entre les zones mobile et immobile. La relation entre les deux concentrations de colloïdes s'écrit :

$$C_{N_{im}} = K_{C_N} \cdot C_{N_m} \quad (1.6)$$

où $C_{N_{im}}$ est la concentration de radiocolloïdes dans la zone immobile et C_{N_m} la concentration en zone mobile (en mg/l).

1.4.2 Formulation mathématique

1.4.2.1 Fonction de transfert d'un traceur et de composés interactifs

La concentration d'un polluant à la sortie des mélangeurs en cascade s'exprime par une équation de bilan matière. Le bilan de masse pour un traceur de l'eau ou une molécule non-interactive avec le milieu poreux dans une cellule k s'écrit :

$$T_{m,k-1} = T_{m,k} + \frac{t_m}{J} \frac{dT_{m,k}}{dt} \quad (1.7)$$

où $T_{m,k}$ est la concentration du traceur en phase liquide mobile et t_m le temps caractéristique de convection dans la phase mobile défini par :

$$t_m = \frac{\theta_m V}{Q} \quad (1.8)$$

La relation peut être écrite pour chaque mélangeur. Les équations peuvent être résolues numériquement, mais il est plus facile d'appliquer une transformation de Laplace et d'écrire la fonction de transfert du système. Les transformées de Laplace $\overline{T_{m,0}}$ et $\overline{T_{m,J}}$ des signaux d'entrée et de sortie s'écrivent respectivement :

$$\begin{aligned} \overline{T_{m,0}(s)} &= \int_0^{\infty} T_{m,0}(t) e^{-st} dt \\ \overline{T_{m,J}(s)} &= \int_0^{\infty} T_{m,J}(t) e^{-st} dt \end{aligned}$$

avec s , variable de Laplace.

La fonction de transfert du système s'exprime alors par [Wen and Fan, 1975] :

$$G(s) = \frac{\overline{T_{m,J}(s)}}{\overline{T_{m,0}(s)}} = \left(1 + \frac{t_m}{J} s\right)^{-J} \quad (1.9)$$

Le temps de rétention du traceur égal au moment d'ordre 1 de la fonction, $T_{m,k}$, et la variance de la fonction caractérisant la dispersion dans le milieu sont égaux à

$$\begin{aligned} t_R &= t_m \\ \sigma_m^2 &= \frac{t_m^2}{J} \end{aligned} \quad (1.10)$$

Pour un soluté ou une particule interactive avec le milieu poreux, des termes d'accumulation apparaissent dans l'équation de bilan matière pour exprimer l'adsorption en

zone immobile et sur la surface du milieu poreux. *Sardin et al.* (1991) montrent que les termes supplémentaires du bilan de masse peuvent s'exprimer sous la forme d'une fonction $M(s)$. $M(s)$ est alors égale au rapport entre le nombre d'ions ou de particules adsorbés n_s et le

$$\text{nombre d'ions ou de particules en solution, } n_{im} : M(s) = \frac{\overline{n_s(s)}}{n_{im}(s)} .$$

Cette fonction est introduite dans la fonction de transfert du système (eq. 1.9) pour tenir compte des termes d'échange, $G(s)$ devient :

$$G(s) = \left(1 + \frac{t_m}{J} s [1 + M(s)] \right)^{-J} \quad (1.11)$$

Dans ce cas, le temps de rétention, t_R , et la variance sont égaux à :

$$\begin{aligned} t_R &= t_m [1 + M(0)] \\ \sigma^2 &= \frac{t_R^2}{J} \end{aligned} \quad (1.12)$$

$M(0)$ est le rapport entre la quantité de solutés ou de particules à l'équilibre entre les zones immobile et solide et la zone mobile ; en chromatographie, $M(0)$ est remplacé par K' et appelé le facteur de capacité.

1.4.2.1 Expression de $M(s)$ pour les différents modèles linéaires

On pose comme hypothèse que le diamètre des colloïdes et leur concentration sont constants. Afin de modéliser la sortie des radionucléides de la fracture, on écrit l'équation de bilan matière pour les radionucléides :

- s'il n'y a pas de colloïdes dans le milieu, l'équation de masse est

$$N_{m,k-1} = N_{m,k} + \frac{t_m}{J} \left(\frac{dN_{m,k}}{dt} + K_{im} \frac{dN_{im,k}}{dt} + K_p \frac{dN_{p,k}}{dt} \right) \quad (1.13)$$

* Dans l'hypothèse de l'équilibre local où les concentrations sont reliées par une relation d'équilibre linéaire entre les radionucléides adsorbés dans la matrice poreuse et ceux en solution, l'équation (1.13) devient :

$$N_{m,k-1} - N_{m,k} = \frac{t_m}{J} (1 + K_{im} + K_p K_a) \frac{dN_{m,k}}{dt} \quad (1.14)$$

La fonction de transfert $M(s)$ s'exprime par :

$$M(s) = K_{im} + K_p K_a \quad (1.15 a)$$

ce qui implique

$$t_R = t_m (1 + K_{im} + K_p K_a) \quad \text{et} \quad \sigma^2 = \frac{t_R^2}{J} \quad (1.15 b)$$

* pour le second modèle (modèle cinétique), on calcule d'abord la fonction de transfert de la relation (1.5) :

Chapitre 1

$$\overline{N_{p,k}} = \frac{K_a}{1+t_M s} \overline{N_{m,k}} \quad (1.16)$$

avec $t_M = \frac{(1-\varepsilon_m) K_a}{k_M}$

t_M est le temps de transfert caractéristique global. Il peut comporter trois termes : un terme de diffusion externe entre la solution et la zone immobile (t_e), un terme de diffusion interne entre la couche immobile et l'intérieur du milieu solide (agrégats, grains ou matrice rocheuse) (t_{im}) et un terme de cinétique d'adsorption lorsque le soluté s'adsorbe selon une loi cinétique du premier ordre en général (t_{des}) [Sardin et al., 1991].

La fonction de transfert $M(s)$ s'exprime par :

$$M(s) = K_{im} + K_p \frac{K_a}{1+t_M s} \quad (1.17 a)$$

Temps de rétention et variance de la fonction sont alors égaux à :

$$t_R = t_m (1 + K_{im} + K_p K_a) \quad \text{et} \quad \sigma^2 = \frac{t_R^2}{J} + 2K_p K_a t_M t_m \quad (1.17 b)$$

• en présence d'une concentration de colloïdes C_1 et C_2 , respectivement dans la zone mobile et immobile et en introduisant les concentrations totales de radionucléides en solution N_{mt} et N_{imt} , le bilan de masse devient :

$$N_{mt,k-1} = N_{mt,k} + \frac{t_m}{J} \left(\frac{dN_{mt,k}}{dt} + K_{im} \frac{dN_{imt,k}}{dt} + K_p \frac{dN_{p,k}}{dt} \right) \quad (1.18 a)$$

où $N_{mt} = N_m + N_c C_1 = (1 + K_{N_c} \cdot C_1) \cdot N_m = A \cdot N_m$

et $N_{imt} = N_{im} + N_c C_2 = (1 + K_c \cdot K_{N_c} \cdot C_1) \cdot N_m = B \cdot N_m$

En utilisant les relations linéaires ci-dessus liant les concentrations totales à la concentration libre de radionucléides, (1.18 a) se simplifie et devient :

$$N_{m,k-1} = N_{m,k} + \frac{t_m}{J} \left(\left(1 + K_{im} \frac{B}{A}\right) \frac{dN_{m,k}}{dt} + \frac{K_p}{A} \frac{dN_{p,k}}{dt} \right) \quad (1.18 b)$$

* Dans le cas de l'équilibre local avec relation linéaire entre les concentrations :

$$M(s) = K_{im} \frac{B}{A} + K_p \frac{K_a}{A} \quad (1.19 a)$$

ce qui conduit à

$$t_R = t_m \left(1 + K_{im} \frac{B}{A} + K_p \frac{K_a}{A} \right) \quad \text{et} \quad \sigma^2 = \frac{t_R^2}{J} \quad (1.19 b)$$

* Lorsqu'on introduit une cinétique de transfert pour les radionucléides :

$$M(s) = K_{im} \frac{B}{A} + K_p \frac{K_a}{A} \frac{1}{1+t_M s} \quad (1.20 a)$$

Temps de rétention et variance de la fonction sont alors égaux à :

$$t_R = t_m \left(1 + K_{im} \frac{B}{A} + K_p \frac{K_a}{A} \right) \quad (1.20 \text{ b})$$

$$\text{et } \sigma^2 = \frac{t_R^2}{J} + \frac{2K_p K_a}{A} t_m t_m$$

• pour le troisième modèle dans lequel les radionucléides se propagent uniquement sous forme colloïdale, l'équation bilan matière s'écrit :

$$C_{N_{m,k-1}} = C_{N_{m,k}} + \frac{t_m}{J} \left(K_m \frac{dC_{N_{m,k}}}{dt} + K_{im} \frac{dC_{N_{im,k}}}{dt} \right) \quad (1.21)$$

En introduisant la relation linéaire (1.6) dans l'équation (1.21), on exprime la fonction M(s) par :

$$M(s) = K_{im} K_{C_N} \quad (1.22 \text{ a})$$

Dans ce cas, le temps de rétention et la variance s'expriment par :

$$t_R = t_m (1 + K_{im} K_{C_N}) \quad \text{et} \quad \sigma^2 = t_R^2 / J \quad (1.22 \text{ b})$$

- Hypothèse d'une concentration variable de colloïdes

Si la concentration de colloïdes n'est pas constante, le système sera décrit par la relation (1.13) sur les radionucléides et par un bilan matière sur les colloïdes. En introduisant la concentration de colloïdes dans l'équation de transport des radionucléides, le produit de deux concentrations en phase mobile, la concentration de colloïdes, C_m , et celle des radionucléides, N_m apparaît. Par conséquent, le système n'est pas linéaire et doit être résolu par une méthode numérique d'intégration. Nous avons effectué ce calcul mais il n'est pas présenté ici.

1.5 Applications numériques aux sites naturels

1.5.1 Calculs de temps de rétention sur sites expérimentaux

1.5.1.1 Calcul des temps de rétention pour les six sites pré-définis

Les données rassemblées sur les sites expérimentaux sont disponibles dans les rapports des contrats européens. Elles ne sont pas utilisées pour valider les modèles simples linéaires développés, mais pour estimer les temps de rétention des polluants radioactifs dans différentes formations géologiques. Les sites granitiques sont des milieux fracturés. Les formations gréseuses et argileuses sont des milieux poreux sans ou avec très peu de fracturations. Pour la formation saline de Gorleben, on s'intéresse au transport dans les couches sédimentaires environnantes qui constituent le champ lointain.

Le volume de base utilisé pour calculer la propagation des radioéléments est celui décrit par Smith et Degueldre qui donnent un volume total d'étude du transport des radionucléides de $9,31 \cdot 10^4 \text{ m}^3$. Ce modèle physique est appliqué directement pour le cas de

Chapitre 1

Fanay-Augères et de El Berrocal. La porosité de la zone où les radionucléides se propagent par diffusion peut être différente de celle utilisée dans l'exemple de Grimsel. Pour l'argile de Mol, le grès de Markham Clinton et la formation de Gorleben, les fractions volumiques à l'intérieur du volume sont calculées sur la base des porosités mesurées dans les milieux. De plus, on pose que $\theta_{im}/\theta_m = 1/20 = K_{im}$; pour les milieux poreux, K_p est égal à $\frac{21(1-\epsilon_m)}{20 \epsilon_m}$, les porosités étant indiquées dans le tableau 1.1.

Les valeurs de concentration en colloïdes en solution sont les valeurs maximales mesurées dans les différents sites. L'uranium est le radionucléide pour lequel nous calculons le temps de rétention ; s'il y a lieu, les teneurs en éléments déterminées expérimentalement sont moyennées.

Les coefficients de distribution des colloïdes et des radionucléides entre les phases ne sont pas toujours calculables directement :

- dans le cas de Fanay Augères, nous utilisons les résultats d'expériences en réacteur fermé de rétention de colloïdes synthétiques sur des constituants majoritaires du granite, ici des colloïdes de silice et ceria sur de la silice hydratée. Le recouvrement obtenu est de 10^{15} atomes par cm^2 pour une concentration initiale de 0,5 g/l de colloïdes ;

- pour l'argile de Mol, le coefficient de distribution des particules argileuses entre la phase solide et la solution est de 2 g/l; K_a est relié à K_d par $K_a = \rho_s (1-\epsilon_m)K_d$.

Les valeurs de K_c entre parenthèses sont des valeurs estimées car la littérature ne fournit pas suffisamment de renseignements sur la distribution des colloïdes entre la surface solide et la solution. Le tableau 1.7 rassemble les données intervenant dans le calcul des temps de rétention pour les différents milieux.

Site expérimental	K_{im}	K_p	Colloïdes (mg/l)	K_a	K_{Nc} ($l \cdot g^{-1}$)	K_c
Markham Clinton	0,05	$\epsilon=0,25$ 3,15	1,252	$2,89 \cdot 10^{-3}$	0,8	(40)
Grimsel	0,111	22,22	0,15	254	100	360
Fanay Augères	0,111	22,22	0,1	2550	0,35	9,3
Gorleben	0,05	1,57	180	950	50	(2000)
El Berrocal	0,111	22,22	0,1	6,3	1300	(100)
Mol	0,05	$\epsilon=0,35$ 1,95	80	3500	2,5	2300

Tableau 1.7 Rapports volumiques, concentrations de colloïdes et coefficients de distribution entre les trois phases (les valeurs entre parenthèses sont des valeurs déduites par indication d'ordre de grandeur)

A partir de ces valeurs, on calcule le temps de séjour moyen d'un traceur dans les différents milieux ($t_m = \frac{L}{u}$) et le temps de rétention des radionucléides pour les modèles d'équilibre linéaire et le transport sous forme de radiocolloïdes en supposant que la concentration de colloïdes du milieu naturel est constante [Tableau 1.8]. Le modèle incluant une cinétique de transfert donne les mêmes valeurs de temps de rétention que le modèle linéaire avec colloïdes, l'influence de la cinétique se traduisant au niveau de la dispersion du panache de pollution. Nous traiterons ce cas dans l'analyse paramétrique du modèle.

Site	t_m (ans)	Equilibre linéaire (à partir de (1.15b) et (1.19b))		Transport sous forme de radiocolloïdes (à partir de 1.22b)
		Pas de colloïdes dans le milieu	Présence de colloïdes	
Markham Clinton	137	145,1	145,4	410
Grimsel	1050	$5,95 \cdot 10^6$	$4,86 \cdot 10^5$	$4,3 \cdot 10^4$
Fanay Augères	1580	$8,98 \cdot 10^7$	$8,68 \cdot 10^7$	$3,22 \cdot 10^3$
Gorleben	4,6	$6,81 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$	$4,61 \cdot 10^2$
El Berrocal	15800	$2,23 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	$1,92 \cdot 10^5$
Mol	$2,47 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^{12}$	$1,41 \cdot 10^{12}$	$2,87 \cdot 10^{10}$

Tableau 1.8 Temps de séjour d'un traceur et du radionucléide uranium à l'état libre ou colloïdal en milieu naturel (années)

D'après le tableau 1.8, les temps de rétention des radioéléments sont du même ordre de grandeur dans chacune des hypothèses pour un type de milieu considéré : en milieu argileux de l'ordre de 10^{12} ans, en milieu granitique le temps moyen de rétention varie entre $2 \cdot 10^6$ et $9 \cdot 10^7$ et pour les milieux sédimentaires il est de l'ordre de 10^2 - 10^3 années. Rappelons que le calcul de ces temps de rétention se fait sur la base d'un milieu homogène dans le volume considéré et pour un transport sans chemin préférentiel. Avec ces hypothèses, les sites granitiques et argileux (Grimsel, Mol) apparaissent comme les milieux les plus favorables à la rétention des radioéléments par rapport aux sites sédimentaires.

Une augmentation de la teneur en colloïdes dans la phase liquide se traduit par une diminution du temps de rétention, mais la différence n'est pas très importante pour la majorité des teneurs en colloïdes des milieux étudiés. La teneur en colloïdes ne diminue de façon notable le temps de rétention des radionucléides que sur un site, c'est le cas de Gorleben au niveau des couches riches en substances humiques où la concentration en colloïdes dépasse 100 mg/l. Le cas de Markham Clinton est un peu à part car dans ce milieu, il y a très peu de diffusion des radioéléments dans la matrice poreuse (très faible coefficient de distribution), ce qui induit essentiellement un transport convectif des solutés.

Nous voyons également que le transport des radionucléides uniquement sous forme colloïdale réduit notablement le temps de rétention dans les milieux, il peut même diminuer d'un facteur 10000 pour les milieux granitiques. Au niveau des sites naturels, la concentration en radioéléments sera généralement trop faible pour pouvoir former des radiocolloïdes vrais, cependant certains éléments radioactifs forment des complexes forts avec la matière organique

Chapitre 1

comme l'américium, le curium, le technetium, l'euporium, l'uranium et le plutonium. Il sera donc primordial d'étudier le transport de ces radionucléides sous forme colloïdale d'autant plus que la rétention peut être inférieure de plusieurs ordres de grandeur par rapport à un transport sous forme ionique.

Notons également le manque de valeurs dans la littérature concernant la répartition des colloïdes naturels entre la surface du milieu solide et la solution.

1.5.1.2 Comparaison avec les temps de rétention évalués dans d'autres études de modélisation

Afin de vérifier si les hypothèses posées et les approximations faites ne conduisent pas à des temps de rétention irréalistes, nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus par d'autres modèles en milieu fracturé ou poreux. Ces modèles décrivent le transport couplé de particules et de radionucléides en prenant en compte la dispersion des colloïdes et des radionucléides et en complexifiant la description des interactions entre colloïdes et radioéléments.

Smith et Degueudre (1993) proposent un modèle basé sur un bilan matière des radionucléides en solution avec un terme de décroissance radioactive et un terme d'association/dissociation avec les colloïdes, l'adsorption des radioéléments sur les colloïdes pouvant se faire sur plusieurs types de sites. En utilisant les données du site [Tableau 1.6] et en supposant qu'il n'y a pas de rétention de colloïdes sur le milieu poreux, ils obtiennent en cas de capacité d'adsorption faible des colloïdes un temps de rétention de l'ordre de 10^7 - 10^8 années. Si l'adsorption est très importante, le temps de rétention tend vers 10^2 années, illustrant ainsi l'effet de "pompage" des radionucléides par les colloïdes en solution.

Sur un autre site granitique (projet-90 SKI, Suède), *Grindrod (1993)* applique une modélisation basée sur l'équation de convection-dispersion. Les interactions entre les radionucléides et les colloïdes ou le milieu fracturé sont décrites de façon linéaire. Il introduit un coefficient d'adsorption des radioéléments sur les colloïdes mobiles et immobiles. La simulation du transport des radionucléides conduit à des temps de rétention de 10^3 à 10^4 années pour une longueur de milieu fracturé de 200 m. *Castaing (1991)* souligne sur ce site l'importance du front d'oxydo-réduction sur la formation de radiocolloïdes vrais pouvant accélérer le déplacement des substances polluantes.

Au niveau d'un aquifère, *Mills et al. (1991)* obtiennent des temps de rétention entre $1,2 \cdot 10^5$ et $7 \cdot 10^5$ ans avec un modèle linéaire décrivant le transport de plusieurs espèces en solution couplé à plusieurs types de colloïdes. Les applications numériques sont proposées pour des concentrations en colloïdes de 0 à 100 mg/l et un coefficient de distribution entre soluté et colloïde de 1 à 100 l/g. Le modèle physique utilisé est dans ce cas un aquifère avec un puits de mesure.

Les temps de rétention calculés par ces différents modèles ou par le modèle linéaire que nous avons développé sont du même ordre de grandeur.

1.5.2 Illustration de l'influence des paramètres du modèle

Nous allons étudier l'influence des différents paramètres du modèle avec les données numérique du Grimsel en utilisant un code de calcul basé sur la Transformation Rapide de Fourier.

Il s'agit du code *Chromato* développé au L.S.G.C [Sardin et al., 1991] et construit sur l'étude modélisatrice qui a été explicitée précédemment.

Ce programme permet, en utilisant le modèle des mélangeurs en cascade avec échange (MCE) :

- de simuler des courbes de Distribution de Temps de Séjour (DTS) connaissant les paramètres caractéristiques de la DTS (t_m , J, K' (facteur de capacité), t_M) en utilisant la méthode de la Transformation Rapide de Fourier ;

- d'optimiser par la méthode de Rosenbrock les valeurs d'un ou plusieurs paramètres caractéristiques de la DTS (t_m , J, K', t_M) en connaissant la courbe E(t) expérimentale.

Il permet de choisir parmi les 4 modèles suivants pour décrire l'adsorption d'un soluté ou d'une particule sur un solide :

- un équilibre instantané linéaire : $G(s) = \left(1 + \frac{t_m}{J} s [1 + K'] \right)^{-J}$;

- une adsorption linéaire avec une cinétique du premier ordre :

$$G(s) = \left(1 + \frac{t_m}{J} s \left(1 + \frac{K'}{1 + s t_M} \right) \right)^{-J} ;$$

- une distribution sur des sites en parallèle ou en série avec des temps de transfert caractéristiques sur laquelle nous reviendrons au Chapitre 5 ;

- une résistance au transfert de masse externe et une diffusion interne avec adsorption instantanée : $G(s) = \left(1 + \frac{t_m}{J} s \left(1 + \frac{K'(1-\epsilon_m)}{\theta_m} [1 + s(t_{im} + t_e)] \right) \right)^{-J}$.

Le modèle d'adsorption utilisé dans notre modèle correspond à celui de l'équilibre instantané linéaire. Nous introduisons les valeurs de t_m , J et K' dans la simulation, K' facteur de capacité étant égal à M(0) pour les différentes formulations évoquées au paragraphe 1.3.2.1.

1.5.2.1 Influence de la concentration en colloïdes

En ce qui concerne la nature des colloïdes rencontrés dans les formations cristallines, *Degeldre (1994)* note qu'ils sont principalement constitués de phyllosilicates et de silice issus des roches mères. Lorsque les conditions hydrogéochimiques du système sont constantes, les concentrations en colloïdes n'excèdent pas 0,1 mg/l quand la concentration en calcium est supérieure à 10^{-4} M. Dans le cadre de conditions transitoires (activité géothermique ou tectonique), la génération de colloïdes peut être amplifiée et peut atteindre des concentrations supérieures à 10^{-2} g/l lorsque la concentration en ions calcium et sodium est suffisamment faible (par exemple $<10^{-4}$ M et $<10^{-2}$ M respectivement). Pour se situer dans un domaine réaliste, la gamme de concentration colloïdale explorée dans cette première étude paramétrique va de 10^{-4} à $5 \cdot 10^{-2}$ g/l.

Chapitre 1

Les courbes de percée des radionucléides en réponse à une injection Dirac à l'entrée du milieu naturel sont tracées sur la figure 1.6 dans le cas du modèle d'équilibre linéaire, en fonction de la concentration en colloïdes. Le nombre de mélangeurs représentant la dispersion dans le milieu est fixé à 50. t_R est calculé par la relation 1.19 b).

Nous concluons que la quantité de colloïdes présentes dans le milieu est déterminante sur la rétention des radionucléides : plus la quantité de colloïdes augmente, plus le facteur de rétention diminue. La variation de concentration des colloïdes influe également sur la concentration des radionucléides libérés : la radioactivité sera ponctuellement plus importante pour une concentration forte de colloïdes. La variance du pic dépend de la valeur du facteur de capacité, mais la variance réduite est constante ($\sigma^2 = \frac{\sigma^2}{t_R^2}$).

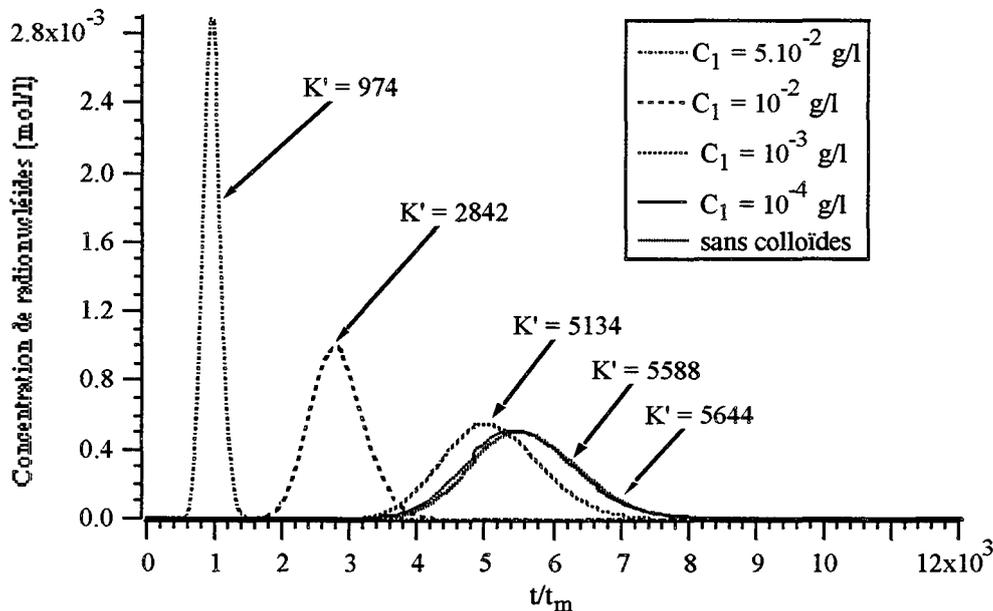


Figure 1.6 Influence de la concentration en colloïdes sur la rétention des radionucléides (K' facteur de capacité)

1.5.2.2 Influence de la cinétique de transfert de masse sur le temps de rétention

Nous avons étudié l'effet de la variation de t_M (temps de transfert global) sur la dispersion de la courbe d'éluion des radionucléides. Sur l'exemple du Grimsel, nous avons simulé une injection Dirac ; le facteur de capacité K' est égal à 5588 et le nombre de mélangeurs est de 50. La figure 1.7 représente l'influence du temps de transfert dans le modèle cinétique.

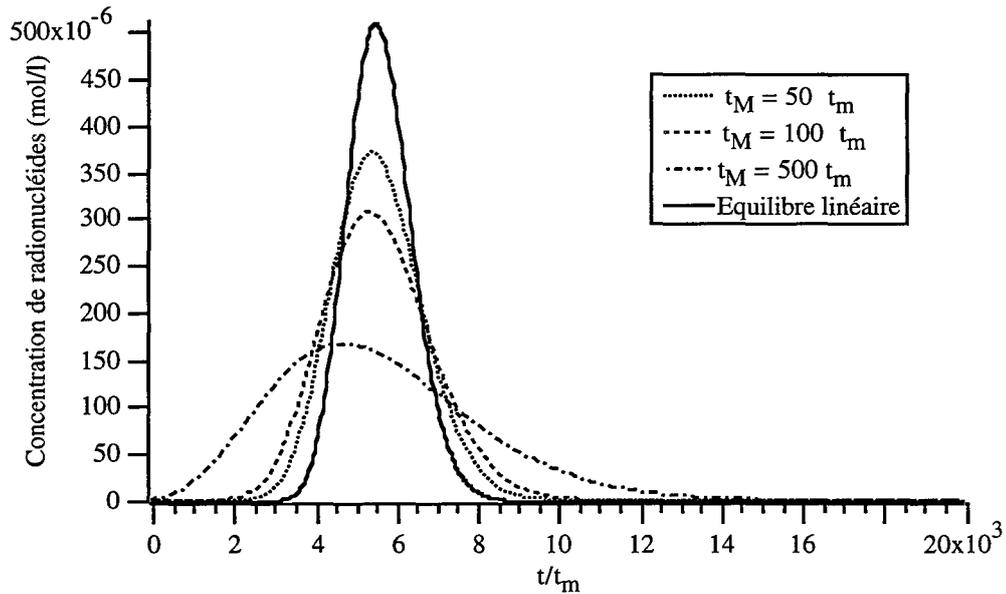


Figure 1.7 Influence du temps de transfert caractéristique global dans le modèle cinétique sur la courbe de percée des radionucléides ($K' = 5588$; $J = 50$)

Plus le temps de transfert augmente, plus la courbe de percée est dispersée car la variance de la fonction dépend linéairement de t_M . Si le temps de transfert augmente, la concentration du radionucléide sera plus faible sur un temps de contamination plus important. Calculons le temps caractéristique de diffusion interne, t_{im} , par la relation :

$$t_{im} = \frac{\mu_f y_s^2 K_a}{D_e} = 0,18 \text{ ans} \quad (1.23)$$

avec μ_f facteur de forme dépendant de la géométrie des agrégats constitutifs du milieu, ici on prend $\mu_f = 1/3$ pour un agrégat de forme plate ; D_e est le coefficient effectif de diffusion donné par $D_e = \frac{\epsilon_s D_{mol}}{\tau}$ où τ est le facteur de tortuosité de l'agrégat (τ est pris égal à 5) ; D_{mol} est le coefficient de diffusion moléculaire égal à $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. t_{im} est très petit par comparaison avec le temps de rétention global ; le rôle de la cinétique n'est pas très important dans le cas du Grimsel. Cependant dans le cas du site de Mol, la situation est opposée, le transport diffusif est prédominant sur le transport convectif dans les argiles de Mol.

Il faut noter que le temps de diffusion dépend de l'épaisseur de pénétration des éléments radioactifs dans la matrice poreuse (y_s). Si l'épaisseur atteint 1 cm, t_{im} est multiplié par 100 et est égal à 18 ans. La cinétique va également avoir une grande influence si la porosité diminue fortement ou si le facteur de tortuosité devient grand.

1.5.2.3 Influence des coefficients de distribution des éléments radioactifs entre les différentes phases du milieu naturel

La distribution des radionucléides entre solution et surface solide est rarement du même ordre selon la nature de l'élément radioactif, ce qui se traduit par des coefficients d'adsorption différents. De plus l'adsorption des radioéléments dépend de paramètres tels que

Chapitre 1

le potentiel rédox, le pH, la composition de la phase aqueuse et la présence d'acides organiques dans le sédiment. Nous allons illustrer l'influence de la nature du radioélément et donc de la variation du coefficient K_a par deux exemples ; on supposera que le taux d'adsorption sur les colloïdes en solution est identique quelque soit l'élément (quantité de radioéléments adsorbée par masse de colloïde).

Pour le site de Gorleben, *Warnecke et al. (1994)* proposent les coefficients de distribution suivants pour un sédiment sableux et une eau saline ; pour les radionucléides cités, la première valeur est la valeur caractéristique du coefficient de distribution (K_d en ml/g), la deuxième est la gamme de valeurs déterminées : uranium (1/0,3-1,6), thorium (150/92-2700), plutonium (1000/40-3550).

Citons également les valeurs du coefficient de distribution (K_d en ml/g) obtenues pour le granite d'El Berrocal broyé avec comme élément radioactif le ^{238}Pu (1275/1150-1400), le ^{239}Np (11/10-12), le ^{95}Tc (1,05/0,6-1,5) [*Gutierrez et al., 1991*]. La densité du granite est de 2,68 et la porosité de 0,032.

Les nouvelles valeurs de K_a et les temps de rétention de chaque élément dans les deux sites figurent dans le tableau 1.9. K_a est obtenu à partir de K_d par $\rho_s(1-\varepsilon_m)K_d$.

Sédiment sableux de Gorleben				Granite de El Berrocal			
	K_a	t_R (ans) sans coll	t_R (ans) avec coll		K_a	t_R (ans) sans coll	t_R (ans) avec coll
U	1,62	16,4	417	^{95}Tc	2,72	$9,76 \cdot 10^5$	$8,86 \cdot 10^5$
Th	243	1747	590	^{239}Np	29	$1,02 \cdot 10^7$	$9,08 \cdot 10^6$
Pu	1620	11620	1577	^{238}Pu	3300	$1,16 \cdot 10^9$	$1,03 \cdot 10^8$

Tableau 1.9 Valeurs du coefficient de distribution K_a et du temps de rétention pour différents radionucléides

D'après ce tableau, nous constatons l'importance du coefficient de répartition des radioéléments entre la solution et la surface du milieu solide qui se traduit par un facteur 1000 sur le temps de rétention. Nous retrouvons également l'influence de la présence de colloïdes. Cette différence dans les temps de rétention des radionucléides peut amener un étalement de la pollution sur un temps beaucoup plus long que pour une seule espèce de radionucléides.

L'influence des paramètres concentration de colloïdes et coefficient de distribution se retrouve dans l'analyse paramétrique des modèles développés par *Mills et al. (1991)* et *Grindrod (1993)*.

1.6 Conclusions

Quelques remarques peuvent être faites sur les hypothèses posées au cours de ce travail de modélisation linéaire :

1. l'hypothèse de la monodispersion des colloïdes est restrictive mais on peut cependant tenir compte d'une distribution de taille de colloïdes en incluant l'équation (1.3 c) dans l'expression du temps de rétention sans en changer la forme de façon fondamentale ;

2. la définition délicate des coefficients de distribution pour les espèces chimiques entre les différentes phases est reliée à la difficulté de connaître l'état de surface des colloïdes dans les milieux poreux et la surface spécifique du milieu en lui-même. La meilleure façon de connaître la surface spécifique d'un milieu poreux est de procéder à l'injection d'un traceur interactif avec le milieu, par exemple du lithium [Jauzein *et al.*, 1991]. La comparaison avec un traceur de l'eau donne accès à la capacité d'échange du milieu ;

3. la validité de l'hypothèse d'équilibre est discutable : l'adsorption peut être un phénomène d'équilibre local si les radionucléides sont des solutés, mais la nature de l'équilibre entre les colloïdes en solution et ceux fixés sur les surfaces peut être nettement différente. Un équilibre implique un échange rapide entre les deux types de colloïdes. Nous ne savons pas si cet équilibre existe ou si les colloïdes sont capturés mécaniquement ou cinétiquement ;

4. un terme de décroissance radioactive peut être facilement intégré dans la fonction de transfert, la transformée de Laplace de la décroissance ayant une expression simple.

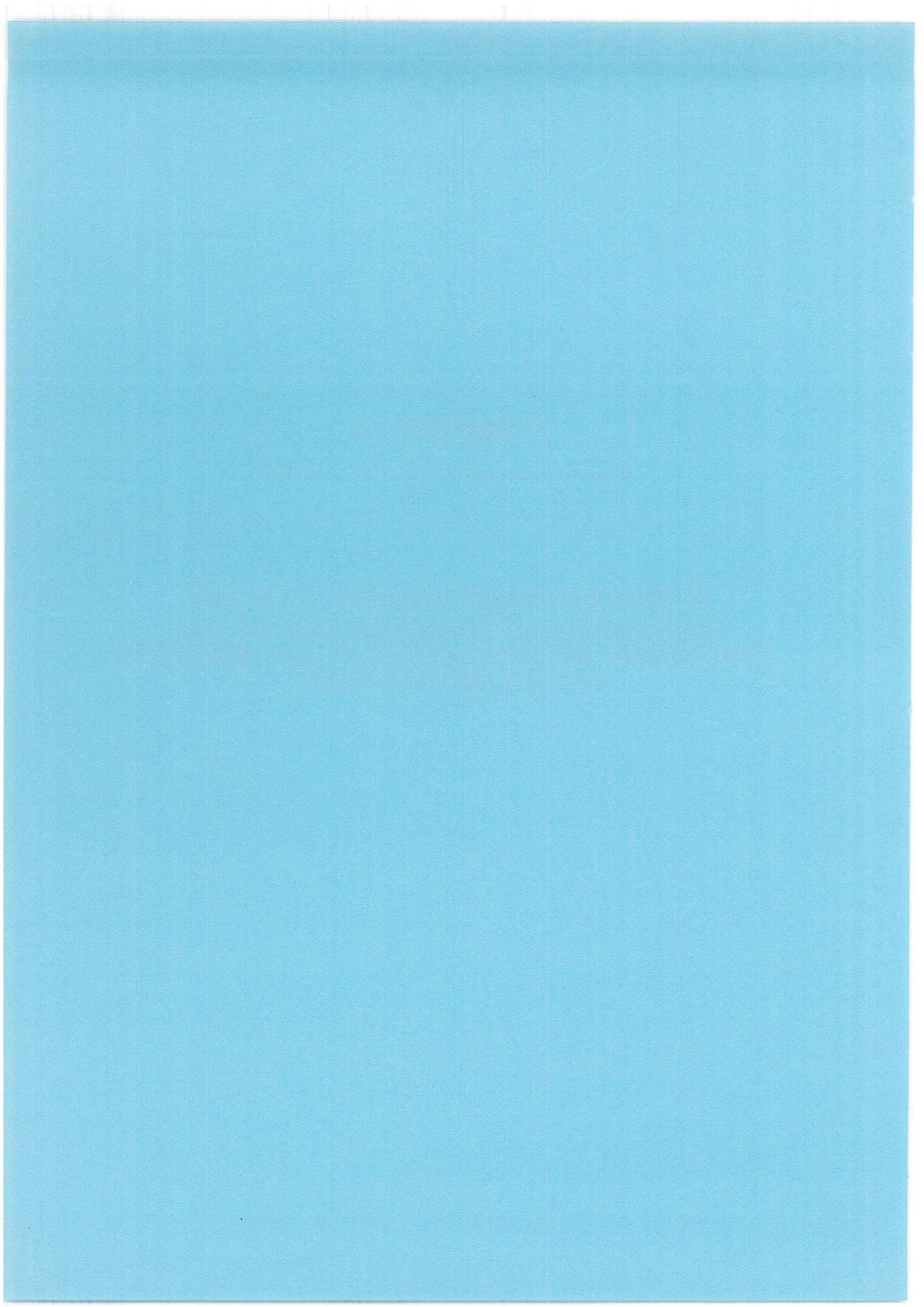
Le résultat important de cette approche est le suivant. Les simulations du transport de radionucléides couplé à une phase colloïdale à l'aide d'un modèle linéaire ont mis en évidence que la possibilité d'une atteinte de la biosphère par des substances radioactives est gouvernée par la présence d'une concentration importante de colloïdes dans le milieu naturel ou par l'adsorption irréversible des radionucléides sur les particules (formation de pseudo-colloïdes ou de colloïdes vrais). De plus, l'intérêt d'utiliser le concept de fonction de transfert est de pouvoir complexifier la description des interactions sans pour autant augmenter les difficultés de calcul.

Cependant le modèle développé a de nombreuses limites. Les interactions entre radionucléides et colloïdes ont été décrites de façon macroscopique par un coefficient linéaire ; il est indispensable d'envisager une description microscopique "thermodynamique" par des modèles d'échange d'ions ou de complexation de surface [Degueldre, 1994]. Un autre point important est la non prise en compte de possibles modifications physico-chimiques de la solution qui vont agir sur les interactions colloïdales ou sur les interactions entre particules colloïdales et surface solide.

Devant ces manques au niveau de la description des interactions, nous allons revenir dans le chapitre suivant sur les aspects plus théoriques des interactions entre particules, solutés et milieu poreux ou fracturé. D'autre part, si des modèles couplés ont été élaborés, il existe toujours un manque cruel d'expériences de validation. Vis-à-vis du transport de colloïdes nous sommes capables de concevoir des expériences de laboratoire, ce qui n'est pas toujours le cas pour les expériences concernant le transport des radioéléments qui ont souvent de fort taux de rétention sur les surfaces solides. Cependant la question importante est de savoir si ces expériences en colonne peuvent permettre une réelle compréhension du transport des particules sur le terrain ? Il ne faut pas non plus oublier la question de la validation des modèles de transport : que peuvent apporter les expériences de laboratoire à la modélisation du transport colloïdal couplé ou non à celui des radionucléides ? Nous allons essayer d'apporter des éléments de réponse à ces grandes questions dans le chapitre suivant.

Chapitre 2

*POINT BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES
INTERACTIONS COLLOÏDALES ET LE
TRANSPORT DE COLLOÏDES ET DE SOLUTÉS
EN MILIEU NATUREL*



2.1 Introduction

Depuis une dizaine d'années, il est apparu nécessaire d'intégrer une composante particulière du transport des radioéléments dans les modèles de sûreté nucléaire car dans certaines conditions, les radionucléides peuvent former en milieu naturel des radiocolloïdes vrais et des pseudocolloïdes par association avec les particules minérales du sol ou les acides organiques [§1.2.2 ; *Dunnivant, 1992*].

En tant qu'introduction au transport de radionucléides couplés aux colloïdes, le premier chapitre nous a permis de quantifier l'effet de propagation des colloïdes sur les éléments radioactifs dans les milieux naturels. Cependant, dans le modèle proposé, les interactions entre les éléments du système sont caractérisées linéairement et cette approche n'est pas suffisante pour prendre en compte la complexité des réactions réelles. En effet, les radionucléides existent sous de nombreuses formes chimiques dépendant de la spéciation des eaux souterraines et vont se propager dans les milieux naturels sous forme libre, sous forme complexe ou encore sous forme de radiocolloïdes avec des stades de fixation sur les colloïdes naturels ou sur la surface de la matrice poreuse ou fracturée. La migration globale des radiocolloïdes est par conséquent due aux interactions physico-chimiques (réactions chimiques, potentiel d'interaction) et aux interactions mécaniques (piégeage, colmatage de pores). De plus, ce déplacement fait appel à deux échelles d'observation microscopique ou moléculaire et macroscopique ou particulière pour étudier le transport de masse dans le système global.

Dans ce chapitre nous verrons comment les interactions entre radioéléments, colloïdes et matrice naturelle sont décrites actuellement [Figure 2.1]. Puis nous nous intéresserons aux aspects du transport des radionucléides et des colloïdes. Les aspects du transport des radionucléides seront évoqués rapidement car ce sujet a été fortement développé depuis une vingtaine d'années et de nombreux modèles, essentiellement en milieu poreux, sont capables de simuler la propagation des radioéléments sous forme de solutés ou de complexes ; par contre en milieu fracturé, la modélisation se heurte encore à des difficultés de description physique du réseau d'écoulement.

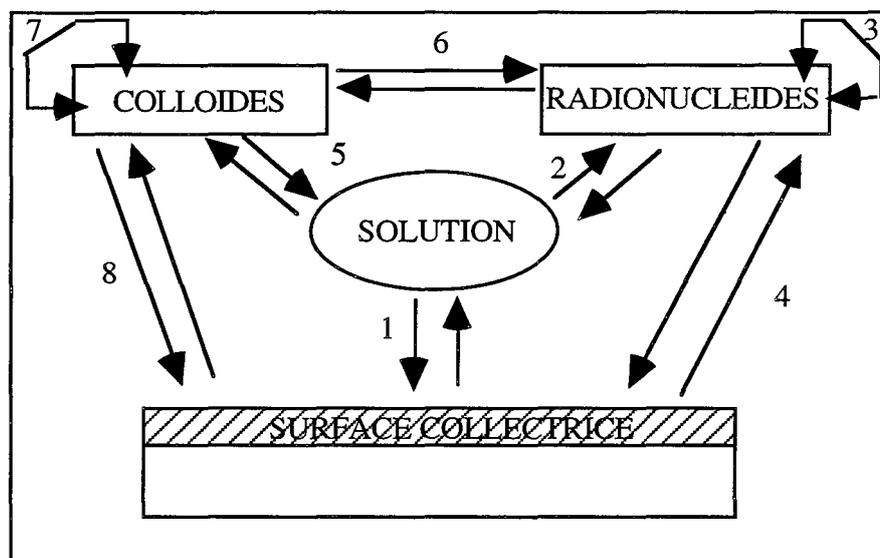
Nous approfondirons davantage l'étude du transport des colloïdes seuls. Les études menées sur les colloïdes ont commencé par l'établissement des principes de base de la déstabilisation des suspensions sous l'effet uniquement du mouvement Brownien. Puis la présence de forces extérieures a été prise en compte pour analyser le transport des colloïdes. Les paramètres intervenant sur ce transport concernent le fluide porteur (débit, viscosité, densité), la suspension de particules (concentration, taille et forme des particules), le milieu naturel (porosité, diamètre des pores ou fracturation, taille et forme des grains, état initial de l'espace poreux).

Certaines limites et difficultés dans l'étude théorique des interactions sont données par la nature même des éléments du milieu naturel. D'après le Chapitre 1, colloïdes et milieu naturel possèdent très souvent une charge de surface négative ce qui crée une barrière répulsive entre colloïde et collecteur. Ce cas pose des problèmes car théoriquement si l'énergie d'interaction est répulsive entre la surface collectrice et le colloïde, il a été montré que les théories classiques de calcul des forces d'interaction ne suffisent plus pour décrire les résultats expérimentaux. De plus, le phénomène de dépôt est encore mal connu lorsqu'il y a influence de l'hydrodynamique et des hétérogénéités de structure et de charge de surface. Cette propriété d'hétérogénéité caractérise tous les milieux naturels à petite ou à grande échelle [*Jia et Williams, 1990 ; Song et Elimelech, 1994*].

Deux arguments sont en faveur d'une simplification dans l'étude des phénomènes de rétention mécanique : la faible concentration en particules et le rapport important $\frac{d_g}{d_p}$ (diamètre de grain du milieu poreux ou largeur d'une fracture sur diamètre de particules). Ces facteurs limitent l'intervention des phénomènes de colmatage dans les milieux.

Ces remarques entrent en compte dans l'approche modélisatrice du transport dont les principales directions ont été rassemblées dans cette partie. Nous avons fait le point également sur les problèmes subsistants dans la description du transport.

Le transport couplé de colloïdes avec les radionucléides comporte, quant à lui, plusieurs directions de recherche mais pour l'instant, peu de validations expérimentales, sur le terrain notamment.



1 et 5 Ionisation de surface

4 et 6 Complexation de surface (isothermes empiriques)

2 et 3 Spéciation chimique

7 et 8 Complexation de surface et spéciation chimique

Les flèches 7 et 3 indiquent des réactions au sein de la phase particulaire et entre les radionucléides

Figure 2.1 Nature des mécanismes d'interactions entre les éléments d'un système colloïde-milieu naturel-radionucléide

2.2 Interactions entre radionucléides et phase solide (milieu naturel ou phase colloïdale)

2.2.1 Description des interactions entre solutés et matrice naturelle

Les interactions entre radionucléides et milieu poreux sont relativement bien décrites. Les estimations de la solubilité et de la spéciation des actinides (nature et concentration des espèces dissoutes) sont prédites à partir de bases de données thermodynamiques, prenant en compte la présence de ligands inorganiques dans les eaux souterraines tels que OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} (Cl^- dans le cas d'un stockage en milieu salin) et les propriétés de ces eaux (pH, potentiel rédox).

Cinq classes d'interactions fondamentales sont définies : 1) l'échange d'ions (essentiellement avec les argiles, échangeurs de cations naturels) ; 2) les réactions de dissolution et précipitation ; 3) les réactions d'ionisation ; 4) les réactions d'oxydo-réduction et de

complexation en phase liquide homogène et 5) les réactions biochimiques [Schweich et al., 1981, 1988]. Du fait de la faible concentration des radionucléides qui pourraient être libérés dans la géosphère, le mécanisme de précipitation sera peu probable. Par contre les phénomènes de coprécipitation ne sont pas à écarter.

Il existe de nombreuses compilations de données thermodynamiques ; citons notamment la base de données "HATCHES" établie au laboratoire Harwell (G.B) associée au modèle géologique "PHREEQE" et celle élaborée dans le cadre du projet européen CHEMVAL [Dozol et Hagemann, 1993]. Dans les eaux des formations cristallines, la plupart des radionucléides sont sous forme cationique ou neutre. L'adsorption et/ou l'échange d'ions sur les surfaces minérales chargées négativement sont les principaux mécanismes d'interaction avec le milieu. Cette interaction a lieu avec les surfaces de contact des fractures mais également à l'intérieur de la roche par diffusion dans la microfracturation [Neretnieks, 1987].

Les études expérimentales dans des conditions de milieu naturel sont très nombreuses : étude de la migration du neptunium dans une formation saline [Bidoglio et al., 1986] ; distribution du plutonium dans un sable glauconitique [Bidoglio et al., 1988] ; comportement du strontium et du neptunium dans un sable argilo-calcaire [Lefèvre et al., 1994] ; adsorption de strontium et de césium sur du granite broyé [Skagius et al., 1982].

En conclusion, l'étude des interactions d'un élément radioactif avec la matrice naturelle doit faire l'objet d'une étude systématique car de nombreux paramètres interviennent dans la description des constantes d'équilibre mais il n'y a pas de réels problèmes conceptuels.

2.2.2 Description des interactions entre radionucléides et phase colloïdale

Les interactions entre radionucléides et colloïdes peuvent être décrites de façon classique par un coefficient de distribution des radionucléides entre solution et phase colloïdale mobile ou immobile qui caractérise une adsorption linéaire et réversible (définition d'un K_d) [Grindrod, 1993 ; Jiang et Corapcioglu, 1993]. Mais cette approche est souvent trop empirique car la phase colloïdale se caractérise en général par une hétérogénéité minéralogique ou organique et la capacité d'adsorption peut être différente selon les colloïdes.

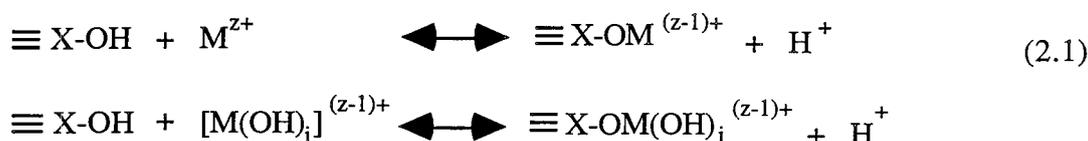
Les mécanismes d'adsorption des radionucléides sur les colloïdes doivent être abordés de façon plus formelle. Du fait de la nature des constituants majoritaires des suspensions colloïdales (argiles, silice et hydroxydes de fer pour une moindre part), deux grands mécanismes d'adsorption des éléments polluants sont suggérés :

- l'échange d'ions (liaison ionique) avec les colloïdes argileux ; c'est le mécanisme prépondérant dans des conditions neutres pour Cs^+ , Ra^{2+} , Sr^{2+} et dans des conditions de pH plus acide pour Ni^{2+} , NpO^{2+} et Am^{3+} [Grauer, 1990]. La compétition entre les ions Ca^{2+} et Na^+ réduira l'échange ;

- la complexation de surface des cations métalliques hydrolysés ou non qui représente le deuxième mécanisme d'adsorption prépondérant [Davis et Leckie, 1978 ; Dzombak et Morel, 1990]. Cette réaction de liaison covalente est valable théoriquement pour tous les colloïdes qui possèdent des groupes actifs amphotères tels que SiOH, AlOH, FeOH (colloïdes inorganiques) ou COOH pour les colloïdes organiques. A pH neutre, une complexation forte interviendra entre les colloïdes et les radionucléides suivants : Th(IV), U(IV), Np(IV), Pu(IV), Pu(III) et Am(III).

Chapitre 2

Le premier processus d'adsorption peut aussi être inclus dans un phénomène de complexation de surface. Les réactions de complexation peuvent être illustrées par les réactions suivantes :



Le coefficient de distribution peut se redéfinir comme le rapport entre la somme des concentrations des complexes de surface et des complexes en solution.

Parmi les colloïdes susceptibles de complexer des radioéléments, il a été montré que les actinides se fixaient majoritairement sur la fraction organique lorsqu'elle était présente [Sheppard *et al.*, 1980 ; Kim *et al.*, 1989]. Des projets d'étude ont été lancés au niveau européen sur ces colloïdes caractérisés par une taille très petite (inférieure à 0,45 μm) et des tables de constantes de complexation ont été établies pour des actinides donnés [Heath *et Montoto*, 1995].

Van der Lee (1993) a établi un code de calcul, CHESS (CHemical Equilibrium Speciation with Surfaces), basé sur un modèle de complexation de surface entre radionucléides et colloïdes qui diffère des modèles classiques par l'introduction d'un facteur de correction électrostatique pour tenir compte de la distribution des ions autour des colloïdes. Ce code fournit la spéciation des radionucléides en fonction du pH et de la force ionique sur la base de données thermodynamiques ainsi que l'état de surface (charge et potentiel de surface) des colloïdes en fonction des mêmes paramètres. Cette modélisation a été validée sur des résultats expérimentaux par exemple pour l'adsorption d'américium sur de la silice colloïdale [Ledoux *et al.*, 6^{ème} rapport intermédiaire, 1994].

Cette approche des interactions entre colloïdes et radionucléides nous paraît très intéressante car elle permet de tenir compte d'une variation des conditions physico-chimiques de la solution sur la spéciation des radioéléments et de connaître l'état de surface des colloïdes qui détermine la stabilité de la suspension colloïdale et les interactions avec la surface du milieu naturel.

2.2.3. Modélisation de la migration des radionucléides sous forme de soluté ou sous forme complexe en milieu naturel

La modélisation de la propagation des solutés, parmi laquelle celle des radioéléments, est beaucoup plus développée actuellement que celle des colloïdes, elle intègre des données concernant les domaines de la chimie des solutions, la géochimie, l'hydrologie et la physique.

Les phénomènes à prendre en considération dans l'évaluation de la sûreté d'un stockage par la modélisation sont [Dozol *et Hagermann*, 1993] :

- la spéciation des actinides qui est fonction de la composition chimique et des propriétés rédox locales des eaux souterraines ;
- le transport des actinides (convection, diffusion en phase aqueuse...) et leur rétention dans le milieu minéral (adsorption, diffusion dans la matrice rocheuse, recristallisation ou précipitation par modification de l'environnement ionique) ;
- l'hydrogéologie du site avec notamment la détermination des chemins préférentiels de migration.

A cela s'ajoutent des modifications de l'environnement d'ordre géologique ou climatique [De Marsily, 1988].

Dozol et Hagermann (1993) distinguent deux grandes catégories de codes de calcul pour la modélisation de la migration des actinides (la liste de codes proposée n'est nullement exhaustive) :

- les codes géochimiques capables de calculer les solubilités et les concentrations des espèces solubles et résolvant des bilans matières en système fermé par exemple MINEQL [Westall et al., 1976], PHREEQE [Parkhurst et al., 1984], CHIMERE [Coudrain-Ribstein et Morel, 1987 ; Jacquier et al., 1988]

- et les modèles de transport incluant les réactions chimiques (complexation, équilibre rédox, dissolution-précipitation de minéraux...) comme CHEQMATE développé par HARWELL ou METROPOL conçu par R.I.V.M (Pays-Bas) ou bien encore le code IMPACT [Jauzein et al., 1989] développé au L.S.G.C. Ce code s'est avéré satisfaisant pour décrire le transport du strontium ou du césium en milieu poreux ; il nécessite l'introduction de données de base comme les constantes d'échange entre éléments et les constantes de dissolution-précipitation du radioélément.

L'inconvénient majeur de la première catégorie de codes réside dans l'utilisation des bases de données thermodynamiques. Certaines incertitudes subsistent dans l'étude de la spéciation des radionucléides en solution (effet de la température, de la force ionique sur le potentiel rédox...). Dans la deuxième catégorie, il faut distinguer les codes qui décrivent les interactions en terme de compétition d'ions au niveau des majeurs, l'adsorption des mineurs étant fortement contrôlé par la distribution de ces majeurs [Hodgkinson et al., 1988 ; Jauzein et al., 1989] et les modèles non compétitifs où l'adsorption est traitée par un mécanisme linéaire ou de type Freundlich ou Langmuir. Ce type de modèle ne sera satisfaisant que s'il n'y a pas modification physico-chimique de la solution puisque les coefficients de distribution sont déterminés pour des conditions particulières de pH, de force ionique...

On se référera aux travaux de Neretnieks (1980, 1987) concernant le transport des radionucléides en milieu fracturé et les phénomènes associés (diffusion et adsorption). Il aborde également le problème de la fracturation non homogène des milieux rocheux.

2.2.4 Conclusion

Les radionucléides en solution aqueuse se présentent sous 4 grandes formes chimiques : ionique M^{z+} , oxydée $M(O)_x^{z+}$, hydrolysée $M(OH)_x^{z+}$ et complexée $M(CO_3)_x^{z+}$, $M(SO_4)_x^{z+}$. Actuellement les bases de données sur la spéciation des radionucléides en fonction du pH, de la température, de la concentration ionique et de la pression en gaz se complètent encore et sont en cours de validation [Pearson et al., 1993 ; Read, 1994]. Pour décrire le transport des radionucléides avec ou sans colloïdes, il est nécessaire de connaître la forme chimique sous laquelle le radioélément se fixe sur un type de colloïde ou de surface naturelle et le type de réaction de surface, ceci afin de ne pas se cantonner à une approche descriptive en terme de " K_d ". Concernant l'introduction de colloïdes au niveau du transport, l'approche complexation de surface constitue la voie de modélisation la plus avancée.

2.3 La suspension colloïdale en milieu aqueux et ses interactions en milieu naturel en absence d'écoulement

2.3.1 Caractérisation de l'interface solide/liquide

2.3.1.1 Charge de surface et double couche électrochimique

Une particule colloïdale placée en milieu aqueux va développer une charge de surface par substitution isomorphique d'ions dans le réseau cristallin (minéraux argileux), par dissociation de groupements de surface ou par adsorption spécifique d'ions [Yariv et Cross, 1979]. Notons que la charge de surface d'un colloïde va varier en fonction de la nature même du colloïde et des facteurs physico-chimiques du milieu environnant (pH, force ionique...). Ainsi les particules argileuses ont une charge de surface permanente souvent négative ; la plupart des acides organiques portent également une charge négative. Les surfaces solides minérales développent également des charges de surface en milieu aqueux comme nous l'explicitons pour le sable d'Entraigues dans le Chapitre 3.

Pour compenser les charges surfaciques, à l'interface solide-liquide, se développe une double couche électrochimique composée d'un excès de contre-ions par rapport au reste de la solution aqueuse. Seuls les ions de signe contraire à la charge étant adsorbés, il se crée une différence de potentiel électrique entre la surface et la solution où le potentiel est nul. La relation entre la différence de concentration et le potentiel de surface (ψ_0) est donnée par l'équation de Nernst :

$$\psi_0 = \frac{k_b T}{e} \text{Log}\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (2.2)$$

avec e la charge de l'électron ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C), C la concentration ionique à la surface et C_0 la concentration ionique pour un potentiel nul.

Cette relation n'est valable que pour des charges ponctuelles et une surface plane et si la charge totale à la surface ne varie pas.

Depuis 1879, trois modèles principaux se sont succédés pour décrire de manière quantitative la distribution des ions autour d'une particule. Helmholtz (1879) assimile l'interface solide-liquide à un condensateur plan dont les faces sont composées d'une part par le solide chargé et d'autre part par la solution contenant des ions de signe contraire. A charge constante, le potentiel diminue linéairement avec l'éloignement. Puis Gouy et Chapmann proposent un modèle où les interactions coulombiques entre charges ponctuelles sont prises en compte. La séparation des charges à l'interface solide-liquide consiste idéalement en deux régions de charge opposée. Du côté du solide, la charge totale est supposée uniformément répartie sur une surface plane de potentiel ψ_0 immergée dans un électrolyte. Du côté de l'électrolyte, les ions sont considérés comme des charges ponctuelles immergées dans un milieu continu de constante diélectrique ϵ_0 . N'étant pas fortement liés à la surface, ils forment une couche diffuse autour des particules. La distribution de potentiel est reliée à la densité de charge volumique par la relation de Poisson; la distribution des ions autour de la particule est quant à elle donnée par l'équation de Boltzmann :

$$n_i = n_{i0} \exp\left(\frac{-z_i e \psi}{k_b T}\right) \quad (2.3)$$

avec n_i la concentration des ions i en surface, n_{i0} la concentration en solution (ions/l) et z_i valence des contre-ions.

A cette théorie, Stern (1924) apporte une correction importante qui consiste à ne plus considérer les ions comme des points. Ayant une taille finie, ils ne peuvent approcher la surface à plus d'une distance limite (d_{IHP}), ce qui contraint également leur concentration en surface. Il considère également la possibilité d'adsorption spécifique de certains ions et l'interaction des molécules d'eau polaires avec les ions de la solution ce qui modifie localement la constante diélectrique. Sur la base de ces nouvelles considérations, Stern et Grahame (1947) établissent un nouveau modèle où l'interface solide-électrolyte est en fait décrite comme une triple couche ionique [Figure 2.2].

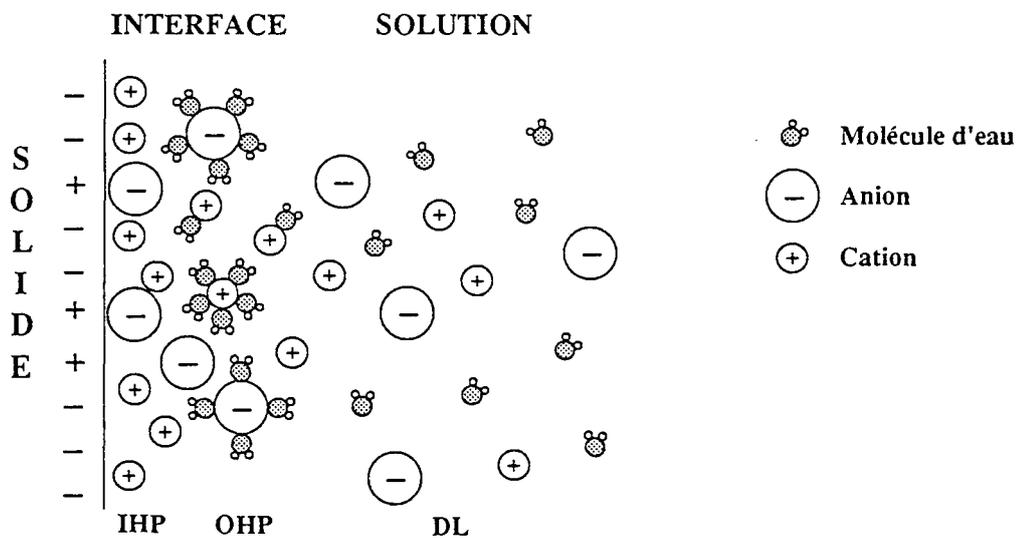


Figure 2.2 Modèle de Stern-Grahame de l'interface solide-électrolyte

IHP ou SL : plan moyen des contre-ions non hydratés (inner Helmholtz plane ou Stern layer)

OHP : plan moyen des contre-ions hydratés (outer Helmholtz plane)

DL : couche diffuse ou nuage ionique (diffuse layer)

Dans la première couche (couche de Stern) se trouvent les contre-ions non hydratés qui compensent une partie de la charge de surface ; dans la deuxième (couche de Helmholtz) viennent se placer des contre-ions hydratés ; la troisième appelée couche diffuse est constituée d'un nuage ionique et commence à la distance d_{OHP} de la surface. Par cette compensation de charge, il se crée un gradient électrostatique entre la surface solide et la solution. Le potentiel décroît linéairement dans les deux premières couches puis de façon exponentielle dans la couche diffuse selon l'équation de Poisson-Boltzmann pour atteindre une valeur nulle au sein de la solution [Figure 2.3]. Cette équation donne la relation entre le potentiel et la distribution des ions :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon_d} \sum n_{i0} z_i e \exp\left(\frac{-z_i e \psi}{k_b T}\right) \quad (2.4)$$

avec ϵ_d constante diélectrique (C²/J.m) et x distance à la surface.

Cependant cette relation ne peut être utilisée que pour des potentiels bas inférieurs à 50 mV, car pour des potentiels élevés, le calcul conduit à des concentrations en surface aberrantes. Par exemple, pour un potentiel de 200 mV, on trouve en surface une concentration de 300 N pour une concentration de 1 N en solution, ce qui est impossible du fait de l'encombrement des ions en surface.

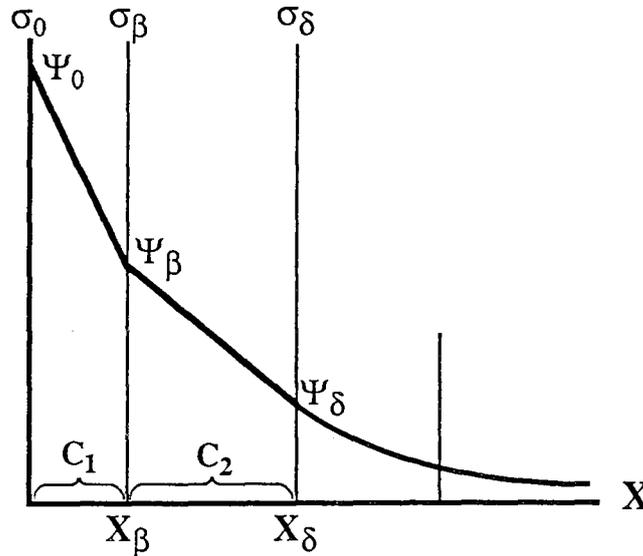


Figure 2.3 Evolution du potentiel de double couche avec la distance à la surface

Lorsque le potentiel est suffisamment petit (<50 mV), l'équation de Poisson-Boltzmann (2.4) admet comme solution simplifiée pour l'expression du potentiel de surface ψ l'équation suivante appelée approximation de Debye-Hückel :

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (2.5)$$

$$\text{avec } \kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum n_i^\circ z_i^2}{\epsilon_d k_b T}}$$

κ , homogène à l'inverse d'une longueur, est appelé longueur réciproque de Debye-Hückel. Ce facteur important dépend essentiellement de la concentration en électrolyte. κ augmente quand la concentration ionique augmente, le potentiel diminue alors rapidement avec la distance ; c'est le phénomène de compression de la double couche. Mais il dépend aussi de la valence des contre-ions. L'extension de la double couche décroît lorsque la valence des contre-ions augmente [Bolt et Bruggenwert, 1978].

Bien que la région sur laquelle le potentiel de surface diminue jusqu'à 2% de sa valeur s'étende sur $4 \kappa^{-1}$ environ, κ^{-1} est considérée comme étant l'épaisseur de la double couche et correspond à la largeur de la zone dans laquelle la concentration ionique diffère de celle du sein de la solution [Figure 2.2]. Conventionnellement κ^{-1} est définie comme la distance pour laquelle le potentiel de surface a diminué d'un facteur $e = \exp(1)$.

En fonction de la force ionique, κ aura comme expression dans l'eau à 25°C, I étant la force ionique en mol.l⁻¹ ($I = 1/2 \sum z_i^2 c_i$) :

$$\kappa = 3,283 \sqrt{I} \quad \text{nm}^{-1} \quad (2.6)$$

L'épaisseur de la double couche est de l'ordre de 3 nm à $I=10^{-2}$ M et de 96 nm à $I=10^{-5}$ M dans l'eau à 25°C.

Dans ce modèle de triple couche, la relation d'électroneutralité conduit à :

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_\delta = 0$$

La densité de charge au niveau du plan des contre-ions hydratés σ_δ s'exprime en fonction du potentiel et de la concentration ionique pour un électrolyte symétrique par [Smith, 1981] :

$$\sigma_\delta = - \frac{4n_0ze}{\kappa} \sinh\left(\frac{ze\psi_\delta}{2k_bT}\right) \quad (2.7)$$

Deux autres relations relient également les potentiels des différents plans :

$$\psi_0 - \psi_\beta = \frac{x_\beta \sigma_0}{Kx_\delta} = \frac{\sigma_0}{C_1} \quad (2.8a)$$

$$\psi_\beta - \psi_\delta = -\frac{(x_\delta - x_\beta)\sigma_\delta}{Kx_\delta} = -\frac{\sigma_\delta}{C_2} \quad (2.8b)$$

K est définie comme la capacité électrique globale de la couche de Stern par unité de surface ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) par :

$$C_T = \frac{1}{K} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad \text{avec} \quad C_{\text{diffuse}} = C_2 = \frac{d\sigma_\delta}{d\psi_\delta} \quad (2.9)$$

Il est difficile d'accéder expérimentalement à la valeur de x_δ , x_β et K. De plus, les champs électriques élevés dans la couche de Stern modifient certainement la permittivité locale.

2.3.1.2 Caractérisation quantitative du potentiel zéta de l'interface

Le comportement des systèmes colloïdaux est souvent contrôlé directement ou indirectement par la charge de surface ou le potentiel de surface des particules. Ces grandeurs dépendent de la distribution des ions et des molécules polaires à la surface du solide. Cette distribution intervient par exemple dans les calculs d'énergie d'interaction déterminant la stabilité des suspensions. Cependant, il est souvent difficile expérimentalement d'avoir accès directement à la charge de surface, par contre différentes méthodes ont été développées pour accéder au potentiel à la distance d_{OHP} de la surface appelé potentiel zéta (ζ).

Le potentiel zéta se définit comme le potentiel au niveau du plan de coupure hydrodynamique ou plan de cisaillement entre la partie "fixée" de la double couche et la couche diffuse. Ce plan correspondrait au plan externe de Helmholtz. Hunter (1981) propose une étude complète du potentiel zéta.

Parmi les méthodes de détermination de ce potentiel, nous citerons les méthodes du potentiel d'écoulement et de l'électrophorèse.

Dans la première méthode, une phase liquide est injectée dans un milieu poreux créant ainsi un gradient de pression. Le fluide entraîne dans son mouvement les charges de la zone diffuse de la double couche du solide. Ce transport de charges engendre un courant de convection I_{conv} et une différence de potentiel (potentiel d'écoulement) aux extrémités du milieu poreux. Ce champ électrique induit un courant retour de conduction I_{cond} opposé à I_{conv} qui se propage dans la solution et dans la zone fixe de la double couche. A l'équilibre, $I_{\text{conv}} = -I_{\text{cond}}$. Le potentiel zéta s'exprime en fonction du potentiel d'écoulement puis la loi de Poiseuille permet de relier la pente de la droite donnant l'intensité en fonction du débit d'entrée du fluide au potentiel zéta. Cette méthode sera utilisée pour déterminer le potentiel zéta du sable utilisé comme milieu poreux dans notre étude expérimentale (cf. Chapitre 3).

En électrophorèse, les particules solides en suspension se déplacent dans un liquide ou un gaz sous l'action d'un champ électrique, la mesure de la mobilité électrophorétique des particules est directement liée à leur charge de surface et par la suite au potentiel zéta.

La détermination de la charge de surface s'effectue également par dosage potentiométrique (titration acide-base). *Hlavacek et al. (1995)* réalisent la titration d'une suspension colloïdale de latex par du HCl. Ils interprètent les variations de pH et de concentration ionique observés par une série de mécanismes d'échange d'ions et d'ionisation de surface entre le solide et le liquide environnant. La comparaison des valeurs de charge de surface obtenues avec le modèle et par mesure électrophorétique montre que l'extrapolation pour des concentrations différentes en particules nécessite quelques précautions.

En conclusion, l'interface solide/liquide est caractérisée par la concentration de l'électrolyte et par la valence des contre-ions constituant la double-couche.

2.3.2 Déplacement des colloïdes en dehors de toute force extérieure

Sous un microscope optique, on peut observer facilement qu'en dehors de toute force extérieure, les particules constituant une suspension colloïdale se déplacent dans le fluide sous l'action de forces intrinsèques. De cette façon, les particules vont se rapprocher des surfaces solides qui les entourent ou bien entrer en collision entre elles.

2.3.2.1 Diffusion Brownienne des colloïdes

Mis en évidence pour la première fois sur des grains de pollen de 10 à 100 μm , le déplacement ou mouvement Brownien est défini comme le mouvement irrégulier, perpétuel et chaotique de particules en suspension dans les trois directions de l'espace. Il résulte de l'action combinée de l'énergie thermique des particules de la solution et des fluctuations de la force moyenne exercée sur ces particules par les molécules de fluide environnant. Dans des conditions normales, une particule soumise au mouvement Brownien est censée subir 10^{21} collisions/s.

De ce mouvement résulte la diffusion Brownienne qui est la manifestation macroscopique du mouvement thermique et se traduit par l'homogénéisation spontanée de la concentration de particules. Elle est caractérisée par un coefficient de diffusion déduit de l'énergie cinétique de translation des particules dans le milieu liquide ($= 1/2 k_b T$ le long d'un axe donné). Ce coefficient découle de la loi d'Einstein reliant la viscosité dynamique et l'énergie cinétique, $fD_{\text{bw}} = k_b T$ où f est le coefficient de friction égal à $3\pi\mu d_p$, ce qui conduit à l'équation de Stokes-Einstein [*Ruckenstein et Prieve, 1976*] :

$$D_{bw} = \frac{k_b T}{3\pi \mu d_p} \quad (2.10)$$

avec k_b constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), T température absolue (K), μ viscosité dynamique du fluide ($\text{N.m}^{-2}.\text{s}$) et d_p diamètre de la particule (m). D_{bw} est exprimé en m^2/s .

Le coefficient de diffusion dépend de la température, de la viscosité dynamique du fluide et de la taille des colloïdes, mais il est indépendant de la densité des particules. Dans l'eau à 20°C , la diffusion Brownienne pour une particule de $1 \mu\text{m}$ est de $4,3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ [Mc Dowell-Boyer et al., 1986]. Par comparaison, la diffusion moléculaire du NaCl (10^{-2}M) dans l'eau à 25°C est de $1,54 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [Handbook of Chemistry, 1985-86].

Le mouvement Brownien de translation permet aux particules de se mouvoir dans toutes les directions dans un pore ou une fracture. En plus de ce mouvement de translation, les particules sont animées d'un mouvement de rotation autour de leurs axes. En absence d'autres forces, elles s'orientent donc de façon aléatoire. Seul le mouvement de translation sera pris en considération dans le transport des colloïdes, le mouvement de rotation étant négligeable [Rodier, 1993].

En milieu poreux, la diffusion est donnée en terme de coefficient de diffusion effectif D_e ($D_e = Q_f D_{bw}$). Q_f est appelé la diffusibilité et dépend de la structure de l'espace poreux : porosité, tortuosité et constriction [Khilar et Fogler, 1987]. Un solide limitant la diffusion des particules, le coefficient de diffusion pour un milieu poreux est plus petit que dans l'eau. De Marsily (1981) donne comme valeurs du rapport (D_e / D_{bw}) 0,01 pour des bentonites compactées jusqu'à 0,7 pour des sables. Dans le domaine du génie chimique, le coefficient D_e s'exprime par la relation :

$$D_e = D_{bw} \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (2.11)$$

avec ε porosité du milieu poreux et τ tortuosité (comprise généralement entre 2 et 5)

2.3.2.2 Comparaison des différentes forces intrinsèques

Du fait de leur dimension intermédiaire entre petites molécules (quelques Angströms) et particules macroscopiques, les particules colloïdales possèdent des propriétés particulières aux deux classes d'espèces. L'analyse comparative des valeurs de quelques paramètres et forces physiques pour le cas idéal de sphères permet de constater l'importance de certaines valeurs pour les petites dimensions de particules [Tableau 2.1]. Le calcul de la force électrostatique sera explicité dans le paragraphe suivant.

Dans le tableau 2.1, apparaissent deux grandeurs dont la valeur augmente quand le diamètre des colloïdes diminue : la surface spécifique et le déplacement Brownien. Ces données sont importantes dans le transport de radionucléides et de particules. En effet, la surface spécifique se définit comme le rapport entre la surface externe de la particule et son volume apparent ou sa masse. Elle caractérise la surface potentiellement offerte à l'adsorption de solutés ou macromolécules et intervient donc dans la capacité d'adsorption des colloïdes. Quant à la vitesse de déplacement Brownien, elle apparaît prédominante par rapport à la vitesse de sédimentation pour les particules colloïdales. C'est pourquoi le phénomène de sédimentation ne sera pas pris en compte dans les études de rétention de colloïdes sur les surfaces pour des particules de dimension inférieure à $0,1 \mu\text{m}$.

Les forces de surface (forces électrostatiques) sont également plus importantes que les forces de gravité.

Diamètre (µm)	10	1	0,1	0,01
Nombre de particules (.10 ⁹ /g de particule)	0,955 <i>1,81</i>	9,55.10 ² <i>1,81.10³</i>	9,55.10 ⁵ <i>1,81.10⁶</i>	9,55.10 ⁸ <i>1,81.10⁹</i>
Surface spécifique ¹ (m ² /g)	0,3 0,57	3 5,7	30 57	300 570
Déplacement Brownien ² (µm en 1s)	0,293	0,926	2,93	9,26
Vitesse de sédimentation ³ (µm/s)	54,5 3	0,545 0,03	5,45.10 ⁻³ 3.10⁻⁴	5,45.10 ⁻⁵ 3.10⁻⁶
Poids apparent d'une particule (N) (= mg)	1,03.10 ⁻¹⁴ 5,15.10⁻¹⁵	1,03.10 ⁻¹⁷ 5,15.10⁻¹⁸	1,03.10 ⁻²⁰ 5,15.10⁻²¹	1,03.10 ⁻²³ 5,15.10⁻²⁴
Force électrostatique ⁴ (N)	2,5.10 ⁻¹⁴	2,5.10 ⁻¹⁶	2,3.10 ⁻¹⁸	1,3.10 ⁻²⁰

Tableau 2.1 Calcul théorique de quelques caractéristiques de particules sphériques dans la gamme colloïdale en solution aqueuse (T=20°C)

(densité des particules = 2 g/cm³ et 1,055 g/cm³ (valeurs en gras))

$$1 : S_p = \frac{6}{\rho_p \cdot d_p} ; 2 : \bar{x} = \sqrt{\frac{2k_b T t}{3\pi\mu d_p}} \quad (T=20^\circ\text{C}; \mu=10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}) ; 3 : u_{\text{Stokes}} = \frac{(\rho_p - \rho_f) g d_p^2}{18\mu}$$

4 : Force calculée entre deux sphères : potentiel de surface de 100 mV, distance entre surfaces de 10 nm, force ionique de 1 mM NaCl (d'après Gregory, 1975).

En conclusion, en absence de forces extérieures, le déplacement des colloïdes en phase aqueuse est gouverné par le mouvement Brownien et le phénomène d'attachement par les interactions électrostatiques.

2.3.3 Les forces colloïdales d'interaction

Du fait de la charge de surface des colloïdes et des surfaces naturelles ainsi que de l'existence des doubles couches liées à cette charge, des forces d'interaction de nature électrochimique vont se développer entre les éléments du système.

* Répulsion électrostatique de la double couche diffuse

Lors d'un contact entre une surface plane et un colloïde ou deux colloïdes, le recouvrement des couches diffuses conduit à une répulsion électrostatique entre les deux solides. Une expression du potentiel d'interaction entre une sphère et un plan sera la suivante pour une distance d'interaction (x) grande devant l'épaisseur de la double couche [Gregory, 1975] :

$$V_{DC} = 64 \pi \epsilon_d a_p \left(\frac{k_b T}{ze} \right)^2 \gamma_1 \gamma_2 \exp(-\kappa x) \quad (2.12)$$

$$\text{avec } \gamma_i = \tanh\left(\frac{ze\zeta_i}{4k_b T}\right) = \frac{\exp(ze\zeta_i/2k_b T) - 1}{\exp(ze\zeta_i/2k_b T) + 1}$$

a_p étant le rayon du colloïde (m), z la valence des ions de la solution.

Pour calculer ce potentiel entre deux sphères de rayon a_1 et a_2 et de potentiel zéta ζ_1 et ζ_2 , a_p sera remplacé par $(a_1 a_2 / a_1 + a_2)$.

Si $a_1 = a_2$,

$$V_{DC} = 32 \pi \epsilon_d a_p \left(\frac{k_b T}{ze} \right)^2 \gamma^2 \exp(-\kappa x) \quad (2.13)$$

Ces expressions sont formulées à partir d'une approximation de superposition linéaire entre potentiels d'interaction. Mais en fait, l'interaction entre surfaces amène dans la plupart des systèmes une modification du potentiel de surface ou de la charge de surface ; l'interaction se fait hors équilibre avec un flux d'ions à l'interface liquide-solide.

Chenevière (1989) a mis en évidence expérimentalement ce mouvement d'ions au cours de l'adsorption de bactéries sur du sable ; il a quantifié par dosage une libération de protons et une adsorption d'ions Na^+ et Cl^- .

Rajagopalan et Kim (1981) considèrent que les forces de double couche peuvent agir sur une distance de 100 nm.

* *Force attractive de van der Waals*

Les forces de London-van der Waals sont des forces attractives d'origine électromagnétique traduisant les interactions dipôle-dipôle existant entre les molécules de chaque colloïde. L'approche de *Hamaker (1937)* pour les calculer est basée sur l'additivité de toutes les forces intermoléculaires. *Ruckenstein et Prieve (1976)* donnent comme expression du potentiel d'interaction entre deux sphères de rayon a_p :

$$V_{VDW} = - \frac{A}{6} \left(\frac{2(H+1)}{H(H+2)} + \ln \left(\frac{H}{H+2} \right) \right) \quad (2.14)$$

avec $H = \frac{x}{a_p}$ x : distance d'interaction

A est la constante de Hamaker, elle dépend des indices de réfraction des corps interagissants et du milieu dans lequel ils se trouvent. Les valeurs typiques de A pour des colloïdes en phase aqueuse sont comprises entre $3 \cdot 10^{-21}$ et 10^{-19} J [*Stumm et Morgan, 1981; Gregory, 1989*].

Khilar et Fogler (1987) montrent que ces forces agissent sur une distance de 10 nm et que leur magnitude est comparable à celle des forces répulsives de double couche.

Lorsque x devient très petit devant a_p , l'expression (2.14) se réduit à :

$$V_{VDW} = - \frac{A a_p}{12x} \quad (2.15)$$

Cette expression est également utilisée pour décrire l'interaction entre une surface plane et une sphère [*Spielman et Cukor, 1973*].

* *Répulsion de Born*

La répulsion de Born (V_B) est intégrée dans les équations de calcul général de l'énergie d'interaction entre surfaces. Elle résulte de l'interaction des nuages électroniques des surfaces à très faible distance (0,1 à 0,2 nm). *Ruckenstein et Prieve (1976)* donnent une expression du potentiel qui en résulte entre une sphère et un plan semi-infini faisant intervenir un diamètre de collision, σ_c de l'ordre de 5 Å :

$$V_B = \frac{A\sigma_c^6}{7560} \left(\frac{8a_p+x}{(2a_p+x)^7} + \frac{(6a_p-x)}{x^7} \right) \quad (2.16)$$

2.3.4 Les modèles d'interaction des particules

Les modèles d'interaction entre deux colloïdes ou entre une surface et un colloïde dépendent de la façon dont on caractérise les particules. Une particule peut être caractérisée de deux manières différentes :

- soit comme une particule chargée de masse donnée, les interactions entre particules seront alors décrites par un modèle physique électrostatique (théorie D.L.V.O) ;
- soit comme une surface possédant un certain nombre de sites actifs sur lesquels viennent s'adsorber des contre-ions, les interactions sont décrites dans ce cas par une loi d'action de masse.

2.3.4.1 Modèle physique électrostatique résultant des forces colloïdales : la théorie DLVO et ses limites

* *Calcul de l'énergie totale d'interaction*

La première théorie concernant l'énergie totale potentielle d'interaction (V_T) entre deux colloïdes ou entre une surface minérale et un colloïde, est la théorie D.L.V.O (Derjaguin et Landau, Verwey et Overbeek) qui a été développée pour évaluer quantitativement la somme des forces attractives et répulsives, elle ne prend en considération que l'attraction de van der Waals et la répulsion des couches diffuses. Elle a été utilisée avec succès par *Leitzement (1984)* pour décrire le passage de particules de latex dans des colonnes de billes de verre dans différentes conditions physico-chimiques selon un procédé de chromatographie hydrodynamique.

La théorie D.L.V.O est valable lorsque les particules sont éloignées, mais à distance d'interaction plus faible (0,2 nm) l'énergie de répulsion de Born doit être prise en compte dans l'écriture de V_T .

La figure 2.4 illustre la relation entre l'énergie potentielle totale (2.17) et la distance entre une particule et une surface, ainsi que la variation de cette énergie avec la force ionique de la solution environnante.

$$V_T = V_{VDW} + V_{DC} + V_B \quad (2.17)$$

Sur cette figure, on retrouve le résultat déjà établi sur la relation entre l'épaisseur de la double couche et la concentration en électrolyte. Plus la concentration ionique augmente, plus le potentiel total devient attractif et plus l'épaisseur de la double couche se réduit.

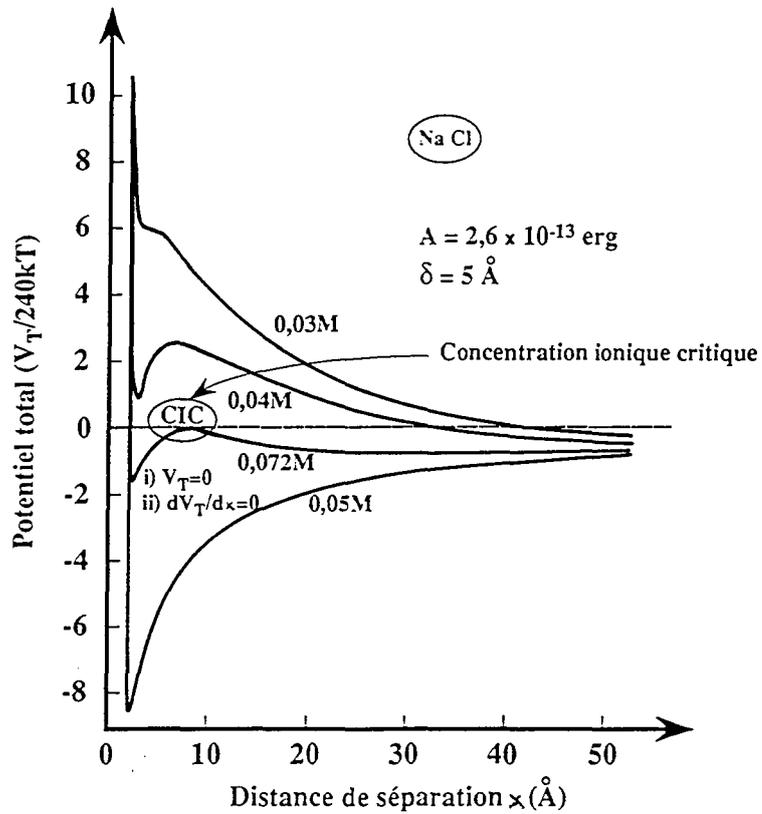


Figure 2.4 Exemple de calcul d'interaction totale en fonction de la force ionique [d'après Khilar et Fogler, 1987]

Sur un profil type de l'énergie d'interaction, trois points particuliers sont distingués : une énergie minimale primaire (V_p ou minimum de van der Waals), une barrière énergétique (V_b) et un minimum secondaire (V_s) [Figure 2.5].

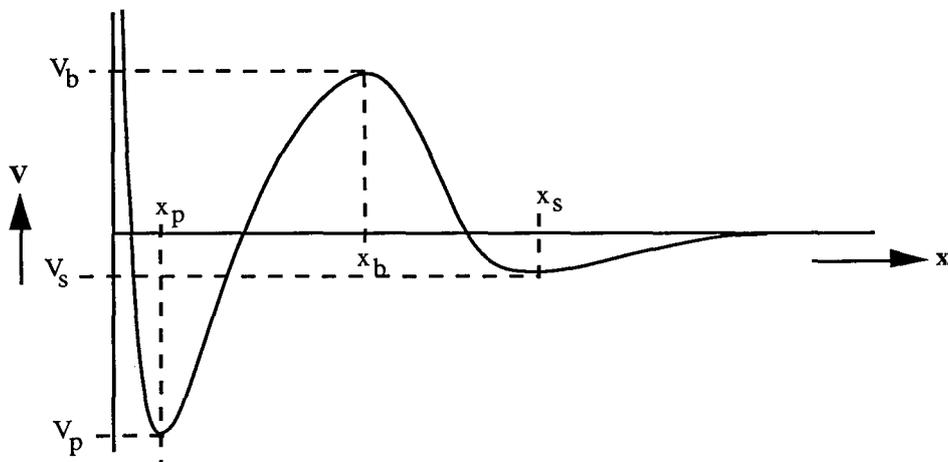


Figure 2.5 Courbe type de l'énergie d'interaction totale entre deux surfaces

Chapitre 2

Le minimum primaire est toujours présent, mais la barrière énergétique et le minimum secondaire peuvent ou non exister en fonction des paramètres chimiques de la solution. Si le minimum secondaire est suffisant, on peut s'attendre à une fixation faible et réversible. Si la valeur de la barrière énergétique est insignifiante, les colloïdes sont piégés dans le "puits" d'énergie primaire et sont fixés irréversiblement. L'influence de V_b ou de V_s est évaluée par rapport à l'énergie propre des particules composée principalement de l'énergie thermique, moteur du mouvement Brownien et de l'énergie hydrodynamique quand le fluide sera soumis à un écoulement [van der Lee, 1994].

* Limites de la théorie DLVO

Les critiques actuelles de la théorie DLVO concernent les hypothèses de base de cette théorie d'interaction entre surfaces : étendue infinie des surfaces planes ; contre-ions représentés par des points, propriétés diélectriques uniformes dans la phase liquide, interactions entre ions dans la couche diffuse non prises en compte.

Elles reposent aussi sur le fait qu'il a été montré que cette théorie n'est pas appropriée pour décrire les interactions entre colloïde et collecteur lorsqu'une barrière répulsive existe, ce qui est généralement le cas dans les milieux naturels où les surfaces minérales et les particules sont chargées de la même façon, sauf lorsqu'il y a un recouvrement par des oxydes de fer. Expérimentalement, la quantité de particules de latex retenues sur des surfaces de géométrie simple est supérieure à celle prédite par la théorie D.L.V.O [Hull et Kitchener, 1969 ; Bowen et Epstein, 1979 ; Gregory et Wishart, 1980], de même pour des particules argileuses sur des billes de verre répulsives [De Cayeux, 1990].

Ces constatations conduisent à prendre d'autres forces colloïdales en considération dans le calcul du potentiel d'interaction total entre surfaces. Ces forces colloïdales répertoriées ne sont actuellement pas prises en compte dans la plupart des études sur l'interaction colloïdale mais leur importance tend à être mise en évidence depuis une dizaine d'années.

On distingue :

- les forces d'hydratation qui augmentent la répulsion entre surfaces dans des électrolytes à fortes concentrations en agissant sur une distance de 1,5 à 4 nm [Claesson, 1987]. Elles ont été soupçonnées en observant par exemple le gonflement de certaines argiles [Pashley et Israelachvili, 1984] ;

- les forces hydrophobes mises en évidence sur des surfaces minérales qui favorisent l'agrégation. Elles semblent agir sur de très grandes distances 80-100 nm [Christenson, 1988]. Une différence de comportement en découle entre colloïdes hydrophile et hydrophobe : la mobilité des premiers est accrue par rapport aux seconds en milieu poreux [McCarthy et al., 1993] ;

- les répulsions stériques qui apparaissent lorsque la surface des particules comporte des macromolécules adsorbées [Gregory, 1976] ;

- l'attraction de Coulomb entre atomes structuraux due à Langmuir (1938) ;

- les forces de répulsion osmotique résultant de la dilution de l'augmentation de concentration créée par la présence d'une particule chargée près d'une surface [Baveye, 1995].

** Application de la théorie DLVO à la stabilité des suspensions colloïdales*

La déstabilisation d'une suspension colloïdale peut être due à :

- une augmentation de la concentration en électrolyte qui induit la compression de la couche diffuse autour des particules ;
- un ajustement du pH au point de charge nul des particules ;
- la présence de contre-ions qui s'adsorbent préférentiellement sur les particules et font décroître la charge de surface de telle sorte que les forces attractives dominent entre les colloïdes.

L'utilisation de suspensions colloïdales dans des expérimentations passe donc par la détermination des conditions de concentration ionique et de pH qui créent la déstabilisation de la solution afin de définir le domaine où le paramètre floculation n'intervient pas. La théorie D.L.V.O permet de relier des phénomènes de coagulation/précipitation observables expérimentalement à une variation d'énergie totale d'interaction entre colloïdes [Figure 2.6].

La floculation des particules intervient par ajout de solution saline dans une suspension colloïdale, l'énergie totale d'interaction vérifie alors les relations

$$\frac{dV_T}{dx} = 0 \text{ et } V_T = 0 \quad (2.18)$$

En appliquant ces conditions à l'expression de V_T ($V_T = V_{DC}$ (eq.2.13) + V_{VDW} (eq.2.14)), Gregory (1989) donne l'expression de la concentration critique de floculation en électrolyte symétrique ($z-z$) entre deux particules identiques :

$$C_f = K \left(\frac{\gamma^4}{A^2 z^6} \right) \text{ avec } K = \frac{9,75B^2 \epsilon_0^3 k_b^5 T^5}{e^2 N_A} \quad (2.19)$$

où K est une constante dépendant des propriétés du milieu dispersant, B est égal à $4,36 \cdot 10^{20}$, A est la constante de Hamaker et γ est défini pour l'équation (2.12).

Lorsque le potentiel zéta est très grand, γ approche de l'unité et la concentration critique devient inversement proportionnelle à la puissance 6 de la valence z de l'électrolyte. Cette relation entre C_f et $1/z^6$ est appelée loi de Schulze-Hardy. Cependant cette loi n'est vérifiée que dans quelques cas, par exemple pour la floculation de latex en présence de différents sels [Greene et Saunders, 1970].

La floculation des colloïdes peut avoir un effet dans les phénomènes de transport puisque la taille des particules augmentant, des phénomènes de colmatage des pores ou des fractures du milieu poreux peuvent apparaître. La vitesse des colloïdes peut également changer par effet de chromatographie hydrodynamique (cf. §2.4.2.2). Un état de stabilité de la suspension colloïdale peut également créer la déstabilisation d'un milieu poreux argileux par diminution de la concentration ionique environnante [Souto, 1994].

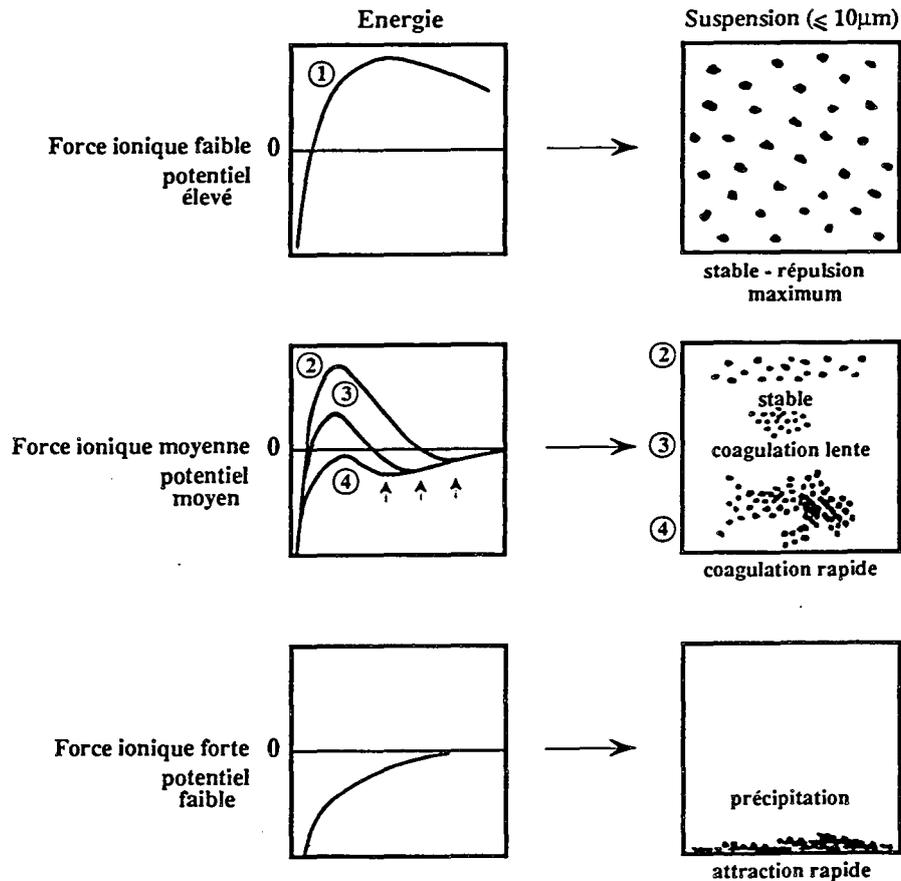


Figure 2.6 Relation entre la variation d'énergie d'interaction entre particules et les phénomènes macroscopiques de coagulation/précipitation

2.3.4.2 Approche thermodynamique : modèle de loi d'action de masse

La critique principale formulée contre l'approche électrostatique des interactions (théorie D.L.V.O) est qu'elle ne peut pas prendre en compte directement une modification de l'environnement ionique de la solution. La seule alternative paraît être la description de l'adsorption d'une particule sur une surface solide microscopiquement par des réactions à l'échelle moléculaire qui permet de faire varier dans la modélisation la composition de la phase aqueuse. La base de ce type de modèle est un schéma réactionnel de l'interaction entre particules et surface solide constitué après identification et quantification des réactions élémentaires moléculaires [Chenevière, 1989]. L'une des limites de cette approche est la nécessité de connaître de façon précise les fractions de sites des surfaces entrant en jeu dans les réactions d'adsorption.

Nous avons décrit dans cette partie (2.3) les mécanismes d'attachement des particules entre elles ou sur une surface solide. Dans la modélisation globale du transport des colloïdes, l'intégration des forces d'interaction se fera sous différentes formes : par l'utilisation d'un coefficient de distribution (modélisation linéaire), sous la forme d'un coefficient de filtration, ou encore directement sous la forme d'un potentiel.

2.4 Transport de particules colloïdales en milieu poreux ou fracturé

2.4.1 Introduction

Lorsqu'un panache de contamination constitué par des colloïdes pénètre dans une zone de milieu naturel, deux échelles d'observation donnent les principaux phénomènes à prendre en compte : à l'échelle particulaire, on considèrera l'approche des surfaces minérales, les mécanismes de collision et les mécanismes d'attachement ; à l'échelle systémique, on observera la migration globale des polluants.

Si le transport de solutés en milieu poreux est aujourd'hui décrit de façon satisfaisante, il n'en est pas de même pour le transport de particules colloïdales couplé ou non avec des radioéléments qui reste largement empirique dans sa prévision quantitative. La compréhension des mécanismes de transport des particules repose d'une part sur la théorie des interactions physico-chimiques entre surfaces solides et colloïdes, ce que nous avons considéré dans la partie précédente et d'autre part sur les phénomènes de convection-dispersion dans les pores ou les fractures des milieux naturels.

Malgré de nombreux travaux entrepris depuis une cinquantaine d'années pour décrire les interactions entre solides en présence ou non d'hydrodynamique, il est apparu jusqu'à présent difficile de concevoir un modèle global pouvant prévoir le comportement de colloïdes dans un milieu soumis à une modification transitoire des conditions physico-chimiques. Nous allons dans la suite détailler les principales approches théoriques et modélisatrices du transport de colloïdes en milieu naturel actuellement utilisées:

Précisons d'abord quelques termes. Sous le terme de transport ou de migration sont regroupées les phases de déplacement pur des colloïdes en phase aqueuse sans interaction avec le milieu poreux et les phases de rétention mécanique ou physico-chimique sur des sites favorables intergrains ou surfaciques. Pour décrire le déplacement sans interactions d'un colloïde, nous emploierons le terme de passage, pour la rétention mécanique, le terme de capture ; pour la rétention physico-chimique, le terme d'adsorption.

Le schéma 2.7 illustre le devenir d'une particule en milieu poreux ou fracturé avec ses phases de passage et de rétention.

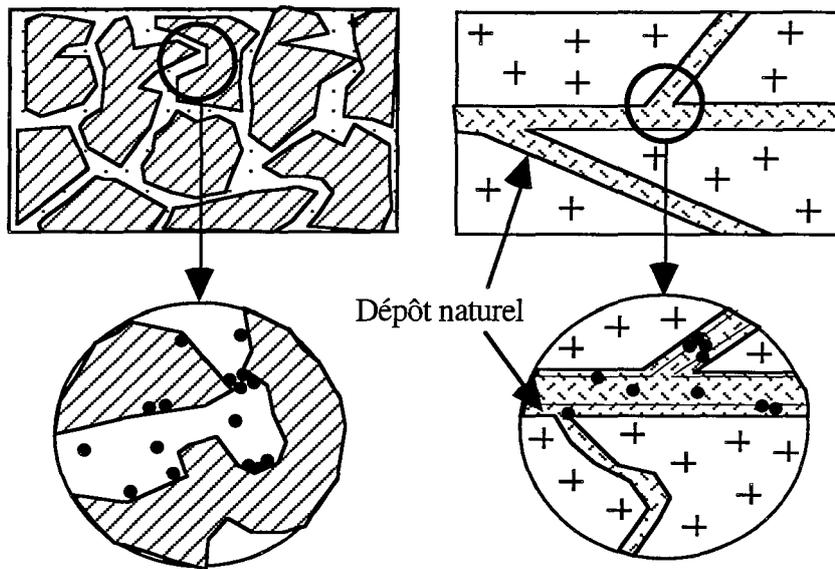


Figure 2.7 Passage et sites de capture de particules en milieu poreux et fracturé
(Par dépôt naturel, nous entendons le remplissage des fractures par les produits de dégradation de la roche mère)

2.4.2 Phénomènes d'approche des surfaces minérales

Avant que les forces d'interaction puissent intervenir entre deux colloïdes ou entre une surface minérale et un colloïde, les particules doivent être transportées dans le milieu poreux et s'approcher des surfaces. Cette approche peut s'effectuer de deux façons : par diffusion Brownienne ou par convection-advection sous l'effet d'un flux. Nous avons explicité au paragraphe 2.3.2 le mouvement Brownien et le déplacement résultant des particules. Par convection, les particules colloïdales suivent les lignes de courant du fluide au sein du milieu poreux. A l'approche d'un collecteur, les particules sont soumises à l'action de forces qui dévient leur trajectoire par rapport à celle du fluide.

2.4.2.1 Ecoulement d'un fluide aqueux en milieu naturel

** Ecoulement convectif en milieu poreux*

La convection est décrite par la loi macroscopique fondamentale gouvernant le flux d'un fluide newtonien dans un milieu poreux établie par Darcy en 1856. Il a montré expérimentalement sur une colonne de sable qu'il existe une relation linéaire entre le débit de filtration, la nature du matériau filtrant et le gradient de charge hydraulique. La généralisation de cette relation en terme de vitesse conduit à :

$$\mathbf{U} = -K_h \text{grad}H \quad (2.20)$$

où \mathbf{U} est le vecteur vitesse de Darcy (vitesse moyenne de flux) ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), K_h le coefficient de perméabilité de Darcy ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) ou conductivité hydraulique en science des sols et H la charge hydraulique (m).

Le coefficient K_h caractérise l'aptitude du terrain à se laisser traverser et l'aptitude du fluide à percoler. Par analogie avec la relation de Hagen-Poiseulle sur le rayon hydraulique et en introduisant la perméabilité intrinsèque du milieu, k (Darcy ou m^2), indépendante du fluide qui percole et caractérisant le sol, on montre que :

$$K_h = \frac{\rho_f g}{\mu} k \quad (2.21)$$

En considérant la formule de Darcy comme une loi de mouvement, sa généralisation à un écoulement tri-dimensionnel avec l'hypothèse que le fluide est incompressible conduit à :

$$\mathbf{U} = \frac{-k}{\mu} \mathbf{grad}(p + \rho_f g z) \quad (2.22)$$

avec p , la pression statique au dessus d'un niveau de référence z . La perméabilité k est mathématiquement un tenseur à 9 coefficients exprimant la variation de cette propriété dans les trois directions de l'espace due à la stratification, à la sédimentation croisée...

Le principe de la conservation de la masse pour l'eau conduit à

$$\frac{\partial(\rho_w \varepsilon_T)}{\partial t} = - \operatorname{div}(\rho_w \mathbf{U}) - \rho_f S \quad (2.23)$$

S est un terme source (eau extraite par pompage, eau infiltrée), ε_T est la porosité totale. En écoulement permanent avec $S = 0$, l'équation se réduit à $\operatorname{div}(\rho_w \mathbf{U}) = 0$.

** Ecoulement en milieu fracturé*

Deux approches existent pour incorporer un réseau de fractures dans un modèle d'écoulement : l'approche par équivalence à un milieu poreux et l'approche par une fracturation discrète. Quand le flux est restreint à une zone de grande perméabilité, le système peut être décrit par un modèle multi-couche en milieu poreux. Si les fractures sont dispersées, il est possible de définir un Volume Élémentaire Représentatif comportant un nombre moyen de fractures. Un modèle d'écoulement en milieu poreux avec double porosité sera représentatif du système réel. Cependant l'approche la plus prometteuse est le réseau de fractures discrètes dans 2 ou 3 dimensions de l'espace qui considère chaque fracture ou une distribution statistique des propriétés hydrogéologiques [Cacas et al., 1990]. A partir d'un réseau de canaux, Moreno et Neretnieks (1991) proposent une relation entre la déviation standard du débit moyen dans un canal σ et un Péclet dynamique mesuré :

$$\sigma = \frac{3}{2} \left[\ln \left(\frac{2}{P_e} + 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2.24)$$

Quand le flux est connu dans une fracture, on peut introduire un certain nombre d'interconnexions entre les canaux ; en fait l'interconnexion, l'ouverture et la largeur des fractures sont souvent exprimées en terme de surface mouillée par unité de volume de roche. La description de la variation d'ouverture des fractures est apparue comme très importante dans l'étude de l'écoulement mais du fait des difficultés expérimentales de validation, très peu de modèles sont proposés [Moreno et al., 1988]. Des méthodes expérimentales sont actuellement en développement pour étudier la fracturation, par exemple la quantification de la surface spécifique des fractures sur des images obtenues au microscope électronique à balayage confocal [Heath et Montoto, 1995] ou la mesure de porosité par détection d'ions hydrogènes [Pleinert et Degueldre, 1995]. Cependant ces techniques ne sont pas applicables in-situ.

Chapitre 2

Actuellement, on prend comme ordre de grandeur d'ouverture de fracture 10^{-5} m pour une fracture représentative dans un granite de stockage. La porosité de roches cristallines telles les gneiss ou les granites va de 0,02 à 1,8%, d'autres roches comme les grès ont des porosités de plus de 15% [De Marsily, 1981]. La limite inférieure de la porosité de matrice pour des roches cristallines est de $2 \cdot 10^{-3}$ d'après *Grisak et Pickens (1981)*.

La vitesse d'écoulement dans une zone fracturée peut être calculée à partir de l'équation de Darcy modifiée :

$$U = - \frac{1}{12\mu} b^2 \nabla p \quad (2.25)$$

avec b , ouverture de la fracture et ∇p , gradient de pression entre l'entrée et la sortie de la fracture.

Le modèle conceptuel le plus couramment employé pour décrire le transport de radionucléides en milieu fracturé est un système de fractures simples parallèles dont les deux plans sont séparés par une distance constante et pour laquelle les lois simples de transport s'appliquent [Ledoux et de Marsily, 1984 ; Rasmuson et Neretnieks, 1986]. Cette approche réduit la complexité d'un réseau de fractures en une fracture ayant les propriétés moyennes de toutes les autres. Le système global est représenté par une seule fracture pour laquelle il est facile d'établir les bilans de masse pour solutés et particules. On introduira mathématiquement un facteur de dispersivité pour exprimer les variations de débit et la rugosité de la surface interne du système total.

* Lignes de courant et vitesse d'un fluide dans un lit poreux

Aux lignes de courant est attribuée une fonction de courant $\phi(r, \theta)$ qui permet d'exprimer par dérivation le champ de vitesse du fluide (u_r, u_θ) en coordonnées sphériques [Prieve et Ruckenstein, 1974 ; Rajagopalan et Tien, 1979] [Figure 2.8]. Cette fonction est obtenue en résolvant les équations de Navier-Stokes à partir d'un bilan de quantité de mouvement sur les forces de pesanteur, de pression et de viscosité s'exerçant sur le fluide [Midoux, 1985].

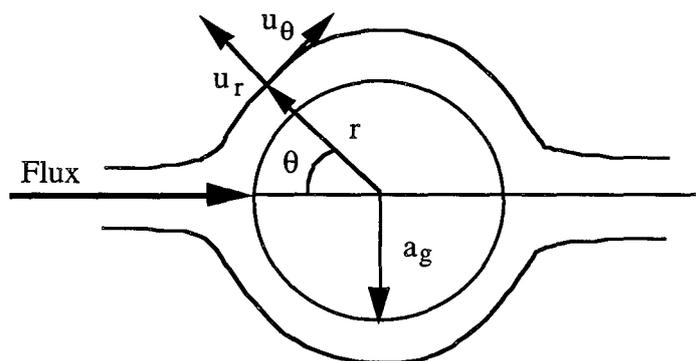


Figure 2.8 Lignes de courant et champ de vitesse autour d'un collecteur sphérique en régime laminaire

Les équations de Navier-Stokes sont écrites pour un fluide respectant les hypothèses suivantes :

- le fluide est newtonien homogène : il y a alors une relation linéaire entre les contraintes de frottement et les vitesses angulaires de déformation ;

- le fluide est incompressible donc ρ est constante ;
- la vitesse du fluide à la paroi est nulle ;
- on est en régime de Stokes, c'est-à-dire que les forces de pesanteur sont négligeables devant les forces de viscosité (nombre de Reynolds $\ll 1$).

Lorsque le collecteur sphérique fait partie d'un garnissage, il faut tenir compte de la porosité dans l'expression des vitesses du fluide.

Le modèle le plus couramment utilisé pour décrire l'écoulement d'un fluide en milieu poreux est le modèle des cellules libres de *Happel (1958)*. Dans ce modèle, le lit poreux est considéré comme un ensemble de collecteurs sphériques, chacun étant entouré d'une enveloppe de liquide. Le diamètre de cette enveloppe, $2b$, est tel que la porosité de l'ensemble collecteur + enveloppe est égale à la porosité globale du lit poreux.

La fonction de courant et les vitesses du fluide sont établies au niveau de cette entité, pour $a_g < r < b$. Une expression approchée de la fonction de courant, valable pour r tendant vers a_g est [*Rajagopalan et Tien, 1979*] :

$$\phi(r, \theta) = \frac{3}{4} u_{\infty} A_s (r - a_g)^2 \sin^2 \theta \quad (2.26)$$

avec u_{∞} la vitesse du fluide loin du collecteur, a_g le rayon du collecteur sphérique et A_s paramètre adimensionnel tel que :

$$A_s = \frac{2(1-y^5)}{2-3y+3y^5-2y^6} = \frac{2(1-y^5)}{\omega} \quad (2.27)$$

$$\text{avec } y = (1-\epsilon)^{1/3}$$

Ce paramètre est également utilisé en théorie de la filtration pour calculer le facteur d'efficacité (§2.4.4.3).

2.4.2.2 Forces s'exerçant sur une particule et vitesse de la particule au voisinage d'un collecteur sphérique

Une particule en mouvement dans un milieu poreux s'approchant d'une surface collectrice est soumise aux forces suivantes : les forces d'interaction de double-couche et de van der Waals (F_{DC} et F_{VDW}), la gravité (F_g), la poussée d'Archimède (F_a) et la force hydrodynamique (F_h). Les composantes de la force hydrodynamique dépendent de la distance de séparation entre la particule et l'obstacle qui influe sur la particule.

La force hydrodynamique peut se décomposer en trois termes obtenus en résolvant les équations de Navier-Stokes pour le fluide entourant la particule [*Rajagopalan et Tien, 1979*]

- F_{ht} , la composante de translation de la particule fonction de la vitesse de la particule ;
- F_{hr} , la composante due à la rotation de la particule en présence de l'obstacle ; en effet, en vertu de la condition de non-glissement (annulation de la vitesse en surface du collecteur), la vitesse de la particule est plus petite du côté face à l'obstacle que de l'autre. Ce gradient de vitesse ou vitesse de cisaillement induit sur la particule un couple de rotation ;
- F_{hm} , la composante du mouvement du fluide en présence de la particule et de l'obstacle.

Hubbe (1984) utilise une approche similaire pour décrire la force hydrodynamique agissant sur une particule proche d'une surface plane. Il décompose la force hydrodynamique en deux composantes, la force tangentielle F_D ("drag" force) et la force orthogonale F_L ("lift" force) [Figure 2.9] :

$$F_D = 32,06 a_p^2 \tau_0 \quad (2.28)$$

$$F_L = 81,2 \mu^{-1/2} \nu^{-1/2} a_p^3 \tau_0^{3/2}$$

avec τ_0 contrainte à la paroi (Pa) ; $\tau_0 = \mu \gamma$ pour un fluide newtonien où γ est le gradient de vitesse (cisaillement) donné pour un milieu poreux par $\gamma = \frac{4 u}{r_t}$ [Chauveteau, 1982].

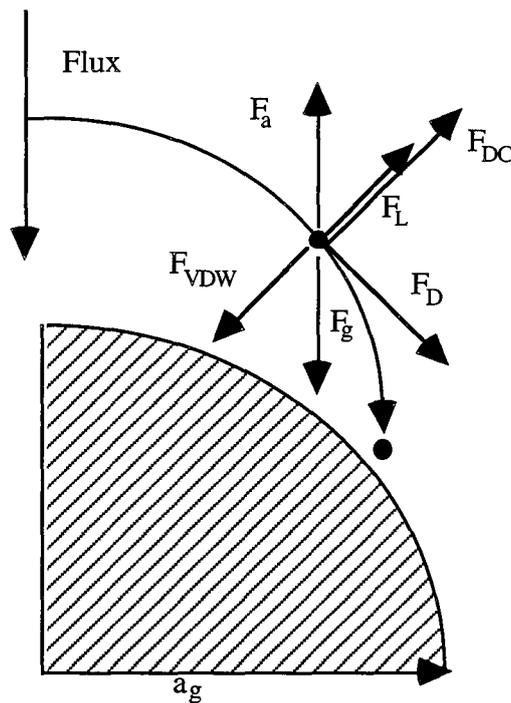


Figure 2.9 Bilan des forces agissant sur une particule proche d'un collecteur sphérique

Du fait du mouvement de translation et du mouvement de rotation, les particules au voisinage du collecteur ne suivent plus les lignes de flux. Lorsqu'on ne considère que l'hydrodynamique (ni forces de surface ni mouvement Brownien), les composantes de la vitesse de la particule s'expriment avec un facteur de correction par rapport aux vitesses du fluide [Adamczyk et al., 1983] :

$$v_r = F_1 F_2 u_r \quad (2.29)$$

$$v_\theta = F_3 u_\theta$$

De plus, les composantes perpendiculaires et tangentielles de la diffusion de la particule sont reliées au coefficient de diffusion Brownienne par [Adamczyk et al., 1983] :

$$D_r = F_1 D_{bw} \quad (2.30)$$

$$D_\theta = F_4 D_{bw}$$

Il a été montré que, dans certains cas, la vitesse des particules browniennes peut être plus importante que celle du fluide : c'est ce qu'on appelle l'effet de chromatographie hydrodynamique. Du fait de leur taille par rapport à celle des pores dans lesquels elles circulent, les particules n'échantillonnent pas toutes les vitesses du fluide, notamment les plus petites vitesses existant le long des parois [Figure 2.10] [Small, 1974 ; Dodds, 1982 ; Leitzelment, 1984].

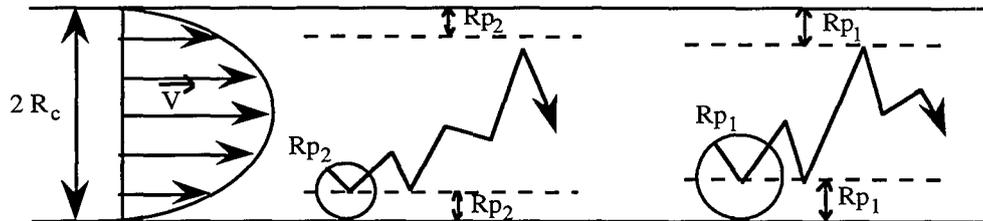


Figure 2.10 Effet d'exclusion stérique dans un tube capillaire pour deux particules de diamètres respectifs d_{p1} et d_{p2} avec $d_{p1} > d_{p2}$

Dans un modèle simple de tubes capillaires, le retard du fluide porteur par rapport aux particules s'exprime par un facteur R_f :

$$R_f = \frac{\text{temps de passage du fluide porteur}}{\text{temps de passage des particules}} \quad (2.31)$$

$$= 1 + 2 \left(\frac{a_p}{R_c} \right) - \left(\frac{a_p}{R_c} \right)^2$$

avec a_p rayon de la particule et R_c rayon du capillaire. Cette relation n'est applicable que si $R_c \gg a_p$. Pour un milieu poreux dont les pores ont un rayon hydrodynamique d'environ $10 \mu\text{m}$, R_f est égal respectivement à 1,002, 1,02 et 1,2 pour des colloïdes de 0,01, 0,1 et $1 \mu\text{m}$ en diamètre. La vitesse des particules ne sera modifiée que pour des dimensions proches du micron.

2.4.3 Collision des particules avec une surface minérale et attachement

2.4.3.1 Mécanismes de collision des particules

Pour une particule brownienne, les mécanismes de collision sont au nombre de trois [Herzig et al., 1970] :

- la diffusion Brownienne (cf. § 2.3.2) : elle va permettre aux particules de pénétrer dans de petites infractuosités ou dans des cavités ;

- l'interception directe : en suivant une ligne de courant sous l'effet de l'advection, une particule pourra être directement interceptée sur une surface lorsque la ligne de courant s'approche à moins de $d_p/2$ de la surface du milieu poreux [Figure 2.11]. L'interception est fonction du paramètre $\left(\frac{d_p}{d_g} \right)^2$. Elle interviendra dans les zones de constriction, notamment en cas de forte tortuosité de la géométrie des pores et le long des grains [Corapcioglu et al., 1987] ;

- la *sédimentation* : pour des particules de densité très différente du fluide, la sédimentation peut dévier les particules des lignes de flux. Le paramètre contrôlant la sédimentation est la vitesse de Stokes pour des particules sphériques. L'impact par inertie est négligeable en milieu aqueux.

Ces processus sont valables aussi bien en milieu poreux qu'en milieu fracturé, l'interception se fera sur les murs des fractures.

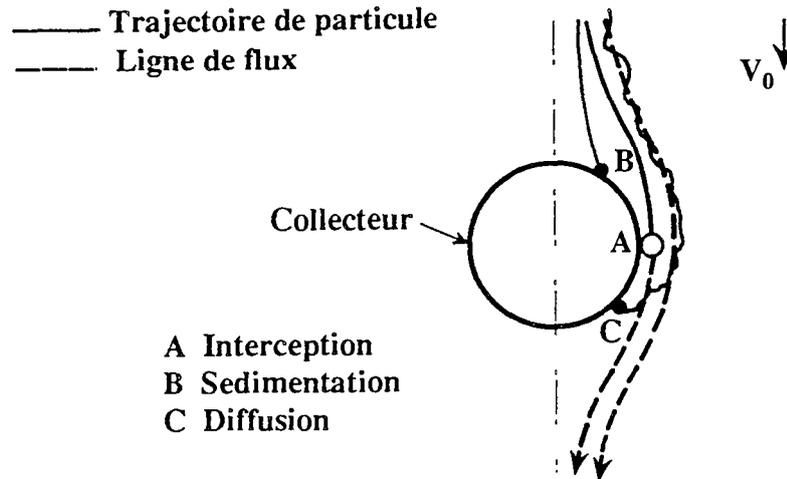


Figure 2.11 Mécanismes de transport et de capture d'une particule brownienne dans le champ d'un collecteur sphérique [extrait de Yao *et al.*, 1971]

2.4.3.2 Mécanismes d'attachement des particules et sites de rétention

Les particules qui entrent en collision avec une surface fixe ne sont pas toujours fixées à cause des forces électrostatiques, chimiques et hydrodynamiques qui peuvent opérer à de très faibles distances de séparation.

On distingue deux mécanismes d'attachement des particules : l'attachement de nature physico-chimique, couplé à un mécanisme de transport quand une barrière énergétique ou un minimum secondaire existe entre la particule et la surface et l'attachement mécanique ou capture.

La capture dépend du rapport entre le diamètre moyen de grain du milieu poreux (d_g) et le diamètre moyen d'une particule (d_p). Trois grands types de filtration mécanique en découlent : si $\frac{d_g}{d_p} < 10$, les particules sont bloquées dans le milieu ; si $10 < \frac{d_g}{d_p} < 50$, un effet de colmatage survient avec réduction de la perméabilité du milieu, c'est ce qui survient le plus couramment en milieu argileux ; si $\frac{d_g}{d_p} > 50$, il y a très peu de rétention mécanique, l'attachement physico-chimique domine dans les milieux sédimentaires grossiers (pour un sable, $\frac{d_g}{d_p} > 100$) [McDowell, 1986].

Différents sites de rétention sont possibles pour une particule : la rétention sera de nature physico-chimique sur des sites de surface, mécanique dans des constriction de pore ou dans des cavités où la vitesse de flux sera nulle [Figure 2.12].

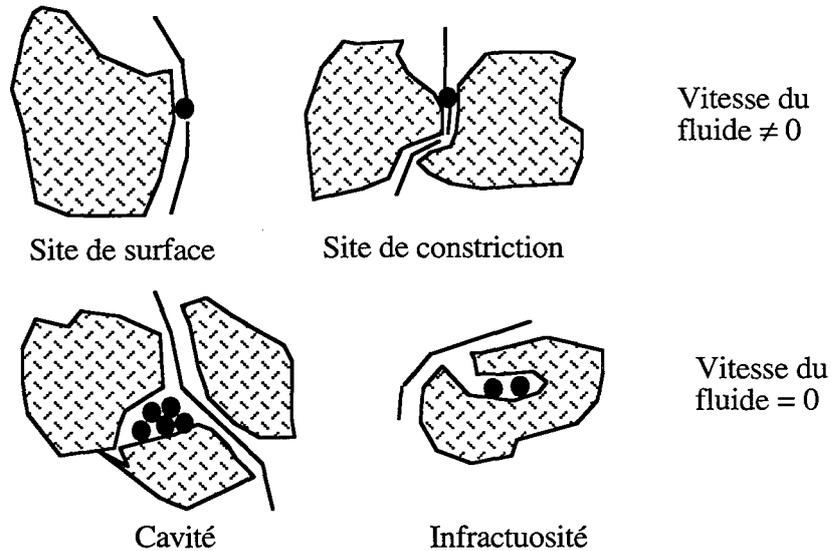


Figure 2.12 Sites de rétention de colloïdes à l'intérieur d'un milieu poreux
[extrait de Herzig et al., 1970]

A côté des mécanismes d'attachement existent des mécanismes de détachement des particules fixées (désorption ou relargage) sous l'effet de modifications des conditions physico-chimiques.

2.4.4 Description de la rétention totale des particules dans un milieu poreux

Les modèles systémiques de transport de particules colloïdales en milieu poreux reposent sur deux approches [Rajagopalan et Chu, 1982].

La plus ancienne des approches, l'approche macroscopique est basée sur un bilan matière au niveau de chaque élément volumique du lit poreux et suit la concentration moyenne des colloïdes, $C(t, z)$ en chaque point du lit. Le taux de rétention est donné en terme de coefficient de filtration. La théorie de la filtration en profondeur développée dans les années 60 en est un exemple, elle est basée sur des travaux avant-guerre, par exemple ceux de *Carman* sur les flux en milieux granulaires (1937) ou ceux d'*Iwasaki* sur la filtration sur lits de sable (1937).

L'approche la plus récente, l'approche microscopique repose sur l'étude individuelle de chaque processus d'interaction. Cette approche continue à se développer avec la prise en considération des propriétés géométriques et de surface du milieu poreux, par exemple de zones favorables énergétiquement au dépôt de particules [Elimelech, 1994]. Dans cette dernière approche, les efficacités d'adsorption et de désorption ont l'avantage d'être décrites non pas en terme de coefficient de transfert de masse empirique mais en terme mécanistique où chaque mécanisme apporte sa contribution : diffusion, interception, gravité...

2.4.4.1 Formulation générale de l'équation de transport des particules colloïdales

La modélisation du transport de particules colloïdales (passage et rétention) repose sur l'écriture du bilan matière appliqué à un milieu poreux. Une analogie a été faite dans l'écriture entre le transport de solutés et celui des particules, certains mécanismes de transport étant similaires (convection, advection, dispersion, diffusion). Ainsi on explicite le transport par les mécanismes généraux d'advection, de dispersion, d'interception, de diffusion et d'interactions physico-chimiques dans la phase aqueuse. Lorsqu'il s'agit du transport de radiocolloïdes, un terme de décroissance radioactive est rajouté ; lorsque les particules sont des organismes vivants (bactéries, virus), la croissance et la mort des particules sont intégrées dans le bilan matière. Le principe de la conservation de masse pour un transport advectif-dispersif tri-dimensionnel de particules s'écrit :

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon_m C)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho q) - \rho\Gamma_{liq} - \rho\Gamma_{sol} - \rho S \quad (2.32)$$

où $q = \varepsilon_m(uC - D \cdot \nabla C)$

avec C , la concentration en masse des particules par unité de masse du fluide ; ε_m la porosité correspondant à la fraction volumique où l'eau et les particules peuvent circuler et u , la vitesse de pore.

Le terme S est un terme source qui représente toutes les entrées de particules non prévisibles externes au système, par exemple une prolifération bactérienne.

Les termes Γ_{liq} et Γ_{sol} décrivent les processus d'interaction dans la phase liquide et avec la surface du milieu poreux. La très grande variété de formulation de ces termes se traduit par autant de modèles de transport tous basés sur l'équation d'advection-dispersion mais qui diffèrent par l'expression des phénomènes d'interaction au sein du milieu poreux.

Les principaux processus en phase liquide intégrés dans le terme Γ_{liq} sont l'interaction des colloïdes entre eux et avec la solution, la décroissance radioactive, la formation et la dégradation des colloïdes. Pour établir un modèle robuste de rétention des colloïdes, il est indispensable que l'état d'équilibre chimique de la solution soit connu pour tenir compte de processus modifiant la concentration en colloïdes de la solution (complexation, polymérisation). Globalement, le terme Γ_{liq} exprime la variation de concentration en colloïdes due à des processus internes ce qui peut s'avérer très compliqué. En général, la concentration en colloïdes est considérée comme constante ou de variation connue et sujette uniquement à la décroissance radioactive, l'expression de Γ_{liq} se réduit à :

$$\Gamma_{liq} = \varepsilon_m \lambda_{dr} C \quad (2.33)$$

avec λ_{dr} , constante de décroissance radioactive.

Les processus d'interactions entre les particules et la surface poreuse sont contenus dans le terme Γ_{sol} . Une formulation globale de Γ_{sol} incluant un terme de réaction est :

$$\Gamma_{sol} = \frac{\partial C_s}{\partial t} + \lambda C_s \quad (2.34)$$

avec C_s la masse de particules sur le solide par unité de masse de milieu poreux et $\lambda = \lambda_{dr}$ effet de la décroissance radioactive sur le solide par exemple.

Chapitre 2

Le terme q prend en compte le mouvement advectif et convectif des particules, où D est un tenseur symétrique avec des coefficients dépendant de la vitesse du fluide et de la dispersivité longitudinale dans le sens du flux et transversale dans les deux autres directions [De Marsily, 1986] :

$$\begin{aligned} D_L &= D_0 + \alpha_L |u| \\ D_T &= D_0 + \alpha_T |u| \end{aligned} \quad (2.35)$$

D_0 est le coefficient de diffusion moléculaire pour l'eau pure ($= 1,42 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ à 20°C) ou de diffusion des particules, α_L et α_T sont des coefficients de dispersivité prenant en compte les caractéristiques des particules (taille, forme et composition) et la tortuosité de la matrice.

Il est important de distinguer la fraction d'eau mobile ($V_m = \varepsilon_m V_T$) et la fraction immobile ($V_{im} = \varepsilon_{im} V_T$) car c'est au niveau de la couche d'eau immobile que la rétention des particules ayant migré par diffusion s'effectue.

En chromatographie linéaire, la dispersion d'une molécule ou d'une particule est évaluée par un modèle reposant sur la superposition d'un écoulement piston convectif et d'une dispersion aléatoire obéissant formellement à la loi de Fick. Dans un lit à garnissage de particules de diamètre équivalent, la dispersion aléatoire est caractérisée par une dispersion axiale D_A et une dispersion radiale D_R qui s'exprime en fonction du déplacement radial quadratique moyen. Chaque coefficient est représenté par un critère de Péclet rapporté au grain :

$$\begin{aligned} Pe_R &= \frac{u d_g}{D_R} \\ Pe_A &= \frac{u d_g}{D_A} \end{aligned} \quad (2.36)$$

Si la convection domine, la dispersion est un phénomène anisotrope, plus important dans le sens axial, on ne considèrera alors que D_A .

En général, D_A est défini comme la somme de deux termes :

$$D_A = D_0 + D_{\text{hydro}} \quad (2.37)$$

D_{hydro} représente la contribution hydrodynamique due au profil de vitesse de l'écoulement. Des expressions de D_{hydro} peuvent être trouvées dans la littérature pour le cas de tubes capillaires, de fractures ou de fentes ou pour des empilements de grains. Pour un lit à garnissage (colonne de diamètre d_t), l'ordre de grandeur de D_A est de :

$$D_A \approx u d_p + D_0 + \frac{\kappa u^2 d_t^2}{0,1 u d_p + D_0} \quad (2.38a)$$

κ est un coefficient qui dépend de la forme du profil de vitesse. Pour un profil parabolique (écoulement laminaire) $\kappa = 1/192$, tandis que pour un profil plat (écoulement piston) $\kappa = 0$. En régime laminaire, Taylor et Aris donnent pour un tube capillaire de diamètre d_t :

$$D_A = D_0 + \frac{u^2 d_t^2}{192 D_0} \quad (2.38b)$$

Dans les deux termes Γ_{liq} et Γ_{sol} de l'équation de transport des colloïdes, sont regroupés tous les phénomènes pouvant affecter une particule lors de sa migration.

Cependant, dans la pratique de grandes simplifications sont posées permettant d'avoir une formulation plus réduite:

- hypothèse 1 : la suspension colloïdale est stable dans la phase aqueuse ;
- hypothèse 2 : il n'y a pas de décroissance radioactive des radiocolloïdes ;
- hypothèse 3 : avec les deux premières hypothèses, le terme Γ_{liq} est négligé ;
- hypothèse 4 : l'écoulement décrit est souvent unidimensionnel quoique des modèles pluridimensionnels soient proposés ;
- hypothèse 5 : la fraction immobile est négligeable devant la fraction mobile, ce qui permet d'exprimer la concentration en particules en masse par volume d'eau mobile, C_m ;
- hypothèse 6 : le terme S d'apport extérieur est nul ;
- hypothèse 7 : $D(x,t) = D$.

Avec ces hypothèses, nous retrouvons l'expression de l'équation (2.32) la plus usitée :

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} + u \frac{\partial C_m}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - \frac{\rho}{\epsilon_t} \Gamma_{sol} \quad (2.39)$$

Les modèles de transport colloïdal vont donc varier essentiellement par l'expression du terme Γ_{sol} . Dans la suite, nous allons envisager les différentes expressions de Γ_{sol} et les modèles associés qui sont souvent classés dans les catégories de modèle macroscopique ou microscopique. Les formulations de Γ_{sol} pour les différents types de modèle explicités sont rassemblées dans le tableau 2.2.

2.4.4.2 Description macroscopique de Γ_{sol} sous forme de réaction linéaire et non-linéaire

Ce sont les modèles les plus couramment rencontrés dans le domaine du transport de bactéries et de colloïdes modèles en milieu poreux naturel.

** Description linéaire ou par isotherme de l'adsorption entre colloïde et surface solide*

La modélisation linéaire est surtout utilisée pour décrire l'adsorption de solutés sur la surface d'un milieu fracturé ou dans les pores d'un milieu poreux [Neretnieks, 1980] mais elle a été également appliquée aux colloïdes comme premier essai de description du transport des particules. L'adsorption de particules sous l'effet des forces électrostatiques et des interactions chimiques est décrite par un paramètre ajustable, K_d , appelé coefficient de distribution et défini à partir d'isothermes d'adsorption.

L'adsorption linéaire des colloïdes peut être limitée par la capacité d'adsorption maximale de la surface [Figure 2.13 (b)]. Cette capacité est plus réduite que pour l'adsorption des solutés et dépend de la taille des colloïdes et du nombre de sites d'adsorption de la surface solide [Buddemeier et Hunt, 1988]. Ce paramètre est difficile à évaluer car il dépend de la force ionique, de la spéciation chimique, du pH et du nombre de sites disponibles à la surface [Dzombak et Morel, 1990]. Le dépôt de particules sur une surface modifie les conditions de capture des particules suivantes. En particulier, Dabros et van de Ven (1982) montrent que

chaque particule capturée peut masquer une aire jusqu'à 25 fois sa propre surface projetée. Cependant, la possibilité d'avoir plusieurs couches de particules adsorbées formant un dépôt régulier a été montrée expérimentalement dans le cas d'un transport de particules argileuses dans un lit de billes de verre [De Cayeux et al., 1990].

Si l'adsorption des particules se traduit macroscopiquement par un équilibre de partage non-linéaire des particules entre la surface du solide et la solution, les interactions seront décrites par des mécanismes d'interactions de type Langmuir [Figure 2.13 (c)] ou Freundlich. Cependant ces modèles ne permettent pas de prédire la spéciation à l'équilibre du système solutés-particules-milieu poreux car les caractéristiques physico-chimiques des entités (charge de surface...) n'apparaissent pas. Il se pose également le problème de l'irréversibilité de l'adsorption et de sa description dans de tels modèles.

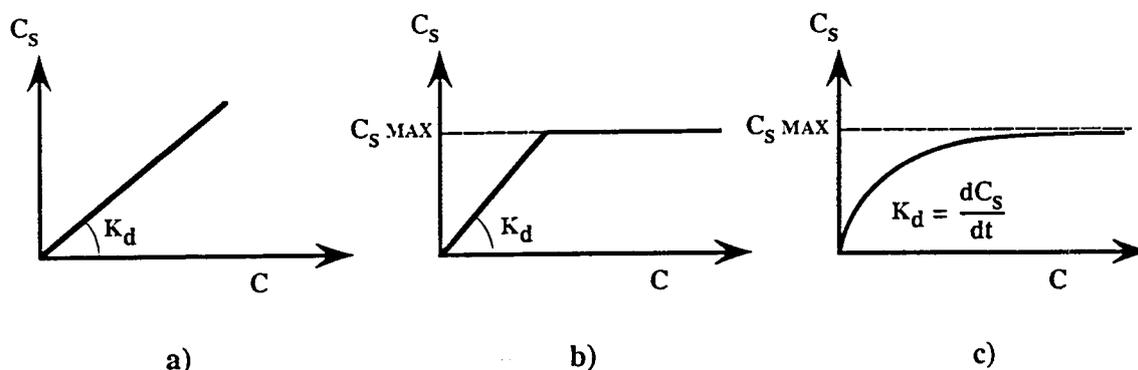


Figure 2.13 Modèles d'adsorption courants

C_s représente la masse de particules adsorbée par masse de solide ; C la masse par masse de liquide

a) adsorption linéaire ; b) adsorption linéaire avec capacité maximale d'adsorption ; c) adsorption de type Langmuir

Lorsque particules et radionucléides sont retardés dans le milieu par rapport à la sortie d'un traceur, un coefficient de retard est généralement déduit du coefficient de distribution et de l'aire de contact entre fluide et solide ; il a pour expression [Smith et Degueldre, 1993 ; Kessler, 1994] :

$$R = 1 + \rho_s \frac{1 - \epsilon_T}{\epsilon_T} K_d \quad (2.40)$$

Cependant, des expérimentations sur le terrain tendent à prouver que l'approche du transport colloïdal par un coefficient de distribution n'est pas satisfaisante. Par exemple, des expériences de lessivage in-situ sur des blocs vitrifiés de déchets radioactifs (site de Chalk River, U.S.A) montrent que le transport de ^{137}Cs est 4 fois supérieur au taux de transport prédit en utilisant un coefficient de distribution. Les analyses indiquent la présence de ^{137}Cs au niveau de particules de 0,2 à 1 μm , ainsi que dans des microorganismes [Champ et Merritt, 1981].

Cette approche a été appliquée dans le Chapitre 1 et ses limites précisées. Le principal problème des coefficients de distribution linéaires réside dans la spécificité de leur détermination (conditions particulières de pH, de force ionique, de concentration particulaire...).

Type de modèle		Valeur de $\frac{\partial C_s}{\partial t}$	Valeur des coefficients	Expression de $-\rho\Gamma_{sol}$	Références bibliographiques
Interaction linéaire rapide	linéaire simple	$C_s = K_c C$		$-K_c C_m$	
	avec une capacité maximale d'adsorption	$C_s = K_c C$ pour $C_s < C_{sMAX}$ $C_s = C_{sMAX}$ pour $C_s > C_{sMAX}$	$K_c = \rho_s \frac{1-\epsilon_T}{\epsilon_T} K_d$ $K_c = \lambda u$	$-K_c C_m$	
Interaction non linéaire	Freundlich Langmuir	$C_s = K_c C^n$ $C_s = C_{sMAX} \frac{K_c C}{1+K_c C}$		$-K_c C_m$	
Interaction avec cinétique 1 type de site d'adsorption	Réaction du 1 ^{er} ordre	$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \epsilon_T k_{ads} C - k_{dés} C_s$	$k_{ads} = \lambda u$	$-k_{ads} C_m + \frac{\rho}{\epsilon_T} k_{dés} C_s$	Bales <i>et al.</i> (1993) Harvey et Garabedian (1991) Jiang et Corapcioglu (1993)
	1 ^{er} ordre avec terme d'adsorption maximale	$\frac{\partial C_s}{\partial t} = k_{ads} \frac{(C_{sMAX}-C_s)}{C_{sMAX}} C - k_{dés} C_s$			Tan <i>et al.</i> (1994) Lindqvist <i>et al.</i> (1994)
2 sites d'adsorption	1 site d'équilibre et 1 site avec cinétique d'adsorption	$\frac{\partial C_{s1}}{\partial t} = \epsilon_T K_1 \frac{\partial C}{\partial t}$ $\frac{\partial C_{s2}}{\partial t} = \epsilon_T k_1 C - k_2 C_{s2}$	$k_1 = \lambda u$	$-\frac{\rho}{\epsilon_T} \left(\frac{\partial C_{s1}}{\partial t} + \frac{\partial C_{s2}}{\partial t} \right)$	Bales <i>et al.</i> (1991) Jardine <i>et al.</i> (1992) Dunnivant <i>et al.</i> (1992) McCaulou <i>et al.</i> (1994) Lindqvist <i>et al.</i> (1994)
1 terme de filtration + 1 terme d'adsorption linéaire ou limité cinétiquement		$\frac{\partial C_{s1}}{\partial t} = k_p u C$ $\frac{\partial C_{s2}}{\partial t} = \epsilon_T K_1 \frac{\partial C}{\partial t}$ ou $\frac{\partial C_{s2}}{\partial t} = \epsilon_T k_1 C - k_2 C_{s2}$	$k_p = \lambda$		Harvey et Garabedian (1991)

Tableau 2.2 Les différentes formulations de Γ_{sol}

* *Adsorption cinétique multisite*

L'autre grande direction de formulation de la relation entre la quantité de colloïdes fixés et en solution consiste à représenter l'adsorption par une réaction du 1^{er} ordre sur la surface, avec un terme d'adsorption et un terme de désorption pour exprimer la réversibilité de la capture des particules. Parfois un terme de capacité d'adsorption maximale est introduit.

Deux grands types de modèle sont proposés : les modèles à 1 type de site d'adsorption et les modèles où la surface du milieu poreux est supposée comporter plusieurs types de sites d'adsorption de particules [Tableau 2.2].

Dans la pratique, l'interprétation des courbes de sortie des colloïdes en colonne ou in-situ s'effectue à l'aide de deux sites d'adsorption. Les modèles multisites sont fortement utilisés pour décrire le transport de bactéries ou de colloïdes modèles dans les sols naturels, en laboratoire et sur le terrain. L'approche la plus courante est de considérer un site comme adsorbant les colloïdes de façon irréversible alors que le deuxième comporte un terme de désorption. Les coefficients des relations sont des constantes cinétiques. On pose souvent que le coefficient d'adsorption réversible varie linéairement avec la vitesse du flux dans les pores et on l'exprime par $k_{ads} = \lambda u$, où λ est le coefficient de filtration des particules dans le milieu poreux. Nous verrons par la suite l'expression de ce coefficient, ce qui permet de réduire le nombre de paramètres d'ajustement du modèle [Bales et al., 1993].

Ces modèles donnent de bons résultats d'ajustement sur des courbes de percée de bactéries par exemple, mais ce sont des modèles empiriques qui ne permettent pas de prévoir un transport transitoire des particules [McCaulou et al., 1994]. Ils ont quand même le mérite de s'appliquer à des expériences à grande échelle. Les modèles descriptifs microscopiques n'ont actuellement pas fait leurs preuves sur des expériences de terrain.

2.4.4.3 Description de Γ_{sol} par la théorie macroscopique de la filtration

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que le coefficient de filtration de particules, λ , était introduit comme coefficient d'adsorption des particules sur le milieu poreux. Ce coefficient est obtenu par la théorie de la filtration. Cette théorie est basée sur l'écriture d'un bilan matière sur les particules au niveau de chaque section élémentaire d'un milieu poreux et conduit à l'expression d'un taux de capture des particules dans le milieu poreux. Les mécanismes de capture des particules sont la sédimentation, l'impact inertiel, l'interception, la diffusion Brownienne et le colmatage. Nous retiendrons les articles de revue de cette théorie de Herzig et al. (1970) et de Tien et Payatakes (1979).

Trois approximations sont souvent appliquées en filtration :

- le terme de diffusion est négligé car le flux barycentrique sera toujours plus important que le flux diffusif que les particules soient supérieures à 1 μm ou de taille colloïdale ;
- on considère que la porosité est égale à la porosité initiale ce qui est valable au début de la filtration ou pendant toute la durée de l'expérience si la concentration en particules est faible ;
- la variation du volume de particules en suspension est négligeable par rapport à la quantité fixée.

Ces hypothèses conduisent à un bilan de masse réduit :

Chapitre 2

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right) + u \left(\frac{\partial C_v}{\partial z}\right) = 0 \quad (2.41)$$

avec C_v , le volume de particules par volume de suspension et σ , le volume de particules déposées par volume de milieu poreux.

Le taux de filtration $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)$ s'exprime habituellement de deux façons :

* par une équation du premier ordre [Iwasaki, 1937] :

$$-\left(\frac{\partial C_v}{\partial z}\right) = \lambda C_v \quad (2.42)$$

λ , coefficient de filtration, est fonction de l'état du milieu. Il peut s'exprimer sous la forme d'un produit de deux fonctions par $\lambda_0(x)f_\lambda(\beta, \sigma)$. $\lambda_0(x)$ est le coefficient initial de filtration sur lit propre avec x , paramètre incluant la taille des grains, la vitesse intersticielle, les différences de densité ; β caractérise la morphologie du dépôt [Ives, 1967 ; Herzig et al., 1970]. Une solution simple de cette équation à $z = L$, en faisant l'hypothèse d'un coefficient de filtration constant est

$$\frac{C_v}{C_{v_0}} = \exp(-\lambda L) \quad (2.43)$$

* par une équation incluant un terme de désorption des particules, ce qui conduit à l'expression habituelle de la variation de concentration de particules fixées [Mints, 1951] :

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right) = u\lambda_0 C_v - k_{\text{dés}} \sigma \quad (2.44)$$

Le problème majeur de cette approche est que les coefficients de filtration ne peuvent être déterminés que de façon empirique. Devant l'impossibilité d'établir des corrélations pour estimer ces paramètres, on revient à une analyse théorique des phénomènes de dépôt.

Pour approcher le phénomène de filtration de façon plus théorique, le milieu filtrant est considéré comme un ensemble de collecteurs répartis équitablement dans des unités élémentaires de lit d'épaisseur constante [Payatakes et al., 1973b]. On distingue trois groupes de collecteurs pour lesquels la description de l'écoulement de fluide est connue : les collecteurs capillaires [Payatakes et al., 1974a ; Hung et Tien, 1976], les collecteurs sphériques [Yao et al., 1971 ; Spielman et Fitzpatrick, 1973 ; Rajagopalan et Tien, 1976, 1977b], les tubes à constriction [Payatakes et al., 1974 a,b]. En utilisant le concept de collecteur, la rétention de particules dans un lit filtrant peut être considérée en terme de dépôt de particules à partir d'une suspension en contact avec un collecteur de géométrie définie.

Le coefficient de filtration pour un lit poreux de longueur L est obtenu en fonction de l'efficacité de capture d'un collecteur isolé sphérique, η_0 et de l'efficacité de collision α [Yao et al., 1971] :

$$\lambda = \frac{3(1-\varepsilon)}{2 d_g} \alpha \eta_0 \quad (2.45)$$

L'efficacité de capture η_0 se définit comme le rapport de la concentration de particules retenues dans la tranche de lit sur la concentration qui entre ($\eta_0 = (C_{i-1} - C_i)/C_{i-1}$). Cette relation est valable pour des η_0 petits.

L'efficacité de collision α est un facteur de correction pour prendre en compte les interactions électrostatiques, il se définit comme le nombre de contacts qui produisent une adsorption réversible ou irréversible sur le nombre de collisions entre particules et milieu poreux. Il dépend de l'amplitude de la barrière énergétique autour du collecteur. Idéalement α est égal à 1 pour un système complètement déstabilisé. Cependant il apparaît difficile de quantifier l'influence de la force ionique, du potentiel de surface et du diamètre de particule sur l'efficacité de collision.

Le problème de cette approche réside dans l'expression des coefficients α et η_0 qui sont déterminés par ajustement du modèle sur les courbes expérimentales de percée des particules. Mais des tentatives ont été faites pour déterminer à priori les valeurs de α et η_0 , c'est ce que nous allons développer dans le paragraphe suivant.

2.4.4.3 Analyse des trajectoires : aspects microscopiques de la théorie de la filtration

Pour obtenir une expression de l'efficacité de capture η_0 , *O'Melia et Stumm (1967)* ont développé l'analyse des trajectoires des particules basée sur l'approche de la mécanique des fluides pour un collecteur isolé. Les fonctions de courant associées aux trajectoires sont déterminées à partir des bilans de quantité de mouvement de la particule intégrant les forces qui agissent sur cette particule (cf. §2.4.2.2). L'efficacité de capture η_0 sera calculée pour la trajectoire intersectant avec le collecteur comme un rapport de fonctions de courant [*Patakayas et al., 1973b*].

Cette méthode a d'abord été appliquée aux collecteurs sphériques isolés. *Levich (1962)* s'intéresse au taux de déposition (η_0) d'une particule sur un collecteur sphérique et un disque rotatif en résolvant l'équation:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \cdot \nabla C = \nabla \cdot (D \cdot \nabla C) \quad (2.46)$$

($\Gamma_{sol} = 0$ et D coefficient de dispersion)

Les conditions aux limites sont $C = 0$ à la surface du collecteur et $C = C_\infty$ au sein de la solution. Cela équivaut à considérer le collecteur comme un "puits infini", le transfert de masse étant localisé dans une couche limite près de la surface du collecteur. La solution obtenue pour de petits nombres de Reynolds et de Schmit représente l'effet de la diffusion seule :

$$\eta_0 = 4,04 Pe^{-2/3} \quad (2.47)$$

où Pe est un nombre de Péclet donnant le rapport entre convection et diffusion : $Pe = \frac{u d_g}{D_{bw}}$.

Yao et al. (1971) complètent cette solution et expriment l'efficacité de capture pour un collecteur sphérique isolé comme la somme de trois termes de capture dus à la diffusion Brownienne (η_D), à l'interception (η_I) et à la sédimentation (η_G) :

$$\eta_0 = \eta_d + \eta_i + \eta_g = 0,9 \left(\frac{k_b T}{\mu d_p d_g u} \right)^{2/3} + \frac{3}{2} \left(\frac{d_p}{d_g} \right)^2 + \frac{g d_p^2}{18 \mu u} (\rho_p - \rho_w) \quad (2.48)$$

L'importance des trois mécanismes en fonction de la taille des particules est explicitée sur la figure 2.14. Ce graphe montre que les particules colloïdales sont de façon prédominante captées par diffusion Brownienne.

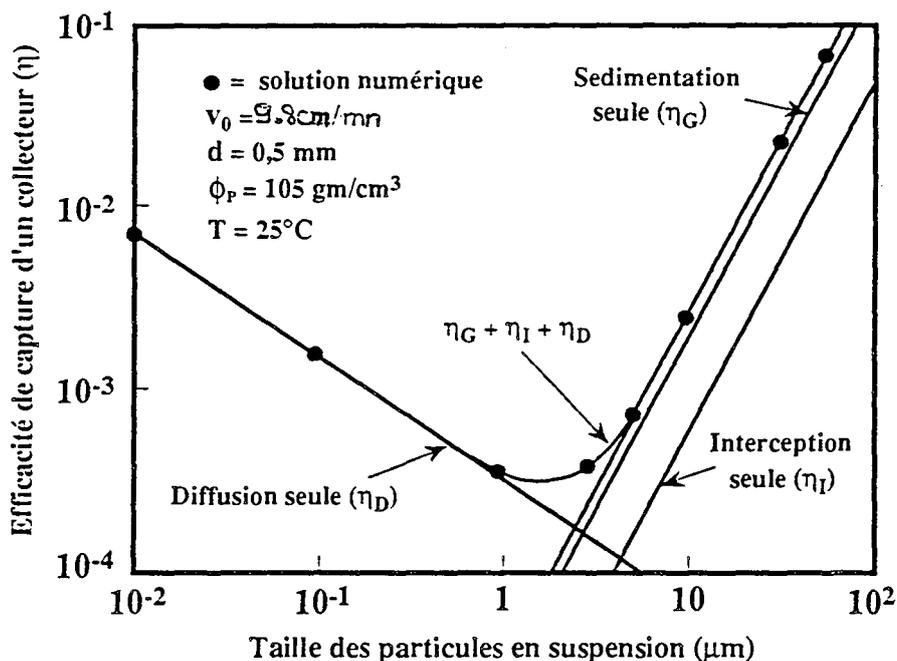


Figure 2.14 Efficacité de capture d'un collecteur sphérique en fonction de la taille de particules [d'après Yao et al., 1971]

Il est important de noter que ces expressions de η_0 ont été validées expérimentalement pour des systèmes en conditions d'interactions favorables, c'est-à-dire collecteur et colloïde de charge opposée [Hull et Kitchener, 1969 ; Bowen et Epstein, 1979 ; Gregory et Wishart, 1980]. En cas d'interactions de surface défavorables, la présence d'une barrière répulsive fait décroître le taux de dépôt mais pas autant que le prévoit la théorie de l'analyse des trajectoires dans le cas de conditions répulsives [Rajagopalan, 1974].

Pour calculer l'efficacité d'un lit de collecteurs, le modèle classiquement utilisé est le modèle des cellules libres de Happel (1958) (cf. § 2.4.2.2). Cookson (1970) calcule avec ce modèle le taux de transfert de masse diffusionnel en lit poreux. De cette analyse est déduite l'efficacité de capture due à la diffusion seule en posant que la concentration en particules en solution tend vers zéro à la surface du milieu poreux et qu'il y a adsorption instantanée irréversible de particules :

$$\eta_{BM0} = 4 A_s^{1/3} P_e^{-2/3} \quad (2.49)$$

A_s est défini au paragraphe 2.4.2.1.

Rajagopalan et Tien (1976) poursuivent dans cette direction et proposent une expression de l'efficacité de capture totale, pour un lit propre, dans le cas de particules Browniennes. Le modèle équivalent est celui des cellules libres de Happel. L'expression calculée n'est valable également que dans l'hypothèse d'interactions de surface favorables car ils prennent en compte des forces attractives entre particule et collecteur mais pas la répulsion des doubles couches :

$$\eta_{T0} = 0,72 A_s N_{LO}^{1/8} N_R^{15/8} + 2,4 \cdot 10^{-3} A_s N_G^{1,2} N_R^{-0,4} + 4 A_s^{1/3} P_e^{-2/3} \quad (2.50)$$

Les coefficients de l'équation (2.50) sont définis de la façon suivante:

- coefficient caractérisant les forces de London-Van der Waals : $N_{LO} = \frac{4A}{9\pi\mu d_p^2 u}$; il est

homogène au rapport des forces d'attraction sur les forces de frottement ; la force de frottement augmente si le diamètre de la particule ou la viscosité dynamique du fluide augmente ;

- coefficient du groupe taille relative : $N_R = \frac{d_p}{d_g}$; dans un empilement sphérique, la valeur maximale que peut atteindre N_R est 0,09 ; si le rapport est largement inférieur à 0,09, la rétention stérique est peu importante ;

- coefficient du groupe gravité : $N_G = \frac{g d_p^2}{18\mu u} (\rho_p - \rho_w)$; il est homogène au rapport d'une force de gravité sur une force de viscosité ; si la valeur est faible par rapport à 1, la gravité joue un rôle négligeable.

Pour le deuxième coefficient, si on a un milieu poreux constitué de grains de taille moyenne 125 μm , les particules doivent être inférieures à 11 μm ; en réalité pour que l'analyse des trajectoires soit applicable, le diamètre des particules doit être beaucoup plus petit que cette valeur.

2.4.4.4 Effet du dépôt de particules sur les caractéristiques d'un lit poreux

Dans le cas d'interactions favorables ($\alpha = 1$), l'efficacité de capture des particules η_{T0} sera estimée grâce aux relations ci-dessus. Cependant, l'efficacité de capture calculée est en fait l'efficacité initiale de capture ou efficacité du collecteur propre. La rétention des particules colloïdales crée des changements de la microstructure du milieu poreux, ce qui peut affecter le flux et les dépôts suivants de particules. L'accumulation de particules va affecter la taille et la géométrie des grains, les caractéristiques de surface, la porosité effective du lit [*Tien et Patakayas, 1979*].

Accumulation de particules et variation des caractéristiques du milieu filtrant ont pu être reliées dans des cas simples de géométrie de dépôt [*Pendse et al., 1978*].

Dans le premier cas, les particules forment un dépôt lisse uniforme autour des grains du milieu poreux, la taille des grains augmente et la porosité diminue. Le passage du flux n'est pas bloqué. La porosité du lit et la taille des grains s'expriment par :

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_{ini} - \left(1 - \frac{\sigma}{(1-\varepsilon_{dep})} \right) \\ d_g &= d_{g0} \left(1 + \frac{\sigma}{(1-\varepsilon_{ini})(1-\varepsilon_{dep})} \right)^{1/3} \end{aligned} \quad (2.51)$$

Dans le deuxième cas, les particules se logent dans les zones de constriction. En utilisant le modèle des tubes à constriction, on exprime le rapport du nombre de tubes restant ouverts

pendant la filtration sur le nombre de tubes total en fonction des rayons des tubes et des particules. *Tien et al. (1979)* proposent une expression de la variation du coefficient de filtration pour les deux types de dépôt. Il est à noter que le dépôt sur la surface du collecteur peut modifier la nature des interactions entre particule et collecteur. Dans des conditions de filtration en profondeur, les relations sur la variation du coefficient de filtration montrent que le coefficient de filtration augmente avec le dépôt de particules pour un revêtement uniforme lisse et décroît quand il y a obstruction de constrictions de pores.

2.4.5.4 Description microscopique de Γ_{sol} dans le cas d'interactions de surface défavorables

Lorsque les conditions de dépôt sont défavorables (charges surfaciques du collecteur et de la particule de même signe), le taux de rétention ne peut être calculé par les relations précédentes. Les raisons invoquées sont la résistance hydrodynamique progressive quand les particules approchent de la surface collectrice, l'hétérogénéité de distribution des charges de surface, la rugosité de surface du collecteur et essentiellement la modification de distribution des colloïdes au voisinage de la surface par effet des interactions.

L'équation 2.39 est modifiée pour tenir compte de ces influences en introduisant les forces d'interaction :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \cdot \nabla C = D \cdot \nabla^2 C + \nabla \cdot \left(\frac{D}{k_b T} C \cdot \nabla \psi_T \right) \quad (2.52)$$

$$\Gamma_{sol} = \nabla \cdot \left(\frac{D}{k_b T} C \cdot \nabla \psi_T \right)$$

où ψ_T est la somme des interactions colloïdales : attraction de van der Waals et répulsion de la double couche.

Cette équation a été résolue numériquement dans le cas d'une capture sur un collecteur sphérique sous l'effet des forces de van der Waals et des forces de résistance hydrodynamiques [*Ruckenstein et Prieve, 1973 ; Prieve et Ruckenstein, 1974*]. Lorsque la barrière répulsive est importante en surface du collecteur, l'interaction de surface est assimilée à une réaction chimique du premier ordre à la surface du collecteur [*Spielman et Friedlander, 1974*]. Cette réaction est posée comme condition aux limites et on peut se ramener à l'équation (2.48). Le taux d'avancement de la réaction s'exprime en fonction du potentiel d'interaction. Ce modèle, appelé "modèle de réaction de surface" a été examiné théoriquement par de nombreux chercheurs ; en plus de ceux déjà nommés, citons *Rajagopalan et Chu (1982)*, *Hirtzel et Rajagopalan (1985)* et *Elimelech et O'Melia (1990)*.

Ce modèle est basé sur le fait que les forces d'interaction colloïdales quoique de magnitude importante, n'agissent que sur des distances faibles (jusqu'à 100 nm maximum environ) et dans tous les cas, cette distance est plus petite que l'épaisseur de la couche diffuse autour des particules. Ceci conduit à définir deux régions distinctes près de la surface du collecteur : une région interne où les forces d'interaction prédominent et une région externe où le phénomène de transfert de masse diffusionnel est dominant. Ainsi l'équation de convection diffusion peut être résolue sans intervention des forces d'interaction pour la zone externe. Pour la zone interne, la convection sera absente et les forces d'interaction sont considérées comme une condition aux limites. La surface agit comme un puits où une réaction du premier ordre consomme les particules arrivant à un taux constant qui est fonction du potentiel d'interaction.

Les études théoriques sur cette interprétation sont très importantes mais il y a comparativement peu de vérifications expérimentales. Les expériences de dépôt sont souvent réalisées avec des particules de latex mises en contact avec un disque rotatif [Clint et al., 1973], avec des plaques de verre parallèles [Bowen et Epstein, 1979], avec un collecteur sphérique unique [Rajagopalan et Tien, 1977] ou bien encore injectées dans des colonnes de billes de verre [Elimelech, 1989].

D'une façon générale, les résultats expérimentaux sont seulement qualitativement en accord avec le modèle de réaction de surface et le taux de dépôt est beaucoup plus important que celui prédit par les calculs. En particulier, Elimelech (1989) ne constate pas, contrairement à la théorie, d'influence de la taille des particules sur la rétention. Les explications avancées reposent sur la difficulté à évaluer exactement les forces d'interaction du fait de la distribution du potentiel zéta, de l'incertitude sur la constante de Hamaker et de l'imprécision sur la répulsion de Born quand la particule se rapproche beaucoup de la surface.

Elimelech et son équipe [Elimelech, 1994 ; Johnson et Elimelech, 1995] développent actuellement une modélisation qui comporte d'une part l'influence d'hétérogénéités surfaciques vis-à-vis de l'adsorption des particules, d'autre part l'effet des particules déposées sur le transport des particules suivantes. La migration des colloïdes est exprimée par une équation de transport macroscopique avec un terme d'adsorption irréversible :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \cdot \nabla C = D \cdot \nabla^2 C + \frac{f}{\varepsilon} K_f G_0 C \quad (2.53)$$

avec $f = \frac{3(1-\varepsilon)}{a_c}$ où a_c est le rayon du collecteur

K_f est le taux de transfert global des particules sur une surface propre ; il est égal à la somme des taux de transfert pour chaque zone i homogène de la surface hétérogène du collecteur par la fraction de la surface couverte par ce type i . Pour l'instant, l'étude est menée avec deux types de zones : favorable et non favorable au dépôt des colloïdes. G_0 est une fonction de l'efficacité d'attachement des particules sur la fraction de sites non favorables par rapport à celle sur les sites favorables, du pourcentage de sites favorables ainsi que de l'évolution de la fraction nue (sans colloïdes) de la surface totale.

2.4.4.6 Modèles s'éloignant de la description de la mécanique des fluides classique

* *Modèle d'équilibre stoechiométrique*

Chenevière (1989) a développé un modèle de prédiction de transport de cellules bactériennes non proliférantes dans un sable quartzéux dans l'hypothèse de l'équilibre local ou en présence d'effets cinétiques.

Dans l'hypothèse de l'équilibre local, il introduit les processus chimiques élémentaires comme l'ionisation de surface, les échanges ioniques susceptibles d'intervenir dans les interactions entre particule et milieu poreux ainsi qu'une réaction dénommée réaction de condensation-relaxation d'interfaces pour décrire l'adsorption des particules sur la surface collectrice. Ce modèle d'équilibre est introduit dans un modèle d'écoulement basé sur la théorie des mélangeurs en cascade du génie chimique pour décrire le transport des bactéries. Dans le modèle cinétique ($v > 1 \text{ m.j}^{-1}$), l'hydrodynamique entraîne une cinétique de capture qui ne crée pas de limitation mais accroît la rétention des particules. Le mouvement du fluide confère aux particules une énergie cinétique qui leur permet de franchir la barrière de répulsion autour du

Chapitre 2

solide. Les constantes thermodynamiques et les stœchiométries sont obtenues par des expériences en réacteur fermé et en colonne. Le modèle a été confirmé essentiellement en mode équilibre local et il est montré qu'il ne peut pas représenter le phénomène de filtration des bactéries en colonne.

* Théorie du transfert de matière

Le taux de rétention des particules dans un lit fixe peut être relié au coefficient de transfert de masse global k_M de la façon suivante [Cookson, 1970] :

$$Q(C_{\text{entrée}} - C_{\text{sortie}}) = k_M s_p \text{mlog}(C)V_t \quad (2.54)$$

avec $\text{mlog}(C)$ la moyenne logarithmique entre $C_{\text{entrée}}$ et C_{sortie}
 V_t le volume du lit, s_p l'aire spécifique du lit, Q le débit du fluide

Le partage des particules entre la phase mobile et la surface solide n'est pas instantané. La vitesse à laquelle s'effectue l'adsorption est la conséquence de deux phénomènes au moins :

- la diffusion externe dans la couche limite de fluide autour du collecteur. Du fait des forces de viscosité, le collecteur est entouré d'une zone de fluide stagnant que la particule ne pourra franchir que par diffusion ;

- la diffusion interne dans la porosité interne du collecteur.

Le temps de transfert t_M est la somme des deux contributions, le temps de transfert externe t_e et le temps de transfert interne t_{im} : $t_M = t_e + t_{im}$.
 t_e et t_{im} sont donnés par :

$$t_e = \alpha_p \left(\frac{d_p}{6 k_e} \right) \quad (2.55)$$

$$t_{im} = \alpha_p \left(\frac{d_p^2}{60 D_{mol} \beta_i / \tau} \right)$$

avec τ coefficient de tortuosité des pores généralement compris entre 1 et 5, α_p le coefficient de partage entre phases et β_i la porosité interne.

Le coefficient de transfert de masse k_M s'exprime de façon adimensionnelle par le nombre de Sherwood :

$$Sh = \frac{k_M d_g}{D_{bw}} \quad (2.56)$$

Différentes variantes dans la théorie du transfert de matière ont été développées. Mais les modèles sont souvent exprimés en terme de nombre de Sherwood en fonction du nombre de Péclet ou du produit Reynoldsⁿ. Schmidt^m avec $Pe = Re.Sc$ (Péclet de grain égal à 0,5 pour un

liquide), $Re = \frac{u d_g \rho_f}{\mu}$ et $Sc = \frac{\mu}{\rho_f D_{bw}}$.

Pfeffer et Happel (1964), sur le modèle des cellules libres, expriment le nombre de Sherwood en fonction du nombre de Péclet et de la porosité :

$$Sh = B_e Pe^{1/3} \quad \text{avec } B_e = A_s/2 \quad (2.57)$$

Ranz (1952), à partir de données expérimentales de transfert de matière sur des sphères uniques fournit la corrélation suivante :

$$Sh = 2 + 0,6 Sc^{1/3} Re^{1/2} \quad \text{avec } 1 < Re < 7.10^4 \text{ et } Sc < 400 \quad (2.58)$$

Pour un lit poreux, Ranz et Levenspiel proposent une corrélation semi-empirique pour exprimer la conductance de transfert externe :

$$Sh = 2 + 1,8 Sc^{1/3} Re^{1/2} \quad \text{avec } 10 < Re < 1000 \quad (2.59)$$

Nelson et Galloway (1975) proposent, quant à eux, un modèle permettant de prévoir les coefficients de transfert de matière dans des lits fixes à petit nombre de Reynolds et résolvant le problème de la concentration constante en particules à une distance particule-collecteur infinie :

$$\text{Quand } Re \rightarrow 0 \quad Sh = \frac{1}{(1-\epsilon)^{1/3}} \left(\frac{1}{(1-\epsilon)^{1/3}} - 1 \right) (\alpha^2/2) Sc^{2/3} Re \quad (2.60)$$

avec $\alpha = 0,6$ (nombre de Frössling)

2.4.5 Transport en milieu fracturé

La démarche de description du transport de colloïdes en milieu fracturé est identique à celle appliquée en milieu poreux : description de l'écoulement des fluides (cf.§2.4.2.1) et équation du bilan de matière avec prise en compte des interactions entre la surface des fractures et les colloïdes. Pour cette partie, nous nous sommes référés au rapport bibliographique établi dans le cadre du projet européen auquel nous avons participé [van der Lee et al., 1994].

Il n'existe pas comme en milieu poreux de théorie équivalente à la théorie de la filtration permettant de quantifier le taux de capture des colloïdes dans un milieu fracturé. Pour cette raison, la première approximation est d'appliquer aux colloïdes les mêmes lois que pour les solutés avec quelques modifications comme la non-pénétration des colloïdes dans la matrice poreuse du fait de leur taille. Ainsi l'interaction entre la surface de la fracture et le colloïde est souvent décrite par une relation linéaire, quelques essais d'introduction d'une fonction d'interaction existent ainsi que la formulation des interactions entre les colloïdes et la solution [Smith et Degueldre, 1993 ; van der Lee et al., 1992].

Le transport advectif-dispersif dans la fracture est décrit par une équation de conservation de la masse similaire à celle obtenue en milieu poreux :

$$\frac{\partial(\rho \epsilon_m b C)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho q) - \rho(\Gamma_{liq} + \Gamma_{sol}) - \rho S \quad (2.61)$$

$$q = b \epsilon_m (u \cdot C - D \cdot \nabla C)$$

En posant quelques hypothèses simplificatrices, cette équation peut être résolue analytiquement.

En milieu fracturé, la modélisation du transport de colloïdes ne date que de quelques années, les expériences sur colonne de laboratoire commencent à se développer pour appuyer les modèles. Certaines études sont menées sur des milieux artificiels équivalents à un milieu fracturé comme par exemple une colonne de sable dans laquelle sont introduits des tubes capillaires [Toran et Palumbo, 1992] ou bien des plaques de verre planes [Kessler, 1993]. Les études sur le transport de colloïdes en colonne granitique sont encore peu nombreuses. Citons les travaux de Vilks et Bachinski d'injections de colloïdes artificiels sur un bloc fracturé de

granite [Vilks et Bachinski, 1994] et l'expérimentation entreprise par le C.I.E.M.A.T. sur le granite de El Berrocal [Ledoux et al., 7th Progress report, 1995].

2.4.6 Influences paramétriques dans les études expérimentales de transport de colloïdes en milieu poreux

Les expériences de transport de particules colloïdales peuvent être menées avec deux types de milieu poreux, manufacturé ou d'origine naturelle et deux types de colloïdes, colloïdes modèles (essentiellement des particules de latex ou de la silice colloïdale) ou naturels, essentiellement particules argileuses et acides organiques. La plupart des études expérimentales sont basées sur le taux de dépôt initial des particules, c'est-à-dire lorsque le collecteur est propre. Elles reposent sur l'analyse de différents paramètres : débit d'injection, concentration ionique, pH, diamètre et concentration de la suspension colloïdale, diamètre des grains de garnissage...

Les études expérimentales sur des systèmes artificiels dans des conditions répulsives montrent que l'effet de la force ionique et du pH s'interprète par la théorie DLVO ; le taux d'adsorption est souvent plus élevé que celui prédit et pourrait s'expliquer par des hétérogénéités de surface. L'effet du débit se traduit par une rétention globale accrue quand le débit diminue.

Sur un système sable-particules de latex, trois études principales ont été relevées.

McDowell (1992) a étudié la mobilisation des colloïdes par changement des conditions physico-chimiques et a conclu à une augmentation du relargage des particules avec une augmentation du débit (débit entre 1 et 100 m/j). De plus à débit lent (1 m/j), la désorption est limitée cinétiquement et s'effectue à taux constant. Le taux de recouvrement du milieu poreux est inférieur à 0,001% du volume poreux.

Toran et Palumbo (1992) ont réalisé des injections de particules de latex de 1 µm à une vitesse linéaire de 1m/j. Ils ont montré un effet de chromatographie hydrodynamique et une bonne correspondance entre l'accumulation des particules le long de la colonne et l'équation de filtration de Iwasaki (2.43).

Sojitra et al. (1985) ont confirmé le bien-fondé de la théorie DLVO pour la variation des paramètres force ionique et pH. Ils ont montré que l'adsorption des particules n'est que partiellement réversible et que pour une vitesse linéaire entre $5.45 \cdot 10^{-3}$ et 0,03 cm/s, l'adsorption de particules augmente lorsque leur diamètre augmente.

Cette influence du diamètre des particules sur leur rétention avait déjà été soulignée par Yao et al. (1971) en filtration avec une taille limite de particules de 1 µm pour laquelle la rétention est minimale dans un lit poreux. Litton et Olson (1995) explorent un peu plus le phénomène et relient l'efficacité de capture au potentiel d'interaction secondaire dont l'amplitude est fonction de la force ionique et de la taille des particules.

En milieu naturel, Harvey et al. (1989) confirment l'arrivée précoce des colloïdes de plus grande taille et leur moindre rétention dans des conditions de flux naturel. Higgo et al. (1993) pour leur part comparent le transport des colloïdes dans un aquifère glaciaire selon leur nature. Ainsi acide fulvique et silice colloïdale ont des taux de rétention moindres par rapport à des particules de latex de 0,1 µm. De plus, cette étude a permis de valider sur le terrain des expériences à caractère prédictif menées précédemment en colonne de laboratoire.

La bibliographie comporte également des travaux sur l'influence de l'état de surface du solide ou des particules sur la rétention, par exemple lorsque les surfaces sont recouvertes par des surfactants [Puls et al., 1993].

D'une façon générale, dans les expériences d'adsorption et de désorption de colloïdes en milieu poreux, les paramètres les plus étudiés sont la concentration ionique, le débit, le pH et l'état initial surfacique du collecteur (substances organiques et inorganiques). Certaines études tendent à montrer l'importance des hétérogénéités surfaciques du point de vue charge de surface, cette direction de recherche ayant même tendance à se développer pour expliquer les incohérences entre les taux de rétention théoriques calculés par modélisation microscopique et les résultats expérimentaux [Song et Elimelech, 1994 ; Johnson et Elimelech, 1995]. Les paramètres géométriques tels que forme des grains, empilements et porosité ne sont étudiés que dans le domaine de la filtration.

2.5 Transport couplé de colloïdes et de radionucléides

Depuis un peu plus de 10 ans, la mise en évidence du couplage entre polluant radioactif ou non avec les particules colloïdales des eaux souterraines a donné une orientation nouvelle au travail de modélisation et de vérification expérimentale de la migration de radionucléides en milieu naturel. Les modèles existants sont pour la plupart des modèles de type macroscopique, avec des coefficients de distribution des espèces entre les différentes phases déterminés de façon empirique. Actuellement il n'existe pas de modèle décrivant les interactions entre colloïdes et milieu poreux ou entre radioéléments et colloïdes capables de prendre en compte directement une modification des conditions physico-chimiques de la solution. De plus, les validations expérimentales des modèles ne sont qu'en phase de développement.

Les premiers essais de modélisation ont concerné la migration de radiocolloïdes vrais sans autre forme chimique de radioéléments : par exemple, *Avogadro et de Marsily (1984)* interprètent la migration de colloïdes d'américium dans un sable glauconitique par un modèle de filtration classique (éq.2.42) avec une fraction colloïdale en solution et une fraction fixée sur le sable.

Puis des modèles intégrant différentes formes chimiques de radionucléides se développent avec une description linéaire ou non linéaire simple des interactions. Suite à la publication d'un rapport suédois sur le risque à long terme lié à un stockage de déchets radioactifs [KBS III, 1983], dans lequel la possibilité de formation de colloïdes d'uranium est envisagée et quantifiée en terme de concentration de solutés et de colloïdes, *Ledoux et de Marsily (1984)* proposent un modèle de transport de colloïdes d'uranium en milieu fracturé complété par *Castaing (1991)* et testé par *van der Lee (1992)*. Les colloïdes sont engendrés par précipitation des espèces dissoutes et il y a redissolution des colloïdes quand la fraction dissoute se trouve en état de sous-saturation. Les interactions entre les deux formes radioactives et la surface du milieu fracturé sont décrites par une isotherme linéaire avec ou sans capacité maximale d'adsorption ou par une isotherme de Langmuir. Pour une vitesse donnée, il est démontré que le temps de séjour du radioélément dépend fortement de la capacité de rétention du milieu et plus particulièrement de la fraction maximale de masse adsorbée par le milieu. La diffusion de la fraction dissoute dans la matrice poreuse semble être également un processus important même en présence de colloïdes.

Cependant, comme pour la modélisation que nous avons proposée au Chapitre 1, les isothermes classiques ne peuvent tenir compte des paramètres influençant la capacité maximale d'adsorption (charge de surface, force ionique, pH):

Chapitre 2

Certains modèles ne tiennent compte que de l'adsorption des radionucléides sur une phase colloïdale mobile naturelle. Dans le modèle de *Mills et al. (1991)*, l'adsorption des radioéléments est linéaire mais plusieurs types de radioéléments et de colloïdes sont introduits. Dans le code CHEMTARDv3.0 [*Bennett et al., 1993*], la spéciation des radionucléides et leur adsorption sur les colloïdes mobiles sont calculées par un modèle géochimique puis deux équations d'advection-dispersion décrivent le transport des colloïdes et des espèces adsorbées sur les colloïdes. Dans ce cas, la concentration en colloïdes est considérée comme constante dans l'espace et le temps. C'est une des hypothèses que posent également *Dunnivant et al. (1992)* dans l'étude du transport de cadmium et d'hexachlorobiphényle dans des colonnes chargées de matière organique mais les solutés s'adsorbent sur les phases mobiles et immobiles de la matière organique. Les courbes expérimentales de percée des solutés sont simulées par un modèle à deux sites d'adsorption.

Sur le terrain, nous citerons les expériences de *Marley et al. (1993)* qui montrent l'influence de la cinétique d'adsorption sur la sortie des radionucléides en présence d'une phase organique.

Tout en gardant une approche macroscopique pour la description des interactions à l'intérieur du système polluant-colloïde-matrice, d'autres modèles intègrent deux phases colloïdales mobile et immobile. Les coefficients de distribution des radioéléments peuvent être identiques sur les deux phases [*Smith et Degueldre, 1993*] ou différents sur la base de valeurs expérimentales in-situ [*Grindrod, 1993*]. Une possible hétérogénéité de la surface des colloïdes ou une distribution de la nature des particules est intégrée par *Smith et Degueldre* dans la description des interactions entre colloïde et radioélément. L'adsorption des solutés peut s'effectuer sur plusieurs types de sites colloïdaux pour lesquels l'association sera réversible ou irréversible avec le cas échéant un terme de dissociation. *Jiang et Corapcioglu (1993)* proposent également un modèle de transport couplé complet ; dans ce modèle à trois phases, l'hypothèse d'équilibre local est posée entre colloïde et contaminant et l'interaction entre colloïde et matrice est décrite par une réaction cinétique du premier ordre.

Ces modèles permettent d'évaluer des temps de rétention de radionucléides en présence de colloïdes sur la base de données expérimentales en milieu fracturé ou poreux [*Smith et Degueldre, 1993 ; Grindrod, 1993*]. Nous avons noté également dans la bibliographie un travail de validation expérimentale direct d'un modèle couplé [*Nuttal et al., 1992*].

Dans le cadre du projet européen sur lequel nous avons travaillé "Développement d'un modèle conceptuel de transport couplé de radionucléides dans la géosphère", deux modèles d'adsorption linéaire à une échelle macroscopique ont été développés à partir de codes de transport déjà existants : COLTRAP (COLloids facilitated TRANsport of Pollutants) par le laboratoire des Sols et Eaux Souterraines de RIVM (Pays-Bas) et TRUMP par INTAKTA (Paris).

Un troisième modèle a été élaboré à une échelle microscopique par le Centre d'Informatique Géologique de ARMINES (Ecole des Mines de Paris). La modélisation est en cours d'élaboration et présentera les interactions entre colloïdes et radionucléides sous la forme d'un modèle de complexation de surface, les interactions entre colloïdes et surface naturelle comme une réaction d'adsorption-désorption ; le tout intégré dans un modèle d'écoulement hydrogéologique classique. Dans le terme d'adsorption des colloïdes sur une surface solide, sont introduits la capacité maximale de fixation du milieu et le taux de collision des colloïdes avec les surfaces en fonction des forces d'interaction entre les deux éléments. Dans le terme de désorption est prise en compte l'adsorption au niveau des minimums primaire et secondaire qui se traduit par une adsorption irréversible ou réversible.

Toutes les études existant actuellement sur le transport des radionucléides couplés à des colloïdes montrent qu'il subsiste des manques importants dans la description des interactions entre colloïdes et milieu poreux. Le problème principal est de relier la variation de paramètres tels que la force ionique, le pH, le diamètre des colloïdes et la concentration en colloïdes. Les modèles de filtration donnent de bons résultats aussi bien en laboratoire que sur le terrain pour simuler la sortie des particules mais les coefficients obtenus dans les modèles sont issus d'ajustement entre les données expérimentales et les équations du modèle. Les approches proposées par Chenevière ou par van der Lee nous paraissent plus prometteuses pour établir de vrais codes prédictifs de transport, cependant ils se heurtent l'un à l'application en conditions dynamiques, l'autre à des difficultés numériques liées à la prise en compte d'hétérogénéités surfaciques du milieu naturel.

2.6 Conclusions

La première partie de ce chapitre a fait le point sur la description des interactions entre les radionucléides et la phase colloïdale ou la matrice naturelle et entre les colloïdes et les surfaces solides. Les modélisateurs peuvent compter sur de solides bases de données concernant les différentes formes chimiques des radionucléides. Pour décrire les interactions des radioéléments avec la phase colloïdale, échange d'ions et complexation de surface sont les deux mécanismes retenus et confortés expérimentalement. La modélisation du transport des radioéléments seuls de façon globale est théoriquement en voie d'achèvement mais les confirmations expérimentales sur le terrain et notamment en milieu fracturé sont à compléter.

Le transport de colloïdes en milieu naturel est décrit selon deux grands axes : un axe physique et un axe mécanistique, c'est-à-dire qu'une voie de description repose sur le calcul des potentiels d'interaction entre colloïde et surface, l'autre voie fait appel à des propriétés géométriques et physiques des particules et du milieu. Pour connaître le devenir d'une particule isolée au contact d'un collecteur bien défini, la comparaison des forces mécaniques et des forces d'interaction de la théorie DLVO définit si la particule sera adsorbée ou non. Mais pour une suspension, cette méthode ne peut s'appliquer pour décrire le système dans son ensemble. Dans ce cas un bilan matière est calculé pour le système avec des coefficients d'adsorption et de désorption des particules très souvent basés sur la théorie de la filtration. Lorsque les interactions de surface sont défavorables, le "modèle de réaction de surface" peut être appliqué.

En ce qui concerne la modélisation du transport colloïdal en milieu poreux, la description des interactions de façon microscopique est la seule voie permettant d'intégrer les paramètres physico-chimiques du milieu naturel. Cependant les modèles macroscopiques peuvent permettre de définir rapidement les mécanismes de rétention des colloïdes en milieu poreux comme nous le verrons dans la dernière partie de ce manuscrit.

Que ce soient dans des modèles micro ou macroscopiques, la tendance est à la prise en compte des hétérogénéités de surface du milieu, ce qui se traduit par l'introduction de plusieurs sites d'adsorption sur la surface des grains. Les corrélations satisfaisantes au niveau des expériences d'injection de colloïdes de même charge que le milieu poreux à grande échelle confortent cette voie de recherche.

Dans l'expérimentation du transport de polluants par des substances colloïdales, la tendance est à l'utilisation de substances naturelles : matériau d'aquifère, matériau de remplissage de fracture, acides organiques, eaux souterraines...

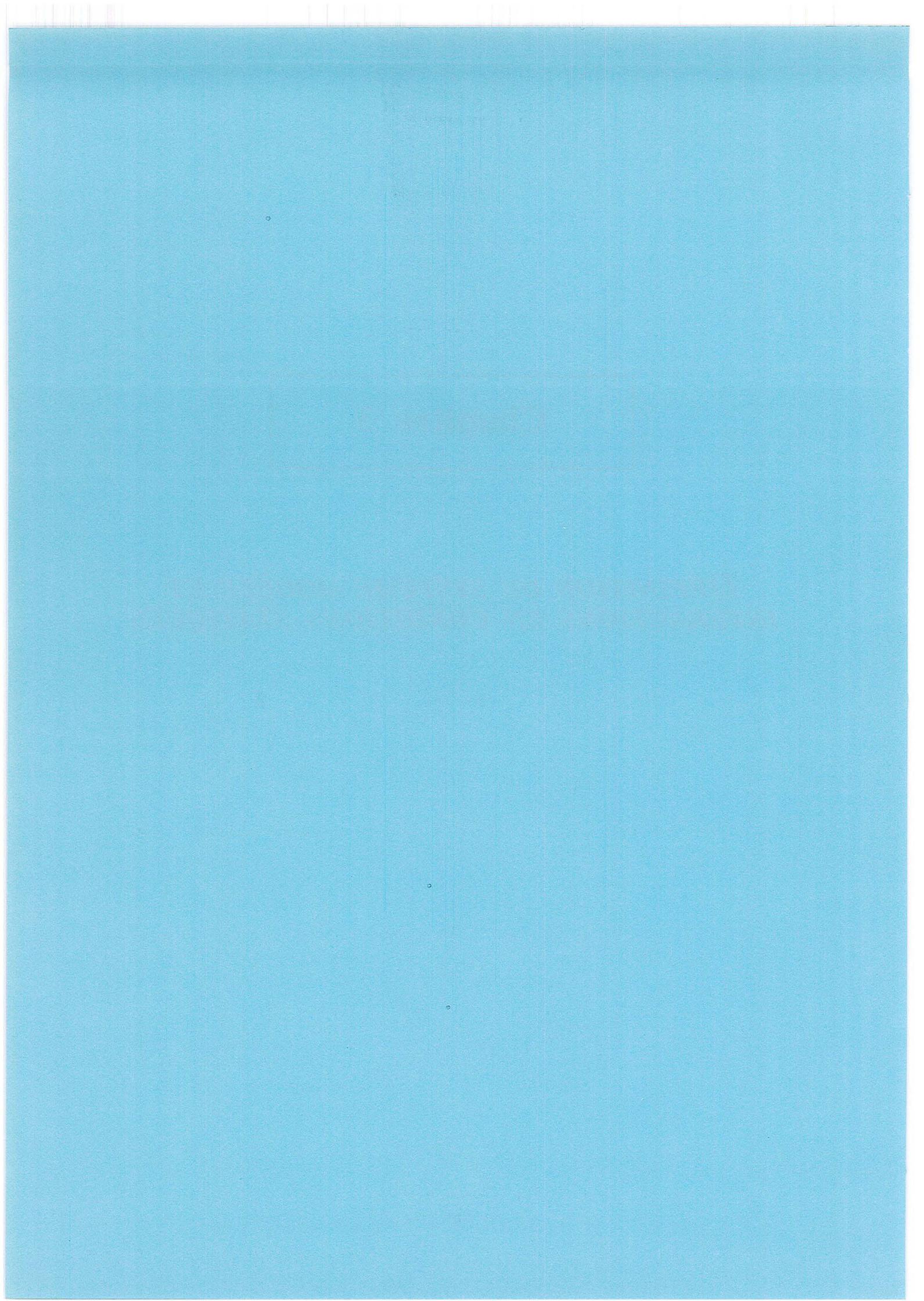
Chapitre 2

Etant donné que notre analyse des modèles de migration a montré l'existence de problèmes de description des interactions entre colloïdes et surfaces naturelles, notre choix expérimental s'est orienté vers un milieu poreux naturel quasiment pur et dont les propriétés sont bien connues et vers des colloïdes modèles, des particules de latex dont les propriétés peuvent être déterminées facilement. L'utilisation de ces matériaux supprime évidemment toutes notions d'hétérogénéité de milieu, de dispersion de taille des colloïdes, d'adsorption complexe de radioéléments sur les colloïdes...

Cependant ces simplifications nous ont paru nécessaire pour valider des modèles qui peuvent eux comporter de nombreuses options mais dont le module de base pour des systèmes simples doit être testé. Dans un premier temps, des expériences couplées d'injection de colloïdes avec un analogue non radioactif du strontium ont été envisagées. Mais des études préliminaires ont montré d'une part que la quantité de solutés adsorbée sur les particules de latex était très faible et d'autre part que le soluté n'était pas retenu sur les surfaces quartzes, ainsi l'étude expérimentale s'est limitée à l'étude du transport des particules de latex dans le milieu poreux. Les chapitres suivants sont consacrés à la description du système expérimental, aux interactions statiques entre le milieu poreux et les colloïdes et aux interactions sous conditions dynamiques.

Chapitre 3

*DÉFINITION DU SYSTÈME MODÈLE ET
INTERACTIONS EN CONDITIONS STATIQUES*



3.1 Introduction

Ce chapitre présente les caractéristiques physico-chimiques du milieu poreux et des particules colloïdales utilisées pour mener l'étude expérimentale du transport de colloïdes.

Il comporte également les résultats des expériences réalisées en réacteur fermé afin de déterminer le domaine de stabilité de la suspension de latex et de quantifier les interactions entre les particules et la surface du sable. Cette étape préliminaire est nécessaire avant d'envisager l'étude des interactions en conditions dynamiques dans un but de dimensionnement (gamme des paramètres opératoires, temps d'expérimentation...).

3.2 Définition du système modèle

3.2.1 Le sable d'Entraigues

Le sable d'Entraigues (Sud de la France, Vaucluse) a été choisi pour ses propriétés de pureté et la connaissance de ses caractéristiques principales [Poirier, 1987]. Il est fourni par la société SIFRACO sous le sigle En-38.

3.2.1.1 Propriétés physiques et chimiques du sable

** Composition minéralogique et chimique du sable*

Le sable En-38 se caractérise par une composition essentiellement quartzreuse et un très faible pourcentage en argiles (0,2 à 0,3% de la masse). Des minéraux noirs (biotite, magnétite, zircon) visibles à l'oeil nu complètent la composition minéralogique du sable. La composition chimique du sable brut figure dans le tableau 3.1 en annexe 3.1, la teneur en SiO₂ est de 81%. La même société commercialise un sable voisin, le Ne-35 extrait d'une formation voisine de celle du sable de Fontainebleau. Il est plus pur par sa composition en SiO₂ (99%) et contient donc moins de minéraux accessoires.

** Morphologie des grains et état de surface*

L'observation au microscope électronique à balayage (M.E.B) montre que les grains de sable (En-38) sont de forme irrégulière, plutôt à arêtes vives, n'ayant pas subi une érosion trop intense [Photo 3.1]. Ils présentent des surfaces très hétérogènes que l'on regroupe en trois catégories [Photo 3.2] :

- des zones lisses comportant uniquement quelques marches (type 1) ;
- des zones plus rugueuses présentant une micro-fracturation, des marches et de petites zones en dépression (type 2) ;
- des faces "piquées", c'est-à-dire uniquement constituées de petites infractuosités de 1 µm environ témoins d'une érosion éolienne (type 3).

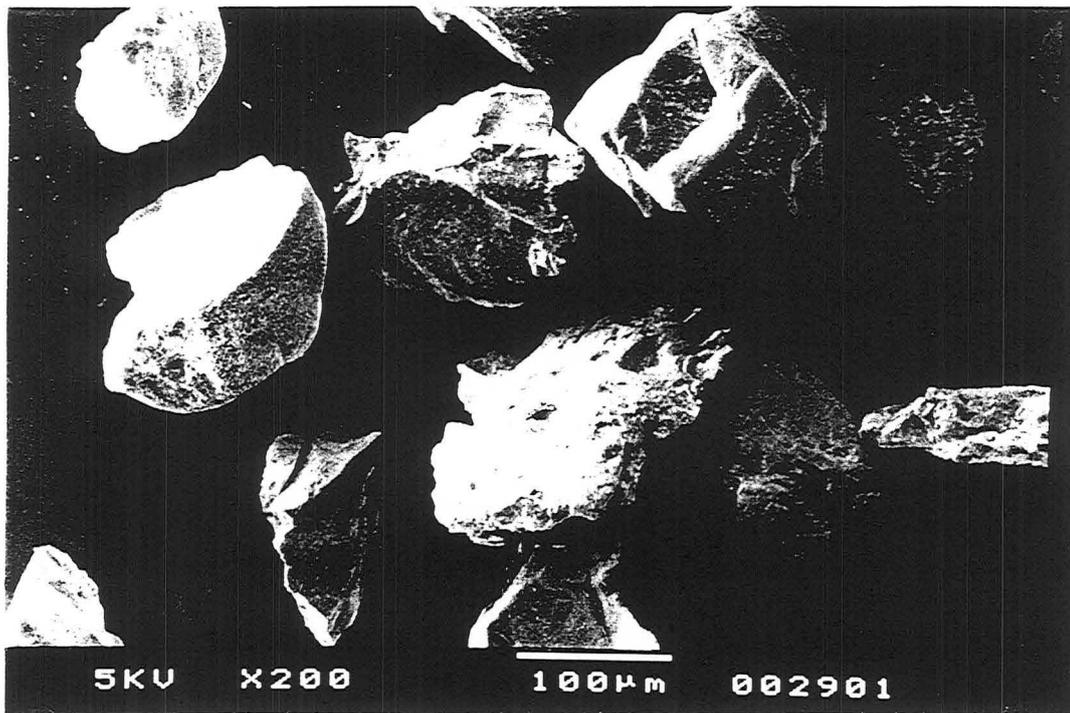


Photo 3.1 Morphologie des grains de sable- Dimension caractéristique autour de 100 µm

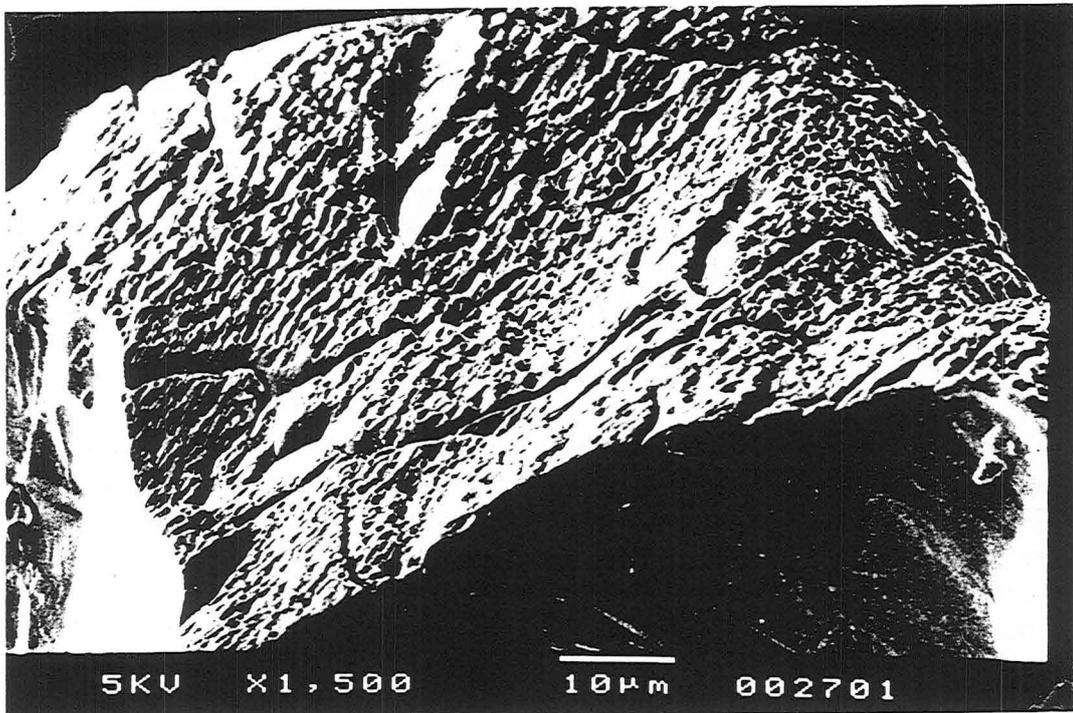


Photo 3.2 Figure d'érosion sur la surface d'un grain (face piquée) (type 3) et surface lisse perpendiculaire (type 1)

Des images du sable brut montrent que de nombreux grains comportent de petites particules argileuses ou quartziques sur leur surface [Photo 3.3]. Par comparaison, le sable Ne-35 présente des grains peu anguleux, à surface plus lisse mais comportant quand même sur certaines faces une micro-fracturation.

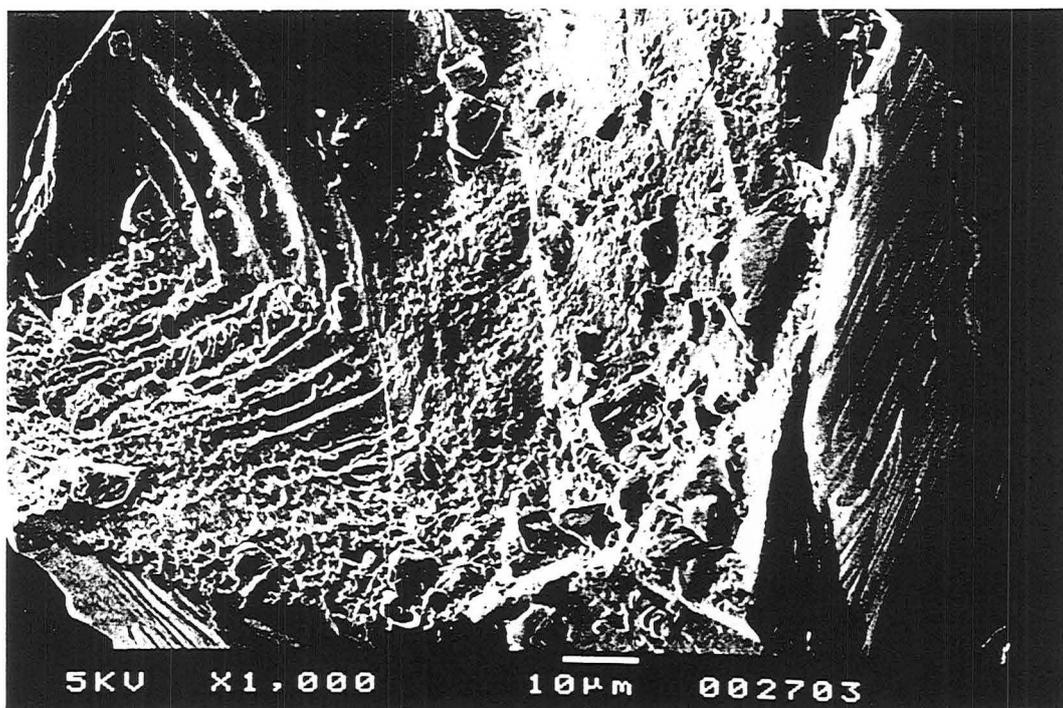


Photo 3.3 Fines particules de Quartz ou d'argile sur une surface de type 2 pour du sable brut

Les fines particules sont considérées comme des impuretés pouvant modifier la nature des interactions entre les colloïdes et la surface du grain. *Olson et Litton (1992)* montrent l'importance du "nettoyage" de cristaux de quartz et de billes de verre sur l'adsorption de particules de latex. Si le milieu est très propre, les colloïdes peuvent voir leur mobilité augmenter d'un ordre de grandeur.

C'est pourquoi avant utilisation dans des expériences de mise en contact avec des particules colloïdales, le sable brut subit un traitement préparatoire : le sable tamisé à 250 µm est placé dans une colonne où il subit des chocs de salinité (créneaux successifs de NaCl 1N et d'eau) dans un lit légèrement fluidisé afin d'éliminer les fines particules argileuses et quartziques. Ce sable sera dénommé sable lavé. Une mesure de densité optique en sortie de colonne indique le taux de relargage de particules du sable. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre U.V. Holochrom-Gilson, réglé sur une longueur d'onde de 280 nm. Le lavage est arrêté lorsque le taux de relargage a diminué de 90%. Après un dernier passage d'eau distillée filtrée, le sable est séché à 70°C en étuve pendant 24 h.

Par ce traitement préparatoire, on minimise la présence de petites particules instables et exogènes dans le milieu pour avoir des surfaces de quartz très pures et étudier uniquement l'interaction entre ces surfaces et les colloïdes.

Chapitre 3

* Composition granulométrique

L'analyse granulométrique est effectuée avec un granulomètre à diffraction laser (Malvern 2200) sur du sable brut et sur du sable tamisé à 250 μm dont les plus fines particules ont été éliminées par lavage. En annexe 3.1 figurent les courbes granulométriques obtenues sur les deux types de sable ainsi que la définition des différents diamètres que fournit la mesure. La distribution de taille de grains des deux sables est symétrique [Figures A.3.1.1 et A.3.1.2]. Le tableau 3.1 montre l'évolution de la répartition des tailles de grains pour les deux sables :

Malvern	Sable brut	Sable lavé
d_{50} (μm) (diamètre moyen en pourcentage)	136 \pm 2	145
d_{5v} (μm) (diamètre surface/volume)	118 \pm 1	124
Ecart type (μm)	68,5	71,6
Pourcentage de particules inférieures à 83 μm	10,2 \pm 0,1%	5,9%
Pourcentage de particules supérieures à 272 μm	3,7 \pm 0,3%	3,7%

Tableau 3.1 Comparaison de la distribution de taille sur un sable d'Entraigues brut et lavé

La différence observée pour la fraction inférieure à 83 μm traduit la présence de fines particules argileuses ou quartzes dans le sable brut et l'efficacité du lavage. La mesure granulométrique donne une fraction supérieure à 272 μm due à l'agglomération de certains grains ou à l'imprécision de la mesure. Cette fraction est identique pour les deux sables, le sable brut ne comporte donc que peu de gros grains.

* Caractéristiques physiques

Le tableau 3.2 présente les propriétés physiques du sable d'Entraigues évaluées par nos soins ou figurant dans la bibliographie. Les valeurs pour le Ne-35 sont données à titre de comparaison. La densité réelle du sable est mesurée avec un picnomètre à hélium pour un sable dont la fraction fine a été éliminée. Rappelons que la densité du Quartz pur est de 2,58.

La densité apparente a été mesurée lors du remplissage de colonne (cf. Chapitre 4), le sable étant simplement tassé par tapotement de la colonne. La porosité du sable paraît assez importante par rapport à un empilement aléatoire de sphères pour lequel la porosité est comprise entre 0,36 (empilement compact) et 0,4 (empilement lâche). La valeur 0,46 correspond à un état dénommé "limite de fluidisation". Cette différence de porosité peut être due à la non sphéricité des grains (surface spécifique sphérique << surface spécifique mesurée) et à leur irrégularité surfacique. La porosité sera mesurée avec plus de précision par traçage sur les colonnes de sable (cf. Chapitre 4).

La surface spécifique du quartz est faible et on rencontre de larges incertitudes expérimentales dans la mesure.

Masse volumique réelle ρ_s (g/cm ³)	2,627
Masse volumique apparente ρ_b (g/cm ³)	1,469- 1,16 ^(b)
Porosité $\varepsilon = 1-(\rho_b/\rho_s)$	0,44
Surface spécifique S_s (m ² /g)	<i>En-38</i> 0,12 ^(a) <i>Ne-35</i> 0,036 ^(b) 0,1 ^(a) 0,076 ^(c) - 0,08 ^(d)
Surface spécifique sphérique (m ² /g) $(S_p = \frac{6}{\rho_s d_{SV}})$	0,0184 ($d_{SV} = 124 \mu\text{m}$)

a : valeur extraite de la thèse de *J.E Poirier (1987)*- Cette mesure est effectuée par une méthode B.E.T au krypton, le résultat est donné avec $\pm 200\%$ d'incertitude.

b : valeur donnée par *Duquerrois et al.(1987)* pour le Ne-35

c : valeur extraite de la thèse de *Doerler (1981)* obtenue par adsorption de chlorure de dodécylamine sur des cristaux de quartz pur

d : valeur obtenue par méthode B.E.T sur la fraction 125-250 μm d'une cristobalite industrielle (99%SiO₂) fabriquée à partir de sable marin [*Bürgisser, 1994*].

Tableau 3.2 Caractéristiques physiques du sable d'Entraigues

3.2.1.2 Charge superficielle du sable d'Entraigues

La charge superficielle du sable immergé en solution aqueuse provient de la dissociation d'acides superficiels formés à la suite de l'hydratation du solide (groupe SiOH). Un équilibre s'établit entre les sites superficiels et la solution aqueuse, les groupements SiOH se comportant comme des acides de Brönsted :



L'évolution de la charge superficielle va donc être contrôlée par le pH et dépend des valeurs des constantes de dissociation. Le caractère hétérogène des surfaces minérales doit être pris en compte : il n'y a pas une valeur unique de pK_a et de pK_b pour un quartz donné mais un couple de valeurs pour chacun des domaines homogènes constituant la surface hétérogène [*Doerler, 1981*]. L'évolution de la charge superficielle en fonction du pH sera déterminée si on peut à la fois mesurer l'extension des différents types de sites homogènes constituant la surface et les valeurs des constantes de dissociation qui leur sont associées.

Différentes valeurs de pK et de charge superficielle en nombre de sites sont disponibles dans la littérature. *Doerler* propose pour le quartz de Madagascar une densité de sites ($D=(\text{SiOH}_2^+) + (\text{SiOH}) + (\text{SiO}^-)$) de $4,6 \cdot 10^{18}$ sites/m² (= $4,58 \cdot 10^{-7}$ moles de sites ionisables /g de sable). Sur le sable d'Entraigues, par titration acide-base, *Chenevière (1989)* obtient une concentration en sites ionisables de $3,31 \cdot 10^{-5}$ mol/g de sable et une Capacité d'Echange Cationique de 21 $\mu\text{eq/g}$.

Par échange d'ions (Ca²⁺/ Na⁺) sur colonne de sable, nous avons obtenu une Capacité d'Echange Cationique, à pH naturel (5,5 \pm 0,2), entre 0,11 et 0,354 $\mu\text{eq/g}$ avec une moyenne de 0,2 $\mu\text{eq/g}$. Ce résultat est proche de la valeur proposée par *Doerler*, par contre le résultat de *Chenevière* est à prendre avec plus de circonspection. La C.E.C obtenue est une valeur d'échange très faible par rapport à d'autres constituants minéraux comme les argiles (0,01 à 1,2 meq/g), l'imprécision des mesures B.E.T provient de cette faible capacité.

On peut déjà dire que le sable d'Entraigues aura une faible capacité de rétention vis-à-vis des solutés.

Concernant la charge superficielle, *Poirier* en propose une modélisation en fonction du pH en prenant en compte cinq zones homogènes différentes possédant deux constantes de dissociation chacune. Connaissant la densité de sites et les pK de chaque zone, il calcule l'évolution de σ_e . Cette formulation s'appuie sur l'observation de l'hétérogénéité des surfaces de quartz au microscope électronique. Il obtient des valeurs comprises entre 0 et $-70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ sur une gamme de pH entre 4 et 10.

Bürgisser (1994) a développé une méthode chromatographique de détermination de densité de charge pour des matériaux à faible surface spécifique avec une application à une cristobalite industrielle obtenue à partir d'un sable marin naturel. Les résultats obtenus par cette méthode sont cohérents avec d'autres références bibliographiques, la charge superficielle serait comprise entre 0 et $-20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour un pH de 4 à 10 et une force ionique de 10^{-4} à 10^{-1} M. Ces valeurs tout en étant inférieures de moitié aux précédentes sont dans la même gamme.

Donnons quelques définitions associées à la notion de charge superficielle. La valeur particulière pour laquelle le nombre de sites négatifs de la surface est égale au nombre de sites positifs est appelée Point de Charge Nulle (PCN), la surface est alors globalement neutre, la charge superficielle est nulle. C'est le cas aussi lorsque la surface n'est occupée que par des groupes SiOH.

La terminologie de l'étude électrochimique de l'interface réserve le terme PCN pour le pH déterminé par titration potentiométrique et le terme PIE (point isoélectrique) pour les méthodes électrocinétiques. Nous emploierons indifféremment le sigle PCN. Dans les deux cas, à cette valeur particulière de pH, le potentiel de surface ψ_0 et le potentiel électrocinétique ζ sont nuls.

3.2.1.3 Mesure du potentiel zéta du sable d'Entraigues

Connaître l'état de surface du milieu poreux dans différentes conditions de concentration ionique et de pH est indispensable avant d'effectuer toute mise en contact avec des particules.

L'interface milieu poreux-solution aqueuse a été caractérisée par la méthode du potentiel d'écoulement. Le principe de cette méthode a été énoncé au paragraphe 2.3.1.2.

** Approche théorique*

Hunter (1981) développe la relation liant le courant de convection (I_{conv}) et le courant de conduction (I_{cond}) dans un capillaire de rayon r_f . A l'équilibre, la relation $I_{\text{conv}} = -I_{\text{cond}}$ conduit à l'expression du potentiel zéta en fonction du potentiel d'écoulement :

$$\zeta = \frac{\mu \lambda_0 V_s}{\epsilon_0 \epsilon_r \Delta P} \quad (3.1)$$

où μ est la viscosité du fluide, λ_0 la conductivité du fluide, V_s la différence de potentiel aux extrémités du capillaire sous une différence de pression ΔP , ϵ_0 et ϵ_r sont respectivement la permittivité du vide et la constante diélectrique du fluide.

Etablie pour un capillaire, cette relation peut s'appliquer à un milieu poreux si on vérifie les conditions suivantes :

- l'écoulement doit être laminaire ;
- le rayon de courbure du capillaire ou des pores doit être plus grand que l'épaisseur de la double-couche ;
- le milieu poreux doit être incompressible ;
- la conductance déterminant le courant de conduction ne devrait dépendre que de la conductivité de la solution. Cependant dans des cas de faible force ionique, le courant de conduction se propage également par les surfaces solides. Il faut apporter un facteur de correction à l'expression de la conductivité : λ_0 est remplacée par $\lambda_0 + \frac{2 \lambda_s}{r_t}$, λ_s étant la conductivité spécifique de la surface. Cependant pour un milieu poreux la détermination de cette conductance n'est pas évidente.

Il est possible pour contourner cette difficulté de mesurer directement le courant d'écoulement et non plus un potentiel aux bornes du milieu poreux en créant un shunt au moyen d'une résistance externe qui court-circuite le courant retour de conduction. Lorsque la valeur de cette résistance est suffisamment faible, la totalité du courant de conduction passe par le court-circuit.

La loi de Poiseuille donne la vitesse du fluide à l'intérieur d'un capillaire :

$$\bar{v} = \frac{r_t^2}{8 \mu} \frac{\Delta P}{L} = \frac{Q_e}{\pi r_t^2} \quad (3.2)$$

En intégrant cette relation à l'expression du courant de conduction en fonction de $\Delta P/L$,

$$I_{\text{conv}} = - \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \pi \Delta P}{\mu L} \quad (3.3)$$

on obtient la relation entre le potentiel zéta et le rapport intensité mesurée/débit :

$$\zeta = - \frac{r_t^2}{8 \epsilon_0 \epsilon_r} \frac{I_{\text{conv}}}{Q_e} = - C_p \frac{I_{\text{conv}}}{Q_e} \quad (3.4)$$

Dans cette relation intervient le rayon hydrodynamique équivalent du milieu poreux. Le modèle géométrique le plus utilisé actuellement pour son calcul est le modèle de Kozeny qui assimile le milieu poreux à un faisceau de n tubes capillaires en parallèle, de rayon identique r_t , de même volume poreux et de même surface poreuse. Pour un milieu de section totale A et de longueur L , le diamètre de capillaire s'exprime sous la forme :

$$d_c = \frac{4 \epsilon_t}{S_s (1-\epsilon_t)} \quad (3.5)$$

avec S_s surface spécifique du milieu poreux en m^{-1} . S_s est reliée à S_p (Tableau 3.1) par :

$$S_s = \frac{S_p m_s}{V_T (1-\epsilon_t)} \quad (3.6)$$

Souvent dans la pratique, lorsque l'on ne dispose pas de la mesure de la surface spécifique du milieu, on assimile les grains du garnissage à des sphères et on utilise le diamètre de sphère équivalente :

$$S_s = \frac{S_s}{V_s} = \frac{6}{d_{sv}} \quad (3.7)$$

En remplaçant dans (3.5), on obtient r_t :

$$r_t = \frac{d_{SV} \epsilon_t}{3 (1 - \epsilon_t)} \quad (3.8)$$

** Expérimentation*

Le montage expérimental de mesure du potentiel zéta est présenté sur la figure 3.1. L'intensité du courant est mesurée par un ampèremètre très sensible capable de mesurer un nano-courant.

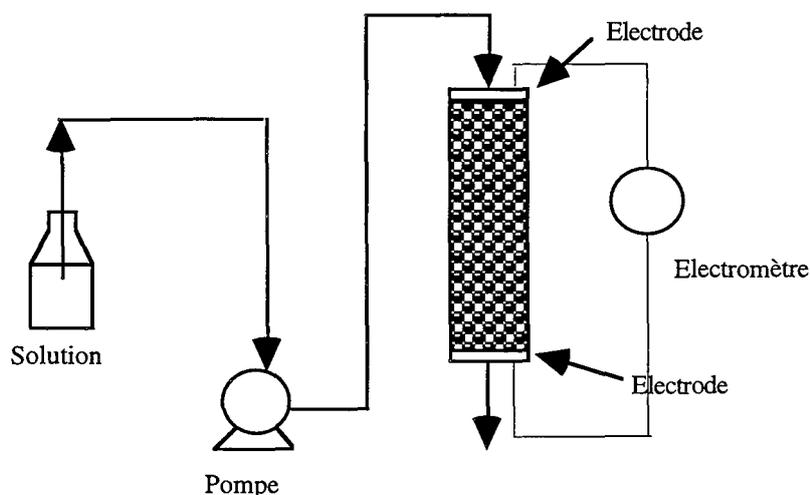


Figure 3.1 Montage expérimental de mesure de l'intensité d'écoulement

Les mesures de potentiel ont été réalisées en milieu NaCl et en milieu CaCl₂ pour caractériser l'effet de la valence des cations sur le potentiel de surface.

Une masse m_s de sable (13,11 g) préalablement saturée par l'un ou l'autre des cations (Na⁺ ou Ca²⁺) est placée dans une colonne de 1,5 cm de diamètre interne, d'un volume (V_T) de 9,36 cm³. On injecte ensuite une solution contenant le même sel à pH et concentration donnés avec un débit variable (Q_e). Pour chaque débit, on note l'intensité I_0 (nA) enregistrée entre les deux extrémités de la colonne, en ayant pris soin d'attendre qu'elle se soit stabilisée. En fait, l'intensité lue sur l'appareillage est le courant de conduction égal en intensité au courant de convection intervenant dans la formule (3.4) du calcul de potentiel.

L'expérience est répétée pour différents pH (de 4 à 10) et différentes concentrations ioniques (de 10⁻⁵ à 10⁻¹ M).

Les valeurs des pentes ($I_{conv} = f(Q_e)$) et les coefficients de corrélation correspondants pour les solutions de NaCl et de CaCl₂ sont donnés en annexe 3.2 [Tableaux A.3.2.1 et A.3.2.2]. Le pH donné est la moyenne du pH d'entrée (pH de la solution) et du pH de sortie de la colonne.

** Résultats et discussion*

Appliquées au sable d'Entraigues, les relations (3.4) et (3.8) conduisent à l'expression du potentiel zéta suivante pour une pente $I_{conv} = f(Q_e)$ connue :

$$r_t = 36,2 \mu\text{m}$$

$$\zeta = -14,13 \frac{I_{\text{conv}}}{Q_e}$$

I_{conv} et Q_e sont exprimés respectivement en nA et ml/mn, r_t en m, ζ en mV. La température de mesure est de 25°C ; $d_{\text{SV}} = 124 \mu\text{m}$; $\epsilon_t = 1 - (m_s/V_T \rho_s) = 0,467$.

Les valeurs de potentiel zéta calculées sont toujours négatives et comprises entre -50 et -450 mV en présence de NaCl, entre -50 et -80 mV en présence de CaCl₂ [Tableaux A.3.2.1 et A.3.2.2]. Elles sont comparées directement avec celles mesurées sur le même sable par Poirier (1987). Pour des concentrations ioniques de 10⁻³ et 10⁻² M, Poirier obtient des valeurs de potentiel entre -10 et -50 mV pour le NaCl et entre -5 et -20 mV pour le CaCl₂.

On constate immédiatement que les valeurs que nous avons mesurées sont de 5 à 10 fois supérieures à celles obtenues par Poirier. Il est à noter que Poirier utilise la mesure de potentiel d'écoulement et non la mesure de l'intensité. Il détermine le potentiel zéta du sable en appliquant la relation (3.1). Cette relation entre le potentiel d'écoulement et le potentiel électrocinétique est indépendante du rayon du tube équivalent choisi.

Ceci nous amène à situer le problème au niveau du choix du diamètre équivalent de grain du milieu poreux et celui du rayon capillaire hydrodynamique équivalent. Rodier (1993) avait déjà noté des valeurs anormalement élevées de potentiel pour du carbure de silicium (SiC) par l'utilisation du même appareillage, les valeurs mesurées sur des billes de verre étant conformes aux valeurs de la littérature. D'autres valeurs de potentiel zéta mesurées sur des sables confirment l'inadéquation des relations utilisées. McDowell (1992) mesure par potentiel d'écoulement une valeur d'environ -50 mV sur un sable quartzo-feldspathique ; Olson et Litton (1992) donnent pour une force ionique de 10⁻³ M et un pH entre 3 et 10, des valeurs entre -10 et -80 mV sur du quartz et du verre broyé.

L'hypothèse des grains sphériques peut être contournée en calculant le rayon hydrodynamique à partir de la relation (3.5) lorsque l'on connaît la valeur de la surface spécifique du milieu poreux. Le diamètre hydrodynamique peut également être obtenu à partir de la perméabilité du milieu poreux selon la formule (3.10) issue de l'équation d'Hagen-Poiseuille :

$$D_H^2 = \frac{16k_0(L_C/L)^2 k_{CK}}{\epsilon_t} \quad (3.10)$$

Dans le domaine pétrolier, une expression de la perméabilité où $k_0(L_C/L)^2 = 2$ est utilisée en considérant le milieu poreux comme un ensemble de capillaires parallèles de longueur égale et de même diamètre D ; r_t s'exprime alors par :

$$r_t = \sqrt{\frac{8k_{CK}}{\epsilon_t}} \quad (3.11)$$

Le tableau 3.3 rassemble les valeurs du rayon hydrodynamique et du coefficient C_p de l'équation (3.4) pour les différentes formulations de r_t proposées. Le calcul par la surface spécifique est proposé pour les 2 valeurs extrêmes de S_s du tableau 3.2. Pour évaluer les valeurs du potentiel par la perméabilité, nous avons utilisé les valeurs extrêmes proposées par Collins (1961) pour un sable non cimenté (20-200 μm) : porosité de 0,37 à 0,5 et perméabilité entre 20 et 180 Darcy.

Chapitre 3

La comparaison des valeurs nous permet de dire que :

- l'hypothèse du faisceau de tubes capillaires avec grains de garnissage sphériques n'est pas adaptée au milieu poreux étudié ;

- les valeurs calculées en utilisant la surface spécifique sont plus réalistes mais l'incertitude sur les mesures de cette surface (200% pour la mesure au B.E.T) ne permet pas d'obtenir des valeurs correctes du potentiel zéta. La surface spécifique du sable étant faible, l'incertitude sur S_p ne peut être levée par des méthodes telles que la porosimétrie au Mercure ou le B.E.T ;

- le calcul de r_t par la perméabilité permet de conclure que la perméabilité du sable doit être inférieure à 20 Darcy. La perméabilité calculée en hypothèse de grains sphériques et avec $h_k=4,5$ est égale à $3,4.10^{-11} \text{ m}^2$, valeur qui ne permet pas d'obtenir un r_t correct.

		r_t (μm)	$\frac{r_t^2}{8 \epsilon_0 \epsilon_r}$	ζ (mV) (pH=10 / 10^{-3} M)	$\zeta/\zeta_{\text{Poirier}}$
Hypothèse grains sphériques (3.8)		36,2	14,13	450	8,32
Calcul de r_t par la surface spécifique (3.5)					
S_p (m^2/g)	a_p (m^{-1})				
0,12	$3,15.10^5$	5,56	0,333	10,63	0,21
0,036	$9,46.10^4$	18,52	3,7	118	2,36
Calcul de r_t par la perméabilité (3.11)					
k_{CK} (m^2)					
$1,974.10^{-11}$		18,39	3,65	116,3	2,33
$1,777.10^{-10}$		55,17	32,83	1047	20,9

Tableau 3.3 Comparaison des valeurs de C_p pour différentes formulations du rayon hydrodynamique ($\zeta_{\text{Poirier}} = -50 \text{ mV}$ (pH=10, $I=10^{-3}\text{NaCl}$) ; pour les mêmes valeurs de pH et de force ionique, $I/Q_e = 31,9 \text{ nA/ml.mn}^{-1}$)

Les mesures de surface spécifique étant très délicates, la mesure de perméabilité paraît être la méthode la plus fiable pour obtenir le rayon hydrodynamique du milieu poreux (mesure d'une différence de pression et application de la loi de Darcy).

Nous avons effectué une mesure de perméabilité sur le sable d'Entraigues par charge constante. La valeur moyenne sur 4 mesures donne une conductivité hydraulique de $6,81.10^{-5} \text{ m/s}$. La perméabilité se calcule par la relation (2.21), ce qui conduit à :

$$k_{CK} = 6,949.10^{-12} \text{ m}^2$$

$$r_t = 11 \mu\text{m} \text{ (relation 3.12)}$$

$$\zeta \text{ (mV)} = -1,3 \frac{I}{Q_e}$$

La valeur du potentiel à pH=10, 10^{-3} M NaCl est de -42 mV que l'on compare à $\zeta_{\text{Poirier}} = -50 \text{ mV}$. Les deux valeurs sont du même ordre de grandeur, la mesure de perméabilité conduit à un calcul de potentiel cohérent.

Nous avons porté sur les figures 3.2 et 3.3 l'évolution du potentiel zéta en fonction du pH pour les solutions de NaCl et de CaCl_2 avec la nouvelle valeur du rayon hydrodynamique, ainsi que les courbes de potentiel obtenues par Poirier.

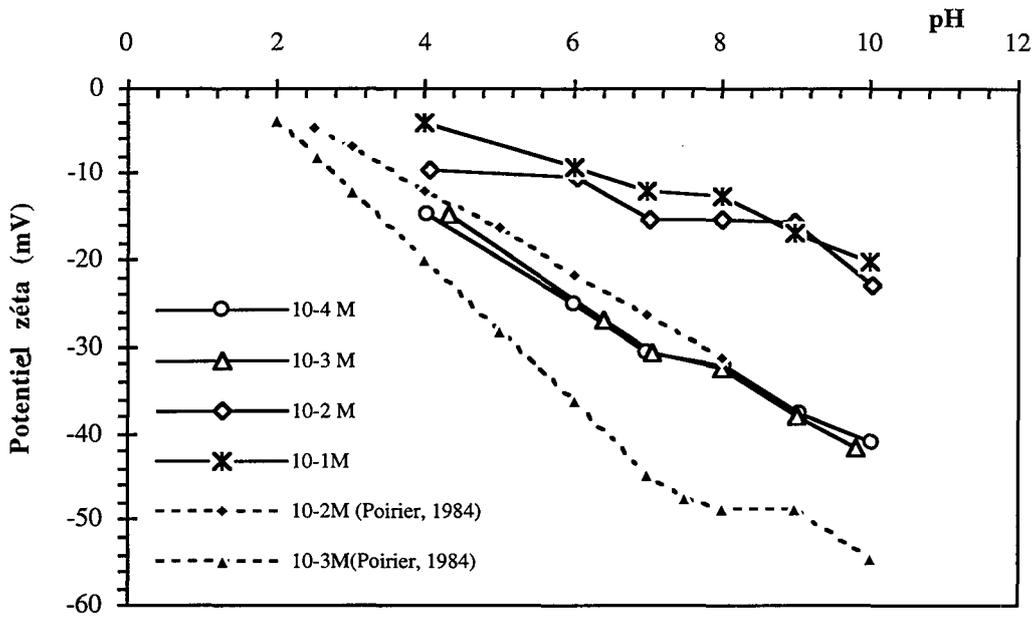


Figure 3.2 Potentiel zéta du sable d'Entraigues en fonction du pH dans une solution de NaCl

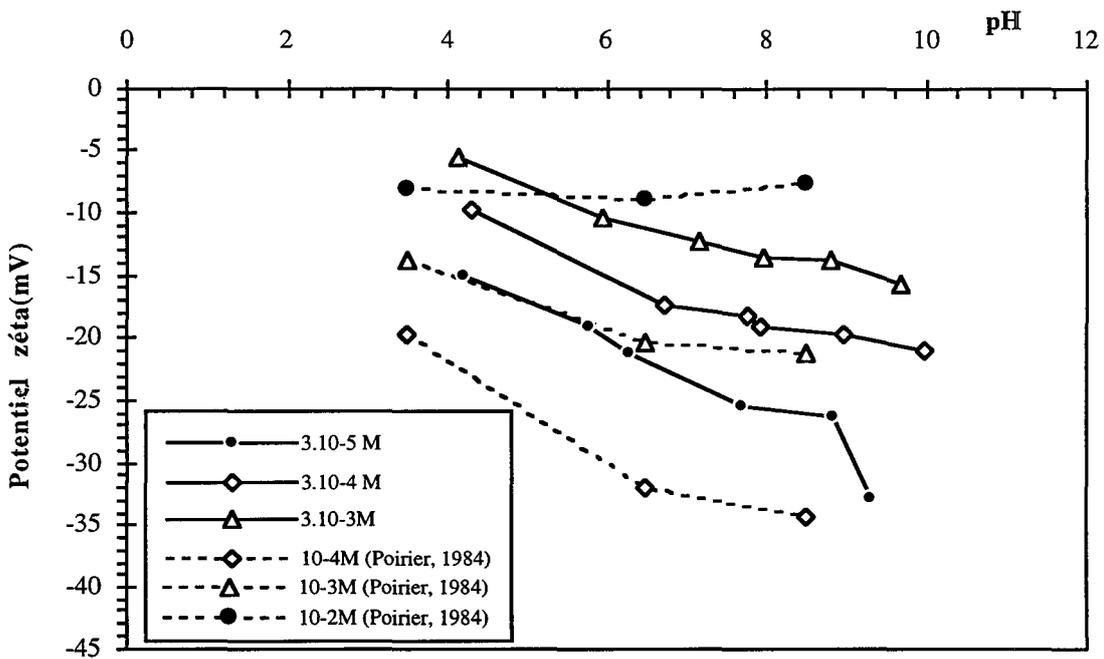


Figure 3.3 Potentiel zéta du sable d'Entraigues en fonction du pH dans une solution de CaCl₂

Les évolutions sont très semblables pour les deux solutions ioniques. L'extrapolation des courbes sur l'axe des pH permet de situer la valeur du point de charge nulle (P.C.N) du sable autour de pH 1,8 en présence de NaCl. La précision est moins grande avec les mesures en CaCl₂. Cette valeur du P.C.N est similaire à celle obtenue par Poirier (P.C.N = 1,47) et à celle établie sur des cristaux de quartz de Madagascar par Doerler (P.C.N = 1,55) (1981). Pour de la silice, des valeurs de P.C.N entre 1 et 3,7 sont rapportées [Parks, 1965].

Chapitre 3

L'extrapolation des courbes à 10^{-5} M NaCl indique un P.C.N inférieur à 1,8. Ces courbes ont un comportement particulier dû à l'extension importante de la double couche et ne sont pas caractéristiques du potentiel zéta à cette force ionique. Pour les autres courbes en NaCl, l'évolution du potentiel est comparable entre pH 4 et 10 : il décroît avec la concentration ionique et avec l'augmentation du pH ; les courbes présentent un plateau entre pH 7 et 8 puis le potentiel décroît de nouveau.

Pour les mesures effectuées en présence de CaCl_2 , la pente décroît jusque pH 6 puis devient constante jusque pH 10. De ce fait, le potentiel zéta décroît également lorsque la force ionique de la solution diminue car le nuage ionique augmente. La charge superficielle devient constante à partir de pH 6, l'adsorption de ions Ca^{2+} la rend moins importante. Il est intéressant de noter que cette charge deviendra positive à pH 6,5 pour une concentration ionique de $5 \cdot 10^{-1}$ M (courbe non représentée du travail de Poirier (1984)).

Cette démarche de mesure du potentiel zéta par intensité de courant montre que le choix d'un modèle d'écoulement est délicat pour un milieu naturel à cause de la distribution de taille de particules et celle des pores [Dullien, 1979]. De plus, cela peut conduire à d'importantes erreurs de calcul. Si la mesure de la perméabilité n'est pas possible, la comparaison des résultats des deux méthodes de mesures du potentiel zéta, potentiel d'écoulement et intensité de courant, permet d'évaluer la surface spécifique du milieu poreux. Le rapport entre les valeurs de potentiel mesurées par Poirier et les pentes que nous avons mesurées pour des pH de 4 à 10 et une concentration ionique de 10^{-3} et de 10^{-2} M en NaCl est égal au facteur $C_p = -1,96 \text{ mV} \cdot \text{ml}/(\text{mn} \cdot \text{nA})$. La moyenne des rapports conduit à :

$r_t = 13,5 \mu\text{m}$ $S_s = 0,049 \text{ m}^2/\text{g}$ $k = 1,064 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$

Nous pouvons vérifier la validité de cette comparaison en calculant la surface spécifique avec la mesure de perméabilité (relations (3.5) et (3.6)) : $S_s = 0,0606 \text{ m}^2/\text{g}$. L'écart entre les 2 mesures paraît important (15%), mais en regard de la faible surface spécifique des adsorbants, la méthode est assez fiable. La valeur de potentiel zéta à pH=10 pour NaCl 10^{-3} M est de 62,7 mV avec une surface spécifique de $0,049 \text{ m}^2/\text{g}$, valeur du même ordre de grandeur que celle obtenue avec la mesure de perméabilité (42 mV).

Après avoir explicité les caractéristiques morphologiques et de potentiel surfacique du sable, nous allons définir les propriétés de la suspension colloïdale modèle.

3.2.2 Les colloïdes modèles

Les particules colloïdales utilisées sont des particules de polystyrène carboxylé (latex) fournies par Polysciences (Warrington, U.S.A). Ce type de particules colloïdales est couramment utilisé aussi bien pour des expériences de laboratoire sur milieu poreux artificiel [Elimelech, 1989 ; Litton et Olson, 1993] ou naturel [McDowell, 1992] que pour des expériences de traçage sur le terrain [Harvey et al., 1989 ; Higgs et al., 1993]. En effet, ces particules possèdent des propriétés simplifiant l'étude des interactions avec une surface solide : propriétés de monodispersion et de sphéricité, minimisation des effets annexes dans le calcul des forces d'interaction tels que la rugosité de surface, l'hétérogénéité de surface, le facteur de forme...

3.2.2.1 Caractéristiques des latex utilisés

Le comportement des latex dépend de leur mode de préparation. De nombreux facteurs entrent dans la préparation des particules de latex [Annexe 3.3]. La méthode standard est une polymérisation en émulsion en milieu aqueux dispersant faisant intervenir un monomère (ex : styrène) sujet à polymérisation radicalaire et très peu soluble dans l'eau, un initiateur radicalaire soluble dans l'eau et un émulsifiant, molécule soluble composée d'une chaîne hydrophobe (chaîne alkyl) et d'une partie hydrophile (groupe sulfate, carboxylate).

Les suspensions de latex sont fournies en flasque de plastique dans de l'eau déionisée à une concentration de 2,5% (2,5 g de latex pour 100 ml de solution). La densité d'une suspension de latex est proche de 1 : $d=1,055$ [McDowell, 1992]. Chaque lot de latex utilisé a une taille spécifique donné par Polysciences. Les particules utilisées ont un diamètre compris entre 0,11 et 0,79 μm . La déviation standard de la dimension ne dépasse pas 3% du diamètre [Tableau 3.4].

Les suspensions préparées auront une concentration entre 10 et 100 mg/l. Dans le tableau 3.4 figure la correspondance en nombre de particules par ml. La photo 3.4 illustre les propriétés de monodispersion et de sphéricité des suspensions de latex. Toutes les suspensions de latex et les solutions de sels (NaCl , CaCl_2 , SrCl_2) sont préparées avec de l'eau préalablement permutée, traitée ensuite par un système d'épuration MILLIQ de Millipore : filtration sur préfiltre, puis sur charbon actif, double passage sur lit mélangé de résines échangeuses d'ions et filtration finale sur une membrane de 0,22 μm .

Ces particules sont très sensibles à la contamination par des bactéries et doivent être conservées à 4°C.

Toutes les mesures de densité optique pour caractériser les solutions de latex ou l'adsorption des particules sur le sable en réacteur fermé sont effectuées avec un spectrophotomètre Hitachi 2000 à double faisceau dont la longueur d'onde varie entre 190 et 1100 nm. La précision de mesure est de $\pm 0,002$ U pour une adsorbance entre 0 et 0,5 et de $\pm 0,004$ pour une adsorbance entre 0,5 et 3. La densité optique en ligne sera suivie avec un spectrophotomètre Gilson à longueur d'onde variable entre 190 et 600 nm.

Les particules de latex se caractérisent par une longueur d'onde optimale de détection différente selon le diamètre de la particule, déterminée sur spectre d'adsorption pour des solutions de latex de concentration entre 2 et 100 mg/l [Tableau 3.4]. Un exemple de spectre d'adsorption est présenté en annexe 3.3 [Figure A.3.3.1].

Diamètre (μm)	Déviatiion standard (μm)	λ (nm) (Hitachi/Gilson)	Concentration en particules par ml pour 1 mg/l de particules	
0,11	0,003	300/300	0,11	1,36.10 ⁹
0,23±0,02	0,006	231/231 et 371/371	0,21 0,25	1,955.10 ⁸ 1,158.10 ⁸
0,55	0,0052	230/371	0,55	1,088.10 ⁷
0,79	0,0034	260/231	0,79	3,672.10 ⁶

Tableau 3.4 Diamètre, longueur de détection optimale et de concentration des particules de latex

Les courbes d'étalonnage sont établies pour les deux spectrophotomètres selon le diamètre de particules. Pour le spectrophotomètre Hitachi, on trouvera un exemple de courbe d'étalonnage et les valeurs des pentes en annexe 3.3 [Figure A.3.3.2, Tableau A.3.3.1]. Pour le spectrophotomètre Gilson, à la longueur d'onde optimale de détection et sur la gamme maximale de l'appareil, la linéarité de la réponse n'est obtenue que pour les concentrations inférieures à 40 mg/l [Annexe 3.3, Figure A.3.3.3]. Les courbes d'étalonnage d'ordre 3 correspondant aux différents diamètres de particules sont données dans le tableau A.3.3.1.

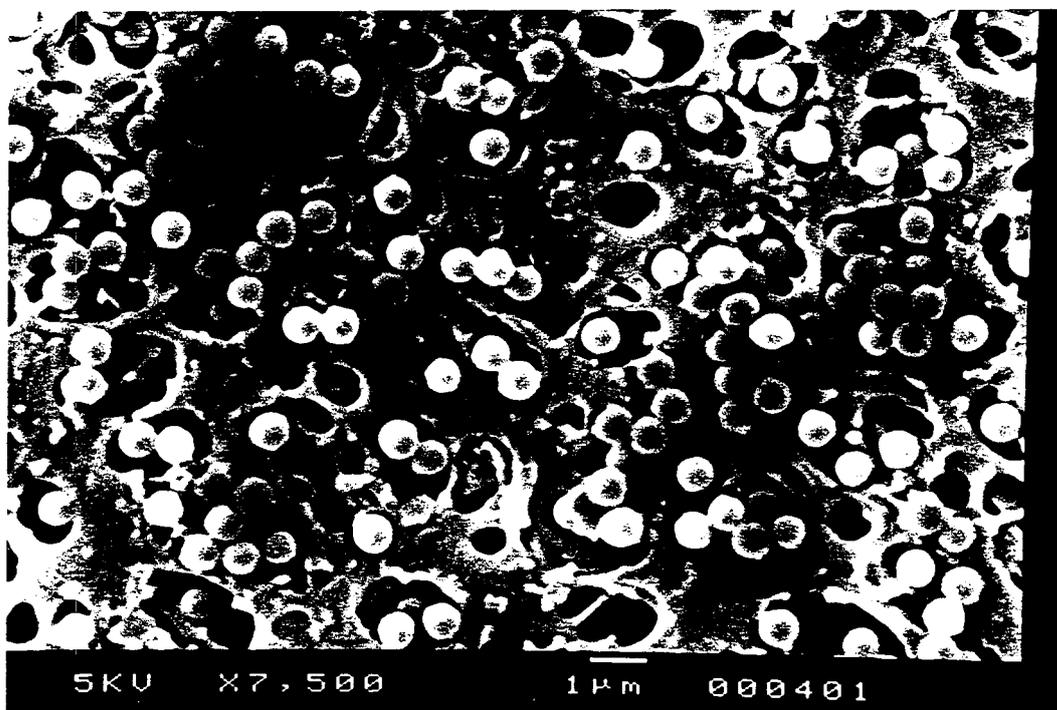
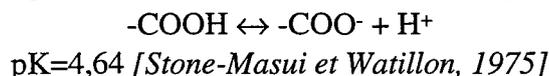


Photo 3.4 Filtration d'une suspension de latex à 10 mg/l sur membrane cellulosique ($d_p = 0,79 \mu\text{m}$)

Toutes les tailles de latex possèdent les mêmes groupes de surface carboxyl COOH. La teneur en groupes de surface est donnée comme étant de 0,12 meqCOO/g de latex. Ces groupes sont comparables à des groupes acide faible, la réaction de décomposition est la suivante :



3.2.2.2 Propriétés de surface

** Comparaison du rayon de particule et de l'épaisseur de la double couche*

Dans de nombreux calculs sur les propriétés de surface des particules colloïdales, intervient la grandeur κa_p , rapport du rayon de particule et de l'épaisseur de la double couche (ex : eq.2.5, 2.12) [Tableau 3.5].

Diamètre (μm)	κa_p (en fonction de la concentration)				
	Electrolyte monovalent			Divalent	
	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-4}	10^{-3}
0,11	1,8	5,7	18	2,2	7
0,23±0,02	3,8	12	38	4,6	14,6
0,79	13	41	130	16	50,2

κa_p est calculé pour une solution aqueuse à 25°C ; $\kappa = 3,283(I)^{1/2}\text{nm}^{-1}$

Tableau 3.5 Rapport rayon de particule sur épaisseur de double couche

Ce tableau montre que plus le rayon de particule diminue, plus l'épaisseur de la double couche prend de l'importance ; plus la force ionique diminue, plus l'ampleur de la double couche devient faible par rapport au rayon de particule.

** Potentiel zéta et charge de surface des particules de latex*

On trouvera en annexe 3.3 la méthode de détermination du potentiel zéta par électrophorèse et mesure de mobilité.

Des mesures de mobilité électrophorétique ont été réalisées par *Rodier (1993)* sur des latex identiques à ceux que nous avons utilisés (même nature, même fournisseur, même lot pour les diamètres 0,79 μm) avec un appareil Malvern Zetasizer IIc, dont le fonctionnement est basé sur le principe de la vélocimétrie laser. Sous l'influence d'un champ électrique, les particules se déplacent perpendiculairement à un champ d'interférences de rayons laser et diffusent la lumière qui subit une variation de longueur d'onde. La fréquence de la lumière diffusée varie linéairement avec la vitesse de migration des particules.

Pour des tailles de latex 0,79, 0,55 et 0,22 μm , entre pH 3 et 10, dans une gamme de force ionique entre $2 \cdot 10^{-3}$ M et 10^{-1} M, les valeurs de potentiel sont négatives et situées entre -30 et -90 mV. Le potentiel décroît lorsque la force ionique diminue et lorsque le pH augmente. Il devient constant à partir de pH 7, c'est-à-dire que l'ionisation des groupes carboxyles est quasiment complète dès pH 7. La diminution du potentiel électrocinétique quand I augmente s'explique par une augmentation des contre-ions dans la double couche qui tendent à neutraliser les charges de surface.

Chapitre 3

Des mesures effectuées sur des latex de 0,1 μm n'ont pas donné de résultat satisfaisant du fait d'une trop grande dispersion des mesures.

De nombreuses valeurs de potentiel zéta ou de charge de surface sur des latex comportant différentes natures de groupements sont disponibles dans la bibliographie. Nous retiendrons les valeurs suivantes pour des latex de polystyrène carboxylé préparés sans tensioactif [Tableau 3.6].

Ce tableau montre que les propriétés de charge de surface peuvent varier selon la méthode de fabrication des latex, les variations sont même très sensibles pour des diamètres voisins de particules. Notons aussi que certains auteurs proposent pour expliquer les comportements surfaciques anormaux des latex un modèle de couche hérissée. La surface des latex serait constituée de chaînes de polymères portant les charges de surface. Ces chaînes s'étendent dans la solution à faible force ionique et se rétractent à forte force ionique [Dabros *et al.*, 1994].

Origine des latex	Polysciences (Rodier, 1991)	Serva Feinblo-Chemica (Hlavacek, 1990)	Interfacial Dynamics Corp. (Litton, 1993)
Diamètre (μm)	0,226 à 1,1	0,33 et 1,1	0,245 \pm 0,023
Teneur en groupes de surface ($\text{m}\mu\text{g/g}$)	0,12	0,54 et 0,065	
Domaine de pH	6	10 à 2	
Force ionique (mol/l)	10 ⁻¹ à 2,3.10 ⁻³	10 ⁻⁴ à 10 ⁻²	
Charge de surface ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	-5,3 à -1,1	-0,42 à -0,27	-10 \pm 0,5
Potentiel de surface (mV)	-30 (pH=3) à -90 (pH=10)		0 à p H_{PCN} =3,6 jusque -90 à pH 10

Tableau 3.6 Propriétés d'interfaces de quelques latex de polystyrène carboxylé préparés sans tensioactif

3.2.3 Conclusion

En résumé, le sable d'Entraigues est un milieu poreux de faible capacité d'échange et de potentiel zéta négatif dans des domaines de pH et de force ionique rencontrés en milieu naturel. Sa charge surfacique théorique est faible et inférieure à 1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Cependant sa surface se caractérise par une très grande hétérogénéité physique dont l'importance est montrée au niveau de la modélisation du potentiel zéta.

Les mesures de potentiel zéta et de charge surfacique sur les particules montrent que dans des gammes de pH et de concentration ionique rencontrées en milieu naturel respectivement entre 4 et 10 et entre 10⁻⁵ et 10⁻¹ M, les conditions d'interaction entre le sable et la suspension colloïdale sont répulsives. Nous attendons donc de faibles taux de recouvrement lors de la mise en contact des latex avec le sable.

3.3 Interactions en conditions statiques dans le système modèle

3.3.1 Méthodologie d'étude des interactions dans le système modèle en réacteur fermé

Dans cette partie, nous allons expliciter la méthodologie suivie pour l'étude des interactions physico-chimiques à l'équilibre entre particules de latex et sable.

Cette étude doit toujours être réalisée au préalable à l'étude de la cinétique chimique en réacteur fermé. Le principe de cette méthode nécessitant des règles opératoires rigoureuses, consiste à comparer l'état initial et l'état final à l'équilibre d'un mélange réactionnel en effectuant des bilans matière sur un certain nombre de constituants du mélange à partir des mesures de concentration à l'équilibre. La répartition des constituants avant et après équilibre est interprétée en terme de stœchiométrie des lois d'équilibre.

Dans un système global colloïdes-solutés-surface solide, de nombreuses interactions physico-chimiques sont susceptibles d'intervenir [cf. Figure 2.1]. Cependant dans le cas présent, nous nous limitons à deux types d'interactions pour caractériser le système en réacteur fermé : les interactions entre colloïdes (7), les interactions entre colloïdes et sable (8). Les échanges entre soluté et sable ou particules sont connus par la Capacité d'Echange Cationique des solides déterminée par la technique d'échange d'ions [Hellferich, 1962]. Déterminée en colonne (cf. Chapitre 4), la C.E.C du sable est évaluée à 0,2 $\mu\text{eq/g}$ (§3.2.1.2). La C.E.C des particules de latex a été confirmée par un échange $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$, la valeur obtenue étant de 0,122 meq/g de latex.

Toutes les expériences en batch sont effectuées dans des tubes en Nalgène, matériau possédant la propriété de ne pas adsorber les particules colloïdales telles les latex ou les solutés. Cela a été vérifié en contrôlant la densité optique d'une solution placée pendant 2 jours dans un tube : il n'y a pas d'évolution de la densité optique de la suspension de latex.

3.3.1.1 Le principe de l'expérimentation en réacteur fermé (batch) (ou semi-fermé)

D'une manière générale, la méthode consiste à placer à un instant $t = 0$ dans un réacteur des phases de composition connue et susceptibles d'interagir sans échange de matière avec le milieu extérieur. Les expériences se déroulent à température constante, à composition uniforme maintenue par un procédé de mélange. On laisse évoluer le système suffisamment longtemps pour que l'équilibre soit atteint puis la concentration de certains constituants est mesurée. Très souvent, seule la composition de la phase aqueuse est accessible par les mesures.

La méthode en réacteur semi-fermé consiste à obtenir plusieurs états d'équilibre successifs par ajout ou retrait de constituants. Cette procédure, où sont gardées constantes certaines grandeurs (masse de solide, volume de phase aqueuse, rapports des concentrations ou des phases...), permet d'étudier une réaction isolée dans un système complexe. La représentation graphique fournit le support de l'interprétation en terme de stœchiométrie et de sélectivité de la réaction étudiée.

3.3.1.2 Techniques expérimentales en réacteur fermé ou semi-fermé

Ces techniques ont pour objectif la détermination des lois d'interaction entre différents constituants d'un mélange réactionnel dans un état d'équilibre. Cette étape est indispensable pour comprendre l'influence du facteur écoulement sur l'interaction de ces mêmes constituants lors d'expériences en état dynamique.

Trois techniques basées sur ces principes ont été utilisées dans cette étude :

- la technique de détermination du domaine de stabilité des colloïdes ;
- la technique d'investigation de l'interaction entre les particules de latex et le milieu poreux non consolidé (sable) ;
- la technique d'échange ionique binaire pour les Capacités d'Échange Cationique des solides (sable et particules de latex) (non détaillée ici).

** La technique de détermination du domaine de stabilité des particules de latex*

Afin de pouvoir définir les interactions entre les particules colloïdales en état stable et le milieu poreux, il est nécessaire de déterminer le domaine de stabilité des particules colloïdales, c'est-à-dire les conditions physico-chimiques de concentration ionique et de pH pour lesquelles les particules ne flocculent pas.

Le protocole expérimental consiste à mettre en contact une suspension de latex de concentration variable avec une solution saline d'électrolyte 1:1 ou 2:1 à normalité croissante. Après agitation mécanique douce et repos de la solution, la variation de concentration en particules dans la solution est évaluée par mesure de densité optique à la longueur d'onde spécifique d'adsorption de la solution colloïdale. La concentration en latex initiale dans le batch varie entre 1 et 100 mg/l ; celle de la solution ionique entre 0 et 2 M. Dans un premier temps le pH n'est pas fixé, il varie entre 5 et 6 (pH d'une solution en contact avec l'atmosphère). Pour faire varier le pH, on utilise une solution de NaOH ou de HCl. Lorsque le pH initial est fixé à 6, la mesure du pH à l'état final dans les batch peut illustrer le phénomène de floculation.

** La technique d'investigation de l'interaction particules-milieu poreux*

Cette technique a pour objet la mise en évidence et la quantification de l'interaction entre les particules en suspension et le milieu poreux. Le résultat de cette interaction aboutit, à l'équilibre thermodynamique, à un partage des particules entre la phase aqueuse et la surface du solide.

Le protocole expérimental classique est le suivant : une masse m de sable est mise en contact avec un volume V de suspension contenant des concentrations croissantes en particules. Pour ces différentes mises en contact le rapport m/V et la température sont constants. Le sable et les particules ont été conditionnés (saturés) au préalable et séparément, dans un environnement ionique identique qui est aussi celui de la solution de contact. Après une étape de mélange et l'obtention de l'état d'équilibre, la concentration en particules en suspension ainsi que la composition ionique de la phase aqueuse est déterminée.

Ce protocole a été appliqué au système sable-particules de latex-NaCl ou CaCl_2 mais en utilisant du sable sec pour la mise en contact, ce sable ayant été au préalable conditionné. La variation de pH après équilibre est également mesurée.

A partir des mesures effectuées sur le mélange à l'équilibre, deux types de résultats sont obtenus :

- après avoir calculé les bilans en particules, on peut représenter la concentration de particules fixées (C_{im} (part/g de sable)) en fonction de la concentration de particules en suspension (C_m (part/ml de solution)) : $C_{im} = \frac{m}{V}(C_0 - C_m)$. Les points expérimentaux portés dans ce système d'axes décrivent une courbe de fixation des particules sur le sable dans des conditions initiales données. Cette courbe est souvent abusivement nommée "isotherme d'adsorption" ;

- la mesure de concentration en Na^+ ou en Ca^{2+} et celle du pH à l'équilibre pour chaque mélange permettent d'observer la modification de la composition de la phase aqueuse lors de l'adsorption.

En suivant les variations de composition ionique et de pH de la solution aqueuse à l'équilibre, nous cherchons à confirmer les mesures effectuées par *Chenevière (1989)* lors de phénomènes d'interaction entre des bactéries *Leuconostoc Mesenteroïdes* et du sable d'Entraigues. *Chenevière* a construit un modèle d'équilibre à l'échelle moléculaire basé sur des mécanismes fondamentaux comme l'ionisation de surface, l'échange ionique et une réaction originale : la condensation d'interface décrivant l'adsorption d'une bactérie sur une surface quartzuse. Ce modèle est conforté par des mesures expérimentales de variation de concentrations de particules, de composition ionique et de pH.

3.3.2 Détermination du domaine de stabilité des particules colloïdales

L'approche théorique des phénomènes de floculation par interactions entre particules colloïdales a été développée au paragraphe 2.3.4.1.

Dans l'expression de la concentration critique de floculation apparaît la constante de Hamaker qui peut être calculée par les propriétés optiques des matériaux : l'indice limitant réfractant et la fréquence de dispersion caractéristique. L'équation de Maxwell relie l'indice réfractant et la constante diélectrique du milieu. *Gregory (1989)* note que la constante de Hamaker, pour un liquide polaire, est limitée par un terme "statique" aux basses fréquences : $A_0 = \frac{3kT}{4} = 3 \cdot 10^{-21}$ J (eau à 25°C). Pour un système particules de polystyrène-milieu aqueux, il propose les valeurs expérimentales suivantes pour la constante de Hamaker : pour une solution 0,6 M NaCl, $A = 4,8 \cdot 10^{-21}$ J ; pour des solutions plus diluées en sel, A serait comprise entre $9,1 \cdot 10^{-21}$ J et $7,9 \cdot 10^{-21}$ J. D'autres auteurs proposent des valeurs de la constante de Hamaker pour des suspensions aqueuses de latex dans une gamme comprise entre 10^{-21} et 10^{-20} J [*McDowell, 1992 ; Litton et Olson, 1995 ; Sojitra et al., 1995*].

L'équation (2.19) appliquée dans le cas d'un électrolyte 1:1 à une température de 20°C conduit à l'expression suivante de la concentration critique de floculation : $C_f = 2,793 \cdot 10^{-41} \frac{\gamma^4}{A^2}$;

dans le cas d'un ion divalent l'expression devient : $C_f = 4,364 \cdot 10^{-43} \frac{\gamma^4}{A^2}$.

Quel que soit leur diamètre, les particules de latex ont à peu près le même potentiel aux fortes concentrations en sels, nous prendrons comme valeurs -55 mV pour une concentration de 10^{-1} M et -80 mV pour 10^{-2} M. Le tableau 3.7 rassemble les encadrements de la concentration critique théorique de floculation des particules de latex :

Chapitre 3

Potentiel zéta	Monovalent		Divalent	
	$A=10^{-21}$ J	$A=10^{-20}$ J	$A=10^{-21}$ J	$A=10^{-20}$ J
-55 mV	1,6	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
-80 mV	5	$5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-3}$

Tableau 3.7 Encadrement de la concentration critique de floculation pour des particules de latex (mol/l)

Ce tableau nous permettra de situer les valeurs expérimentales obtenues avec un sel monovalent et un sel divalent et nous pourrions donner une valeur de la constante de Hamaker plus précise.

3.3.2.1 Floculation en présence d'un sel monovalent

* Paramètres expérimentaux

Les suspensions de latex sont préparées initialement dans du chlorure de sodium à une concentration de 10^{-5} mol/l. Un volume V de suspension est ensuite placé au contact du NaCl de concentration croissante. Les paramètres expérimentaux sont donnés dans le tableau 3.8.

Expérience	N°1			N°2	N°3
Diamètre (μm)	0,79			0,25	0,11
Volume de latex (cm^3)	10	5	7	5	5
Concentration en particules (mg/l)	13 à 53	10 et 50	95,5	5 à 100	2,5 à 100
Volume de NaCl (cm^3)	5	5	4	5	5
[NaCl] (mol/l)	10^{-5} à 0,4	$5 \cdot 10^{-5}$ à 2	$4 \cdot 10^{-3}$ à 1,45	0 à 0,5	0 à 1
pH	5/6	5/6	5/6	5/6	5/6
Agitation	30'	10'	10'	30'	30'
Repos	2h	10'	10'	17h	2h
Longueur d'onde (nm)	231	260	260	371	300

Tableau 3.8 Paramètres expérimentaux des tests de floculation en présence de NaCl

* Résultats expérimentaux

Le tableau A.3.4.1 en annexe 3.4 présente les valeurs expérimentales de densité optique obtenues pour les différents diamètres.

Les courbes de variation de densité optique obtenues pour des latex de 0,79, 0,21 et 0,11 μm sont représentées sur les figures 3.4, 3.5 et 3.6. Les courbes présentent un plateau (suspension stable) jusqu'à une valeur limite de concentration ionique pour laquelle la densité optique chute. La densité optique peut continuer à décroître lorsque la force ionique de la solution augmente ou bien re-augmenter comme nous l'observons pour les courbes des latex 0,79 μm . Nous constatons aussi que pour la plus forte concentration en particules proche de 100 mg/l, la diminution de la densité optique intervient avant celle des autres concentrations ; il y a donc un effet de la concentration dans le phénomène de floculation.

Les valeurs de concentrations critiques en NaCl de floculation des latex sont les suivantes : pour 0,11 μm C_f se situe entre 10^{-3} et $5 \cdot 10^{-3}$ M ; pour 0,21 μm , $C_f = 5 \cdot 10^{-2}$ M et pour 0,79 μm , $C_f = 2 \cdot 10^{-2}$ M. La concentration critique de floculation est à peu près identique pour les particules de 0,21 et 0,79 μm ; par contre les particules de 0,11 μm paraissent plus instables.

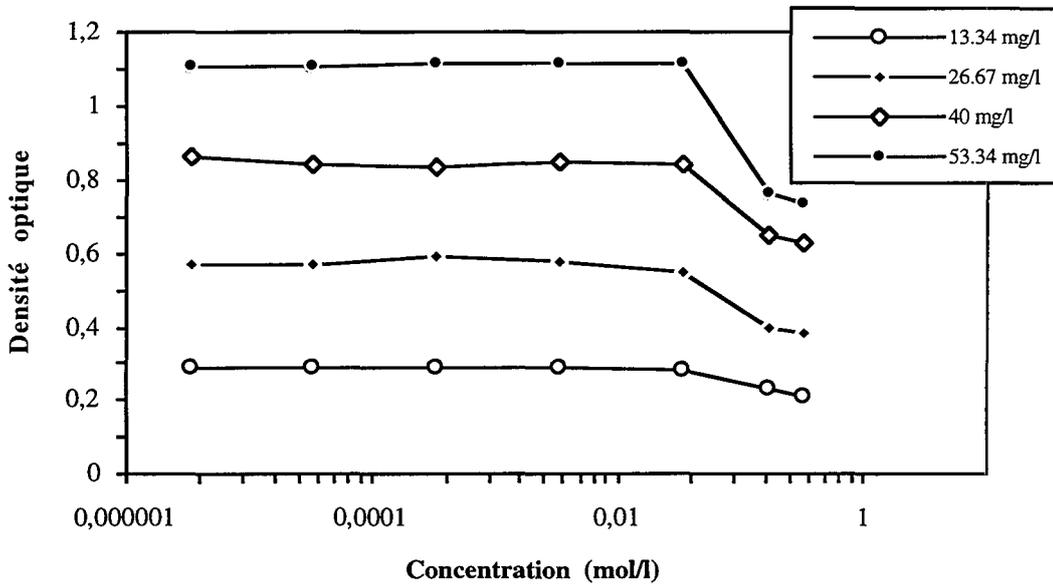


Figure 3.4 Courbes de variation de densité optique en fonction de la concentration ionique en NaCl pour des particules de 0,79 μm

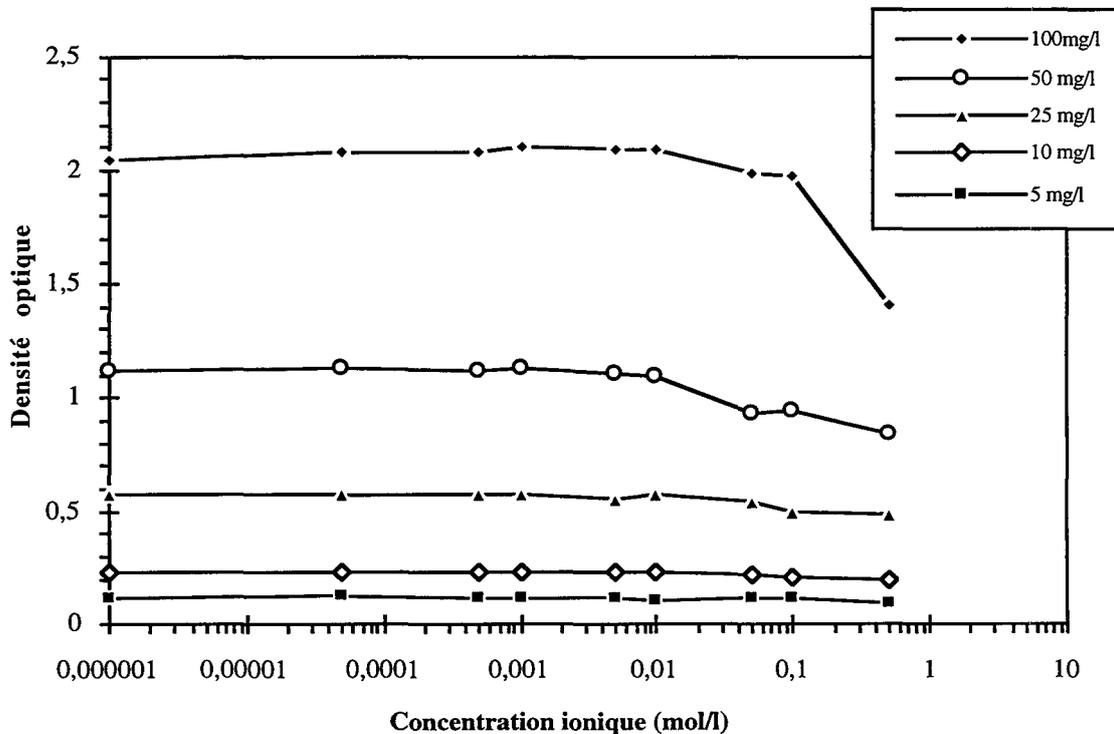


Figure 3.5 Courbes de variation de densité optique en fonction de la concentration ionique en NaCl pour des particules de 0,25 μm

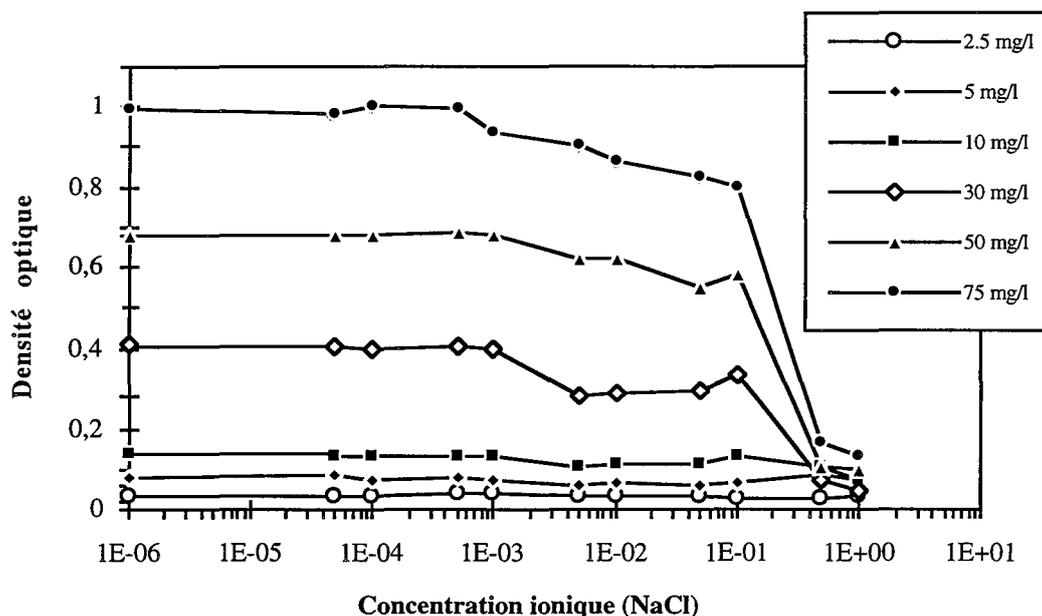
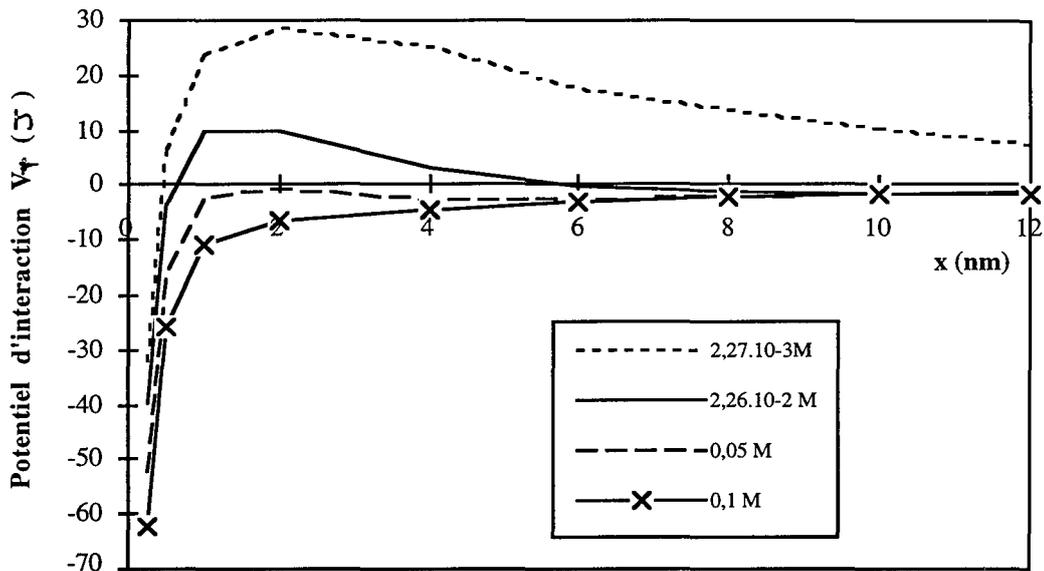


Figure 3.6 Courbes de variation de densité optique en fonction de la concentration ionique en NaCl pour des particules de 0,11 μm

Les expériences de mise en contact entre le milieu poreux et les particules seront réalisées dans des domaines de concentration ionique où les particules sont stables.

** Discussion*

Les valeurs de potentiel zéta relevées dans la bibliographie pour une concentration ionique de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ sont respectivement -70 et -72 mV pour des particules de $0,21$ et $0,79 \mu\text{m}$ à pH 6 [Rodier, 1993]. Le calcul théorique de la constante de Hamaker par la relation (2.19) donne $A = 8,46 \cdot 10^{-21} \text{ J}$. Cette valeur correspond à la théorie et elle est comprise dans l'encadrement proposé par Gregory pour des solutions diluées de sels. Pour conforter ce calcul, nous avons établi le diagramme de l'évolution du potentiel total d'interaction des particules de latex en fonction de la concentration ionique de la solution [Figure 3.7]. D'après ce graphe, nous voyons que la barrière de potentiel d'interaction à faible distance devient nulle à partir d'une concentration ionique de $0,05 \text{ M}$; le résultat des expériences de floculation est donc cohérent avec cette étude de variation du potentiel V_T .



$$A = 8,5 \cdot 10^{-21} \text{J} - V_T = V_{DC} + V_{VDW} + V_B$$

Figure 3.7 Potentiel d'interaction total pour des particules de latex de 0,23 μm en fonction de la concentration ionique en NaCl

Concernant l'influence de la concentration de particules sur la floculation, Gregory (1989) note que à priori ni la taille de particule ni la concentration particulaire n'a d'effet sur la concentration critique de floculation, si le sel ajouté est un électrolyte indifférent. Si la concentration particulaire affecte la concentration critique de floculation, c'est habituellement une indication d'adsorption spécifique de contre-ions, ce qui pourrait être le cas dans notre étude. Pour les tailles de particules (0,21 et 0,79 μm), il n'y a pas de différence marquée entre les concentrations critiques.

Les conclusions sur les tests de floculation sont obtenues à partir des variations de densité optique par rapport à la solution initiale en dispersion maximale. Cependant la variation de densité optique peut avoir deux origines :

- les particules peuvent floculer entre elles mais rester en suspension, la taille moyenne des particules augmente et à la même longueur d'onde, l'adsorbance n'est plus la même ;
- l'agrégation est forte, il y a formation de flocs importants qui sédimentent donc une diminution de la concentration de particules en suspension. Mais les particules restantes en solution peuvent également former des doublets ou de petites chaînes et changer les propriétés d'adsorbance de la solution.

L'augmentation de la densité optique après la chute à la concentration critique est analysée comme un effet de la durée de repos qui n'est pas assez longue pour permettre aux agrégats formés de sédimenter.

La méthode employée ne permet pas de définir avec précision à quels états de déstabilisation correspondent les variations de densité optique. L'intérêt des mesures effectuées est de préciser un domaine de stabilité.

Chapitre 3

3.3.2.2 Floculation en présence de sels divalents

* Paramètres expérimentaux

Les suspensions de latex sont préparées soit en eau distillée soit dans une solution faiblement concentrée de sel divalent (CaCl_2 10^{-5} mol/l). Un volume V de suspension est ensuite placé au contact du sel divalent de concentration croissante [Tableau 3.9]. L'effet de la durée d'agitation a été étudié sur la floculation des particules de $0,21 \mu\text{m}$.

Expérience	N°4	N°5	N°6
Diamètre (μm)	0,79	0,79	0,21
Nature de la solution divalente	CaCl_2	SrCl_2	SrCl_2
Volume de latex (cm^3)	10	5	9
Concentration en particules (mg/l)	13 à 53	1 à 24	54 et 90
Volume de sel (cm^3)	5	3	1
[Sel] (mol/l) en batch	10^{-5} à 0,4	0 à 0,38	0 à 0,1
pH	5/6	5/6	5/6
Agitation	30'	2'	0, 20', 12h
Repos	2h	30'	30'
Longueur d'onde (nm)	231	260	371

Tableau 3.9 Paramètres expérimentaux des tests de floculation en présence de CaCl_2

* Résultats expérimentaux

Le tableau A.3.4.2. en annexe 3.4 présente les valeurs expérimentales de densité optique obtenues pour les particules de $0,79 \mu\text{m}$ en présence de CaCl_2 et de SrCl_2 et pour celles de $0,21 \mu\text{m}$ en présence de SrCl_2 . Les courbes de variation de densité optique obtenues pour des latex de $0,79$ et de $0,21 \mu\text{m}$ sont représentées sur les figures 3.8 et 3.9.

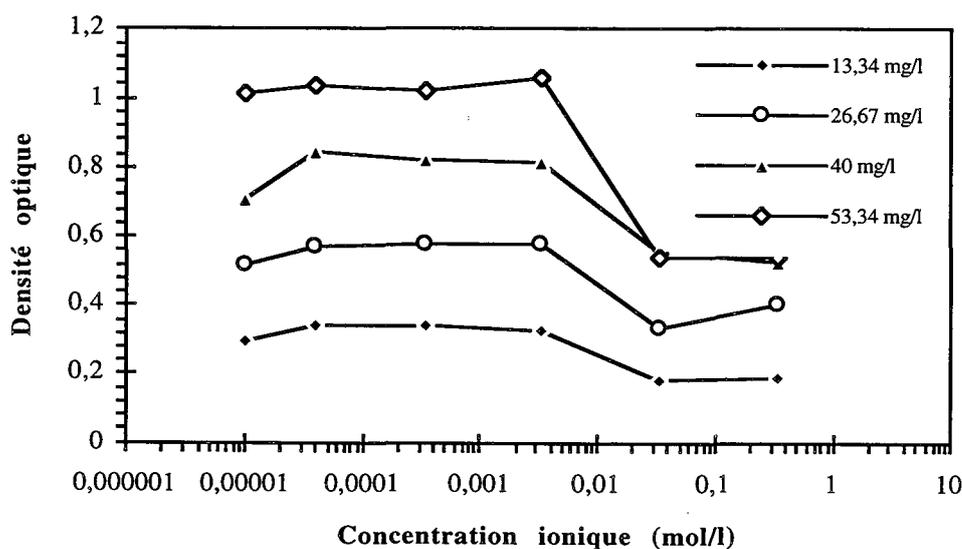


Figure 3.8 Floculation des latex $0,79 \mu\text{m}$ en présence de CaCl_2

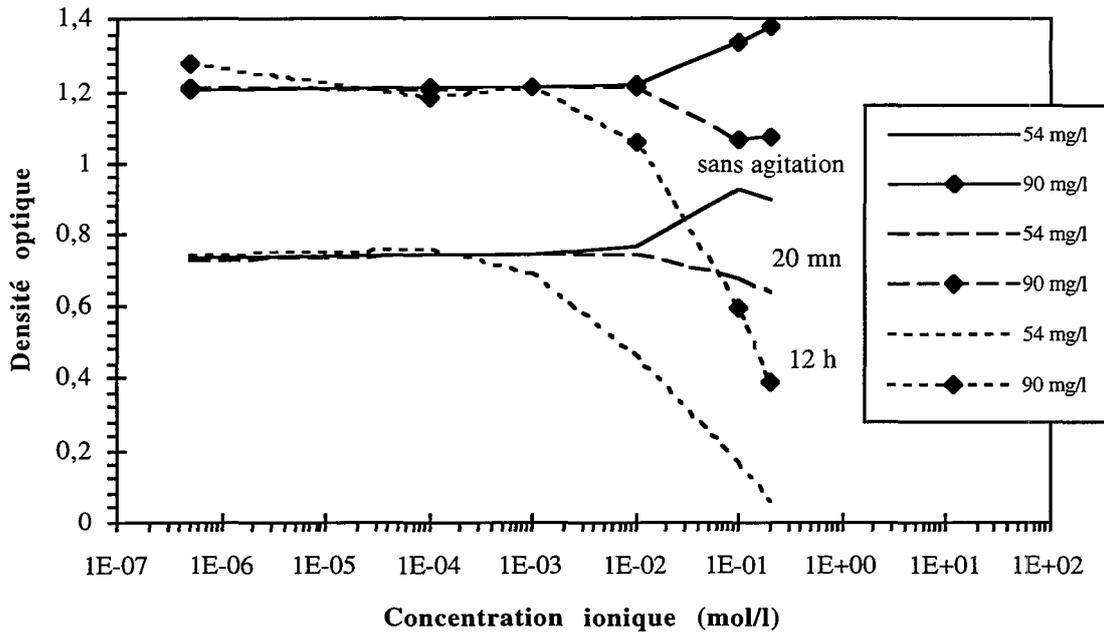


Figure 3.9 Floculation des latex 0,21 µm en présence de SrCl₂ pour différents temps d'agitation

Pour les particules de 0,79 µm, la C_f mesurée de $3,5 \cdot 10^{-3}$ en présence de CaCl₂ et de $2 \cdot 10^{-3}$ M en présence de SrCl₂. Pour une durée d'agitation similaire (20'), la C_f sera située entre 10^{-3} M et 10^{-2} M pour une suspension de particules de 0,21 µm à 100 mg/l. Cette valeur est obtenue par extrapolation à partir des concentrations plus faibles en particules.

L'effet de la durée d'agitation sur la floculation se traduit de la façon suivante : sans agitation, il y a variation brutale de la densité optique mais les petits agglomérats formés restent en suspension. Pour confirmer la formation de ces petits groupes de latex, on aurait pu filtrer la solution et observer le filtre au microscope électronique à balayage (M.E.B). Lorsqu'il y a agitation, des floccs plus gros se forment et sédimentent en tout ou partie selon leur taille et selon le nombre formé. On note également une influence de la concentration en particules : plus les particules sont nombreuses, plus la floculation survient tôt.

Lorsque l'agitation est très longue, la concentration en particules n'a plus d'influence car le système se stabilise dans un état définitif. Pour une concentration en latex de 100 mg/l qui est la concentration maximale utilisée dans notre travail, la limite de floculation est évaluée par extrapolation à 10^{-3} mol/l pour une durée d'agitation de 12 h. Sans agitation le système reste stable jusque 10^{-2} mol/l. Cette limite sera utilisée lors d'injection en colonne à très faible débit où les particules ne sont pas soumises à une forte énergie cinétique ; par contre pour les expériences en batch d'adsorption des particules sur le sable, la concentration limite en ions divalents sera de $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l pour une concentration forte en particules.

* Discussion

Pour les deux diamètres de particules en présence des deux sels divalents, une valeur moyenne de floculation de 3.10^{-3} M est déduite des résultats expérimentaux. Le potentiel zéta correspondant des particules de latex est de -80 mV. Pour ces valeurs, d'après le tableau 3.7, la constante de Hamaker est égale à 10^{-20} J.

Un commentaire peut être ajouté sur l'effet de l'agitation sur la floculation. Dans le cas où il n'y a pas d'agitation des tubes, les particules ne sont soumises qu'au phénomène de floculation péricinétique dû au mouvement Brownien. Lorsqu'il y a agitation donc apport d'énergie, on parle de floculation orthocinétique [Gregory, 1989]. Pour une suspension monodisperse en solution aqueuse à 25°C, le taux initial de floculation est de $6,13.10^{-18}$ m³.s⁻¹, expérimentalement l'agitation appliquée est suffisante pour induire une floculation précoce des particules de latex. Le minimum du gradient de vitesse G appliqué créé par l'agitation peut être calculé par la relation $G = kT/4\mu d_p^3$, ce qui donne pour les particules de 0,21 µm un gradient minimum de 0,12 s⁻¹.

Ce paragraphe nous a permis de déterminer la limite de floculation des suspensions de latex et de calculer les courbes de potentiel d'interaction entre particules. En annexe 3.4 sont présentées les figures de floculation observables lors des expériences en batch, chapelets et agglomérats de particules. Nous allons maintenant envisager les interactions entre colloïdes et surface solide en conditions statiques.

3.3.3 Interactions statiques entre sable et particules de latex

Ces expériences ont pour but de déterminer quel est le taux d'adsorption des particules de latex sur le sable d'Entraigues dans différentes conditions ioniques (ion monovalent ou divalent) et de pH. Le protocole expérimental a été décrit au paragraphe 3.3.1.2.

Les conditions expérimentales communes à toutes les expériences sont les suivantes :

- nous nous sommes limités à une étude sur un diamètre de particules (0,79 µm) dans l'hypothèse que l'état de surface des latex pour les différents diamètres utilisés ne variait pas dans des proportions susceptibles de modifier le taux d'adsorption ;
- le rapport m/V est maintenu constant dans chaque expérience ;
- les tubes sont agités sur un agitateur mécanique à plateau vibrant (New Brunswick Scientific) à vitesse constante de telle sorte que le sable reste en suspension pour assurer l'homogénéité du mélange et une surface de contact importante entre le sable et les particules ;
- la mesure de densité optique du surnageant est effectuée après repos de la solution pour permettre la sédimentation du sable ;
- pour chaque expérience, la densité optique de mélanges blancs (sable + solution saline) est mesurée afin d'évaluer la contribution du milieu poreux aux résultats observés. La valeur de fond de la densité optique est due à de fines particules de quartz formées par attrition ou à des minéraux constitutifs du sable de densité plus faible que le quartz et restant en suspension (minéraux noirs).

3.3.3.1 Effet de la concentration ionique et de la valence sur l'adsorption des particules de latex sur le sable

Dans un premier temps, nous avons examiné l'effet de la concentration ionique et le rôle de la valence des cations sur l'adsorption des particules sur le sable en maintenant le pH des solutions à 6 par de la potasse.

** Conditions opératoires*

Une masse m de sable ($m = 2,5$ g) est mise en contact à l'état sec avec un volume V ($V_1 = 10$ cm³) d'une suspension de latex (0,79 μ m) de concentration croissante en présence d'une solution de sel de sodium ou de calcium NaCl ou CaCl₂ de concentration ionique variable ($V_2 = 5$ cm³). L'ensemble est agité pendant 30 mn puis mis au repos pendant 2 h avant prélèvement de la suspension de latex et dosage des ions sodium ou calcium de la solution après filtration de la suspension.

Sable et suspension de latex sont préalablement conditionnés dans la même solution de NaCl ou de CaCl₂ à faible concentration ionique (10^{-5}) pour mettre les éléments dans les mêmes conditions physico-chimiques, le sable ayant été séché en étuve après le conditionnement.

La concentration initiale des latex va de 1 à 80 mg/l, la concentration ionique de 10^{-5} à 10^{-1} pour NaCl et de 10^{-5} à 10^{-3} pour CaCl₂.

** Résultats*

Les tableaux 3.10 présentent les valeurs de densité optique en fonction de la concentration ionique et de la valence des ions. Les concentrations en latex et les concentrations ioniques sont les concentrations réelles dans les réacteurs fermés après mélange des solutions.

On constate que la densité optique de fond diminue lorsque la concentration en solution saline augmente et qu'elle est une fois et demi plus faible en présence de ions divalents. Ceci est conforme à la théorie sur la double couche ionique : plus la valence des ions est importante, plus l'interaction entre particules est favorisée.

En présence de NaCl, la densité optique décroît à partir de $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/l. En présence de CaCl₂, il n'y a pas de décroissance notable de la densité optique quand la concentration ionique augmente.

Le tableau A.3.4.3 en annexe 3.4 présente la variation du nombre de moles de Na⁺ et de Ca²⁺ dans la solution entre l'état initial et l'état final et les pourcentages associées. Nous constatons qu'il y a relargage d'ions Na⁺ dans la solution pour chacun des réacteurs. De plus, pour chacune des trois concentrations initiales en NaCl inférieure à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/l, la variation du nombre de moles est constante pour les différentes concentrations particulières ; pour la concentration ionique la plus élevée où la floculation des particules survient, le relargage de sodium augmente quand la concentration particulière diminue.

[NaCl](mol/l)	10^{-5}	$4 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	Calcul du taux d'adsorption à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/l
Fond de D.O	0,132	0,13	0,121	0,117	0,088	
53 mg/l	1,214	1,104	1,167	1,2	1,134	1,15%
40 mg/l	0,962	0,96	0,948	0,895	0,827	6,8%
27 mg/l	0,649	0,651	0,65	0,604	0,626	7%
13 mg/l	0,392	0,49	0,403	0,357	0,304	10%
0,7 mg/l	0,066	0,067	0,07	0,066	0,058	

[CaCl ₂] (mol/l)	10^{-5}	$4 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
Fond de D.O	0,072	0,073	0,068
53 mg/l	1,096	1,127	1,139
40 mg/l	0,726	0,745	0,731
27 mg/l	0,611	0,622	0,608
13 mg/l	0,337	0,357	0,361
0,7 mg/l	0,039	0,032	0,038

Tableaux 3.10 Densité optique du surnageant après mise en contact du sable et de la suspension de latex (fond de D.O soustrait) (pH = 6)

** Conclusion*

En présence de NaCl, la chute de densité optique à $3,3 \cdot 10^{-2}$ mol/l est interprétée comme l'effet de la déstabilisation de la solution, la concentration critique de floculation en NaCl étant de $4 \cdot 10^{-2}$ M. Cependant à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/l, on peut conclure qu'il y a une adsorption faible des latex sur les grains de sable (de 2,5 à 10% de particules adsorbées). En taux de recouvrement des grains de sable (dans l'hypothèse de la sphéricité), nous obtenons pour les solutions mères de 20, 40, 60 et 80 mg/l respectivement 0,078, 0,011, 0,15 et 0,036 % de recouvrement, ce qui est très faible.

En présence de CaCl₂, les expériences sont réalisées en dessous de la concentration critique de floculation ($C_f = 3,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l). Nous constatons qu'il n'y a pas d'adsorption de particules sur la surface du sable dans ces conditions.

Nous concluons donc que jusqu'à une force ionique d'environ 10^{-3} mol/l, aucune adsorption des particules sur le sable n'est détectable. Entre 10^{-3} et la concentration critique de floculation, une faible adsorption est mesurée pour des concentrations supérieures à 15 mg/l.

Ces résultats ont pu être vérifiés sur d'autres expériences similaires : avant 10^{-3} mol/l, nous n'observons pas de variation de la densité optique de la suspension ; à 10^{-3} mol/l, une adsorption faible est quantifiée entre 4 et 0,5% pour une concentration en particules croissante.

Théoriquement, le potentiel d'interaction total entre particules de latex et sable est répulsif pour une concentration ionique inférieure à 10^{-1} M [Figure 3.10]. La faible adsorption observée est attribuée plus à un phénomène de rétention mécanique que physico-chimique.

Cependant nous devons signaler que la précision des mesures de densité optique n'est pas excellente. Ceci est dû en partie aux erreurs conjuguées sur les volumes introduits et sur la prise de l'échantillon (resuspension involontaire de fines particules du sable).

Les pourcentages de disparition de particules dus à la déstabilisation de la suspension à partir de $5 \cdot 10^{-3}$ M sont également décroissants en fonction de la concentration en particules avec un maximum aux alentours de 15%.

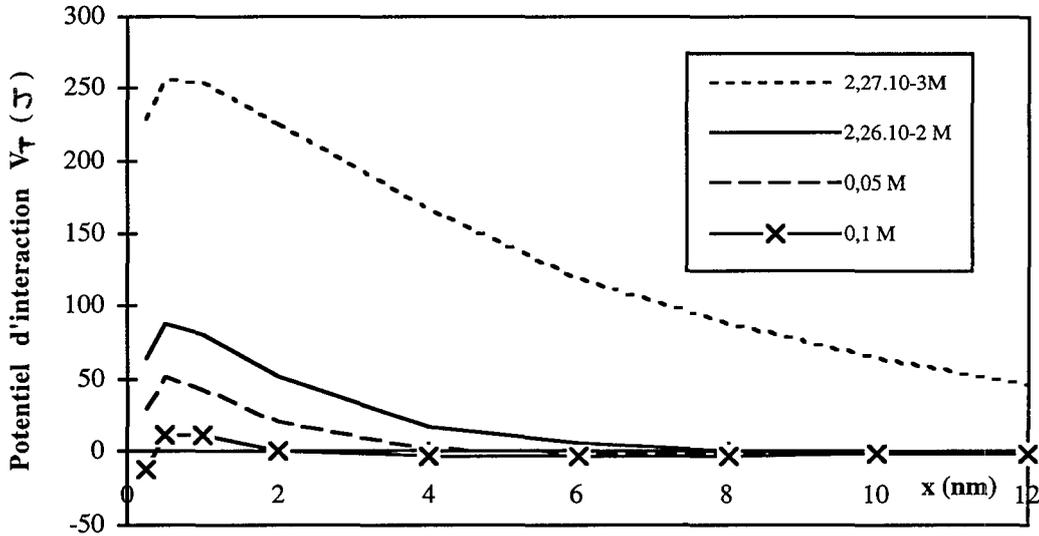


Figure 3.10 Potentiel d'interaction total entre particules de latex ($0,23 \mu\text{m}$) et sable en fonction de la concentration ionique en NaCl
 $(A = 8,5 \cdot 10^{-21} \text{J} - V_T = V_{DC} + V_{VDW} + V_B)$

3.3.3.2 Effet du pH sur l'adsorption des particules de latex sur le sable

* Conditions opératoires

Une masse de sable ($m = 2,5 \text{ g}$) est mise en contact avec une suspension de latex ($V=10 \text{ ml}$) de concentration initiale 20 et 80 mg/l, en présence d'un volume de 5 cm^3 de CaCl_2 de concentration ionique variable. Le pH initial des solutions étant entre 5 et 6, on ajuste le pH avec de l'acide chlorhydrique 0,5 M ou avec de la potasse (KOH) à 10^{-2} M. Les tubes sont ensuite agités pendant 30 mn et la densité optique du surnageant est mesurée après 2h de sédimentation.

* Résultats

D'après le tableau 3.11, nous ne constatons pas d'adsorption de particules pour les pH de 4 à 6 ; par contre, à la plus forte concentration ionique, pour les pH de 8 à 10, la densité optique chute.

	[latex]	13,4 mg/l			53,4 mg/l		
[CaCl ₂]	Fond de D.O	4	5	6	8	9	10
10 ⁻⁵	0,072	0,393	0,342	0,233	1,029	0,882	1,017
4.10 ⁻⁵	0,073	0,395	0,378	0,237	0,995	0,979	1,003
3,4.10 ⁻⁴	0,068	0,45	0,356	0,311	0,724	0,799	0,76

Tableau 3.11 Densité optique du surnageant après mise en contact du sable et de la suspension de latex (fond de D.O soustrait) en fonction du pH

** Conclusion*

Le cas pH = 10 doit être considéré comme un cas de déstabilisation de la suspension puisque la force ionique de la solution est en fait égale à $1,1 \cdot 10^{-2}$; par contre pour les pH de 8 et 9, la force ionique est inférieure à la concentration critique de floculation. On peut donc considérer qu'il y a adsorption des particules par effet mécanique, puisque les forces d'interaction entre les deux solides sont répulsives.

Des expériences ont également été menées dans des conditions attractives entre les deux solides, c'est-à-dire que nous nous sommes placés à pH très faible (pH=1,45 < PCN). En fait, cette investigation n'est pas probante puisque à ce pH, la floculation des latex est très importante et il n'est pas possible de distinguer entre le phénomène de déstabilisation et l'adsorption de particules sur le sable.

3.3.3.3 Observation au M.E.B de la répartition de particules adsorbées sur le sable

Des photographies du sable ont été réalisées sur des échantillons où la probabilité de trouver des latex adsorbés était la plus forte, c'est-à-dire pour une concentration ionique de 10^{-1} mol/l. Après récupération du surnageant, le sable est rincé dans une solution d'eau distillée. Cela élimine la suspension de particules entre les grains et les particules qui n'auraient pas été fixées irréversiblement. On trouve deux types de particules adsorbées sur le sable : des particules isolées et de petits agglomérats de latex (de 4 à 6 μ m).

Les particules de latex se répartissent sur quatre types de sites avec une préférence pour les zones de type 1 et les "crevasses" de la surface :

- les surfaces lisses (type 1) où on trouve une grande partie des latex qui ont été adsorbés, sous forme isolée ou en petits agglomérats [Photo 3.5] ;
- les surfaces comportant des marches ou des infractuosités, les latex se disposant alors aux creux de ces irrégularités [Photo 3.5] ;
- les micro-fractures où une grande quantité de latex est piégée mécaniquement [Photo 3.6] ;

Les surfaces très rugueuses type "surface piquée" (3) ne sont pas des sites d'adsorption favorables contrairement à ce qu'on aurait pu penser.

Il semblerait que l'on puisse distinguer une adsorption de type physico-chimique sur les surfaces lisses et une capture majoritaire par piégeage mécanique dans les infractuosités de la surface des grains.

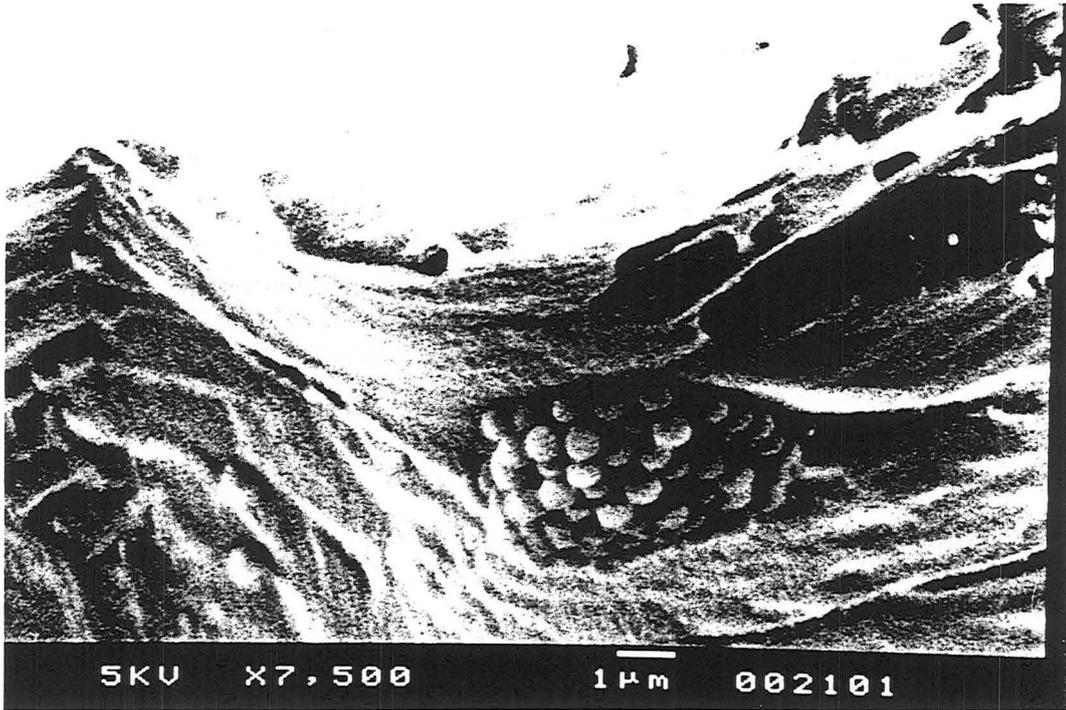


Photo 3.5 Particules de latex ($0,79 \mu\text{m}$) et agglomérats adsorbés sur les types 1 et 2 surfaciques (expérience à 10^{-1} M NaCl - 10 mg/l de latex)

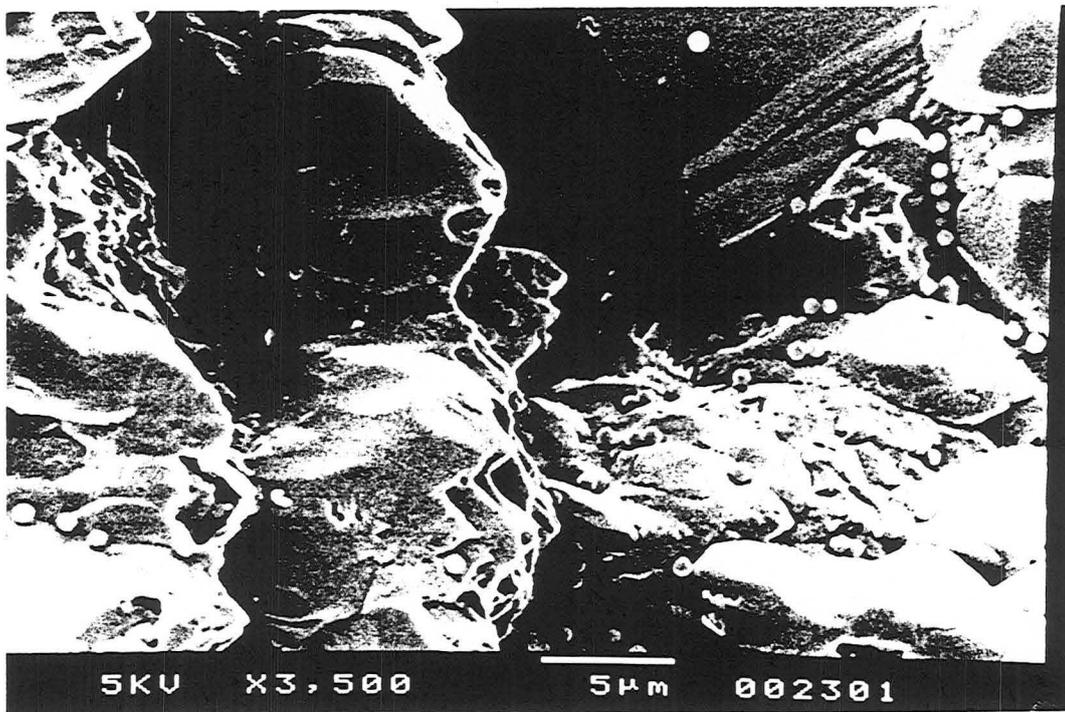


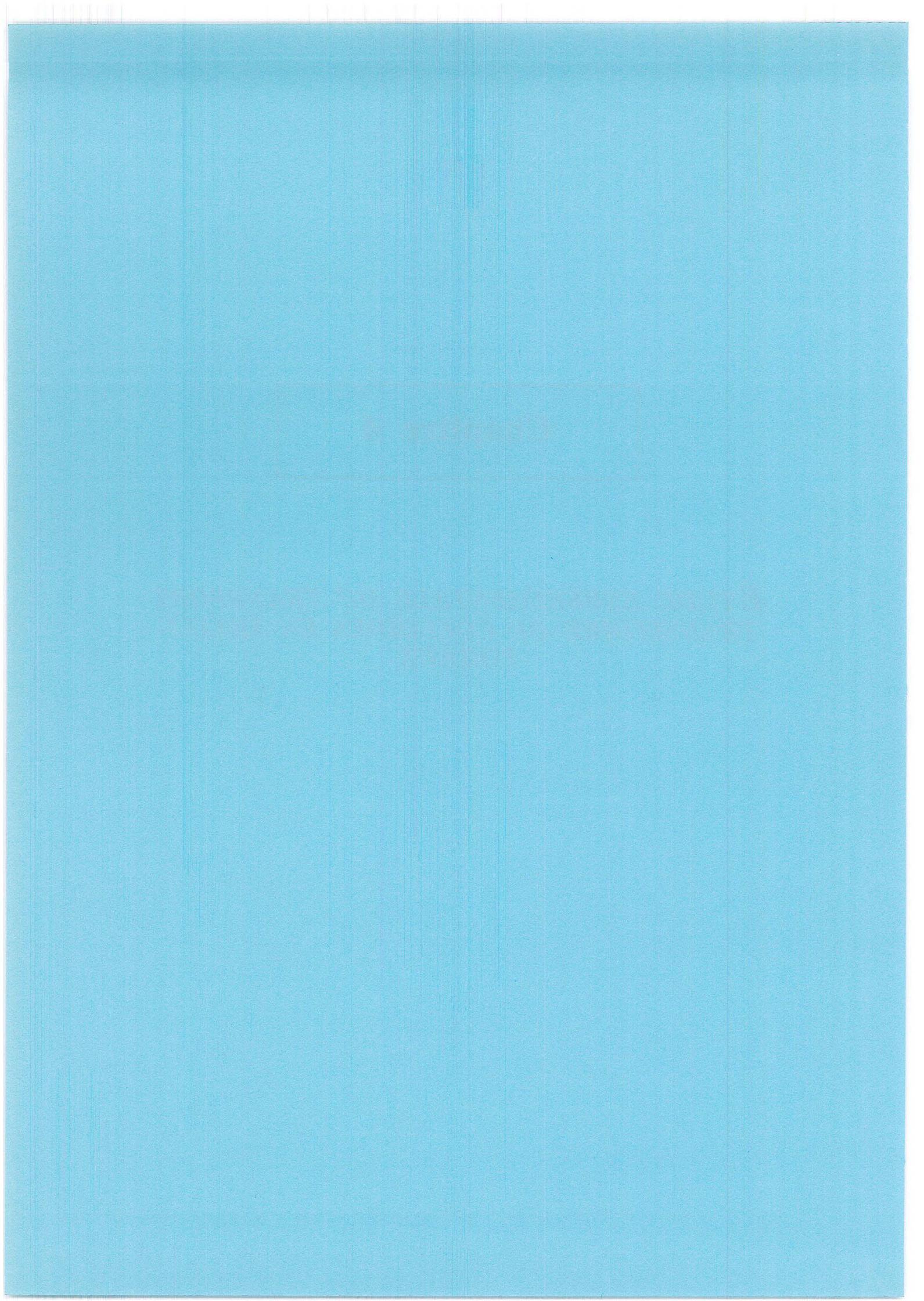
Photo 3.6 Particules de latex ($0,79 \mu\text{m}$) adsorbées ou piégées dans les infractuosités surfaciques du sable (expérience à 10^{-1} M NaCl- 100 mg/l)

3.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés des éléments constitutifs du système expérimental et leurs interactions en réacteur fermé, c'est-à-dire sans effet de forces hydrodynamiques. Nous retiendrons la grande hétérogénéité de surface du sable avec des surfaces lisses et des zones très rugueuses, on peut supposer que les forces d'interaction développées au niveau de ces zones différentes se caractérisent elles aussi par une grande diversité. Les forces d'interaction développées entre la surface du sable et les particules de latex sont, dans les conditions de stabilité de la suspension de latex, dans un état répulsif, ce qui est confirmé par le taux d'adsorption très faible des particules sur le sable en réacteur fermé. Lors des injections en colonne des particules de latex, au vu de la faible modification de la stabilité des suspensions avant 10^{-2} mol/l, nous explorerons une gamme de concentration ionique jusqu'à cette limite.

Chapitre 4

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU TRANSPORT TRANSITOIRE DE COLLOÏDES EN MILIEU POREUX



4.1 Introduction

Dans le Chapitre 3, les propriétés de surface du sable d'Entraigues et des particules de latex ont été définies. Du point de vue physique, nous retiendrons l'hétérogénéité de surface des grains qui se traduit par la présence de zones plus ou moins favorables au dépôt de particules.

L'étude des interactions entre le solide et les colloïdes dans des conditions statiques a montré que, du fait de l'existence d'une barrière énergétique entre particules et solide, l'énergie à apporter aux particules devait être très importante pour observer une adsorption sur le milieu poreux. Les expériences en batch permettent en général de définir des coefficients de distribution des contaminants sur le milieu solide afin de comparer ces coefficients à des taux d'adsorption observés dans des conditions hydrodynamiques et à des fins modélisatrices [Dunnivant *et al.*, 1992]. Cette étude sur le système expérimental que nous avons choisi ne nous a pas apporté ces indications quantitatives.

La question est alors de savoir si en présence d'hydrodynamique nous observerons une rétention des colloïdes ou non et dans quelles conditions physico-chimiques. Après l'étude des interactions en conditions statiques, l'influence des paramètres physico-chimiques et de l'hydrodynamique a été étudiée sur le transport des particules colloïdales dans le sable d'Entraigues (rétention des particules et désorption).

4.2 Méthodologie d'étude du transport de particules colloïdales en milieu poreux naturel

L'étude du transport de particules en milieu poreux se décompose en deux parties : la première partie est dévolue à la caractérisation de l'écoulement du fluide dans le milieu, l'écoulement étant la première composante du transport de l'élément polluant ; la deuxième partie est consacrée à l'étude des interactions entre le milieu poreux et les particules qui sont responsables de la déformation du signal de sortie par rapport à une molécule non interactive avec la surface du milieu poreux. La connaissance des interactions et de leur évolution en fonction des paramètres du système permet d'établir un modèle décrivant les résultats expérimentaux.

Deux approches ont été développées jusqu'à maintenant pour décrire les écoulements en milieu poreux :

- * la première est fondée sur les principes de la physique théorique, les équations de Navier-Stockes et la loi de Darcy généralisée, visant à décrire la position et la vitesse d'un élément de fluide à tout instant en tout point de l'espace à deux échelles différentes. Cette approche est limitée à des systèmes de géométrie simple et nécessite des moyens de calcul importants ;

- * la deuxième est une approche systémique cherchant à décrire l'écoulement par des informations plus globales sur le système. Pour appliquer cette méthode à un milieu poreux naturel, il faut a priori définir le degré de complexité du système puis déterminer, sans perturber ou détruire le système, les grandeurs globales telles que le volume poreux balayé par le fluide et le temps pendant lequel un élément de fluide va rester dans le système. Cette approche permet de tester la qualité d'un remplissage de colonne de laboratoire et de détecter sur le terrain des fractures, des zones mortes, etc...

4.2.1 Caractérisation et modélisation de l'écoulement du fluide

4.2.1.1 La Distribution des Temps de Séjour (DTS)

** Notion de DTS et de traceur parfait*

C'est Dankwerts en 1953 qui propose de décrire les écoulements à partir de fonctions de distribution facilement accessibles expérimentalement comme la Distribution des Temps de Séjour (DTS). Cette approche nécessite d'imposer des hypothèses classiques au système expérimental étudié, c'est-à-dire la colonne de laboratoire, système ayant une entrée et une sortie alimentée par une solution aqueuse à débit Q constant :

- le système étudié est un milieu poreux isolé possédant une entrée et une sortie ;
- l'écoulement est constant et déterministe ;
- l'écoulement à l'entrée et à la sortie se fait par convection forcée (pas de dispersion ni de mélange en retour possible grâce à la faible dimension des tuyaux d'entrée et de sortie) ;
- le fluide est incompressible ;
- les concentrations d'entrée et de sortie sont moyennées par rapport au champ de vitesse ;
- l'expérience doit être reproductible.

Pour déterminer les grandeurs caractéristiques du système, un traceur du fluide doit être choisi. Le traceur se définit comme une substance différentiable des molécules du fluide et détectable, possédant les mêmes propriétés d'écoulement que les molécules du fluide et n'ayant pas d'interaction avec le milieu poreux dans laquelle elle est injectée. Le choix des traceurs en hydrologie, leur coût et leur emploi ont été détaillés il y a vingt ans par *Molinari (1976)*. Le choix délicat d'un traceur est toujours un compromis entre l'exigence de différencier le traceur des autres molécules du fluide et de trouver une molécule ayant un comportement hydrodynamique suffisamment semblable à celui du fluide. Pour les milieux poreux utilisés en colonne de laboratoire, les deux traceurs les plus usités sont le chlorure de calcium et le chlorure de sodium à faible concentration (10^{-3} à 10^{-2} mol/l) ; le choix se fait en fonction de la présence ou non de calcite dans le système. Le traceur est injecté à faible concentration pour éviter la formation de courants de convection naturelle transitoires résultant d'un écart de densité entre le traceur et le fluide.

** Définition de la Distribution des Temps de Séjour*

On définit t_s , le temps de séjour d'une molécule, comme le temps que met celle-ci à parcourir le système de son entrée à sa sortie.

Pour déterminer la DTS, on injecte instantanément, dans une colonne de laboratoire garnie d'un milieu poreux et alimentée par un fluide en écoulement permanent de débit Q , une quantité, n_0 , d'un traceur du fluide à l'entrée. En sortie, on observe grâce à un détecteur linéaire la variation de concentration, $C(t_s)$, de ce traceur en fonction du temps de séjour.

La surface, $C(t_s)dt_s$, comprise entre t_s et t_s+dt_s , représente la fraction du traceur qui a séjourné pendant le temps t_s dans le système [Figure 4.1]. Elle est également proportionnelle à la fraction de débit de fluide qui a séjourné pendant un temps t_s dans le milieu poreux. La courbe $C(t_s)$ est donc une représentation affine de la Distribution des Temps de Séjour (DTS) du fluide au sein du système.

Il suffit de normer $C(t_s)$ par la surface qu'elle délimite pour atteindre la distribution des temps de séjour $E(t_s)$ au sens de la théorie des distributions :

$$E(t_s) = \frac{QC(t_s)}{\int_{t_s=0}^{t_s=\infty} QC(t) dt} = C(t_s) \frac{Q}{n_0} \quad (4.1)$$

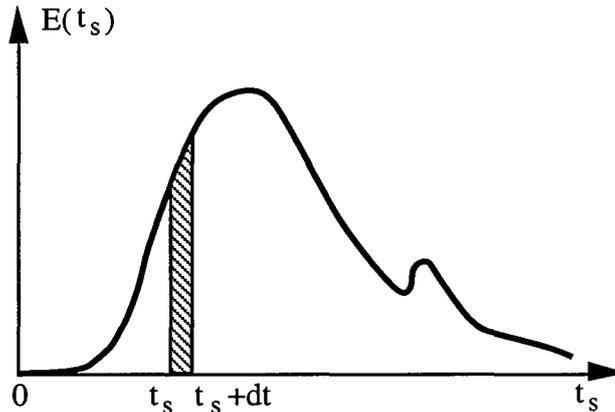


Figure 4.1 Distribution des Temps de séjour (DTS)

En théorie, $E(t_s)$ est obtenue grâce à une injection impulsion (Dirac) réalisée par l'injection d'une quantité de traceur n_0 pendant un temps très bref (t_1) vis-à-vis d'une estimation du temps de séjour moyen dans le système ($t_1 \approx t_s/50$). La mesure de la réponse à une injection impulsion est souvent délicate. On réalise alors une injection échelon de traceur (fonction de Heaviside) en faisant passer brusquement la concentration du traceur d'une valeur nulle à une valeur C_0 . La courbe donnant la fraction de fluide marquée C/C_0 en fonction du temps s'appelle la courbe F [Figure 4.2].

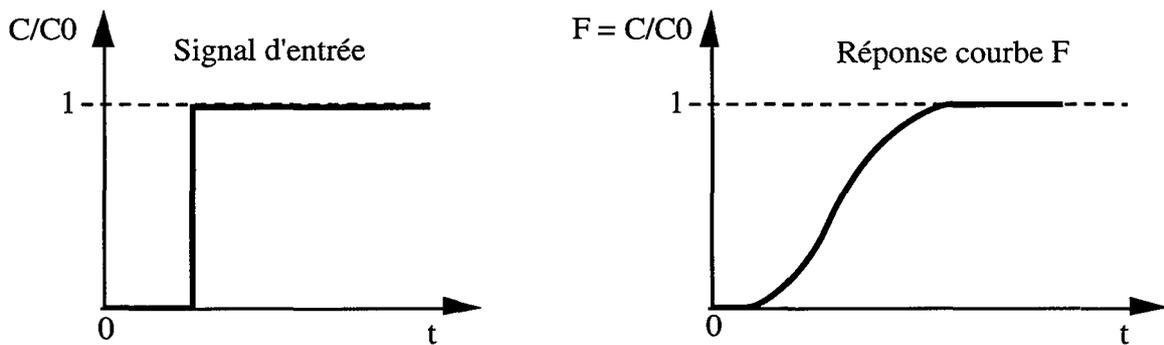


Figure 4.2 Courbe de restitution du traceur dans le cas d'une injection-échelon

Le passage brusque de la concentration C_0 à la concentration nulle constitue une purge-échelon et donne, dans le cas d'un système linéaire, une courbe qui se superpose avec la précédente par simple retournement. Comme la fonction de Heaviside est l'intégrale d'une injection Dirac et que le traceur se comporte de façon linéaire,

$$F(t_s) = \int_0^{t_s} E(t) dt \quad (4.2)$$

La courbe F fournit les mêmes informations que $E(t_s)$.

** Propriétés de la distribution des temps de séjour*

Comme toute distribution, la DTS peut être caractérisée par ses moments. En les calculant, on atteint certaines caractéristiques de l'écoulement indépendamment de toute modélisation. Le moment d'ordre k de la DTS a pour expression :

$$\mu_k = \int_0^{\infty} t^k E(t) dt \quad (4.3)$$

On définit également les moments centrés :

$$\mu_k' = \int_0^{\infty} (t - \mu_1)^k E(t) dt \quad (4.4)$$

Par définition, la DTS est normée

$$\mu_0 = \int_0^{\infty} E(t_s) dt_s = 1$$

Les deux moments que nous utiliserons dans cette étude sont les moments d'ordre 1 et 2. Les moments d'ordre supérieur (3 et 4) indiquent l'asymétrie de la distribution et son aplatissement mais sont peu usités en raison du poids donné par les calculs à la traînée de la courbe, ce qui rend peu précise la détermination des paramètres à partir de la DTS expérimentale.

Le temps de séjour moyen, $\overline{t_s}$, d'un soluté ou d'une particule est donné par le moment d'ordre 1 de la DTS :

$$\mu_1 = \overline{t_s} = \int_0^{\infty} t E(t) dt \quad (4.5)$$

On note t_m le temps de séjour d'un traceur (soluté non interactif avec le milieu poreux) et t_{sp} le temps de séjour des particules dans le milieu poreux. Avec l'hypothèse d'un flux se déplaçant par convection, on montre que t_m et le volume accessible au fluide, V_a , dans le milieu poreux sont reliés par $\mu_1 = \overline{t_s} = t_m = V_a/Q$.

Le moment d'ordre 2 centré caractérise la variance du système, c'est-à-dire l'étalement de la distribution autour de la moyenne :

$$\sigma^2 = \mu_2' = \mu_2 - \mu_1^2 = \int_0^{\infty} (t - \overline{t_s})^2 E(t) dt \quad (4.6 a)$$

La variance réduite se définit par :

$$\sigma'^2 = \frac{\sigma^2}{\overline{t_s}^2} \quad (4.6 b)$$

Du fait de la relation entre la réponse échelon $F(t_s)$ et la réponse à une injection impulsion $E(t_s)$, μ_1 et σ^2 se calculent pour une injection échelon par :

$$\mu_1 = \bar{t}_s = \int_0^{\infty} [1-F(t)] dt = \int_0^{\infty} \left[1 - \frac{C}{C_0} \right] dt \quad (4.7)$$

$$\sigma^2 = 2 \int_0^{\infty} [1-F(t)]t dt - \bar{t}_s^2$$

** Interprétation hydrodynamique des mesures de DTS*

L'examen de la forme de la DTS donne des informations qualitatives sur la qualité du remplissage de la colonne : remplissage correct, présence de court-circuit, de volume mort ou de zones stagnantes. La figure 4.3 illustre les formes de courbes les plus souvent observées dans le cas d'une injection impulsion.

Un remplissage homogène est caractérisé par un pic symétrique, l'élargissement de la courbe de restitution est dû à la dispersion radiale et axiale dans le milieu [Figure 4.3 (I)].

Une traînée en fin de courbe et un maximum à un temps inférieur au temps de séjour moyen traduisent la présence de zones stagnantes échangeant lentement avec la partie de fluide mobile. Une partie du traceur n'explore pas ces zones et sort donc à un temps inférieur à \bar{t}_s , par contre une autre partie échange avec ces zones de façon plus lente et sort à des temps plus élevés que \bar{t}_s , créant une traînée [Figure 4.3 (III)].

Si la courbe de restitution présente un premier pic à un temps proche du temps d'injection, un court-circuit s'est créé dans la colonne favorisant le passage préférentiel du soluté [Figure 4.3 (II)].

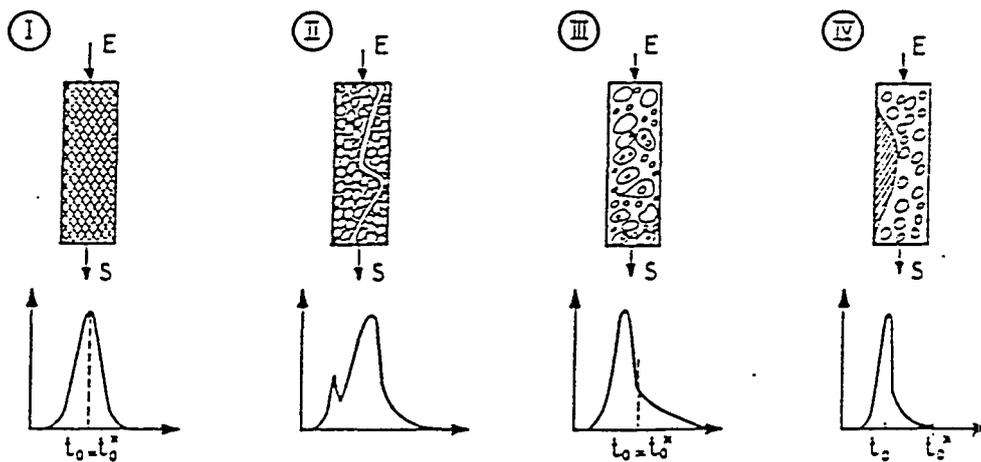


Figure 4.3 : Exemples de réponse à une injection impulsion en cas de remplissage correct (I) et de mauvais remplissage de colonne : (II) court-circuit, (III) zone stagnante, (IV) zone morte (d'après Sardin M., stage CPIC Nancy-Méthodologie de la réhabilitation des sols pollués 1995)

* *Fonction de transfert de la DTS*

La définition et le calcul d'une fonction de transfert ont été explicités au Chapitre 1 (§1.4.2).

En appliquant la relation (2.8) et la transformée de Laplace à la fonction $\delta(t)$, la fonction de transfert du système $G(s)$, c'est-à-dire la transformée de Laplace de $E(t_s)$, est donnée par :

$$G(s) = \int_0^{\infty} E(t) e^{-st} dt \quad (4.8)$$

De ce fait, la transformée de Laplace de $F(t_s)$ a pour expression :

$$\overline{F(s)} = \frac{G(s)}{s} \quad (4.9)$$

Lorsque l'on connaît la fonction $G(s)$ et le signal d'entrée du système $C(0,t)$, le système est complètement caractérisé. En effet, la fonction $C(L,t)$ peut être calculée en utilisant la relation (1.9) et la transformée inverse de Laplace.

Pour un système divisé en N sous-systèmes en série, la fonction de transfert du système en entier est le produit des fonctions de transfert de chaque sous-système :

$$G(s) = \prod_{j=1}^N G_j(s) \quad (4.10)$$

Les moments de la DTS peuvent s'exprimer en fonction de $G(s)$ en dérivant l'expression (4.8) par rapport à s et en comparant le résultat à la relation (4.3) :

$$\mu_k = (-1)^k \left(\frac{\partial^k G}{\partial s^k} \right)_{s=0} \quad (4.11)$$

Pour une fonction $G(s)$ qui ne serait pas la transformée de Laplace d'une fonction normée, le moment d'ordre k sera divisé par $G(0)$.

4.2.1.2 Modélisation de l'écoulement et détermination des paramètres hydrodynamiques

Nous considérons l'écoulement dans le milieu poreux comme convectif-dispersif unidimensionnel, en présence ou non de zones stagnantes. En science des sols et en hydrologie, l'écoulement convectif-dispersif unidimensionnel est classiquement décrit par un modèle continu sous forme d'équations partielles différentielles et appliqué au transport de solutés et de particules colloïdales, comme nous l'avons vu au Chapitre 2.

Dans le Chapitre 1, nous avons introduit la description du transport des solutés et colloïdes sous forme d'un modèle discontinu ou étagé plus ou moins complexe selon le type d'interactions à décrire. Les deux types de modèle résultent d'une approche macroscopique du milieu. *Sardin et al. (1991)* ont fait le parallèle entre les deux types de modèles et ont montré qu'ils étaient équivalents.

Le modèle discontinu utilisé est un modèle issu du génie chimique : le modèle des mélangeurs en cascade. Le lecteur se référera au Chapitre 1 pour sa description. Rappelons que ce modèle discrétise l'espace en volumes identiques (J cellules) où le mélange à l'échelle des grains uniformise la composition. La composition de la phase mobile est la même dans toute la cellule et à la sortie. Les fractions volumiques sont identiques dans la colonne et dans chaque cellule. Le modèle comporte deux paramètres : le volume poreux et le nombre de mélangeurs J qui traduit l'efficacité de la colonne. J est relié à la dispersion hydrodynamique par $J = P_e/2$ où P_e est un nombre de Péclet défini par le rapport du transfert de masse convectif et du transfert de masse diffusif, $P_e = \frac{L u}{D}$ avec L, longueur du milieu poreux, u vitesse de pore et D coefficient de dispersion longitudinal ou de diffusion moléculaire [Villermaux, 1993].

** Ecoulement en milieu homogène*

Le bilan matière pour un traceur a été explicité au paragraphe 1.4.2. La fonction de transfert du système prend alors la forme suivante (Eq. 1.8) :

$$G(s) = \left(1 + \frac{\bar{t}_s}{J} s \right)^{-J}$$

Par la relation (4.11), on calcule les moments de la DTS :

$$\mu_1 = \bar{t}_s = \frac{V_a}{Q} = \frac{V_p}{Q} \quad \text{et} \quad \sigma^2 = \frac{\bar{t}_s^2}{J} \quad (4.12)$$

Dans le modèle des mélangeurs en cascade, les paramètres caractéristiques de la DTS sont le temps de séjour moyen et le nombre de mélangeurs. La figure 4.4 (a) montre l'influence du paramètre J sur la DTS en réponse à une injection échelon. La diminution de J provoque l'étalement de la courbe rendant compte de l'augmentation de la dispersion dans le milieu.

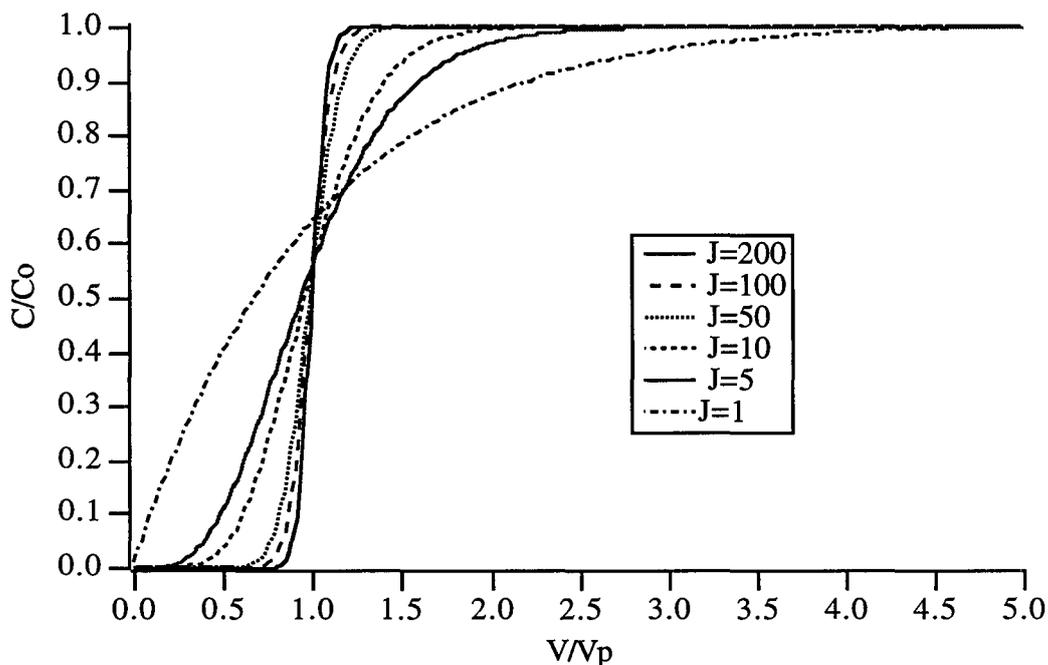


Figure 4.4 a) Influence de la variation du nombre de mélangeurs sur la forme de la courbe d'éluion d'un traceur

* *Écoulement en présence de zones stagnantes*

Les courbes de DTS peuvent présenter des déformations dues à des phénomènes de transfert de masse. Pour modéliser ces courbes, le milieu poreux doit être décrit de façon plus détaillée. On suppose que chacun des grains ou agrégat du milieu poreux est entouré d'une zone de fluide immobile de volume $\theta_{im}V_p/J$. La zone de fluide immobile et le solide constituent la phase stationnaire. L'équation du bilan de masse pour un traceur de l'eau devient :

$$Q T_{m,k-1} = Q T_{m,k} + \frac{V}{J} \left(\theta_m \frac{dT_{m,k}}{dt} + \theta_{im} \frac{dT_{im,k}}{dt} \right) \quad (4.13)$$

De plus, on pose souvent que le flux entre la zone mobile et la zone immobile est gouverné par une cinétique du premier ordre :

$$\frac{dT_{im,k}}{dt} = \frac{T_{m,k} - T_{im,k}}{t_M} \quad (4.14)$$

t_M est un temps de transfert global entre la zone mobile et immobile, il peut représenter un transfert externe ou interne. Le calcul de la fonction de transfert conduit aux moments d'ordre 1 et 2 :

$$\mu_1 = \overline{t_s} = \frac{V_p}{Q} = t_m(1+K_{im}) \quad (4.15)$$

$$\sigma'^2 = \frac{1}{J} + \frac{t_M}{t_s} \frac{2K_{im}}{1+K_{im}}$$

Par comparaison avec le modèle sans zone stagnante (relation 4.12), on constate que les temps de séjour sont identiques, par contre la variance comporte un terme supplémentaire dû au transfert entre zone mobile et immobile. La figure 4.4 (b) représente l'influence du temps de transfert entre la zone mobile et la zone immobile sur la courbe d'éluion d'une particule. Nous constatons qu'une diminution de t_M entraîne une augmentation de la traînée de la courbe avec une position limite pour $t_M = 0,1$.

Le processus d'échange entre les deux zones peut être de nature convective ou diffusive. Dans le cas d'un échange purement convectif, le transfert de masse peut être caractérisé par un débit, q , qui varie proportionnellement avec le débit d'alimentation de la colonne, Q . Dans le cas d'un régime purement diffusif, la vitesse d'échange entre les deux zones reste constante quel que soit le débit Q . La valeur du temps caractéristique de transfert entre zones t_M est alors dépendante du débit d'alimentation, Q , uniquement au travers des variations d'épaisseur de la couche limite.

Pour comparer les effets relatifs de la dispersion (J), de la convection en phase mobile (t_m), des limitations au transfert de masse (t_M) et du rapport volumique des zones mobiles et immobiles (K_{im}), on introduit un temps de dispersion caractéristique dans la variance réduite :

$$\sigma'^2 = \frac{2}{t_m} (t_D + t'_M) \quad (4.16)$$

avec $t'_M = \frac{K_{im}}{(1+K_{im})^2} t_M$ et $t_D = \frac{t_m}{2J}$

Il est possible alors de définir deux régimes de transport principaux. Si $t'_M \gg t_D$, la cinétique de transfert de masse entre zones est le processus dominant pour expliquer l'élargissement de la DTS. Si $t_D \gg t'_M$, la dispersion hydrodynamique devient prédominante dans la modification de la forme de la courbe.

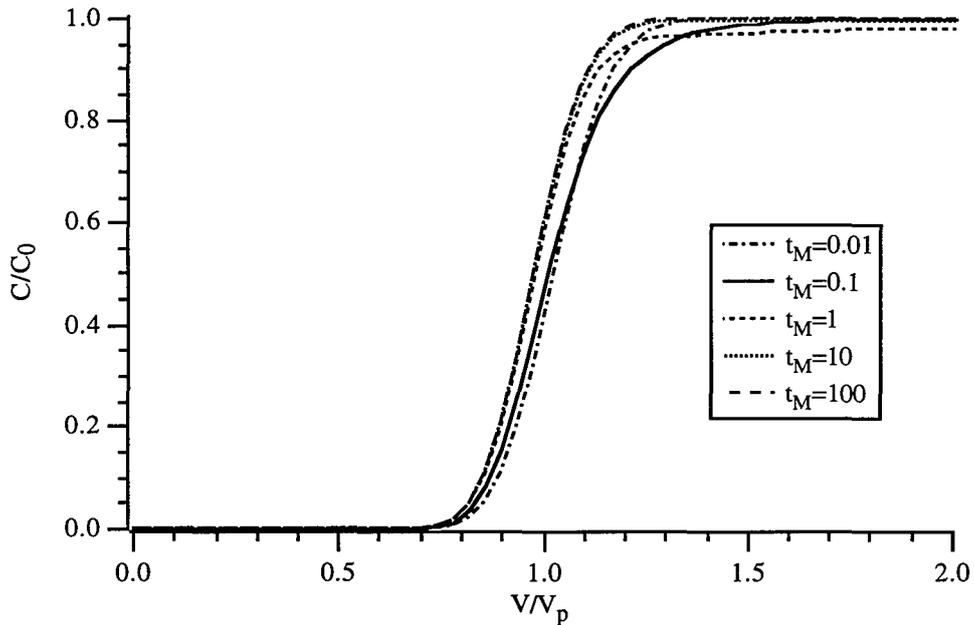


Figure 4.4 b) Influence du temps de transfert sur la courbe de percée d'un soluté ou d'une suspension colloïdale ($J=100$; $K_{im}= 0,05$)

** Détermination graphique des paramètres hydrodynamiques*

Les paramètres \bar{t}_s et J peuvent être déterminés graphiquement sur les courbes de DTS par la "méthode des tangentes" en réponse à une injection impulsion ou à un échelon de traceur lorsque les courbes sont sensiblement symétriques [Villermaux, 1993] [Figure 4.5].

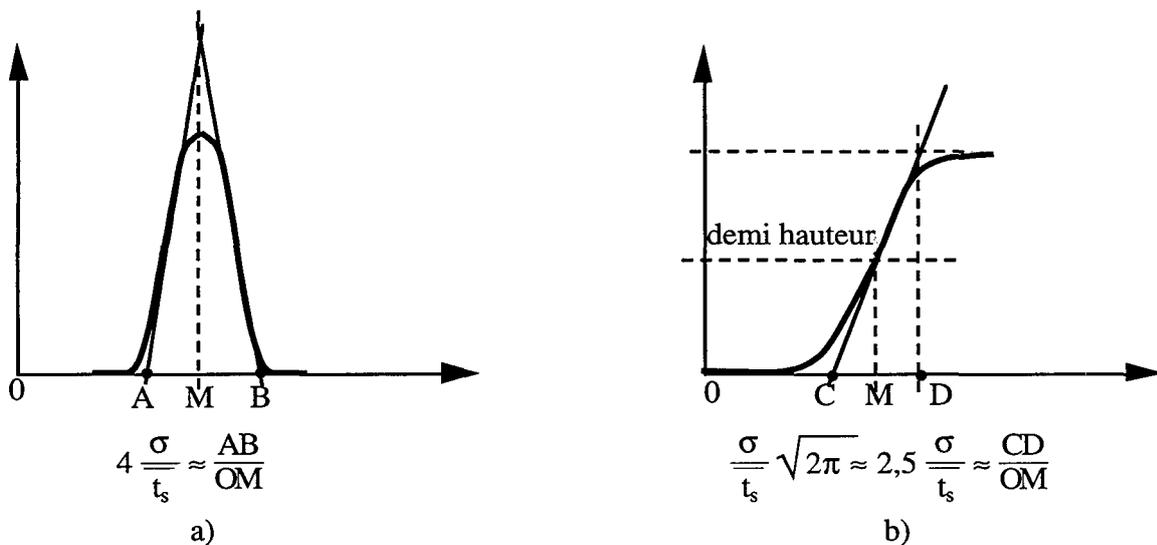


Figure 4.5 Méthodes graphiques de mesure des moments d'ordre 1 et 2 sur des courbes expérimentales symétriques. a) pic d'élution, b) échelon frontal

Dans la pratique expérimentale, les détecteurs, les tuyaux et la forme de l'injection peuvent contribuer à l'étalement du chromatogramme. Il faut donc prendre en compte ces contributions extra-colonne, d'autant plus que le volume de la colonne est faible. Tous les éléments extérieurs au milieu poreux constituent le volume externe (V_{ext}). Dans ce volume, l'écoulement est considéré comme piston mais il se caractérise par un temps de séjour et une dispersion. Le processus d'écoulement étant linéaire, les moments d'ordre 1 et les variances de la colonne et du volume externe sont additives. Les mesures du volume poreux et de la variance sont corrigées en utilisant les formules suivantes :

$$\begin{aligned}\mu_{1c} &= \mu_{1t} - \mu_{1v} \\ \sigma_c^2 &= \sigma_t^2 - \sigma_v^2\end{aligned}\tag{4.17a}$$

avec t, indice pour le circuit total ; c, pour la colonne ; v, pour le volume externe
(Longueur totale = Longueur du circuit externe+ Hauteur de lit poreux)

Le nombre de mélangeurs en cascade est calculé par :

$$J = \frac{\mu_{1c}^2}{\sigma_c^2}\tag{4.17b}$$

Lorsque le volume de la colonne est faible, la contribution extra-colonne du circuit au chromatogramme est estimée en plaçant les pistons de la colonne bout à bout avant le remplissage. Le volume externe correspond au volume entre la vanne d'entrée de la colonne et la cellule de détection du traceur ou des particules (volume par rapport à la cellule de conductivité : $V_{ext\%cond}$, volume par rapport à la cellule de densité optique : $V_{ext\%D.O}$). La variance d'un système étant fonction du débit, on établit la relation liant σ_v et le débit d'alimentation [Annexe 4.1, Figure A.4.1.1].

4.2.2 Transport de colloïdes en présence d'interactions physico-chimiques

Nous avons décrit au paragraphe 4.2.1 la première étape méthodologique qui consiste à caractériser l'écoulement dans le milieu poreux vierge par injection d'un traceur. La deuxième étape est l'élaboration d'une méthode d'interprétation des courbes de percée des particules injectées dans le milieu poreux.

4.2.2.1 Expérience type

Suite aux essais sur la stabilité des suspensions de latex en présence de sels monovalents et divalents, nous avons choisi d'effectuer l'étude du transport des particules de latex en fonction de la concentration en NaCl, sel pour lequel le domaine de variation de concentration ionique est le plus large (10^{-4} - 10^{-2} mol/l) avant la déstabilisation de la suspension. Nous garderons quand même à l'esprit que la concentration 10^{-2} M est limite pour les particules de 0,11 μm , ce qui exige de réaliser l'injection rapidement après la préparation de la suspension.

L'expérience type de l'étude du transport de particules de latex est une injection échelon d'une suspension colloïdale de concentration ionique et de débit donnés sur une colonne de sable d'Entraigues dont le volume poreux est occupé par de l'eau déionisée ou par une solution

saline [Figure 4.6]. Lorsque le pré-conditionnement de la colonne est effectué avec une solution ionique (NaCl , HCl , NaCO_3), la concentration de cette solution est identique à celle de la suspension de latex qui va être injectée.

L'injection est suivie d'une purge à l'eau déionisée ou par une solution saline de même force ionique que la suspension de latex et à un débit identique à l'injection, ce qui permet d'étudier les phénomènes de désorption des particules.

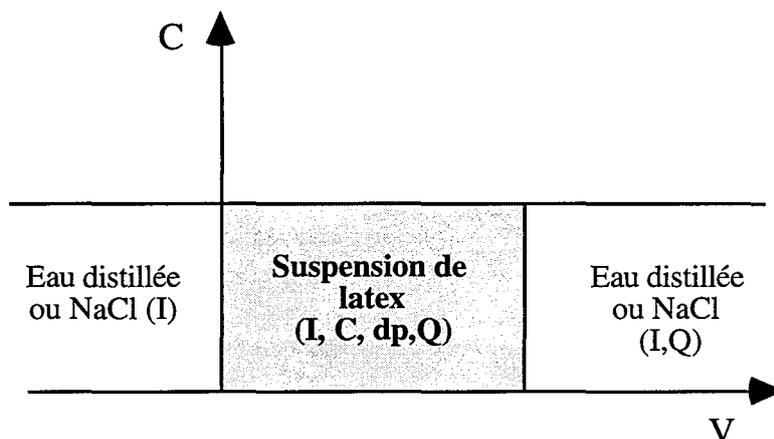


Figure 4.6 Expérience type : injection échelon et purge échelon d'une suspension de latex

La durée des injections est fonction du moment de sortie constaté des particules et du temps pour atteindre une concentration de sortie se rapprochant le plus possible de la concentration initiale de la suspension ; la durée des expériences varie entre 5 et $35 V_p$.

Dans notre étude, nous avons privilégié les injections échelons de particules par rapport aux injections impulsions pour deux raisons.

Dans l'hypothèse d'une contamination d'un milieu naturel par des radiocolloïdes issus d'un site de stockage en profondeur, le temps de propagation sera important du fait de la faible vitesse linéaire des fluides en milieu naturel. La propagation des radiocolloïdes est alors plus comparable à une injection-échelon qu'à une injection impulsion. De plus, dans le cadre d'une étude de transport couplé particules-radionucléides, l'injection d'éléments radioactifs s'opère généralement sur un milieu étant initialement saturé en colloïdes dont le mode de transport peut être contrôlé [Fauré, 1994]. Cette saturation est obtenue par une injection de particules de longue durée.

Le type d'injection impulsion intéressante à réaliser est l'injection sur un fond continu de colloïdes une concentration plus importante de particules représentant les radiocolloïdes. Nous avons envisagé ce cas mais l'analyse des courbes résultantes est très délicate du fait de la dérive lente de la densité optique de la concentration de fond en colloïdes, la saturation du milieu n'étant pas atteinte dans le temps maximum d'expérimentation.

Deux types d'expériences d'injection de colloïdes sont présentées dans ce travail :

1. une série d'expériences a été réalisée sur un milieu poreux vierge de toute particule de latex (colonne vierge) ;
2. l'autre partie a été effectuée sur un milieu poreux ayant subi plusieurs injections/purges successives (colonne à recouvrement colloïdal).

L'idée de cette démarche expérimentale est de travailler avec un milieu poreux comportant une petite fraction de particules fixées de façon irréversible, assurant une couverture partielle des grains de sable et capables d'influencer la rétention des particules lors d'un transport transitoire.

Afin d'assurer un état initial constant au cours des filtrations successives, la colonne est lavée entre chaque injection par une suite de créneaux de NaCl à forte concentration et d'eau déionisée afin d'éliminer au maximum les particules adsorbées sur les grains de sable et non éliminées au cours de la purge. Le lavage de la colonne se poursuit tant que l'amplitude des pics de restitution de particules n'est pas inférieure à 1% de la concentration initiale injectée.

Nous parlerons de colonne vierge et de colonne à recouvrement colloïdal, c'est-à-dire d'une colonne qui a un historique.

4.2.2.2 Analyse des courbes de percée

Les courbes de percée des particules colloïdales en réponse à une injection-échelon sous différentes conditions opératoires présentent toutes une allure similaire typique dans le domaine expérimental de la filtration en profondeur [Figure 4.7].

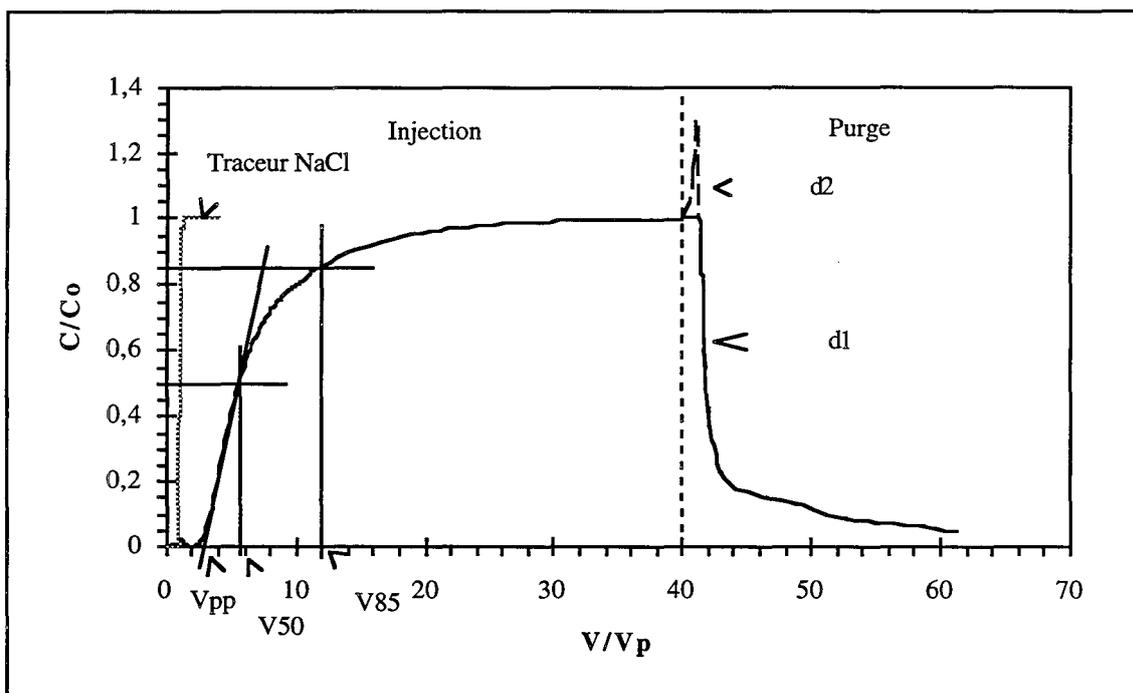


Figure 4.7 Forme des courbes d'éluion et de désorption d'un traceur et de particules de latex

Une courbe de percée type présente deux parties : un front raide dont le point de percée (PP) voit sa position se déplacer en fonction des paramètres expérimentaux et une traînée dont la pente est sensible aussi à certains paramètres. Sur milieu vierge ou en cas de fort effet de filtration, il n'est pas toujours possible de déterminer un point V_{85} du fait de l'ampleur de la traînée.

La nature de la solution de purge de la colonne détermine la forme de la courbe d'éluion des particules. Lorsque la solution de purge est identique en concentration ionique à celle de la suspension, la courbe d'éluion a une forme classique avec décroissance à partir de la concentration finale des particules dans le milieu poreux (d_1) et traînée. Si la concentration

ionique change (injection d'eau déionisée), la courbe présentera une surconcentration à $1 V_p$ environ après le changement de solution qui se traduit par un pic sur la courbe (d_2).

La description de la courbe d'éluion est complétée par une analyse quantitative pour les particules de latex et le soluté associé.

** Calcul des paramètres hydrodynamiques*

La DTS du traceur associé à la suspension colloïdale permet de déduire le temps de séjour moyen (t_m) et l'étalement de la distribution autour de t_m du traceur dans le milieu poreux et de caractériser l'écoulement par le calcul du volume accessible au fluide (V_p) et du nombre de mélangeurs (J). Il est ainsi possible de vérifier l'état initial des colonnes affectées par des injections antérieures (colonne à recouvrement colloïdal) et de contrôler la modification de la structure interne du milieu poreux et de l'efficacité de la colonne.

Le calcul du temps de séjour total des particules dans le milieu poreux est effectué sur la courbe de sortie. Pour cela, la courbe est prolongée par extrapolation exponentielle jusqu'à la valeur $C/C_0 = 1$. Nous reviendrons plus loin sur le choix de cette extrapolation. L'intégration de la zone au-dessus de la courbe de percée nous donne une valeur du temps de rétention total des particules dans le milieu poreux (t_{sp}). Nous calculons également la dispersion de la courbe (σ_{coll}) qui devient très importante dans des cas de forte rétention et le nombre de mélangeurs équivalent (J_{coll}).

** Valeurs géométriques*

Nous définissons des valeurs obtenues directement sur la courbe expérimentale :

- le point de percée (PP) qui se définit comme l'intersection de la tangente à la première partie de la courbe de percée et de l'axe des volumes élués. Ce point sera représentatif du retard à la sortie des particules, on donnera le volume élué correspondant V_{pp} ;

- t_{50} (ou V_{50}) le temps de rétention (ou le volume élué) correspondant à l'ordonnée $C/C_0 = 0,5$. Il représenterait le temps de rétention moyen pour une suspension de particules soumise uniquement à un retard à la sortie, c'est-à-dire que les particules s'adsorberaient selon un processus d'équilibre linéaire ;

- t_{85} (ou V_{85}) le temps de rétention (ou le volume élué) correspondant à une concentration de particules en sortie égale à 85 % de la concentration initiale. Cette valeur indique l'importance de la traînée de la courbe.

Pour chaque courbe, on définit un facteur

$$\Delta V' = \Delta V / \Delta V_0 \text{ où } \Delta V = \frac{V_{85} - V_{50}}{V_{50}} \quad (4.18)$$

ΔV_0 est l'équivalent de ΔV pour un traceur, le calcul conduit à $\Delta V_0 = \frac{7}{20} \sqrt{\frac{2\pi}{J}} \cdot \Delta V'$ permet de comparer l'influence conjuguée du retard pur et de la traînée des courbes.

* *Calculs quantitatifs*

Pour chaque courbe, connaissant la concentration initiale en particules, le débit et la durée d'injection, les valeurs suivantes sont calculées pour aider à l'interprétation des courbes de percée :

- la quantité totale de particules injectées, N_0 (en mg);
- la quantité de particules sorties calculée par l'intégrale de la courbe de percée, N_s (en mg) ;
- la quantité de particules retenues ($N_0 - N_s$ ou intégrale de la zone supérieure de la courbe moins la quantité accumulée dans le volume poreux), N_f (en mg) ;
- les pourcentages de N_s et N_f par rapport à N_0 ;
- la quantité de particules capturées par cm^2 de surface de contact avec le sable, afin de définir des taux de recouvrement (R) et d'évaluer leur importance par rapport au volume poreux ; la surface spécifique des grains de sable sera prise égale à $0,06 \text{ m}^2/\text{g}$, valeur déterminée par mesure de perméabilité (§3.1.1.3).

La quantité de particules totales éluées au cours de la purge de la colonne est difficile à évaluer du fait de la traînée importante de la courbe. Cependant 80% des particules éluées correspondent aux particules accumulées en phase mobile dans le volume poreux. La quantité totale injectée n'est jamais récupérée par la purge, ceci permet d'envisager l'irréversibilité des phénomènes de rétention.

Les quantités de particules retenues sont évaluées en fonction du temps d'élution total et à un temps inférieur ($15 t_m$) pour observer l'évolution de la rétention au cours du temps.

A partir de ces informations sur l'écoulement et la capture des particules au cours d'une injection échelon et sur leur désorption, nous avons dégagé les relations entre les paramètres physiques et le transport des particules.

4.3 Protocole expérimental

4.3.1 Montage expérimental

L'expérimentation est réalisée avec un équipement standard de chromatographie liquide basse pression. Les suspensions de latex utilisées ne présentent pas de propriétés d'adsorption spécifique sur les matériaux habituellement utilisés en chromatographie liquide (cellule optique de verre, capillaires en téflon, tuyau de pompe péristaltique en chlorure de polyvinyle). Les paramètres physiques et chimiques dont il est possible de suivre la variation dans le milieu poreux sont la concentration en particules par une mesure de densité optique, la concentration ionique par mesure de conductivité et le pH.

Une autre mesure complémentaire dans les procédés de filtration est le suivi de la pression entre l'entrée et la sortie de la colonne. Par exemple, dans l'étude expérimentale du transport de bactéries en milieu sableux, *Chenevière (1989)* a suivi la variation de pression comme indicateur de l'effet de filtration des bactéries dans le milieu poreux et il en déduit la variation de fraction immobile autour des grains de sable par dépôt de bactéries.

La figure 4.8 présente le dispositif expérimental constitué par :

- une colonne de verre Cheminert à pistons ajustables de diamètre interne de 0,9 cm ;
- une pompe péristaltique Gilson à débit variable selon le diamètre du tuyau et la graduation choisis ; la courbe d'étalonnage pour un tuyau de 0,89 mm de diamètre interne permettant d'obtenir au minimum un débit de 0,05 ml/mn environ est donnée en annexe 4.1 [Figure A.4.1.2]. Pour obtenir un débit plus faible, nous utiliserons une pompe Pharmacia à pistons qui, réglée au minimum, fournit un débit de 0,017 ml/mn. Le débit est vérifié en sortie de colonne à chaque expérience, la déviation standard du débit est de $\pm 0,003$ ml/mn ;
- un circuit double relié au niveau de vannes trois voies (court-circuit et colonne) ; le diamètre interne des capillaires est de 0,8 mm ;
- une cellule de mesure de la conductivité (Tacussel DEL-1) équipée de microélectrodes et reliée à un conductimètre Metrohm. Elle permet de suivre l'évolution de la concentration en ions Na^+ de la solution d'éluion ;
- la cellule optique d'un spectrophotomètre U.V (Gilson 2000 à longueur d'onde variable entre 190 et 600 nm) pour suivre la variation en continu de la densité optique de la suspension en sortie de colonne ou dans le court-circuit. Le volume de la cellule est de $8 \mu\text{l}$ pour un parcours optique de 10 mm ;
- une microélectrode de pH donnant la variation au cours du temps de la concentration en H^+ de la solution.

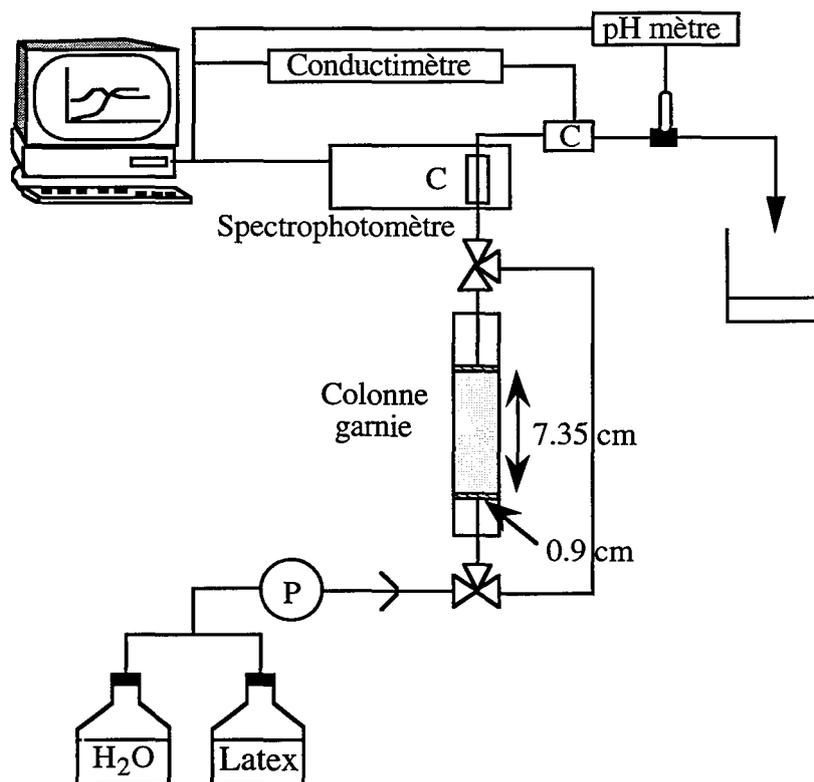


Figure 4.8 Montage expérimental

Les cellules de mesure sont reliées d'une part à un enregistreur papier, d'autre part à une carte d'acquisition de données (RTI 800 Adaptech). Les données sont stockées et traitées par le logiciel d'acquisition LabTech pour produire les courbes résultantes de variation de densité optique, de conductivité et de pH en fonction du temps d'injection.

4.3.2 Gamme des paramètres expérimentaux pour l'étude du transport des particules de latex dans le sable d'Entraigues

Au cours des expériences, nous avons fait varier les paramètres qui nous ont paru au travers de l'étude bibliographique comme les plus importants dans les milieux naturels. Nous distinguerons les paramètres principaux des paramètres secondaires [Tableau 4.1] :

♣ Paramètres principaux

- La concentration ionique : la variation de force ionique du milieu est le premier facteur de déstabilisation des particules dans un milieu naturel, le terme déstabilisation étant employé ici pour désigner le relargage ou l'adsorption des particules sur le milieu poreux. Le choix de la gamme de variation de la concentration ionique a été guidé par les limites de stabilité des suspensions de latex et par les valeurs de concentration ionique des eaux souterraines qui sont situées entre 10^{-3} et $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l dans la majorité des cas (exception faite des eaux en contact avec des formations salines) [cf. Tableau 1.2].

- Le débit : dans un milieu poreux naturel type aquifère, si les particules colloïdales sont déstabilisées, elles vont se déplacer à une vitesse d'écoulement d'environ 0,5 m/j. S'il y a pompage au niveau de l'aquifère, la vitesse linéaire peut atteindre plusieurs mètres par jour. La gamme de débit explorée couvre ce domaine de variation de vitesse linéaire.

- La concentration en particules : la gamme de concentration en particules du tableau 2.2 s'étend de 10^{-4} à 80 mg/l. Pour des raisons de détection, nous n'avons pas pu descendre très bas en concentration. Voulant explorer le domaine de forte concentration en cas d'afflux massif de colloïdes exogènes, nous sommes montés en concentration jusqu'à 100 mg/l.

- Le diamètre de particules : les particules échantillonnées dans les eaux souterraines ou de surface ont une taille comprise entre 5 nm et 8 μm , avec des pics de distribution dans la gamme colloïdale entre 100 et 500 nm [Filella et Buffle, 1993]. Pour tenir compte de cette distribution, nous avons axé les expériences sur le transport de particules de $0,23 \pm 0,02 \mu\text{m}$. L'effet du diamètre de particules a été envisagé sur trois autres tailles de particules pour couvrir le domaine colloïdal. Cependant les particules de 0,11 μm se caractérisent par une certaine instabilité.

♣ Paramètres secondaires

- Le pH : le cas du pH est un peu particulier. En effet, une variation de pH induit automatiquement une modification de la concentration ionique, on ne peut donc pas comparer deux injections de même concentration en NaCl mais de pH différent. D'après les valeurs relevées sur les sites naturels [cf. Tableau 1.2], les eaux souterraines ont des pH caractéristiques des équilibres calco-carboniques en milieu fermé à l'atmosphère. Le sable ne contenant pas de carbonates, nous avons choisi d'effectuer les expériences au pH d'équilibre des solutions en contact avec l'atmosphère (pH entre 5 et 6).

- Le conditionnement de la colonne : l'intérêt de l'étude étant d'observer l'influence d'une variation de concentration ionique sur le transport des colloïdes, les colonnes sont en général conditionnées en eau avant l'injection de la suspension de latex préparée avec une

Chapitre 4

solution saline. Nous avons également envisagé l'effet d'un préconditionnement par une solution saline de même concentration ionique que celle de la suspension de latex.

- La longueur du milieu poreux : la connaissance des phénomènes de filtration dans les milieux poreux conduit à choisir des colonnes courtes pour éviter une rétention trop longue et des colmatages. Du fait de la faible taille des particules de latex par rapport au diamètre moyen des grains de sable ($157 < \frac{d_g}{d_p} < 1120$), le phénomène de colmatage n'est pas le mécanisme prépondérant de la rétention des particules [McDowell, 1986]. Nous avons testé deux longueurs de colonne.

Le tableau 4.1 récapitule les gammes des paramètres opératoires des expériences d'injection et de purge des particules de latex.

A partir du tableau des paramètres, nous calculons les coefficients de diffusion Brownienne et les grandeurs adimensionnelles caractéristiques du système étudié qui seront utilisées dans l'interprétation des expériences de transport [Tableau 4.2]. Certains de ces nombres sont apparus au cours de l'étude bibliographique (Chapitre 2).

Milieu poreux	Sable d'Entraigues	
Paramètres physiques	Diamètre moyen de grain (d_g)	124 μm
	Masse volumique réelle de grain (ρ_s)	2,63 g.cm^{-3}
	Masse volumique apparente dans un lit (ρ_b)	1,469 g.cm^{-3}
Paramètres géométriques des colonnes	Diamètre de colonne (ϕ)	0,9 cm
	Longueur de colonne (L)	7,5 cm environ ou 13,5 cm
	Porosité moyenne (ϵ)	0,457
Paramètres dynamiques	Débit volumique moyen (Q)	0,017 à 1 ml/mn
	Vitesse en fût vide $u_\infty (=Q/S)$	$4,45 \cdot 10^{-6}$ à $2,62 \cdot 10^{-4}$ m/s
	Vitesse interstitielle $u (=Q/\epsilon S)$ (S section droite de l'écoulement)	$9,73 \cdot 10^{-6}$ à $5,73 \cdot 10^{-4}$ m/s = 0,84 à 49,5 m/j
Suspension colloïdale	Particules de latex	
	Diamètre de particules $d_p(\mu\text{m})$	0,11- 0,23±0,02- 0,55-0,79
	Concentration ionique	eau déionisée ou NaCl 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} mol/l
	Concentration en masse des particules	10, 20, 50, 100 mg/l
	Concentration en nombre de particules	cf Tableau 3.4
	pH	entre 5 et 6 ou pH 8,8 et 4
Solution aqueuse de pré-conditionnement ou solution de purge	Concentration ionique	eau déionisée ou NaCl 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} mol/l
	pH	entre 5 et 6 ou pH 4

Tableau 4.1 Paramètres opératoires des injections échelons

Diffusion Brownienne (m ² /s)	D _{bw} (rel 2.1)	D _{bw} (0,11) = 4,45.10 ⁻¹² D _{bw} (0,23) = 2,13.10 ⁻¹² D _{bw} (0,79) = 6,2.10 ⁻¹³
Nombre adimensionnel	Expression	Valeurs minimales-maximales
Nombre de Schmidt	$S_c = \frac{\mu}{\rho_f D_{bw}}$	2.10 ⁵ -1,43.10 ⁶
Nombre de Reynolds de grain	$Re = \frac{ud_g \rho_f}{\mu}$	1,2.10 ⁻⁶ -5,1.10 ⁻⁴
Nombre de Péclet de grain	$Pe = \frac{ud_g}{D_{bw}}$	0,24 -730
Nombre de L-VDW	N _{LO} (rel 2.50)	3,78.10 ⁻³ (0,79)-11,47(0,11)
Nombre de gravité	N _G (rel 2.50)	7,1.10 ⁻⁷ (0,11)-2,2.10 ⁻³ (0,79)
Rapport des longueurs caractéristiques	N _R (rel 2.50)	8,87.10 ⁻⁴ (0,11)- 6,37.10 ⁻³ (0,79)

Tableau 4.2 Grandeurs adimensionnelles caractéristiques du système expérimental (eau à 25°C, ρ_f et μ masse volumique et viscosité dynamique du fluide -A = 8,5.10⁻²¹J-ρ_p = 1,055g/cm³)

D'après ce tableau, nous déduisons que l'écoulement du fluide est laminaire de type visqueux (nombre de Reynolds faible <1 ; Pe < 2000) et que la gravité est négligeable par rapport aux forces visqueuses (N_G << 1). Les valeurs du nombre de Péclet permettent de dire que la diffusion domine pour les très petites particules à très faible débit sur l'advection, c'est l'inverse pour les grosses particules à fort débit. Pour les cas intermédiaires, on prendra en compte les deux mécanismes de transport.

Le nombre de Schmidt est le rapport de la viscosité cinématique du fluide sur le coefficient de diffusion Brownienne et montre que le flux transporté par écoulement visqueux est beaucoup plus important que celui transporté par diffusion Brownienne.

La force de frottement l'emporte sur la force d'attraction de Van der Waals quand le débit augmente ainsi que le diamètre des particules. Le rayon des particules ne dépassant pas 0,6% du rayon du collecteur, la rétention par encombrement stérique sera très réduite.

4.3.3 Préparation d'une colonne et détermination des paramètres hydrodynamiques

4.3.3.1 Obtention du lit poreux

Chaque colonne est préparée de la façon suivante : remplissage à sec progressif et continu jusqu'à la hauteur de lit désirée par le sable préalablement lavé (cf § 3.1.1.2) ; tassement du garnissage par vibration légère pour ne pas provoquer de ségrégation des grains, remplacement de l'air du volume poreux par du CO₂ gazeux à faible pression pour assurer une bonne saturation en eau (injection d'air de 20' à 1h30 selon la taille de la colonne) et saturation de la colonne par de l'eau déionisée filtrée à un débit d'environ 1 cm³/mn.

L'alimentation de la colonne en eau déionisée est poursuivie jusqu'à l'obtention en sortie de colonne d'une valeur de conductivité stable.

Afin de saturer les sites d'échange du quartz (échange Na^+/H^+) avant les mesures de DTS, la colonne subit une série de crèneaux d'eau déionisée et de NaCl d'environ 2 ou 3 volumes poreux. La dernière injection d'eau déionisée élimine l'excès de sel de l'espace poreux.

Les caractéristiques géométriques et physiques des colonnes préparées figurent en annexe 4.2 [Tableau A.4.2.1].

4.3.3.2 Caractéristiques hydrodynamiques du milieu poreux

La détermination des paramètres hydrodynamiques est effectuée par injection impulsion et échelon de NaCl, traceur pour le sable ne contenant pas de particules argileuses, à une concentration de 10^{-3} à 10^{-2} mol/l. L'injection impulsion sur colonne vierge permet de vérifier rapidement la qualité de remplissage de la colonne par la symétrie de la réponse. Une moyenne sur plusieurs injections échelons fournit les valeurs du volume poreux, de la dispersion dans le milieu et le nombre de mélangeurs équivalent du système représentant l'efficacité de la colonne. Ces valeurs figurent en annexe 4.2 [Tableau A.4.2.2], pour les différentes colonnes que nous avons préparées.

Après l'explicitation de la méthodologie utilisée pour l'étude du transport des colloïdes en milieu poreux, les paragraphes suivants décrivent les phénomènes de rétention observés en fonction des paramètres opératoires. Auparavant nous avons déterminé si les particules colloïdales étaient sensibles au phénomène de propagation accéléré par rapport aux solutés décrit dans la littérature sur le transport des colloïdes.

4.4 Effet de chromatographie hydrodynamique

Dans les simulations du transport de colloïdes en milieu poreux ou fracturé, les calculs sont souvent effectués en tenant compte d'une vitesse linéaire de particule plus élevée que celle du traceur, de l'ordre de 30% pour des milieux fracturés [Grindrod, 1993]. L'origine de cette différence de vitesse de propagation a été explicitée pour l'aspect théorique dans le paragraphe 2.4.2.3. Cependant l'effet de chromatographie hydrodynamique n'est sensible dans un milieu poreux ou un milieu fracturé que lorsque le rayon hydrodynamique ou la dimension de la fracture sont suffisamment petits devant la taille du colloïde. Nous avons vérifié si dans le système expérimental que nous avons utilisé un effet de chromatographie hydrodynamique était détectable.

Théoriquement pour un milieu poreux de rayon hydrodynamique de $11 \mu\text{m}$ et par application de la formule (2.31), les valeurs du facteur de retard du fluide par rapport aux différentes tailles de particules sont les suivantes :

Diamètre de particules (μm)	0,11	0,23	0,55	0,79
Rayon a_p (μm)	0,055	0,115	0,275	0,395
Facteur de retard du fluide R_f	1,0099	1,02	1,049	1,07
$1/R_f = v_{\text{part}}/v_{\text{fluide}}$	0,99	0,98	0,953	0,934

Tableau 4.3 a) Calcul de la vitesse d'une particule par rapport au soluté par effet chromatographique

Le tableau montre que l'effet d'avance des particules par rapport au soluté peut se détecter à partir d'un diamètre de 0,23 μm . La vérification expérimentale est effectuée par comparaison de la courbe d'élution du traceur de l'eau et de celle d'une suspension de particules de 0,21 μm pour un milieu vierge. Les injections sont effectuées à fort débit et dans des conditions physico-chimiques répulsives (débit proche de 1 ml/mn et concentration ionique de 10^{-4} M). Le positionnement de courbes d'élution à plus faible débit et à concentration ionique plus élevée est également présenté [Figure 4.9].

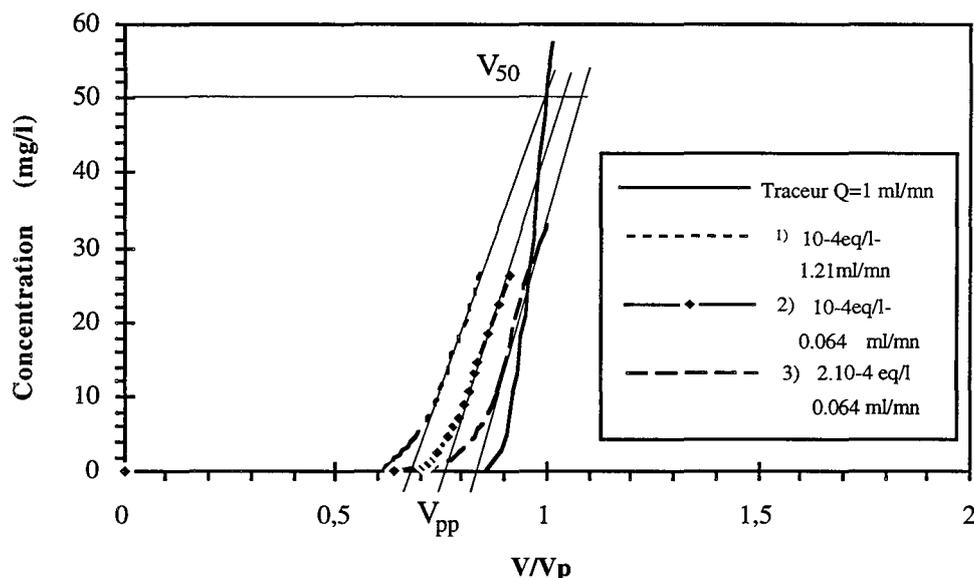


Figure 4.9 Comparaison des points de percée du traceur ($\text{NaCl } 10^{-2}$ M) et des particules de latex (100 mg/l-0,21 μm) dans des conditions répulsives pour la colonne 1 (milieu vierge) (1) exp n°6, (2) n°3 et (3) n°2.

Ce graphe montre que les courbes d'élution des particules ont un point de percée précoce par rapport au traceur et que leur pente est sensiblement identique.

Les paramètres qualitatifs des courbes sont rassemblés dans le tableau 4.3 (b). Pour le traceur, en appliquant une loi Gaussienne, V_{pp} se situe à $\left(1 - 0,5\sqrt{\frac{2\pi}{J}}\right) V_{50}$. Le nombre de mélangeurs théorique caractérisant la dispersion des courbes est calculé par $J = \frac{V_{50}^2}{(V_{50} - V_{pp})^2} \pi$.

	Traceur	Courbe 1 (exp n° 6)	Courbe 2 (exp n°3)	Courbe3 (exp n°2)
V_{pp}	0,91	0,68	0,76	0,82
V_{pp} théorique	0,925 (J=280)			
V_{50}	1	0,96	1,05	1,12
J théorique		38,5	36,6	39,1

Tableau 4.3 b) V_{pp} , V_{50} et J théorique pour les courbes d'élution du traceur et des particules

Ainsi dans des conditions répulsives, le V_{50} des particules est inférieur à celui du traceur ; la valeur expérimentale est de l'ordre de grandeur de la valeur théorique tout en étant plus faible, ce qui peut laisser supposer un effet supplémentaire d'exclusion des particules (effet stérique ou effet de répulsion dû à la présence de polymères surfaciques sur les latex). En tenant compte de la répulsion électrostatique (épaisseur de la double couche = 30 nm), $1/R_f$ est égal à 0,974 au lieu de 0,98.

La dispersion initiale des courbes est largement modifiée par rapport au traceur moléculaire. Elle est beaucoup plus importante mais identique pour les trois courbes.

La vitesse d'écoulement et la force ionique sont importantes dans l'effet hydrodynamique. En effet, les V_{50} des expériences n°2 et 3 sont positionnés après celui du traceur. Ainsi pour les vitesses d'écoulement très lentes des milieux poreux naturels et à force ionique supérieure à 10^{-4} mol/l, l'effet de chromatographie hydrodynamique n'interviendra pas sur la propagation des particules.

4.5 Effet des paramètres opératoires principaux sur le transport des colloïdes en milieu poreux

Le tableau 1 en Annexe 4.3 rassemble les paramètres du traçage et de l'injection des suspensions colloïdales pour les différentes types d'expériences en colonne. Pour chaque expérience, le volume poreux et le nombre de mélangeurs équivalent de la colonne sont déduits du chromatogramme du traceur.

Au paragraphe 4.2.2.1, les deux types d'expériences réalisées au cours de cette étude ont été explicités : expériences sur milieu vierge et expériences sur milieu poreux à recouvrement colloïdal partiel avec contrôle du volume poreux et de la dispersion. Nous avons d'abord développé cet aspect en comparant le comportement des particules de latex dans une colonne à trois stades d'occupation surfacique. Puis l'influence des paramètres principaux sur la rétention des particules est exposée.

4.5.1 Comportement général de particules de latex au sein d'un milieu quartzeux : influence d'un recouvrement colloïdal partiel

Dans l'étude bibliographique du transport de colloïdes, de nombreux auteurs soulignent l'importance de l'état de surface du collecteur sur la rétention des particules que ce soit dans les théories sur la filtration [Herzig *et al.*, 1970] ou dans les études avec des matériaux naturels (matériau argileux et matière organique par exemple) [Murphy *et al.*, 1990].

4.5.1.1 Comparaison des courbes de percée de colloïdes pour différents états de surface du milieu poreux

Au cours de cette étude, nous avons étudié la rétention des particules colloïdales pour trois états de surface différents [Figure 4.10] :

- un état vierge (exp n°1 PC6, courbe 1) ;
- un état intermédiaire de début d'occupation surfacique qui se traduit par des caractéristiques hydrodynamiques des colonnes proches de celles d'un milieu vierge ($V_p = 2,15 \text{ cm}^3$ et $J \approx 200$) (exp n°9 PC1, courbe 2) ;

- et un état pour lequel le volume poreux et l'efficacité de la colonne diminuent ($V_p = 2,05 \pm 0,04 \text{ cm}^3$ (perte de 5% du volume poreux) et $J = 100 \pm 40$) (exp n°27 PC1, courbe 3).

La figure 4.10 permet de comparer les courbes d'élution des particules entre elles et avec celle du traceur du milieu poreux.

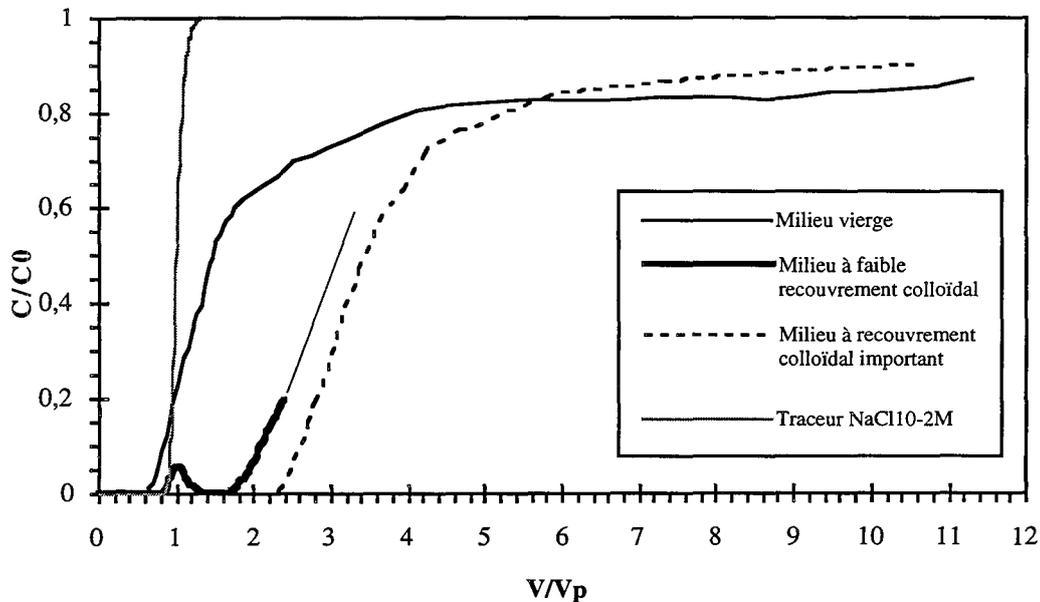


Figure 4.10 Courbes d'élution d'une suspension de latex en sortie d'une colonne caractérisée par 3 états de surface différents (suspension $100 \text{ mg/l} - 10^{-3} \text{ M} - 0,23 \pm 0,02 \mu\text{m} - Q = 0,05 \text{ ml/min}$)

Si on compare d'abord les points de percée, nous constatons un retard à la sortie par rapport au traceur lorsqu'il y a occupation surfacique des grains, retard qui n'existe pas en cas de milieu vierge. Les temps de rétention t_{50} sont supérieurs à celui du traceur quel que soit l'état de surface. Par comparaison des courbes de percée des particules, nous remarquons que les traînées des courbes ne sont pas identiques, V_{85} est égal à 6,15 pour l'expérience n°27 et à 10,3 pour la colonne 6. Si la sortie des latex de la colonne vierge est plus précoce, la traînée est beaucoup plus importante ; il y a un retard secondaire. Globalement la quantité de latex fixée après 15 volumes élués est un peu plus élevée pour la colonne à recouvrement colloïdal (25% contre 20% de fixation), ceci étant dû principalement au retard à la sortie.

4.5.1.2 Corrélation entre le débit et les volumes de percée et de rétention moyen

La figure 4.10 montre de façon qualitative l'effet d'un recouvrement colloïdal partiel sur la forme des courbes de percée des particules. Nous avons ensuite essayé de déterminer à des fins prédictives la relation quantitative entre point de percée, temps de rétention t_{50} et le débit en fonction des paramètres force ionique et état surfacique de la colonne.

Pour cela, nous avons comparé des expériences similaires réalisées pour différents états de surface d'une colonne avec une suspension à 100 mg/l de particules de $0,23 \mu\text{m}$. Les volumes de percée (V_{pp}) et les volumes de rétention (V_{50}) des particules ont été représentés en fonction du débit [Figure 4.11 (a) et (b)]. La figure 4.10 montrant que l'effet principal de la modification de l'état de surface se traduit dans la première partie des courbes de percée, nous avons comparé les pentes des courbes d'élution [Annexe 4.4, Tableau 1].

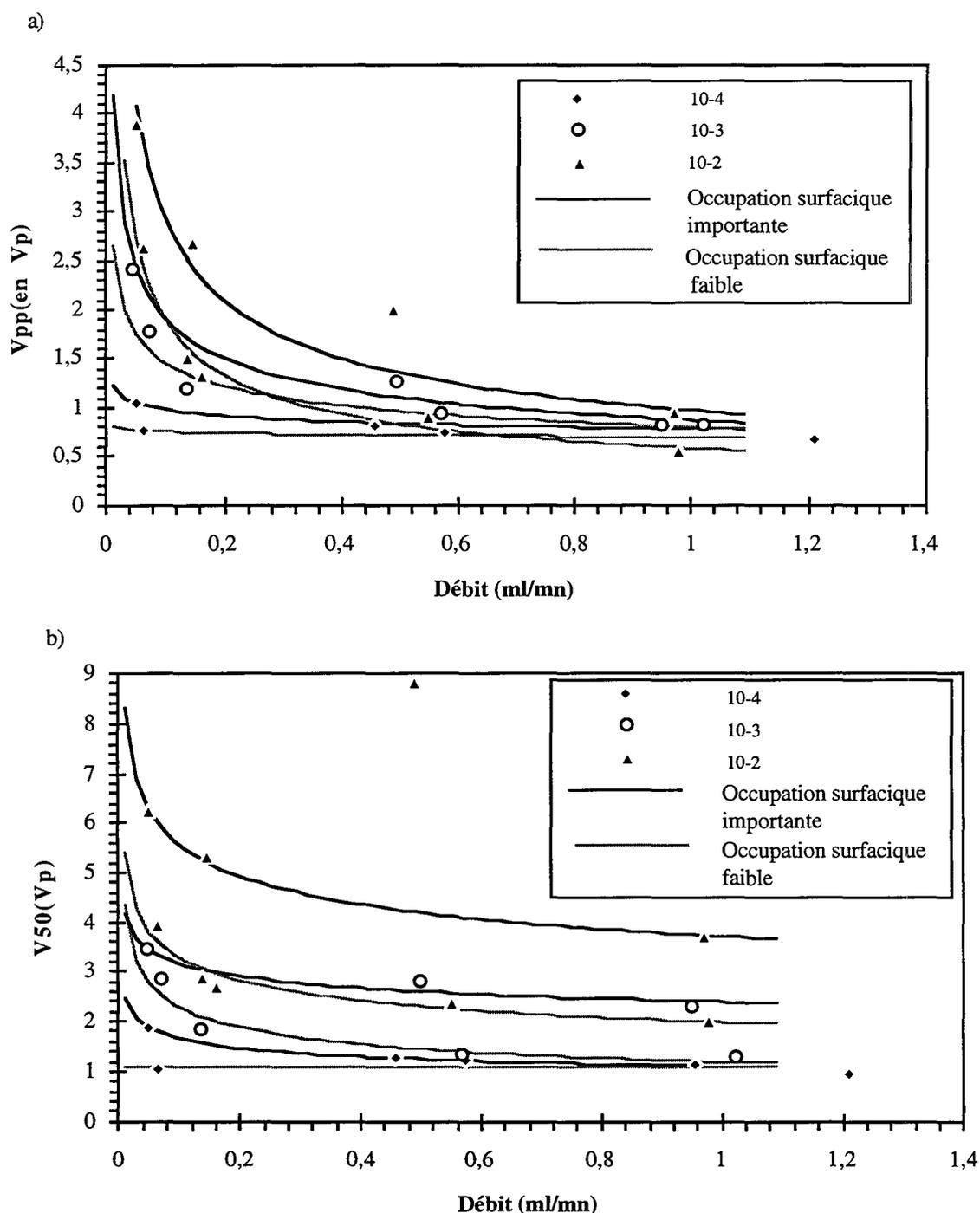


Figure 4.11 a) Relation entre le volume de percée et le débit d'injection ;

b) Relation entre le volume de rétention moyen et le débit d'injection

Points expérimentaux et courbes de corrélation en fonction de la concentration ionique et de l'état de surface du milieu poreux

(ligne pointillé $V_p=2,15 \text{ cm}^3/\text{J} \approx 200$ - ligne continue $V_p=2 \text{ cm}^3/\text{J}=100$)

Les valeurs de pente [Tableau A.4.4.1] indiquent qu'à même volume poreux et à même nombre de mélangeurs, la pente de la première partie des courbes de percée est identique pour des débits différents et à même concentration ionique. Lorsque l'état de surface est modifié par la présence de colloïdes, il y a diminution de la pente des courbes de percée. Ces constatations

permettent de conclure qu'une diminution du volume poreux liée à une occupation surfacique des grains de sable par des particules de latex accroît la rétention des particules injectées ultérieurement.

D'après les figures 4.11 (a) et (b), l'effet de recouvrement de la surface du sable par des latex se traduit par une augmentation du point de percée et du volume élué moyen. Les points expérimentaux (V_{pp} et V_{50}) sont reliés au débit par une relation de puissance du type : $V = x.Q^y$. Les valeurs de x et y pour les différentes concentrations ioniques figurent en Annexe 4.4, Tableau 2. Pour quantifier la relation entre la diminution du volume poreux et le retard à la sortie des particules, nous avons établi les relations entre les valeurs de x et de y pour deux états d'occupation surfacique [Annexe 4.4, Tableau 3]. Nous aboutissons à des expressions de x et de y pour les volumes de percée et de rétention qui sont fonction de la concentration ionique de la solution et de la diminution de volume poreux du lit.

Nous avons testé les relations établies (dernière colonne du tableau A.4.4.3) sur 2 cas expérimentaux à notre disposition :

- pour une colonne vierge (exp n°2 PC 1 : $I=2.10^{-4}$ - $Q=0,064$ ml/mn) : avec $x_{pp} = 0,7$ et $y_{pp} = -0,1$, la valeur de V_{pp} théorique est de 0,92. Le V_{50} calculé est de 1,12 avec $x_{50} = 1,097$ et $y_{50} = -0,007$. Les valeurs expérimentales sont $V_{pp} = 0,81$ et $V_{50} = 1$;

- pour une colonne caractérisée par un revêtement colloïdal partiel (exp n°39 PC 1 : $I=10^{-2}$ - $Q=0,49$ ml/mn - $V_p=1,93$ cm³ (diminution de 10% du volume poreux initial)) : dans ce cas à 10^{-2} M, $y_{50} = -0,13$ et $x_{50} = 2*(2*2) = 8$, ce qui conduit à $V_{50} = 8,77$; pour le calcul de V_{pp} , $y_{pp} = -0,493$ et $x_{pp} = 1,04$, ce qui donne $V_{pp} = 1,48$. Les valeurs expérimentales sont égales à 2,3 pour V_{pp} et à 8,7 pour V_{50} .

Nous pouvons conclure que les valeurs théoriques sont cohérentes avec les valeurs expérimentales avec une plus grande précision pour le calcul de V_{50} . Ces tests ne sont bien sûr pas suffisants pour établir une règle générale mais à l'échelle de la colonne de laboratoire, les relations établies peuvent donner une prévision satisfaisante du retard des particules à la sortie.

A ce stade et au regard de la bibliographie, deux explications peuvent être proposées pour expliquer le retard à la sortie des particules accru par la présence des colloïdes dans le milieu : 1) une accumulation en tête de colonne conformément à la théorie de la filtration diminue le rayon hydrodynamique des pores du milieu et favorise l'encombrement stérique ; 2) la rétention peut être due à des interactions physico-chimiques facilitées entre les particules de latex par rapport à l'interaction avec les surfaces de Quartz. Dans le Chapitre 3, les figures 3.10 et 3.11 présentent les courbes de potentiel d'interaction total théorique entre deux particules colloïdales et entre une particule et une surface de quartz. On observe que des conditions d'interaction attractive existent entre les particules alors que les interactions entre surface solide et colloïdes sont théoriquement répulsives quelles que soient les conditions physico-chimiques.

L'effet du recouvrement colloïdal partiel sur le transport des colloïdes a été analysé pour des particules de $0,23$ μm mais cette influence a été observée également pour des particules de latex de $0,11$ μm (100 mg/l - 10^{-3} M - $Q = 0,05$ ml/mn). Sur colonne vierge (exp n°1, PC5), les points de percée et le temps de rétention moyen sont respectivement de 1,3 et 1,76. Sur une colonne à occupation surfacique (exp n°43, PC1), les mêmes valeurs sont égales à 16,7 et 22,6 pour une concentration ionique de 10^{-2} M.

En conclusion, l'accumulation des particules de latex sur les surfaces des grains de sable ou entre les grains augmente la rétention des particules lors des injections ultérieures. Cependant cette occupation surfacique crée une diminution du volume poreux et une augmentation de la dispersion dans le milieu.

4.5.1.3 Détermination de la fraction de zone immobile dans le milieu poreux

La présence d'un recouvrement colloïdal sur les grains du milieu poreux influe également sur la courbe d'élution du traceur du milieu poreux. Le temps de rétention moyen calculé par la méthode des tangentes (§ 4.2.1.2) sur la courbe d'élution du traceur associé à la suspension de particules est inférieur à celui calculé sur la courbe de DTS d'une colonne vierge. Mais le calcul de l'aire au dessus de la courbe conduit à un temps de rétention total égal au temps de séjour du traceur dans un milieu poreux vierge. Ceci signifie que les particules adsorbées ou bloquées mécaniquement constituent une zone immobile de volume quantifiable par la relation 4.15 pour une colonne à recouvrement colloïdal important (PC1) :

$$K_{im} = (t_R/t_0) - 1 = (V_R/V_0) - 1 = (2,15/2,05) - 1 = 0,0487$$

Les particules accumulées dans le milieu poreux contribuent à une diminution de 5% du volume accessible. Cette valeur est conforme à celle proposée par *Fauré (1994)* pour le transport de particules argileuses sous l'effet d'un gradient de salinité.

A partir des temps de rétention moyens du soluté calculés par la méthode des tangentes et par l'aire au dessus de la courbe de percée, il est possible de définir le régime de transport du soluté en comparant la cinétique de transfert de masse et la dispersion hydrodynamique (cf § 4.2.1.2, rel.4.16). Les calculs sont proposés pour quelques expériences [Tableau A.4.3.3, Annexe 4.3]. Les valeurs de t_M sont obtenues par simulation des courbes de traçage avec le code Chromato. Nous constatons que, à part pour l'expérience à fort débit et faible concentration ionique, t_D et t'_M sont du même ordre de grandeur. On ne peut donc pas distinguer entre les deux phénomènes de transfert de masse et de dispersion hydrodynamique.

Pour certaines injections sur colonne à recouvrement colloïdal, malgré la phase préparatoire de lavage, nous constatons l'apparition d'un petit pic de particules symétrique avant la sortie réelle des particules nouvellement injectées. La position de ce pic est constante à $0,86 \pm 0,02 V_p$. Il représente un relargage tardif de particules des injections précédentes dû au mouvement du fluide après arrêt de la phase de lavage mais il n'influe pas sur les expériences ultérieures.

L'effet des paramètres opératoires a été étudié sur colonne vierge et sur colonne à recouvrement colloïdal constant (volume poreux et nombre de mélangeurs constants). Sauf indication contraire (cf paragraphe sur l'influence du préconditionnement de la colonne), la colonne est conditionnée à l'eau pure avant injection de l'échelon de particules.

Pour les courbes expérimentales possédant une traînée suffisamment longue, les paramètres quantitatifs de capture exposés au paragraphe 4.2.2.2 sont rassemblés en Annexe 4.5.

4.5.2 Influence conjuguée de la concentration ionique et du débit

4.5.2.1 Résultats pour une suspension à 100 mg/l de particules de $0.23 \pm 0.02 \mu\text{m}$

L'influence du débit est illustrée sur les deux graphes suivants pour une colonne vierge et une colonne à état de surface modifié [Figure 4.12 et 4.13].

* Colonne vierge

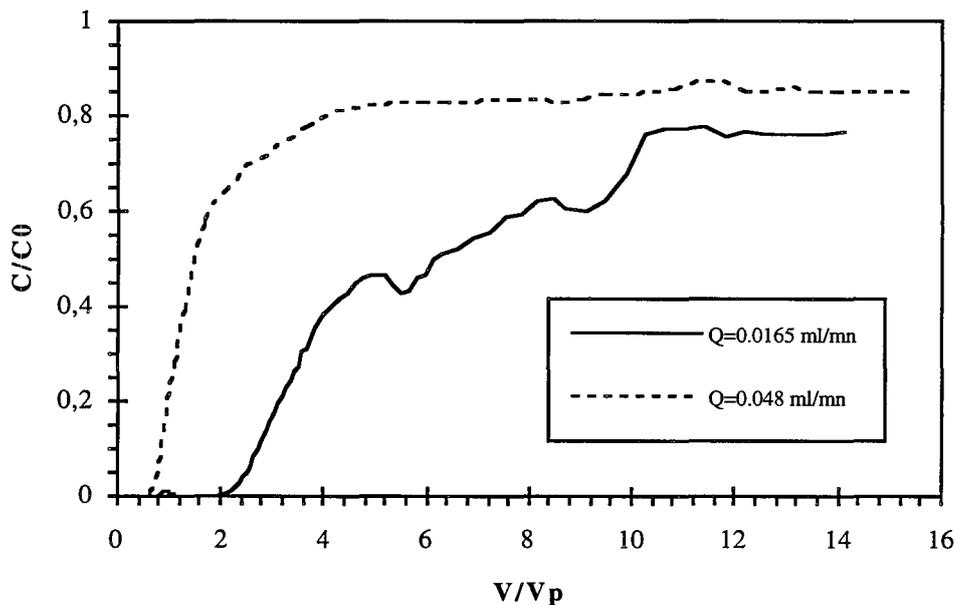


Figure 4.12 Injection d'une suspension de latex $0,25 \mu\text{m}$ à 100 mg/l sur colonne vierge à débit lent (PC6) et très lent (PC2)- Force ionique (NaCl) = 10^{-3} mol/l

Pour la colonne vierge, à faible débit, la sortie des particules n'est pas retardée, la traînée est régulière et apparaît plutôt comme un plateau. A très faible vitesse linéaire se rapprochant des vitesses d'écoulement des milieux naturels ($Q = 0,0165 \text{ ml/mn}$ $\langle u \rangle = 0,83 \text{ m/j}$), la courbe de percée des colloïdes est retardée ($V_{PP} = 2,1$). Elle est très irrégulière et présente des surconcentrations, ce qui laisse supposer des accumulations locales sous la forme d'édifices fragiles puis libération des particules sous l'effet de la pression hydrodynamique [Figure 4.12].

* Colonne à recouvrement colloïdal partiel

Pour la colonne dont les grains sont partiellement occupés par des particules, nous constatons une augmentation de la rétention lorsque le débit d'injection diminue. Les traînées des courbes sont relativement similaires.

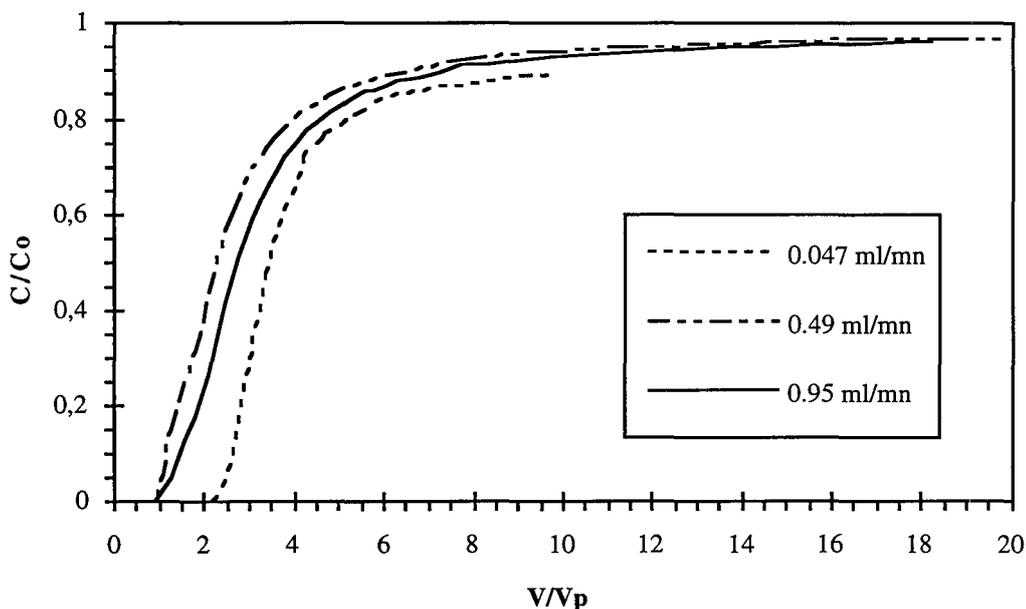


Figure 4.13 Courbes de restitution d'une suspension colloïdale ($0,23 \mu\text{m} \pm 0,02-100 \text{ mg/l}-10^{-3} \text{ M}$) pour des débits entre 0,04 et 0,95 ml/mn (exp n°27, 32, 31 sur PC1)

L'effet de la force ionique sur la rétention des particules est analysé à partir des courbes suivantes [Figures 4.14 et 4.15].

* Milieu vierge

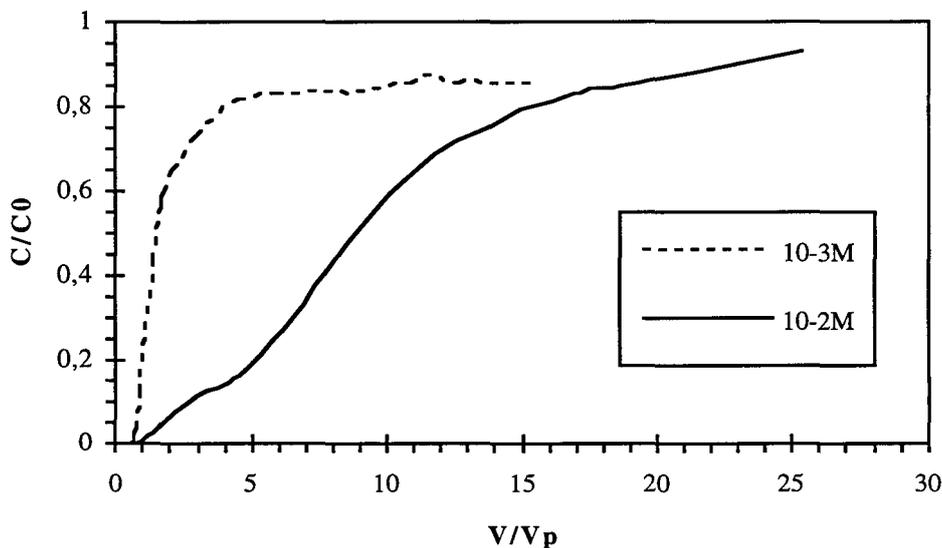
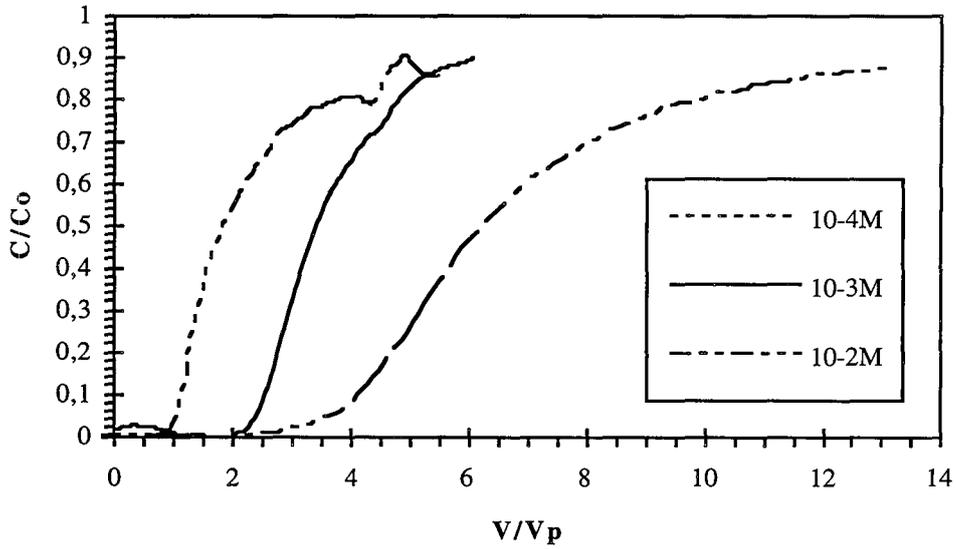


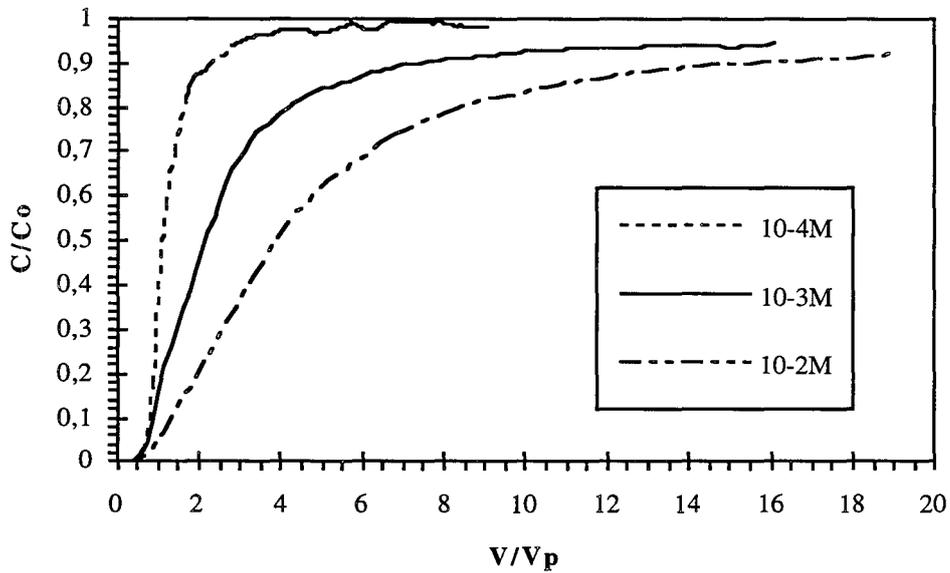
Figure 4.14 Influence de la force ionique sur la rétention de particules de latex ($0,25 \mu\text{m}-100 \text{ mg/l}$) injectées à un débit de 0,05 ml/mn dans une colonne vierge (exp PC6 et PC9)

* Milieu partiellement recouvert

Les graphes 4.15 a) et b) présentent le résultat d'injections effectuées sur une colonne à $V_p \approx 2,05 \text{ cm}^3$ et $J \approx 100$ pendant une durée de 10 à 40 V_p pour deux débits, lent et rapide.



a) $Q=0,05 \text{ ml/mn}$ (exp n°25, 27, 29 - PC 1)



b) $Q=0,96 \text{ ml/mn}$ (exp n°30, 31, 34 - PC 1)

Figure 4.15 Courbes d'éluion d'une suspension de particules de latex ($0,21 \mu\text{m}$ - 100 mg/l) en fonction de la concentration ionique en NaCl

Sur milieu vierge, l'influence de la force ionique ne se traduit pas par un retard à la percée mais par une déformation de la courbe d'élution des particules. Sur milieu occupé par des particules, plus la concentration ionique augmente, plus la sortie des particules est retardée et plus la traînée est importante.

Les graphes 4.11 (a) et (b) illustrent également la relation entre le débit, la concentration ionique et la rétention des colloïdes dans le milieu poreux. Que ce soit dans une colonne vierge ou à propriétés hydrodynamiques proches de l'état initial ou dans une colonne à état de surface modifié, le point de percée et le temps de rétention (t_{50}) des colloïdes augmentent lorsque le débit diminue ou lorsque la concentration ionique augmente à débit donné.

L'analyse des traînées des courbes par les valeurs de ΔV est plus délicate que celle des points de percée ou des V_{50} [Tableau 4.4].

	Débit (ml/mn) / Vitesse linéaire (cm/mn)					
	Force ionique (mol/l)	1	0,5	0,15	0,05	0,016
		3,4	1,7	0,48	0,17	0,055
Milieu vierge	10^{-4}					
	10^{-3}				54	29,8
	10^{-2}				50	
Milieu à état de surface modifié	10^{-4}	6,7	22,45		22,97	
	10^{-3}	13,34	12,4		9,57	
	10^{-2}	18,37	18,34	14,16	11,65	

Tableau 4.4 Importance de la traînée des courbes par rapport à celle du traceur de l'eau

Deux tendances apparaissent d'après le tableau : à faible force ionique, le poids de la traînée augmente lorsque le débit diminue ; à partir de 10^{-3} M, l'effet est inversé, la traînée a moins d'importance quand le débit décroît, ce qui signifie que le débit a moins d'influence sur la traînée. A vitesse interstitielle très faible (0,055 cm/mn), la traînée a de nouveau une grande importance par rapport au temps de rétention fictif. On note également que plus la force ionique augmente, plus la traînée est importante à débit donné.

4.5.2.2 Effet des paramètres débit/force ionique pour une suspension de concentration ou de diamètre de particules différent

Observons l'effet des deux paramètres débit et force ionique sur une suspension de particules de $0,226 \mu\text{m}$ à une concentration de 20 mg/l [Figure 4.16].

Les conclusions établies pour une concentration de 100 mg/l s'appliquent aussi pour une concentration plus faible : diminution du débit et augmentation de la force ionique augmentent la rétention des particules dans le milieu poreux. Les traînées des courbes sont peu différentes sauf au plus fort débit et à la plus faible concentration ionique où la répulsion maximale permet d'atteindre 85% de la concentration initiale plus rapidement. Il faut noter que la préparation de la colonne est effectuée de façon moins précise pour ces quatre expériences, le volume poreux est de l'ordre de 2 cm^3 .

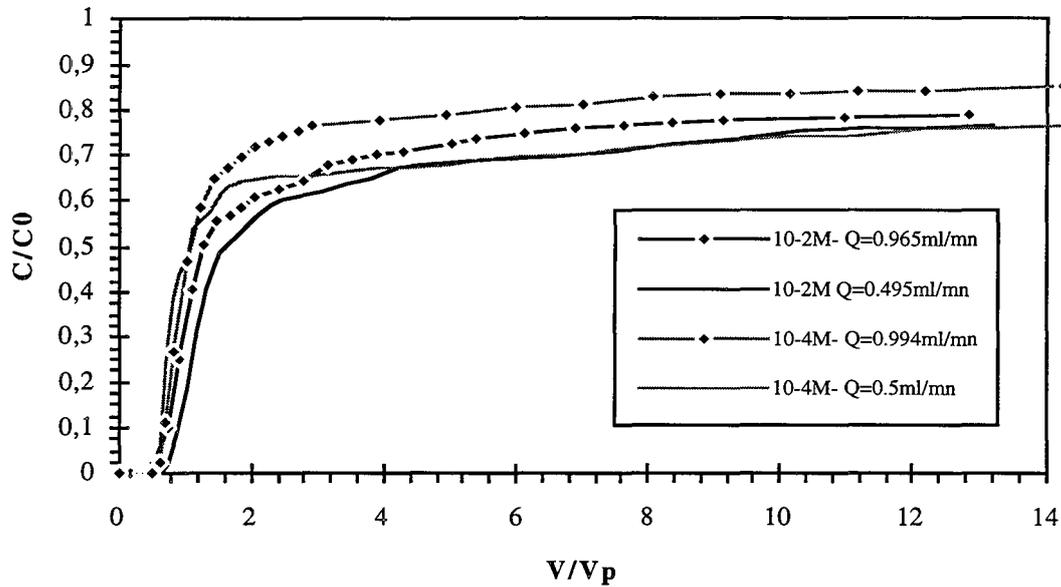


Figure 4.16 Influence de la concentration ionique et du débit sur la rétention d'une suspension colloïdale ($0,226\ \mu\text{m}$) à $20\ \text{mg/l}$ dans une colonne à état de surface modifié (exp n°35,36,37,38-PC1- $V_p = 2\ \text{cm}^3$ - $J = 50$)

A faible débit, pour des particules de diamètre inférieur ($0,11\ \mu\text{m}$), l'effet de la concentration ionique et du débit se traduit de façon similaire par un retard à la sortie [Figure 4.17]. Une augmentation de la concentration ionique ou une diminution du débit augmente le retard à la sortie.

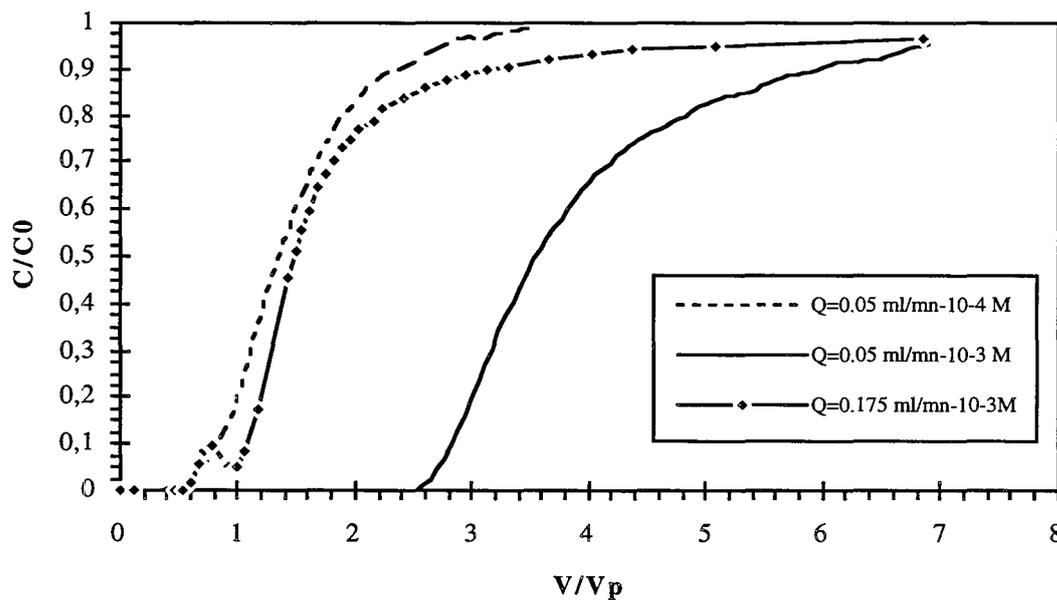


Figure 4.17 Influence de la concentration ionique en NaCl sur la rétention de particules colloïdales de $0,11\ \mu\text{m}$ - $100\ \text{mg/l}$ dans une colonne à état de surface modifié (exp n°43,36,37-PC1- $V_p = 2\ \text{cm}^3$ - $J = 80$)

4.5.3 Influence du diamètre de particules

La rétention colloïdale a été analysée comparativement pour trois diamètres de particules sur colonne vierge et sur colonne à recouvrement colloïdal partiel, dans des conditions ioniques de 10^{-3} et de 10^{-2} M à débit lent (0,05 ml/mn environ). Les données quantitatives figurent en annexes 4.3 et 4.4. Les figures 4.18 et 4.19 présentent les courbes résultantes des injections.

* Colonne vierge

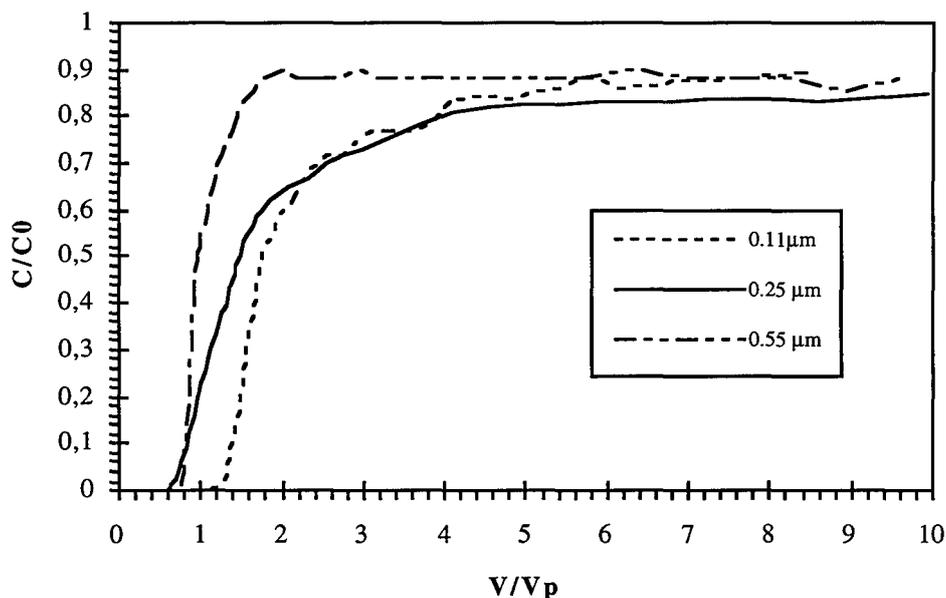


Figure 4.18 Courbes d'éluion d'une suspension à 100 mg/l- 10^{-3} M-Q=0,05 ml/mn en fonction du diamètre de particules (milieu vierge)

* Colonne à recouvrement colloïdal partiel

[Figure 4.19]

Pour les deux conditions initiales (sans ou avec état de surface modifié), nous constatons que plus le diamètre des particules diminue, plus la rétention (V_{50}) est importante dans le milieu poreux. Cette rétention est d'autant plus importante que la colonne comporte en surface des particules augmentant la rétention des colloïdes nouvellement injectés. On peut remarquer cependant que la sortie des particules de 0,79 µm est précoce par rapport aux autres diamètres. Mais la traînée de la courbe est forte du fait de l'augmentation du rapport d_p/d_g entraînant une augmentation de la rétention stérique.

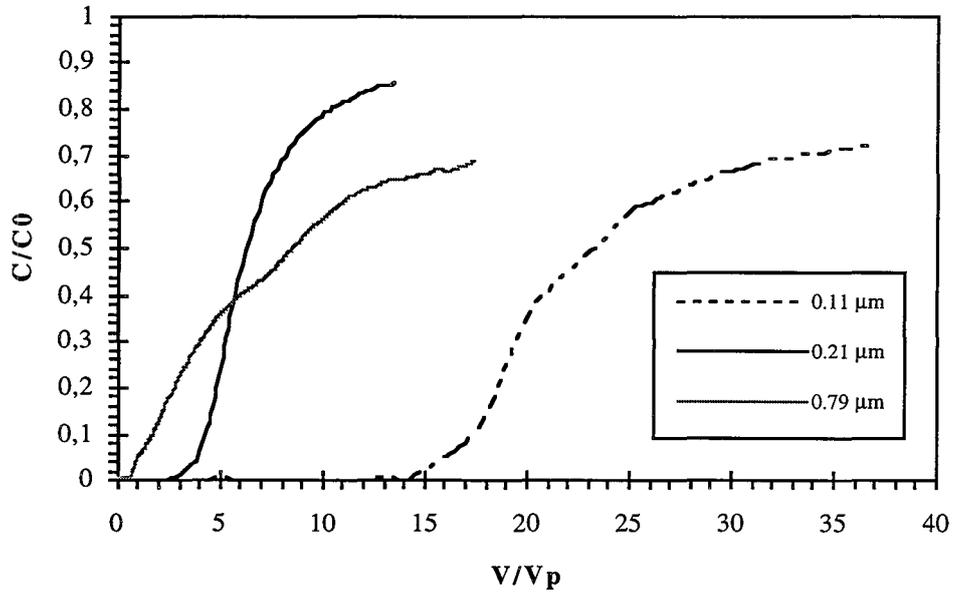


Figure 4.19 Courbes d'élution d'une suspension de latex (100 mg/l- 10^{-2} M- $Q=0,05$ ml/mn) en fonction du diamètre de particule (milieu à recouvrement colloïdal).

4.5.4 Influence de la concentration en particules

L'effet de la concentration en particules sur la rétention est analysé dans des conditions répulsives ($Q = 1$ ml/mn, concentration ionique de 10^{-4} M) pour 3 suspensions (20, 35 et 100 mg/l) sur une colonne à état de surface modifié [Figure 4.20].

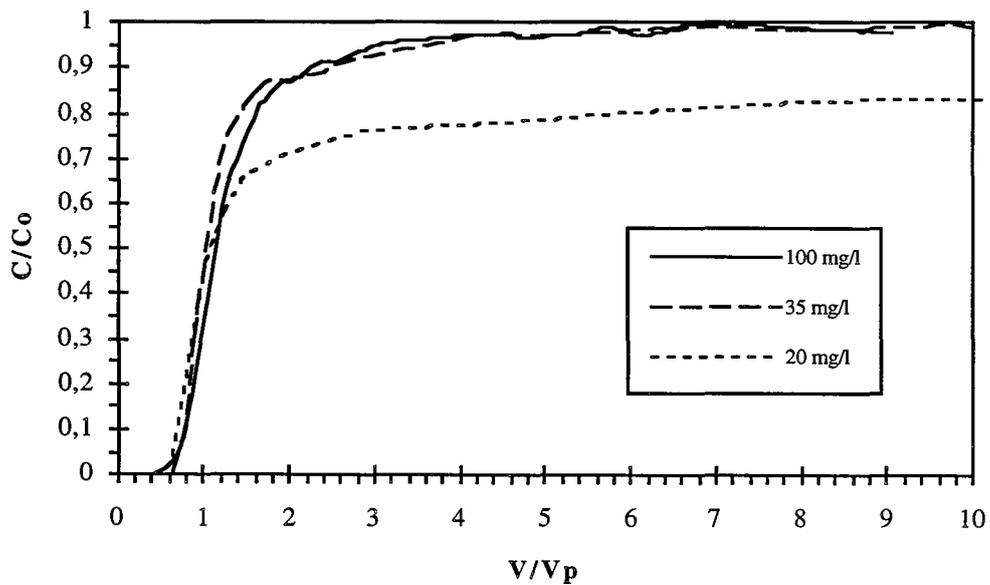


Figure 4.20 Effet de la concentration particulaire sur la rétention colloïdale -exp n°30, 28, 37 -PC1- $I(\text{NaCl})=10^{-4}$ M- $Q = 1$ ml/mn

Nous ne constatons pas d'effet de rétention accrue pour la concentration intermédiaire, par contre la rétention augmente pour la faible concentration. Le volume moyen élué à 50% de la concentration initiale est très proche pour les 3 suspensions.

A $15 V_p$, la quantité fixée de particules est de 3,24% pour la suspension à 100 mg/l et de 17,7% pour celle à 20 mg/l.

Dans des conditions plus attractives (concentration ionique de 10^{-2} M) mais toujours à fort débit, on constate que la traînée pour la concentration de 20 mg/l est plus importante que pour la suspension à 100 mg/l [Figure 4.21]. Les quantités fixées sont équivalentes à $15 V_p$: 24% et 28% respectivement pour les concentrations de 20 et de 100 mg/l.

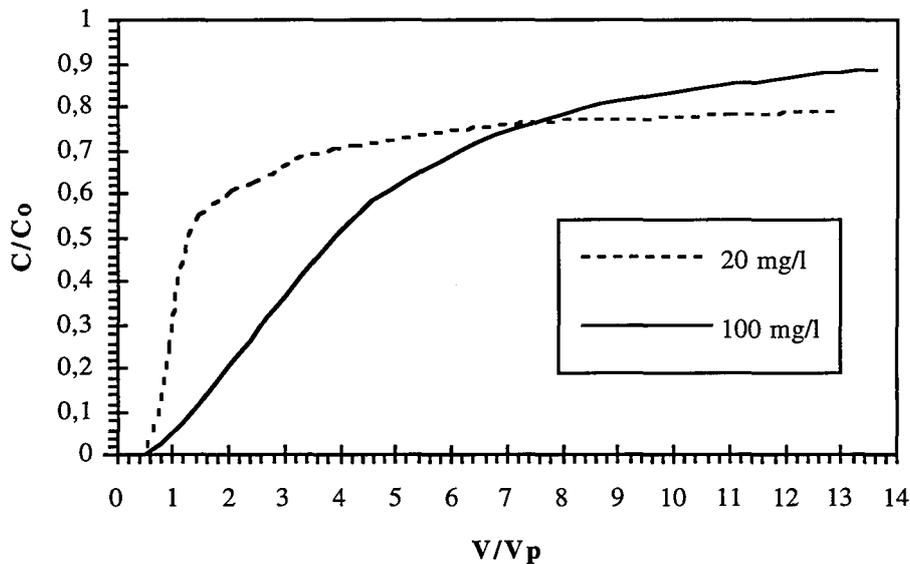


Figure 4.21 Effet de la concentration particulaire sur la rétention de colloïdes de $0,21 \mu\text{m}$ à 10^{-2} M - $Q = 1 \text{ ml/mn}$ (exp n°34 et 36 -PC1)

4.5.5 Interprétation des résultats

L'effet de la concentration ionique se traduit par une augmentation de la rétention des particules quand la concentration ionique augmente. Cela s'exprime par un retard du point V_{50} d'élution et par une traînée plus forte. A fort débit et à faible concentration ionique, la quantité de particules retenue est très faible et la courbe de percée tend rapidement vers la concentration initiale en particules. Cet effet est conforme à la théorie D.L.V.O, les forces d'interaction entre colloïde et surface solide étant moins répulsives lorsque la concentration ionique de la solution augmente.

Le débit agit de la façon suivante sur la rétention des particules : plus le débit diminue, plus la rétention des colloïdes augmente. Cet effet correspond à une diminution des forces hydrodynamiques par rapport aux forces d'interactions de Van der Waals et de double couche. Nous avons évalué les deux composantes de la force hydrodynamique lorsqu'elle est exprimée en fonction du gradient de vitesse à la paroi d'un capillaire (eq. 2.28) : la force tangentielle F_D ("drag" force) et la force orthogonale F_L ("lift" force) [Tableau 4.5].

La force orthogonale à la surface collectrice a un effet séparateur. D'un point de vue effet de vitesse, plus la force orthogonale prend de l'importance par rapport à la force tangentielle, plus la quantité de latex non retenue est importante. C'est le cas quand le débit augmente. De plus, plus le diamètre des particules augmente, plus la force orthogonale prend de l'importance donc plus la répulsion est forte.

Diamètre (µm)	Vitesse linéaire (m/s)	F _D (N)	F _L (N)	F _D /F _L
0,11	2,83.10 ⁻⁵	9,98.10 ⁻¹⁷	1,41.10 ⁻¹⁹	707
	5,67.10 ⁻⁴	2.10 ⁻¹⁵	1,26.10 ⁻¹⁷	158
0,23	2,83.10 ⁻⁵	4,36.10 ⁻¹⁶	1,29.10 ⁻¹⁸	338
	5,67.10 ⁻⁴	8,74.10 ⁻¹⁵	1,16.10 ⁻¹⁶	75,6
0,79	2,83.10 ⁻⁵	5,15.10 ⁻¹⁵	5,22.10 ⁻¹⁷	98,5
	5,67.10 ⁻⁴	1,03.10 ⁻¹³	4,68.10 ⁻¹⁵	22

Tableau 4.5 Importance des forces hydrodynamiques sur une particule près d'un collecteur en fonction de la vitesse interstitielle et du diamètre du colloïde

L'aspect particulier des traînées à force ionique faible et aux forces ioniques plus élevées peut s'expliquer de la façon suivante. A faible force ionique, les forces de nature physico-chimique ont peu d'influence, la traînée est contrôlée par les forces hydrodynamiques. Lorsque les forces de nature physico-chimique sont suffisamment fortes, leur influence domine par rapport aux forces hydrodynamiques. A débit très faible, les forces de nature physico-chimique dominent complètement et contrôlent le phénomène de filtration.

Concernant l'influence du diamètre, le résultat est cohérent avec d'autres résultats d'injection de colloïdes sur matériaux sédimentaires. Yao *et al.* (1971) utilisent la théorie de la filtration pour expliquer l'augmentation du retard des particules de petite taille et attribuent le phénomène au taux de diffusion qui augmente avec la taille des particules. Harvey *et al.* (1989) procèdent à des injections dans un aquifère naturel qui montrent que pour un faible débit (0,33 m/j), des colloïdes de 1,35 µm sont détectés au niveau des puits de mesure 7 jours avant les colloïdes de diamètre 0,91 et 0,23 µm. De plus, le taux de rétention augmente quand le diamètre des particules diminue. Ils concluent donc que la rétention et le retard à la sortie peuvent varier de façon indépendante. Sur ce point, Harvey et Garabedian ajoutent que c'est l'adsorption et non la rétention stérique qui contrôle l'extension du transport des particules.

Afin de confirmer les résultats expérimentaux par la différence de diffusibilité, nous calculons le taux de filtration des particules dans un lit poreux à l'aide de la formule suivante issue de l'équation (2.52) en posant que le terme de sédimentation est négligeable [McCaulou *et al.*, 1994] :

$$\eta = 0.9 A_s^{1/3} \left(\frac{k_b T}{\mu d_p d_g u} \right)^{2/3} + 1.5 A_s \left(\frac{d_p}{d_g} \right)^2 \quad (4.19)$$

A_s est le paramètre adimensionnel prenant en compte la porosité du milieu et défini par l'équation (2.29). Les valeurs de η théoriques et les taux de capture calculés expérimentalement sont donnés dans le tableau 4.6.

Le taux de filtration théorique décroît avec l'augmentation du diamètre de particules que ce soit pour un milieu vierge ou un milieu à état de surface modifié. Les valeurs expérimentales de quantité de particules fixées varient dans le même sens que la théorie. Nous constatons

également que le coefficient de filtration diminue pour le type de colonne à filtrations successives, ce qui correspond à une obstruction de certains pores.

	d_p (μm)	u (m/s)	γ	ω	A_s	D_{bw} (m^2/s)	η théorie	Taux de capture à $30 V_p$
Colonne vierge (10^{-3}M)	0,11	$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,816	0,047	27,16	$4,45 \cdot 10^{-12}$	0,158	
	0,25	$2,57 \cdot 10^{-5}$	0,82	0,044	28,4	$1,96 \cdot 10^{-12}$	0,0835	
	0,55	$1,54 \cdot 10^{-5}$	0,819	0,045	28,09	$8,91 \cdot 10^{-13}$	0,068	
Colonne usitée (10^{-2}M)	0,11	$2,7 \cdot 10^{-5}$	0,82	0,044	28,4	$4,45 \cdot 10^{-12}$	0,148	76,4
	0,21	$2,9 \cdot 10^{-5}$	0,824	0,042	29,7	$2,33 \cdot 10^{-12}$	0,0934	
	0,79	$2,93 \cdot 10^{-5}$	0,832	0,037	32,8	$6,2 \cdot 10^{-13}$	0,0424	35,9

Tableau 4.6 Calcul des coefficients de filtration théoriques dans un milieu poreux en fonction du diamètre de particules (définitions de γ , ω et A_s cf. eq 2.27)

L'augmentation de la concentration en particules va dans le sens d'une diminution de la rétention. Ceci est contraire à la théorie de la filtration où l'augmentation de la concentration en particules augmente l'encombrement stérique et donc la rétention. Dans le milieu poreux sableux, en rappelant que l'encombrement stérique est rare du fait de la petite taille des particules par rapport au rayon hydrodynamique du milieu, l'augmentation de la rétention des particules avec la diminution du débit est attribuée au temps de saturation des sites de capture du milieu poreux plus grand en présence d'une faible concentration en particules.

4.6 Variation des paramètres secondaires

4.6.1 Influence du préconditionnement de la colonne

Deux types d'expériences ont été réalisées. Le type I correspond aux expériences présentées précédemment : la suspension de latex est injectée sur une colonne conditionnée en eau déionisée. Pour le deuxième type d'expérience (type II), la colonne est conditionnée avec une solution saline de même concentration ionique et de même pH que la suspension colloïdale ou avec une solution à pH acide.

L'influence du préconditionnement salin sur la rétention est étudiée pour deux concentrations de latex de $0,23 \pm 0,02 \mu\text{m} : 10 \text{ mg/l}$ sur colonne vierge et 100 mg/l sur colonne à état de surface modifié [Figure 4.22 et 4.23].

La figure 4.22 montre que le préconditionnement de la colonne influe fortement sur la traînée de la courbe de percée des particules mais pas sur le point de percée.

La figure 4.23 compare les premières parties des courbes d'élution à débit moyen ($Q = 0,15 \text{ ml/mn}$) d'une suspension colloïdale de 100 mg/l avec et sans préconditionnement de la colonne en NaCl.

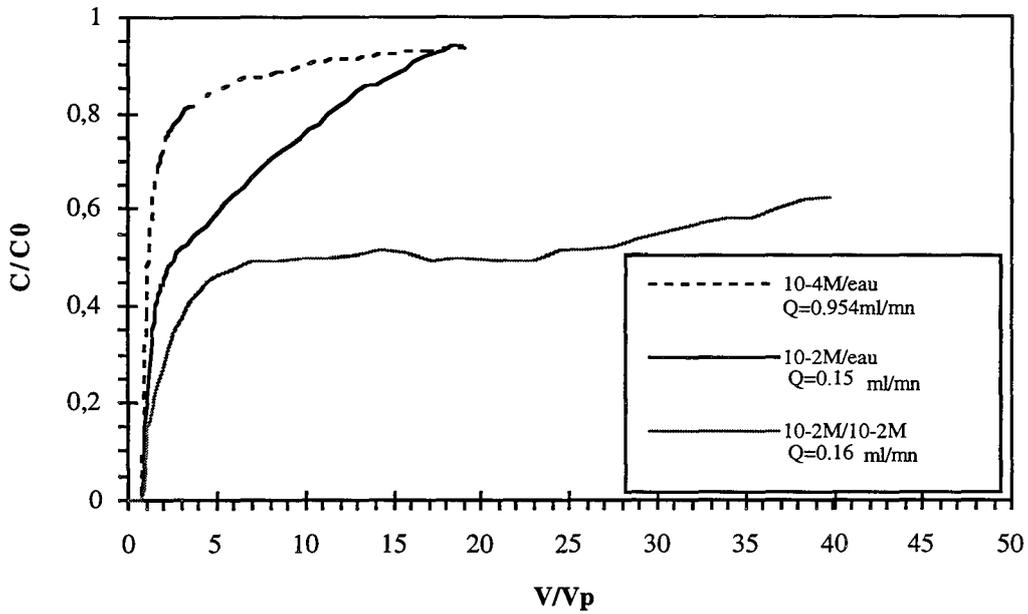


Figure 4.22 Comparaison des courbes d'élution d'une suspension de latex $0,23 \mu\text{m}$ à 10 mg/l injectée en milieu vierge sans et avec préconditionnement en NaCl du milieu poreux (expérience de type II) (exp PC4, PC9, PC12)

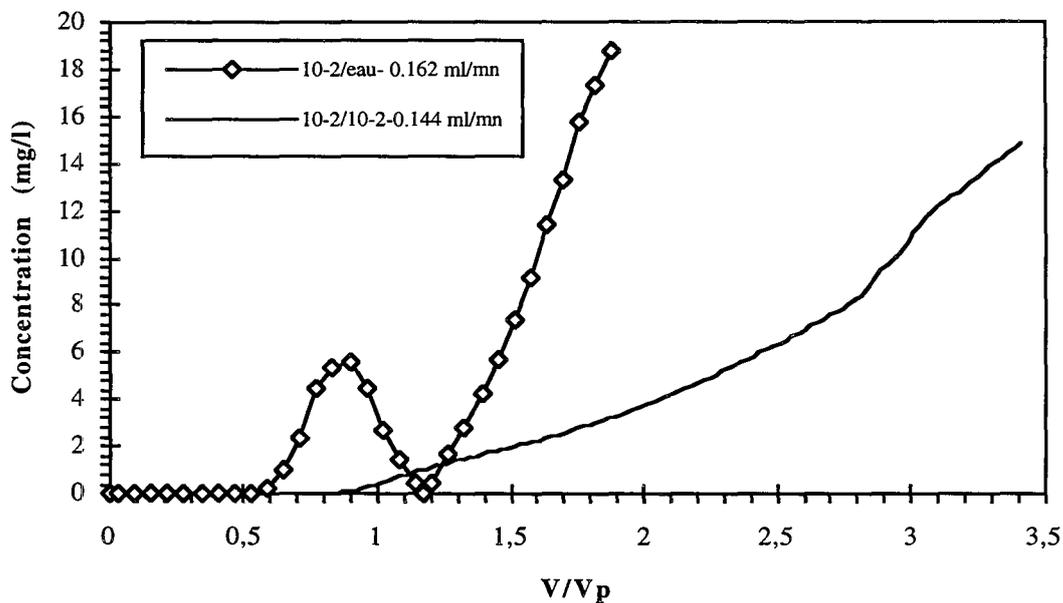


Figure 4.23 Influence du préconditionnement de la colonne sur le début des courbes de percée d'une suspension de particules de latex $0,23 \mu\text{m}$ à 100 mg/l dans une colonne à état de surface modifié (exp PC1 n° 24' et 12)

Une conclusion identique à celle formulée pour la colonne vierge est formulée à partir du résultat de la figure 4.23. Le préconditionnement augmente la rétention des colloïdes dans le milieu.

L'effet d'un préconditionnement à pH acide est analysé pour deux injections à concentration différente, mais débit identique [Figure 4.23 bis]. Dans le Chapitre 3, nous avons vu qu'aucune adsorption de particules n'était décelable par diminution du pH.

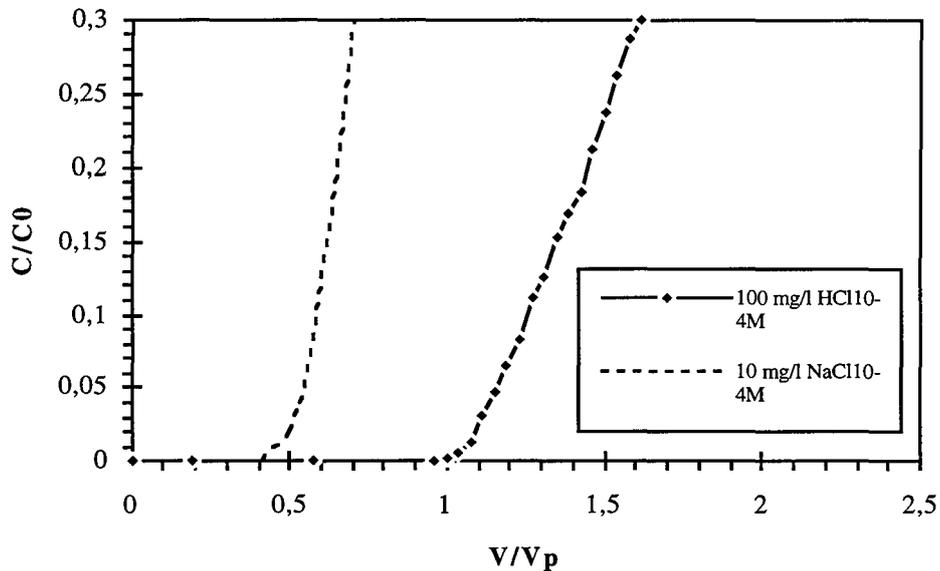


Figure 4.23 bis Influence d'un préconditionnement acide sur la percée de colloïdes à $Q = 0,14$ ml/mn (exp PC1 n°24 (HCl) et 21 (NaCl))

Ces expériences permettent de conclure malgré les concentrations utilisées différentes qu'un pH de solution acide augmente la rétention des particules, tout au moins retarde leur sortie. Ce résultat est conforme avec l'étude du potentiel de surface du sable et des particules qui montrent que la répulsion entre les deux éléments diminue lorsque le pH décroît, c'est-à-dire lorsqu'on se rapproche du point de charge nul.

4.6.2 Influence de la longueur du milieu poreux

La colonne GC1 de longueur 13,85 cm est utilisée pour étudier l'influence de la longueur du milieu poreux sur la rétention des particules de latex.

La première expérience réalisée sur cette colonne est une injection d'une suspension de particules de $0,21 \mu\text{m}$ à 20 mg/l dans une solution saline de NaCl 10^{-2} M. Le débit est égal à $0,485 \text{ ml/mn}$ correspondant à une vitesse de pore de $2,77 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$. Cette expérience est illustrée par la figure 4.24 et comparée à la même expérience réalisée sur colonne courte (exp n°35).

Nous constatons que le retard à la sortie des particules augmente ainsi que la traînée donc une augmentation de la longueur du milieu poreux entraîne une rétention accrue des particules. Une mesure de distribution des temps de séjour après cette première expérience montre une décroissance importante de l'efficacité de la colonne : J passe de 340 à 80, ainsi qu'une diminution de 2,4% du volume poreux qui passe de $4,1$ à 4 cm^3 .

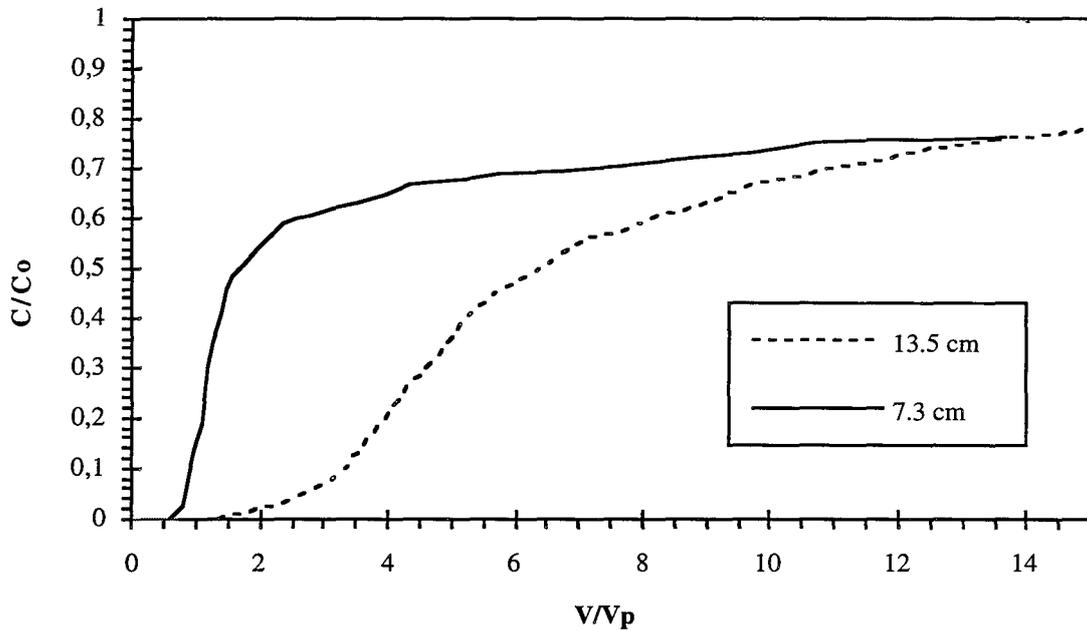


Figure 4.24 Influence de la longueur du milieu poreux sur les courbes de percée des colloïdes (20 mg/l-0,23±0,02 μm-10⁻²M-Q = 0,5 ml/mn (GC1 et PC1 n°35))

La diminution du nombre de mélangeurs en cascade indique l'existence probable d'agrégats de grains de sable entourés de latex dont la taille est évaluée à 600 μm par la formule $d_{p2} = d_{p1}(J_1/J_2)$ avec l'hypothèse d'une dispersion statistique sans diffusion. Par observation des sections de la colonne au M.E.B, nous constatons la présence de nombreux petits ponts inter-grains dans les deux premiers centimètres de la colonne [Figure 4.25] (cf. §4.7).

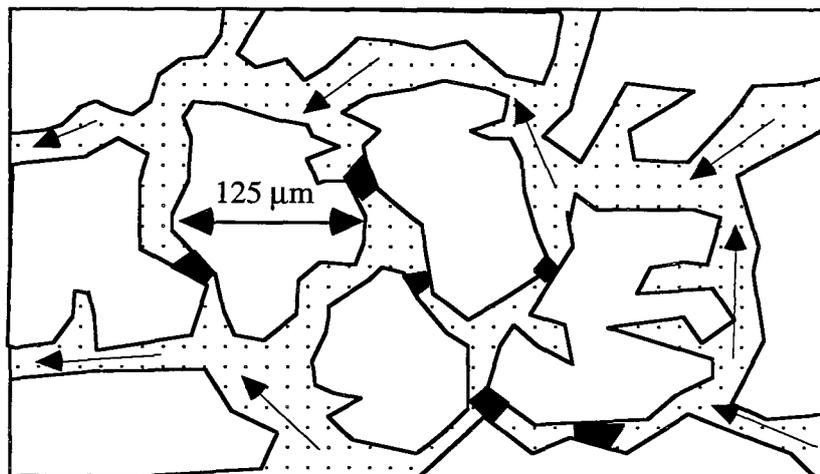


Figure 4.25 Représentation schématique de la formation d'agrégats dans le milieu poreux par accumulations inter-grains

Cette colonne a été par la suite utilisée pour deux injections destinées à noter l'influence de l'hydrodynamique en cas de répulsion physico-chimique (suspension préparée en eau déionisée et injectée dans une colonne en eau). Dans ce cas, les particules injectées sont retenues de façon mécanique sur des irrégularités surfaciques ou dans des zones déjà occupées par des particules. L'injection d'une suspension à 20 mg/l est effectuée à deux débits différents (moyen et très lent) [Figure 4.26].

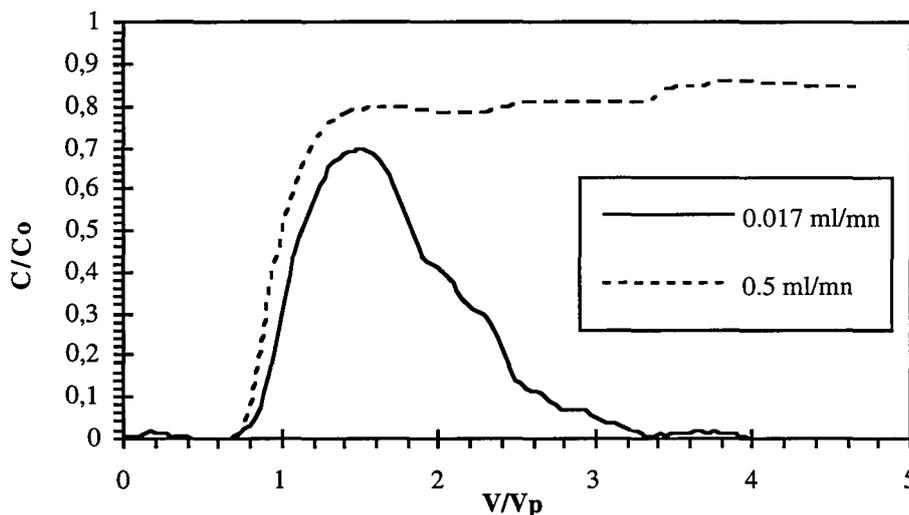


Figure 4.26 Injections de particules de latex dans une colonne longue dans des conditions physico-chimiques totalement répulsives (20 mg/l-0,25 μ m)

L'effet du débit se traduit par un retard à la sortie des particules ($V_{pp} = 0,68$ et $0,85$, $V_{50} = 1$ et $1,08$ respectivement pour les vitesses interstitielles de 24 et 0,8 m/j) qui est conforme à l'influence observée en colonne courte. Cependant l'effet du très faible débit est ici amplifié, il y a rétention totale des particules après 3,5 volumes poreux élués. La quantité de particules sorties correspond à 17% de la quantité injectée.

La purge de la colonne au même débit avec de l'eau déionisée ne libère que 2% de la quantité de latex présente dans le volume poreux. Ce lavage est complété par des injections d'eau à débit plus élevé. Le changement de l'hydrodynamique libère une quantité de particules atteignant 25% de la quantité initiale injectée. Les lavages à l'eau déionisée sont complétés par des créneaux d'eau et de NaCl qui, contrairement à ce que l'on observait en colonne courte, ne libèrent que très peu de particules. Nous concluons donc qu'une grande partie des latex est fixée de façon irréversible sur le milieu poreux.

Les expériences sur colonne longue sont plus difficiles à réaliser car des phénomènes importants de filtration des particules modifient la structure du milieu poreux. Cependant nous pouvons conclure que la rétention augmente avec la longueur du milieu, pouvant même atteindre une rétention totale en cas de débit proche d'un débit enregistré en aquifère. Lorsqu'il n'y a pas de modification de la force ionique du milieu, les forces hydrodynamiques jouent un rôle non négligeable dans la relaxation des particules. Lorsque le débit change, la quantité de particules libérées augmente mais cette libération n'est pas fonction d'une croissance du débit.

4.7 Visualisation de la répartition des particules de latex sur la surface des grains de sable et dans le lit poreux au cours du transport

Parallèlement à l'observation de l'influence de l'histoire de la colonne sur la rétention des colloïdes, nous avons observé à l'aide de la microscopie électronique à balayage la répartition des particules de latex dans des sections de milieu poreux, sur les grains de sable et entre les grains. Le premier objectif était de vérifier si la répartition des latex sur les grains de sable était identique à celle observée dans des conditions statiques de mise en contact (expériences en réacteurs fermés du Chapitre 3, §3.2.3.3), le deuxième étant d'observer les effets de l'hydrodynamique sur la répartition des particules le long de la colonne et sur les grains de sable.

La méthode employée consiste à faire sécher partiellement à l'air libre le sable dans la colonne, puis le milieu poreux est poussé hors du tube de verre. Au fur et à mesure qu'il sort de la colonne, le milieu poreux est découpé en sections que l'on recueille à intervalles réguliers sur des plots adaptés à la microscopie électronique. Les sections sont ensuite séchées à 40°C dans une étuve pendant un jour puis recouvertes d'un mélange d'or et de platinium avant l'observation au microscope.

Deux inconvénients apparaissent dans la préparation des échantillons. D'une part, le milieu poreux est séché, il faudra donc s'attendre à observer des figures de déshydratation sur les grains de sable. D'autre part, les sections qui sont d'une épaisseur d'environ 3 mm perdent au séchage de leur cohésion, la partie de la section qui s'effrite doit être éliminée pour éviter une projection des grains de sable dans le microscope au moment de la mise sous vide. L'élimination d'une grande partie du sable par retournement des plots ne permet de conserver qu'une fraction des sections où l'on espère que les grains soient restés le plus cohésifs possible. Il ne sera donc pas facile d'observer des figures intergrains dans leur position originelle.

La section qui reste la plus cohésive est la première du côté de l'entrée du fluide dans la colonne, ce qui laisse supposer la présence de ponts de latex entre les grains de sable assurant une cohésion plus forte.

En réacteur fermé, la répartition des particules de latex se fait sur des surfaces lisses ou comportant des marches ou des crevasses ; les particules ne se trouvent pas dans les zones présentant la plus grande rugosité. Nous avons vérifié si les particules se répartissaient de la même façon en conditions dynamiques et s'il y avait des différences selon le diamètre des particules.

Les constatations exposées ici s'appuient sur des observations au M.E.B effectuées sur quatre colonnes différentes. La photo 4.1 présente l'agencement des grains de sable d'une section cohésive.

Globalement les particules s'adsorbent sur les surfaces perpendiculaires au flux. La comparaison de deux sections consécutives dans un sens de flux différent n'a pas permis de déterminer si la rétention de particules était plus importante dans un sens ou un autre du flux. Sur les surfaces perpendiculaires au flux, les particules sous forme isolée se disposent sur toute la surface, les bordures de grains sont plutôt occupées par des particules en plaques [Photo 4.2].

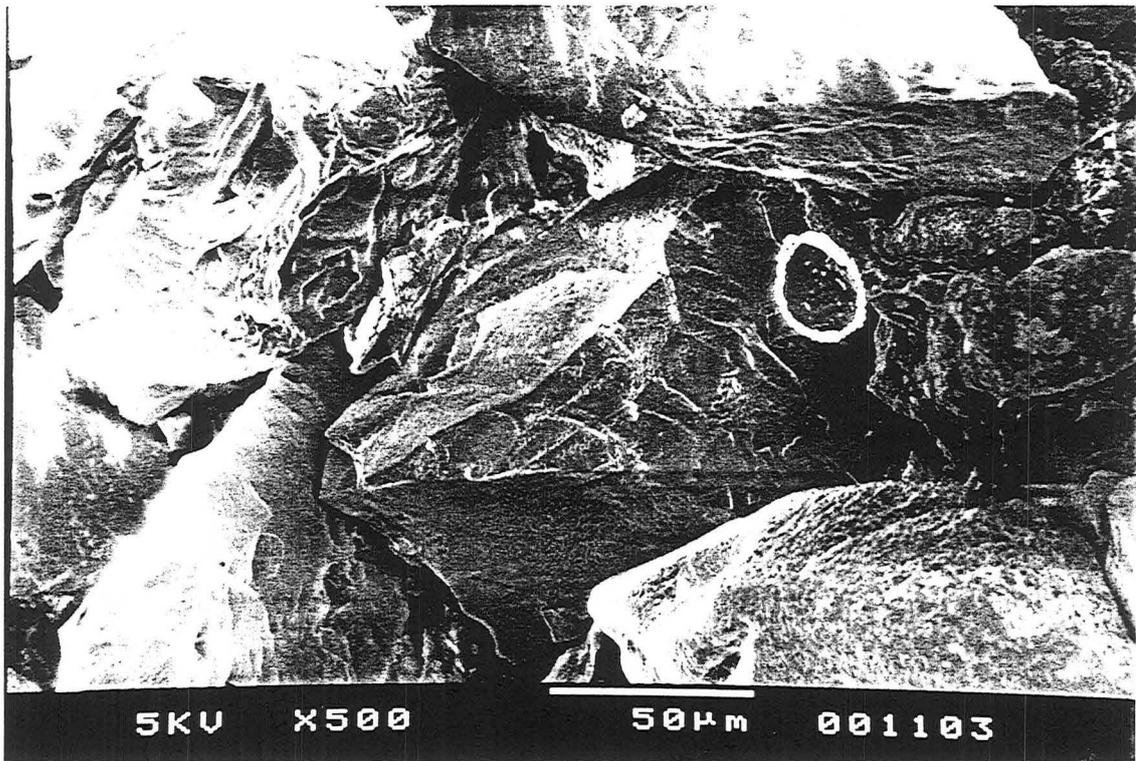


Photo 4.1 Agencement des grains de sable au niveau de la fin d'une colonne- Quelques particules de latex sont visibles sur la droite du grain du milieu (PC2)

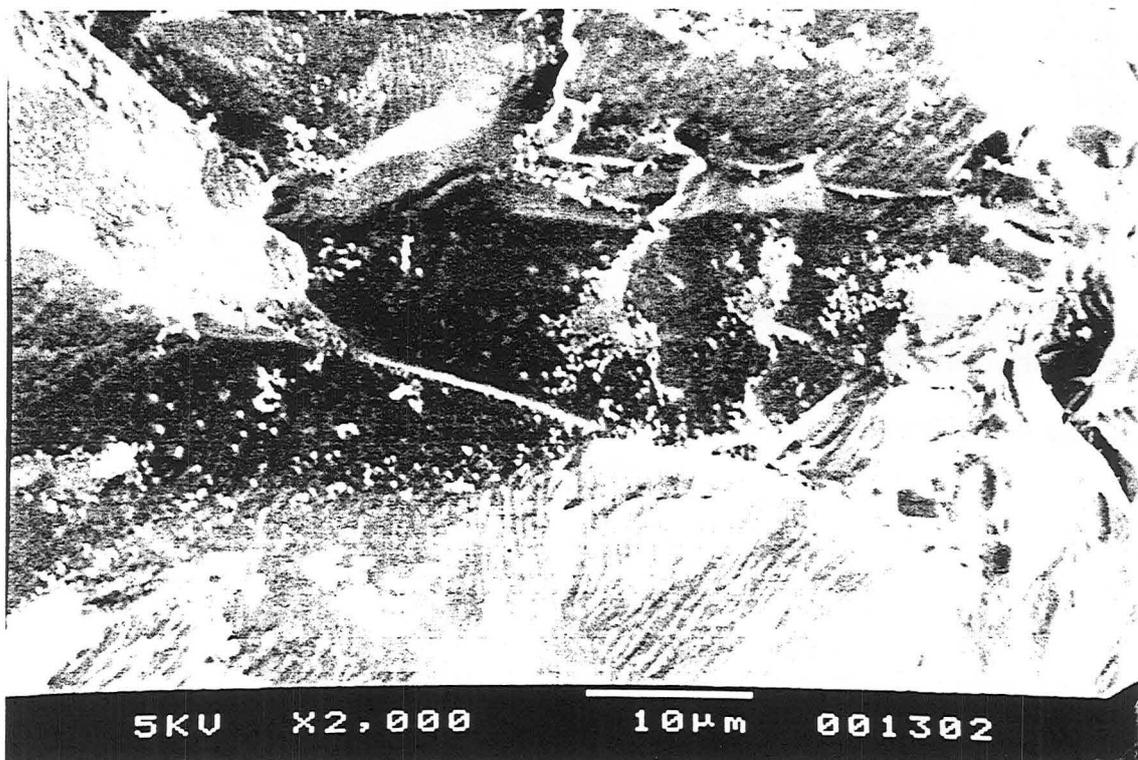


Photo 4.2 Particules de 0,25 µm réparties en plaques ou isolées sur une surface de grain comportant 2 types de zones : lisses et avec des marches (PC2)

Lorsque des liaisons intergrains par encombrement stérique ont pu être détectées, l'espacement entre les grains de sable était faible, de l'ordre de 2 à 3 μm sauf dans le cas de la colonne la plus utilisée où des ponts dans des espaces jusqu'à 7 μm sont observés.

En regardant un peu plus en détail la répartition des particules sur les zones morphologiques que nous avons définies pour un grain, nous constatons que les zones les plus lisses (type 1) sont occupées par des latex isolés ou doublets ou en très petits chapelets ; ils peuvent aussi former des plaques surtout sur le bord de grains. Nous n'avons pas observé de plaques de particules de diamètre 0,11 μm qui ont plus tendance à se répartir de façon uniforme sur les surfaces lisses. Dans les creux et le long des marches des zones un peu plus rugueuses (type 2) viennent s'agglomérer de nombreux latex. Sur les zones piquées (type 3), nous n'avons constaté que l'adsorption ponctuelle de particules de 0,79 μm ; les particules des autres diamètres sont rarement observées sur ces zones à rugosité très forte [Photo 4.3].

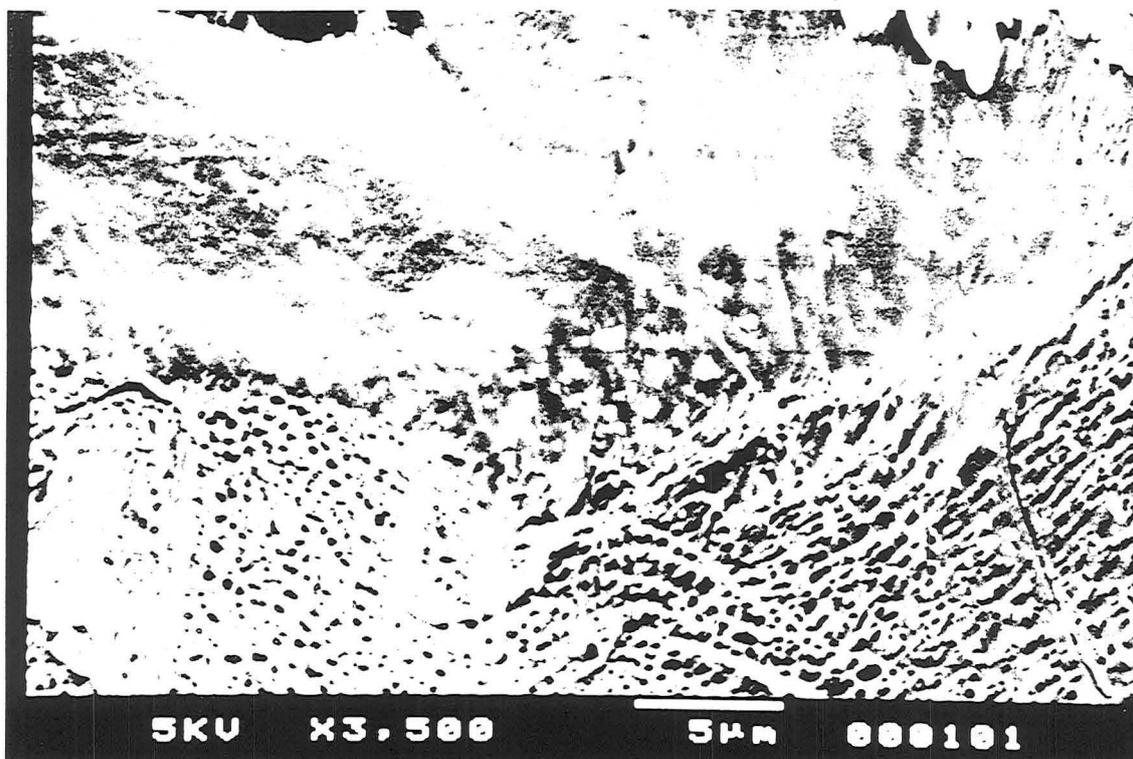


Photo 4.3 Adsorption importante de particules de latex (0,23 et 0,11 μm) sur une zone peu rugueuse par rapport à une zone "piquée" (entrée de colonne PC4).

Les plaques de latex (0,23 μm) sont relativement nombreuses sur les grains [Photo 4.2]. Dans les colonnes ayant subi plusieurs cycles de lavage par créneaux de NaCl et eau, on peut penser qu'une partie de ces agglomérats de latex est due au passage d'une solution de concentration ionique supérieure à la concentration critique de floculation.

Cependant on retrouve ces plaques dans une colonne où seule une purge à la même concentration ionique que l'injection a été effectuée. Toutes les attribuer à des figures de déshydratation nous paraît également peu probable car on peut observer des latex isolés mais de concentration surfacique très importante.

Ces plaques ne sont formées que d'une seule couche de latex accolés ; nous n'avons constaté un empilement de plusieurs couches de latex que dans le cas d'une colonne sur laquelle de nombreuses injections ont été réalisées : une superposition de latex de $0,79\ \mu\text{m}$ sur une monocouche de $0,21\ \mu\text{m}$ est alors observable, les plus gros latex ne formant pas réellement de deuxième couche sur la première [Photo 4.4].

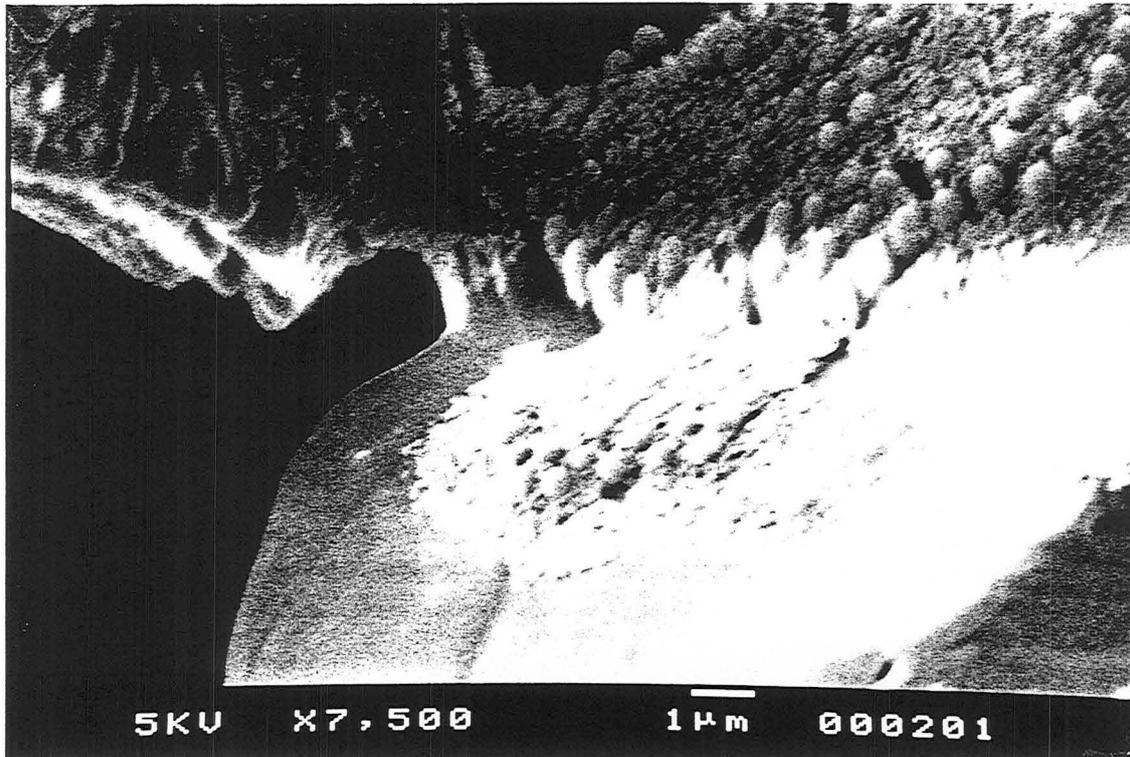


Photo 4.4 Superposition de latex $0,79\ \mu\text{m}$ sur une couche de $0,21\ \mu\text{m}$ dans une colonne utilisée pour la dernière fois pour injecter les latex du plus grand diamètre (section à 20% de l'entrée de la colonne PC1)- Présence d'un pont de latex intergrain

Pour les expériences réalisées à très faible débit ($0,017\ \text{ml}/\text{mn}$) et dont les courbes de percée présentent une grande irrégularité dans la traînée ou un colmatage, on dénote l'existence de nombreux petits ponts intergrains dans le début des colonnes.

Sachant que ces observations ont été effectuées sur des colonnes pour lesquelles les injections ont été réalisées à différents débits et à différentes forces ioniques, on peut donc conclure que la répartition des particules de latex sur la surface des grains ne dépend pas des conditions chimiques car la répartition est quasiment identique sur les différents types de site. Par contre la concentration d'injection, la durée d'injection et le débit vont influencer sur la quantité de particules accumulées et sur la formation de ponts intergrains. De plus l'hypothèse d'une monocouche uniforme de colloïdes utilisée dans les modélisations est partiellement vrai dans le cas de notre système expérimental. Les empilements apparaissent lorsque toutes les zones favorables à l'adsorption ont été occupées.

Dans toutes les colonnes analysées, la présence de latex est détectée sur toute la longueur du milieu poreux avec une décroissance entre l'entrée et la sortie de la colonne, ce qui est conforme à la théorie de la filtration. En fin de colonne, les latex sont isolés et répartis près des bordures de grains [Photos 4.5 et 4.6].

Chapitre 4

Dans une colonne à une seule injection, entre l'entrée et le milieu de la colonne la proportion de grains comportant des latex va de 80 à 30%. Dans une colonne à histoire longue, tous les grains dans les 25 premiers pourcentages de la colonne comportent des latex puis la concentration est plus dispersée dans le reste du milieu.

Nous constatons qu'en dépit des faibles débits appliqués au cours des expériences, la rétention des latex est caractérisée par un gradient de concentration le long de la colonne. La distribution de concentration n'est pas identique à celle observée sur des colonnes de billes de verre de longueurs similaires [Rodier, 1993]. Pour ce milieu artificiel, la concentration très importante qualifiée de front d'attaque n'est effective que dans les premiers millimètres de la colonne. Dans la suite de la colonne, la rétention s'effectue entre les billes et dans les aspérités surfaciques des billes. En milieu naturel, sans doute du fait de la différence de taille importante entre collecteur et colloïde, la rétention entre grains n'apparaît que lorsqu'une grande quantité de particules a parcouru le milieu poreux ou bien au niveau de zones de restriction entre grains assez rares.

La répartition des particules de latex tout le long des colonnes peut dans notre cas s'expliquer de trois façons : la durée de l'expérience (injection de latex pendant 65h sur une colonne à injection unique), lavages successifs de la colonne après injection et purge qui entraînent les particules (équivalence de variations de conditions de salinité) et suite d'expériences sur une même colonne qui peut amener un déplacement progressif des particules. Nous n'avons pas pu confirmer l'observation de la répartition sur une expérience à fort débit.

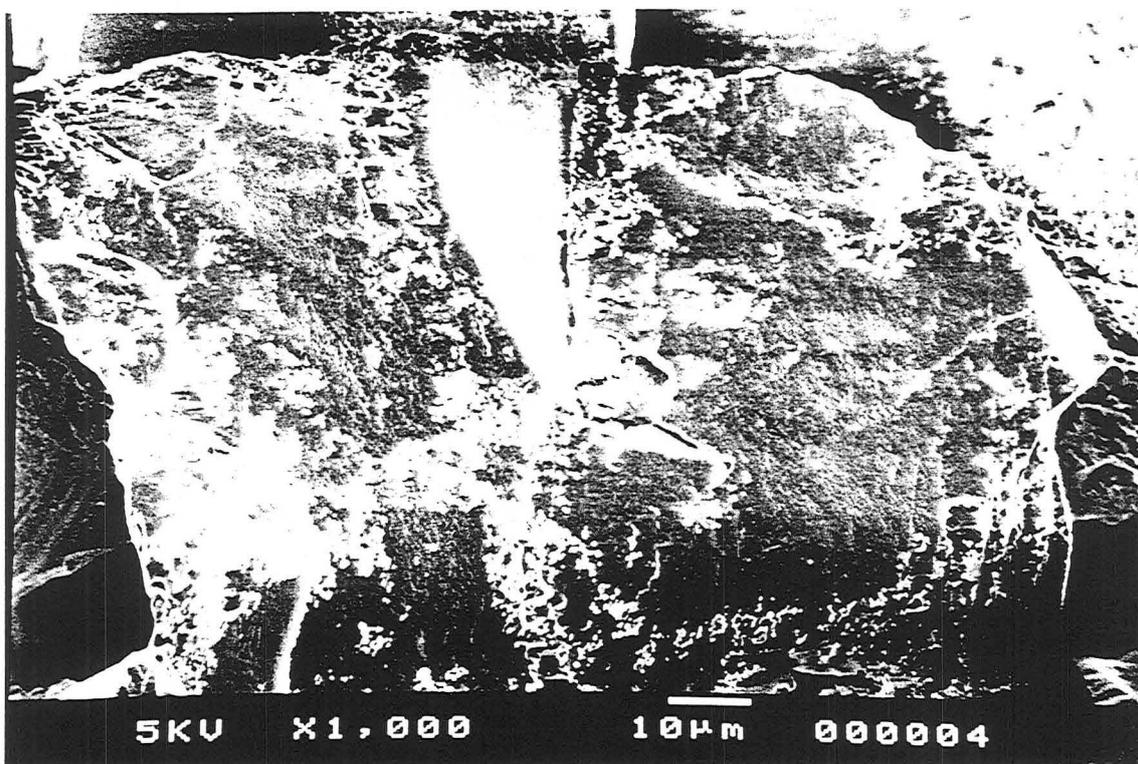


Photo 4.5 Colonne à injection unique de particules de $0,25 \mu\text{m}$ (PC2) : entrée de la colonne

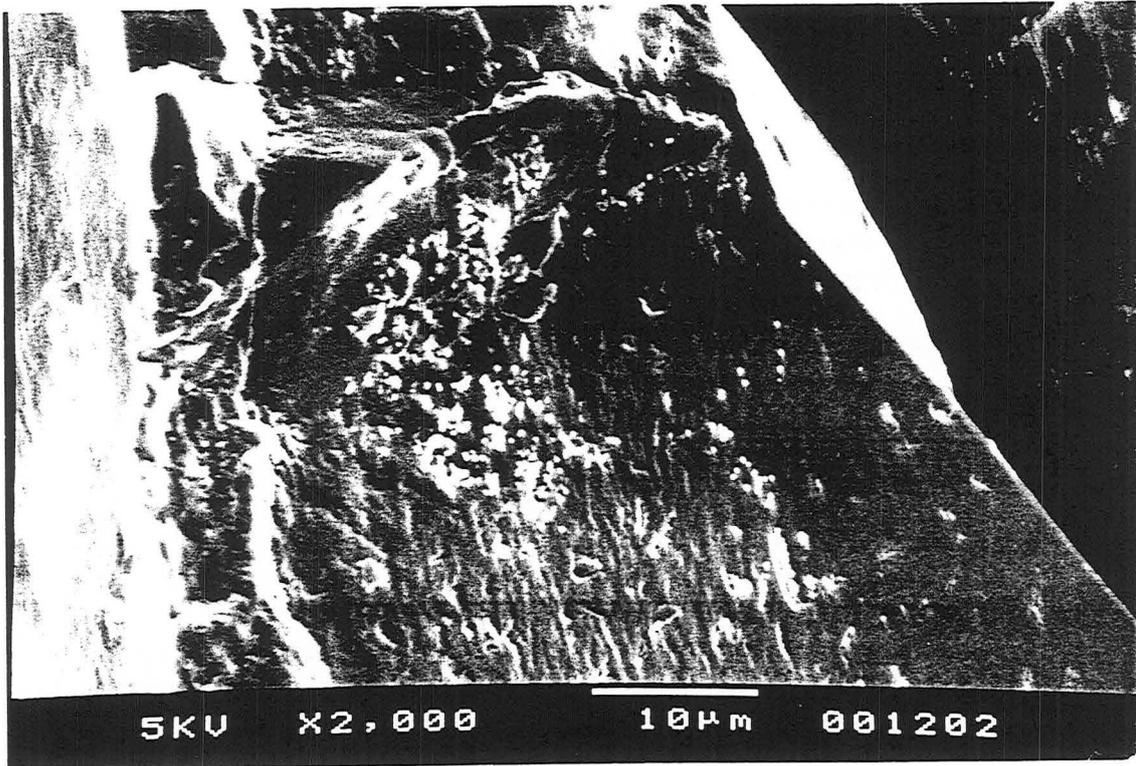


Photo 4.6 Section à 1,5 cm de la fin de colonne pour la même expérience (PC2)

Ces observations au microscope nous ont permis de conforter l'importance de l'hétérogénéité de surface sur la répartition des particules au niveau des surfaces de grains. Elles ont permis également de confirmer la diminution du volume poreux sur une colonne affectée par de nombreuses injections par l'occupation de petites zones surfaciques par une monocouche de particules.

Cependant ces observations restent majoritairement qualitatives, de plus la présence d'accumulations intergrains est difficile à établir du fait de l'effritement des échantillons.

4.8 Conclusions

Les courbes de percée des colloïdes présentent une forme caractéristique avec

- un front raide dont le point de percée voit sa position se déplacer en fonction de la concentration ionique de la suspension injectée, du débit d'injection et du diamètre de particules et
- une traînée dont la pente dépend du débit et de la concentration ionique essentiellement.

Cette traînée présente à faible débit des irrégularités.

Nous avons mis en évidence l'effet de la présence d'un recouvrement colloïdal partiel sur le milieu poreux sur la rétention ultérieure des particules. Il augmente de façon nette le temps de percée des particules mais d'une façon générale diminue l'effet de traînée dans le milieu poreux. Cependant, même si on note une diminution du volume poreux de la colonne dans certains cas, le taux de recouvrement de la surface des grains calculé est toujours inférieur à 3 % même pour les conditions de rétention maximales (débit lent et force ionique élevée) [Tableaux, Annexe 4.5]. Le taux de recouvrement augmente lorsque le débit diminue, lorsque la force ionique augmente et que des colloïdes occupent partiellement la surface du sable.

Les résultats obtenus sur la variation des paramètres sont conformes à ceux obtenus pour des particules de latex sur un milieu artificiel de billes de verre [Rodier, 1993 ; Elimelech, 1989]. Conformément à la théorie D.L.V.O, une diminution du débit et une augmentation de la force ionique augmentent la rétention des particules. L'analyse quantitative des traînées permet de montrer la compétition entre les forces hydrodynamiques et les forces physico-chimiques sur la rétention des particules.

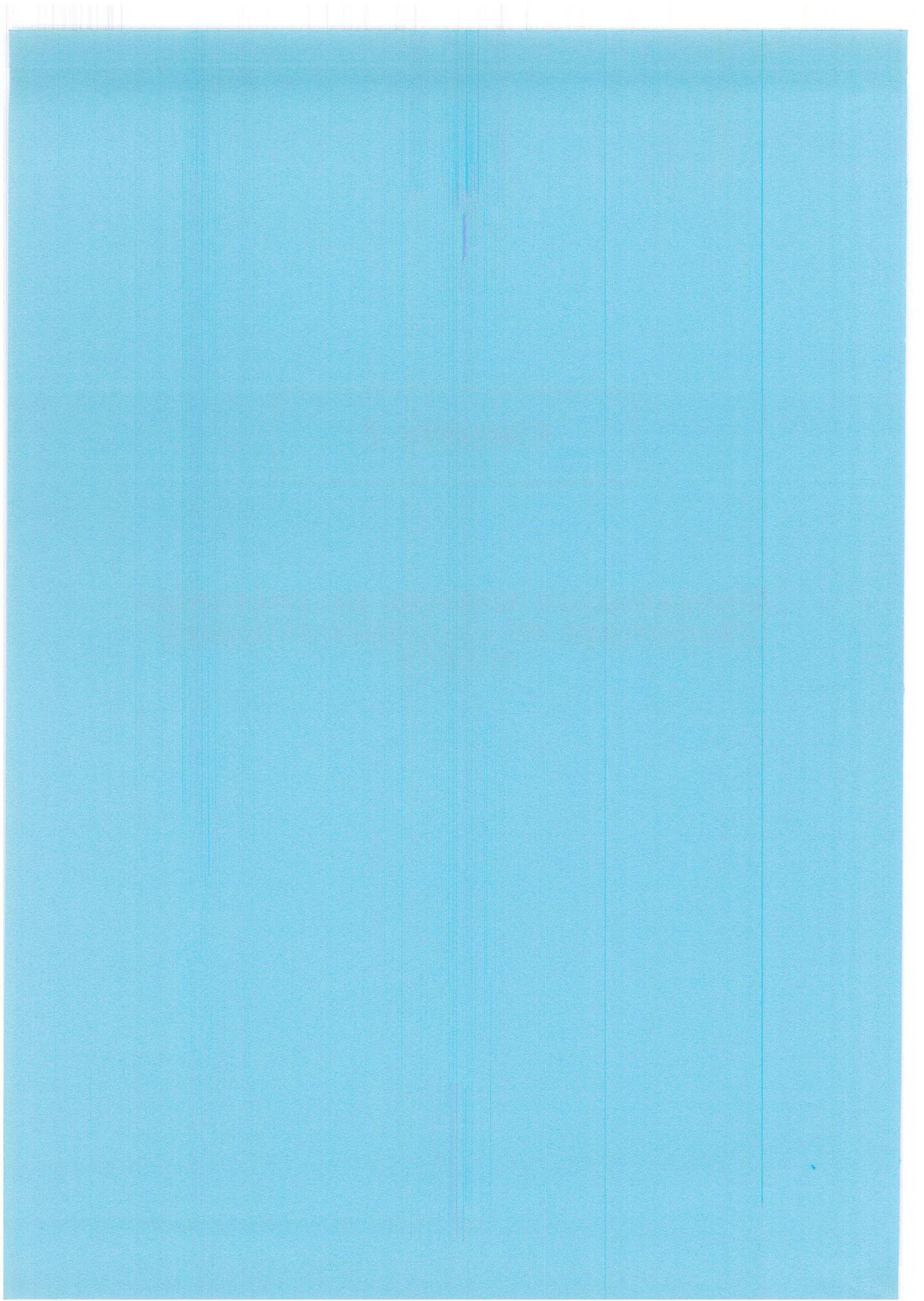
Nous avons confronté théorie de la filtration et expérience pour l'effet du diamètre des particules sur la rétention. La diminution du diamètre colloïdal augmente la rétention dans le milieu, ce phénomène est amplifié si le milieu comporte déjà des particules fixées. Dans ce cas, la rétention des particules est directement dépendante du facteur de diffusion Brownienne pour l'approche des surfaces de capture.

Conformément à la théorie de la filtration, l'augmentation de la longueur du milieu poreux se traduit par une accentuation de la rétention des particules.

Concernant le paramètre concentration colloïdale, l'augmentation de la rétention à concentration faible est analysée par une différence de temps de saturation des sites de capture du sable (zone recouverte de colloïdes ou sites de rétention mécanique).

Chapitre 5

MODÉLISATION LINÉAIRE DU TRANSPORT TRANSITOIRE DE COLLOÏDES EN MILIEU POREUX



5.1 Introduction

D'après le Chapitre 2, on distingue deux grandes voies de modélisation du transport de colloïdes en milieu poreux : la modélisation par approche macroscopique avec introduction d'un coefficient de filtration dans des modèles linéaires à un ou plusieurs sites d'adsorption et la modélisation par approche microscopique où la description des interactions s'effectue au niveau moléculaire.

La direction que nous avons choisie de suivre est une approche macroscopique déjà mise en œuvre dans le Chapitre 1 pour évaluer l'influence de la présence de particules colloïdales sur le transport de radioéléments. Dans cette approche modélisatrice discrète, le milieu poreux est considéré comme une série de J cellules parfaitement agitées où les lois de distribution des solutés et des particules entre les phases mobiles, immobiles et solides sont identiques pour chaque mélangeur.

Cette approche a été originellement développée pour simuler le transport de solutés interagissant de façon linéaire avec un milieu poreux [*Sardin et al., 1991*]. Comme les courbes d'éluion des particules de latex ont une allure similaire à celles observées dans le cas des solutés, il nous est apparu judicieux d'appliquer la même démarche modélisatrice au transport de particules pour aider à l'interprétation des résultats expérimentaux en terme de coefficients de transfert de masse.

5.2 Description du modèle linéaire

Le lecteur se réfèrera au Chapitre 1 pour la description physique du milieu poreux au niveau d'une cellule k de la cascade de réacteurs [cf Figure 1.5].

Deux remarques concernant la forme des courbes de percée des colloïdes permettent de définir le type de modèle à utiliser. D'une part les courbes expérimentales ne sont pas symétriques et présentent un retard et une traînée dans la majorité des cas. Ce comportement ne peut être représenté par un modèle à un site de capture et il est nécessaire d'envisager au moins deux sites de capture. D'autre part, la présence d'un front raide initial et d'une longue traînée suggère que l'un des sites réagit rapidement et l'autre plus lentement. Il est apparu dans l'étude expérimentale que la première partie de la courbe est plutôt influencée par les phénomènes physico-chimiques et la deuxième par des mécanismes de rétention mécanique. Ainsi les courbes expérimentales seront simulées par un modèle linéaire à deux sites de capture.

Dans chaque cellule, le volume poreux accessible est donné par $\varepsilon_m \frac{V}{J}$. Le sable occupe un volume $V_s = (1-\varepsilon_m) \frac{V}{J}$ et les sites de type 1 et 2 occupent respectivement les surfaces $S_{p,1}$ et $S_{p,2}$. Pour chaque type de site, nous introduisons une concentration moyenne de particules $\langle C_{im,i} \rangle$ définie comme la masse de particules fixées sur le site i par unité de volume de sable dans la cellule k . $\langle C_{im,i} \rangle$ est exprimé en mg/l. Le bilan de masse pour les particules dans la cellule k s'écrit :

$$Q C_{m,k-1} = Q C_{m,k} + \frac{V}{J} \left(\varepsilon_m \frac{dC_{m,k}}{dt} + (1-\varepsilon_m) \frac{d\langle C_{im,1,k} \rangle}{dt} + (1-\varepsilon_m) \frac{d\langle C_{im,2,k} \rangle}{dt} \right) \quad (5.1)$$

ω_i est défini comme la fraction de particules fixées à l'équilibre sur les sites de type i ($\omega_1 + \omega_2 = 1$). Le transfert de masse des particules de la zone mobile vers les sites de type i est considéré comme une réaction du premier ordre avec un coefficient de transfert de masse k_i ($L.T^{-1}$). L'équation de transfert de masse vers un site de type i dans le mélangeur k s'écrit :

$$V_s \frac{d\langle C_{im,i} \rangle}{dt} = k_i S_{p,i} \left(C_m - \frac{\langle C_{im,i} \rangle}{\alpha_i} \right) \quad (5.2)$$

où $\alpha_i = \omega_i \alpha$.

α est le coefficient de distribution des particules entre la phase solide et la phase mobile. α_i est alors défini comme le coefficient de distribution des particules entre la phase mobile et les sites de type i .

Le système d'équations (5.1) et (5.2) est écrit pour chacun des deux types de sites i et résolu dans le domaine de Laplace. *Villermoux (1973)* a montré que la fonction de transfert générale du système exprimant la concentration de particules en suspension est donnée par :

$$G(J,s) = \left(1 + \frac{t_m s}{J} [1 + M(s)] \right)^{-J} \quad (5.3)$$

où t_m est le temps de séjour moyen du traceur de l'eau dans la zone advective ($t_m = \frac{\theta_m V}{Q}$). θ_m est la fraction volumique de la zone mobile.

Par analogie avec le transport de solutés, on appelle $M(s)$ la fonction de transfert liant la quantité de colloïdes fixés, n_{cf} , et la quantité de colloïdes en suspension, n_c :

$$M(s) = \frac{n_{cf}}{n_c} = \frac{\overline{\langle C_{im,1}(s) \rangle} + \overline{\langle C_{im,2}(s) \rangle}}{C_m(s)} \frac{(1-\epsilon_m)}{\epsilon_m} \quad (5.4)$$

La fonction de transfert de l'équation (5.2) permet d'exprimer $\overline{\langle C_{im,i} \rangle}$ en fonction de $\overline{C_m(s)}$:

$$\frac{\overline{\langle C_{im,i}(s) \rangle}}{C_m(s)} = \frac{\alpha_i}{1 + \tau_i s} \quad (5.5)$$

avec $\tau_i = \frac{\alpha_i V_s}{k_i S_{p,i}}$, le temps de transfert caractéristique pour les sites de type i .

En introduisant l'expression de $\overline{\langle C_{im,i} \rangle}$ dans (5.4), $M(s)$ devient

$$M(s) = \frac{(1-\epsilon_m)}{\epsilon_m} \alpha \left(\frac{\omega_1}{1 + \tau_1 s} + \frac{\omega_2}{1 + \tau_2 s} \right) \quad (5.6)$$

L'expression complète de $G(J,s)$ devient :

$$G(J,s) = \left(1 + \frac{t_m s}{J} \left[1 + K' \left(\frac{\omega_1}{1+\tau_1 s} + \frac{\omega_2}{1+\tau_2 s} \right) \right] \right)^{-J} \quad (5.7)$$

avec $K' = \frac{(1-\varepsilon_m)}{\varepsilon_m} \alpha$. K' est appelé facteur de capacité et il est égal à $M(0)$. K' est relié au classique facteur de rétention R par $R = 1 + K'$.

L'équation générale du modèle inclut 7 paramètres : t_m , J , K' , ω_1 , ω_2 , τ_1 et τ_2 . La fonction $G(J,s)$ est calculée numériquement à l'aide du code de calcul *Chromato* développé au L.S.G.C. par D. Schweich et adapté à l'optimisation du modèle à deux sites pour nos besoins.

L'ajustement paramétrique sur les courbes expérimentales s'effectue par la méthode de Rosenbrock et concerne les variables t_m , J , K' , ω_1 , ω_2 , τ_1 et τ_2 . Cependant géométriquement par les courbes expérimentales d'élution du traceur et des colloïdes, nous avons accès à 3 paramètres : t_m , J et K' . t_m et J sont obtenus d'après la courbe du traceur ; K' vient du calcul du temps de séjour total des colloïdes dans le milieu poreux $K' = \frac{t_{sp}}{t_m} - 1$. Nous verrons un peu plus loin comment peut être évalué dans une première approche le paramètre ω_1 . De plus ω_1 et ω_2 sont reliés par $\omega_1 + \omega_2 = 1$. Nous n'avons pas accès expérimentalement à τ_1 et τ_2 car k_i et $S_{p,i}$ ne sont pas connus.

Le code de calcul *Chromato* offre la possibilité d'utiliser différents modèles d'adsorption pour simuler des courbes expérimentales (cf. § 1.5.2). Afin de confirmer le choix d'un modèle à deux sites de capture pour décrire nos résultats expérimentaux, nous avons optimisé les différents modèles disponibles dans le code de calcul pour la courbe expérimentale d'élution d'une suspension à 100 mg/l, $10^{-2}M$ en concentration ionique et injectée à un débit de 0,145 ml/mn [Figure 5.1]. Seule la courbe correspondant à une adsorption des particules sur deux sites différents est capable de représenter correctement les phénomènes mis en jeu dans le transport des colloïdes dans le milieu poreux. Cette optimisation montre également que pour représenter le front raide de la courbe d'élution, le temps de transfert des particules vers le premier type de site doit être faible.

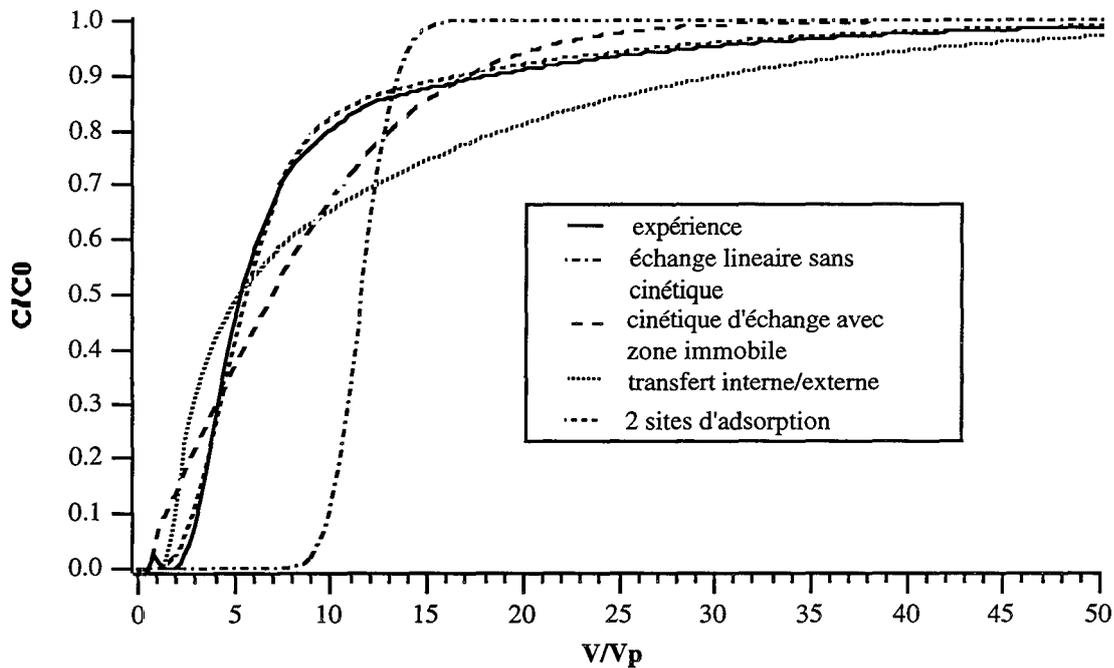


Figure 5.1 Simulation d'une courbe d'éluion typique de colloïdes par différents modèles d'adsorption : linéaire ($K = 7.5$), cinétique d'échange du premier ordre avec une zone immobile ($t_M = 2,67$), modèle avec diffusion interne et externe pour une sphère ($t_i = 8,87$; $t_E = 0,32 \cdot 10^{-4}$) et modèle à deux sites d'adsorption ($\tau_1 = 0,47$; $\tau_2 = 13,1$)

5.3 Étude paramétrique du modèle à deux sites

Nous avons mené une étude de l'influence des paramètres sur la forme des courbes simulées avec un facteur de capacité constant volontaire élevé pour obtenir un ensemble de courbes étalées ($K' = 25$), le temps de séjour du traceur étant égal à 1 en unité V/V_p .

5.3.1 Variation du nombre de mélangeurs

Pour une fraction de sites donnée ($\omega_1 = \omega_2 = 0,5$), des coefficients de transfert de masse donnés ($\tau_1 = 1$; $\tau_2 = 2$), la figure 5.2 présente les variations d'une courbe simulée pour différentes valeurs du nombre de mélangeurs de 1 à 200.

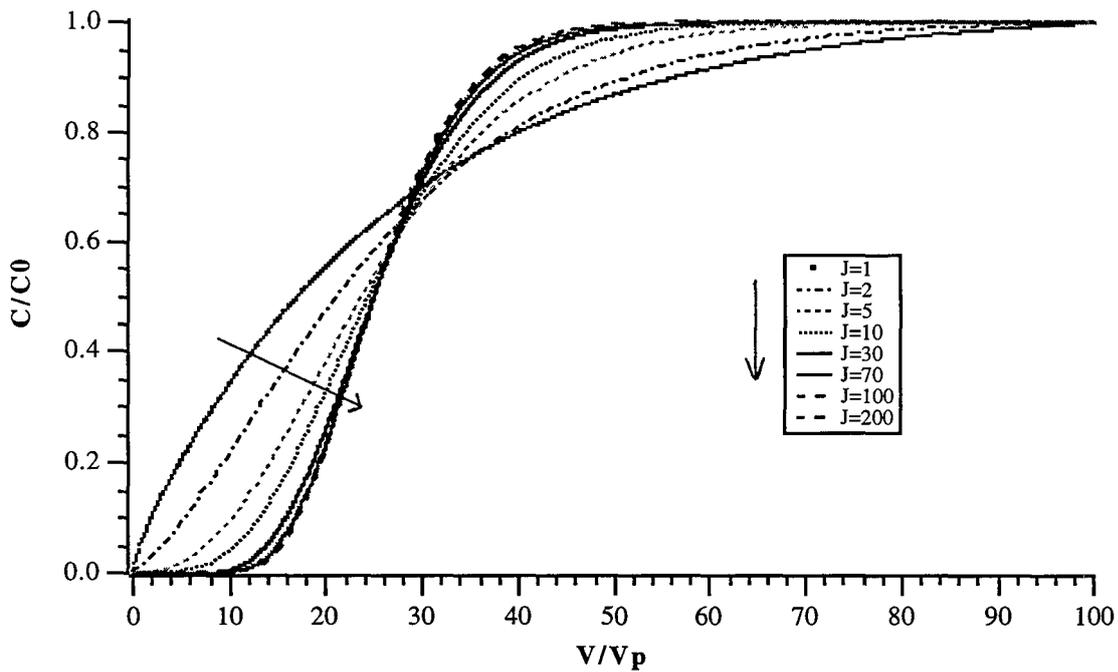


Figure 5.2 Influence du nombre de mélangeurs sur la forme de la courbe d'éluion de particules
 ($K = 25$ - $\omega_1 = \omega_2 = 0,5$ - $\tau_1 = 0,1$; $\tau_2 = 2$)

Nous observons que plus le nombre de mélangeurs diminue, plus la courbe s'étale. Cet étalement correspond à une augmentation de la dispersion dans le milieu poreux. A partir de $J = 70$, on peut considérer que les courbes d'éluion sont confondues. Pour $J = 30$, la courbe est encore très proche de celles pour un grand nombre de mélangeurs.

5.3.2 Variation de la fraction de sites d'échange

Le nombre de mélangeurs est fixé à 100 ; K' et les coefficients de transfert de masse ont les mêmes valeurs que pour l'étude paramétrique précédente.

La figure 5.3 illustrant l'influence de la variation de fractions de sites sur la forme des courbes d'éluion montre que plus la fraction ω_1 augmente, plus la courbe est redressée, ce qui correspond à une adsorption rapide presque totale sur le premier type de site.

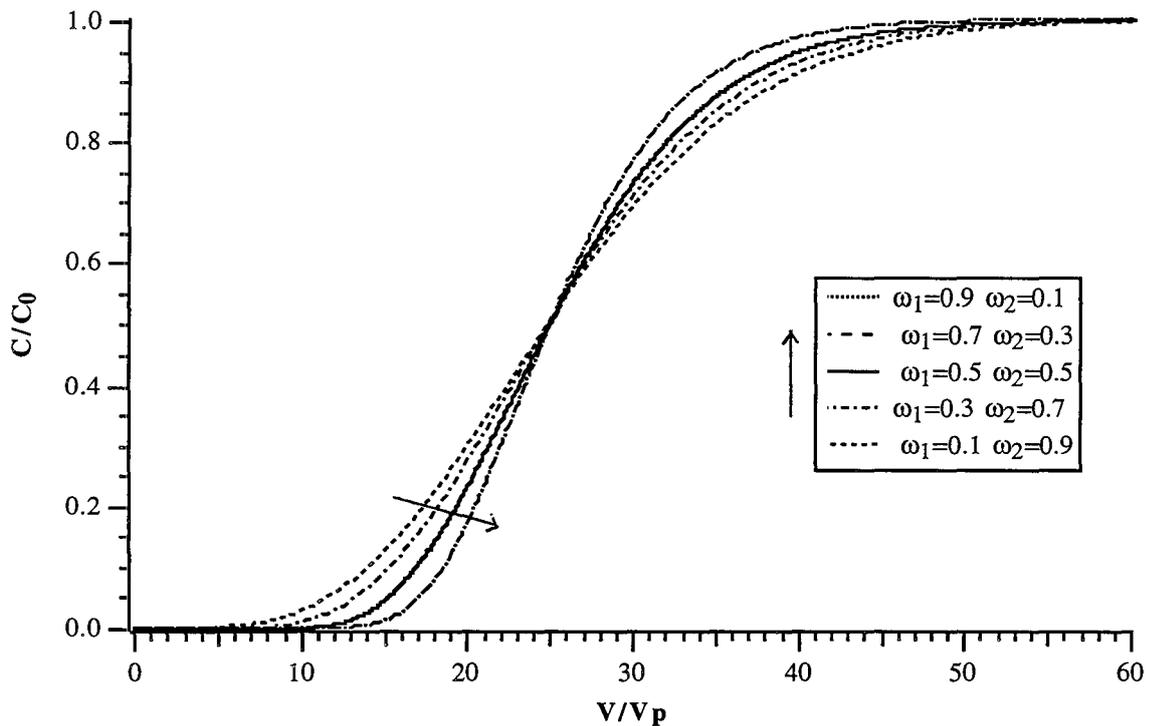


Figure 5.3 Influence de la variation de fractions de sites sur la forme des courbes de percée des particules ($K' = 25$ - $J = 100$ - $\tau_1 = 0,1$; $\tau_2 = 2$)

5.3.3 Influence des coefficients de transfert de masse sur la forme des courbes de percée

L'influence des coefficients de transfert de masse sur la forme des courbes de percée des particules a été étudiée sur la base des paramètres précédents, en posant τ_1 faible [Figure 5.4].

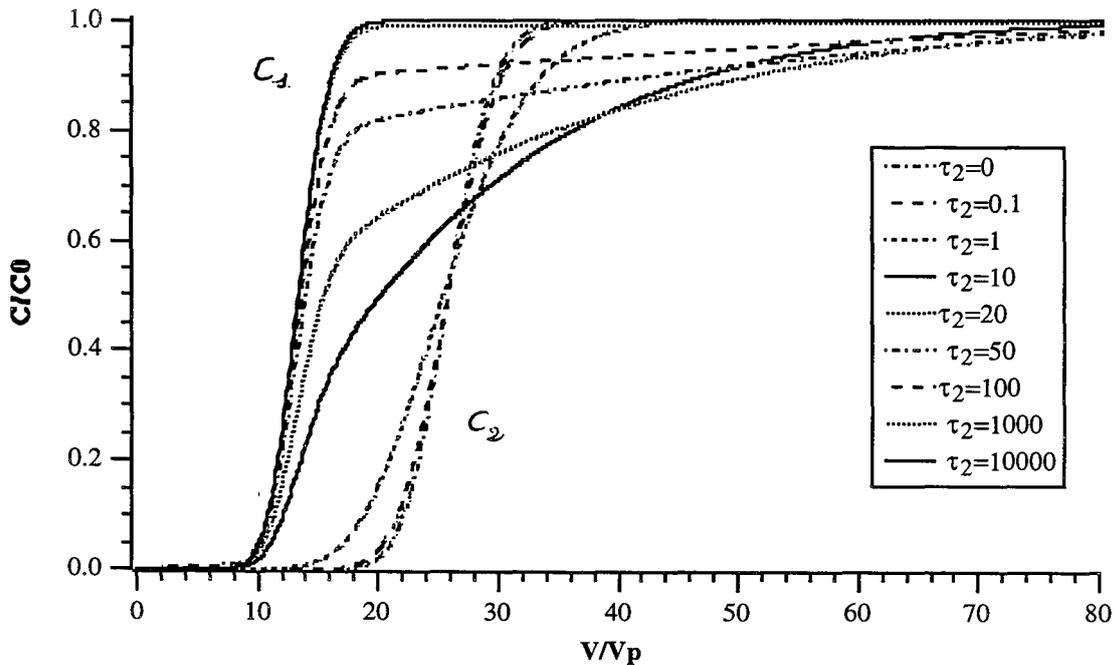


Figure 5.4 Variation du coefficient de transfert de masse τ_2 pour $K' = 25$ - $J = 100$ - $\omega_1 = \omega_2 = 0,5$ - $\tau_1 = 0,1$.

L'étude paramétrique sur les coefficients de transfert montre que lorsque τ_1 est maintenu à une valeur faible, le faisceau de courbes correspondant à une variation de τ_2 est toujours identique dans sa présentation générale quelles que soient les valeurs des fractions de sites. Ce faisceau est encadré par deux courbes à pente verticale : C_1 et C_2 . La première correspond au cas τ_2 très grand devant τ_1 et la deuxième, au cas τ_2 proche de zéro. Dans ce cas, l'abscisse du point $C/C_0 = 0,5$ est égale à $\omega_1 K'$ pour C_1 et à K' pour C_2 . Une augmentation de τ_2 contribue à l'étalement de la courbe de percée autour de K' , puis la courbe est décalée vers $\omega_1 K'$ avec une traînée plus importante.

Nous avons étudié aussi le cas où τ_2 est fixé et τ_1 varie pour deux valeurs de τ_2 : 0,1 et 10 [Figure 5.5].

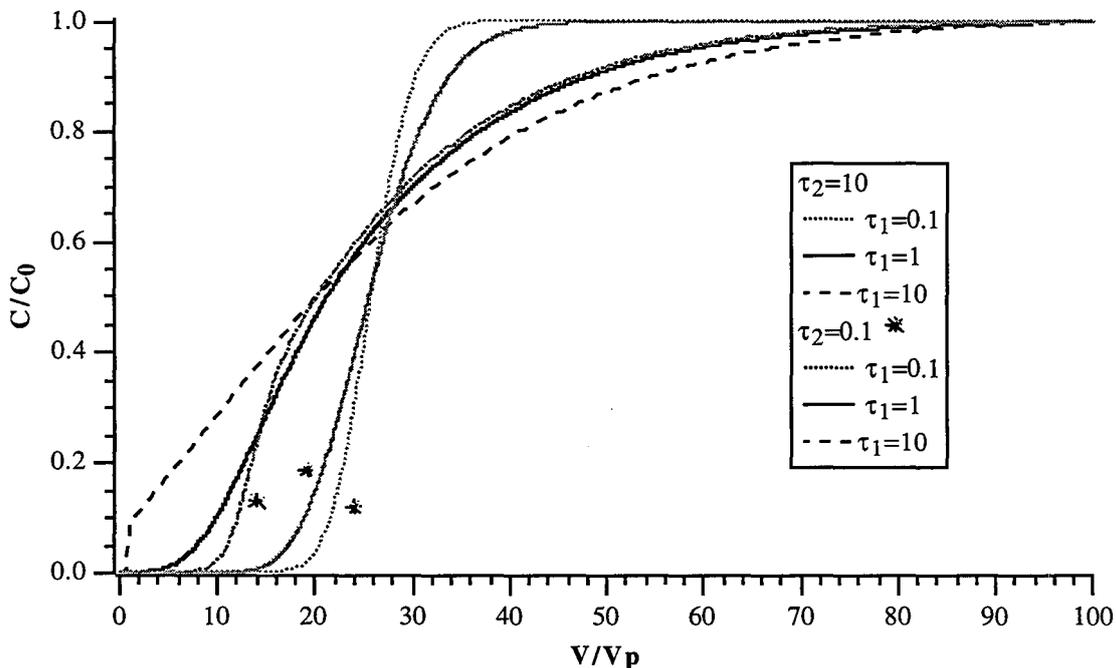


Figure 5.5 Variation du coefficient de transfert de masse τ_1 pour $K' = 25$ - $J = 100$ - $\omega_1 = \omega_2 = 0,5$ pour τ_2 fixé - Les courbes $\tau_2 = 10$, $\tau_1 = 0,1$ et $\tau_2 = 0,1$, $\tau_1 = 10$ sont confondues

D'après cette figure, nous retrouvons le fait que plus τ_1 est faible, plus la première partie de la courbe est redressée et plus τ_2 est grand, plus l'étalement de la courbe est important avec une traînée. L'augmentation de τ_2 entraîne une diminution de la valeur de V/V_p à $C/C_0 = 0,5$ mais le moment d'ordre 1 des courbes reste constant.

5.3.4 Conclusions

Cette étude paramétrique permet d'exclure J comme paramètre de la modélisation lorsque $J > 30$. Une diminution du nombre de mélangeurs équivalent du milieu poreux n'influe pas sur la forme des courbes d'éluion des colloïdes. La description du front raide des courbes de percée sera possible pour $\omega_1 \geq 0,5$ et τ_1 faible. La traînée des courbes sera représentée par un coefficient de transfert vers les sites de type 2 au moins supérieur à 1.

5.4 Simulation des courbes expérimentales

Dans un premier temps, nous avons appliqué la modélisation à l'ensemble de courbes expérimentales le plus complet à notre disposition, c'est-à-dire les courbes d'élution des expériences réalisées avec une suspension de particules de $0,21 \mu\text{m}$ à une concentration de 100 mg/l , pour un volume poreux de $2,05 \text{ cm}^3$ et un nombre de mélangeurs voisin de 100 pour une colonne à état de surface modifié [Figures 4.15 (a) et (b) ; 4.12].

5.4.1 Détermination de la fraction de sites optimale

L'équation (5.7) montrant que dans le cas où τ_1 est faible et τ_2 très grand devant τ_1 , il est possible d'obtenir une expression où la seule inconnue est ω_1 , nous avons approché graphiquement la fraction de sites de type 1 afin de limiter les paramètres dans la simulation.

D'après les constatations établies pour l'influence paramétrique des coefficients de transfert, chaque courbe expérimentale avec sa condition particulière de débit et de force ionique est située dans un faisceau de courbes défini pour un ω_1 donné. La figure 5.4 indique également que la courbe dont l'abscisse à $C/C_0 = 0,5$ correspond le mieux à $\omega_1 K'$ est la courbe qui est la moins retardée, qui a la traînée la plus importante et la pente la plus forte. Les courbes les moins retardées sont les courbes à plus fort débit [Figure 4.15 (b)]. La courbe à 10^{-4} M est très redressée, elle correspond plutôt à un cas où les 2 coefficients de transfert de masse sont faibles. Reste les courbes à 10^{-3} et 10^{-2} M . Leur pente est assez voisine : 0,33 et 0,18. Quand on a des pentes à peu près identiques loin de la verticale, la courbe du faisceau susceptible d'approcher au mieux la valeur de ω_1 , est celle qui a la plus grande traînée et le point d'apparition des particules le plus précoce donc dans notre cas, la courbe à 10^{-2} M , ce qui donne pour ω_1 une valeur de 0,58.

Au vu de la forme des courbes expérimentales, cette valeur est sans doute une approximation des taux de sites qui seraient respectivement de 0,58 pour le type 1 et de 0,42 pour le type 2. Nous possédons une indication bibliographique sur la fraction de sites sur sable d'Entraigues propre, en effet Chenevière, dans sa thèse en 1989, calcule par titration acide-base des taux de sites de 0,64 et de 0,36.

Pour vérifier cette approche expérimentale, la simulation de la courbe expérimentale n°33 ($Q = 0,145 \text{ ml/mn} \cdot 10^{-2} \text{ M}$) a été effectuée pour 3 valeurs de la fraction de sites ω_1 [Figure 5.6].

Un choix d'une fraction de site 1 de 50% paraît être la meilleure valeur pour décrire la première partie de la courbe d'élution et la traînée mais l'allure générale de la courbe est moins conservée que pour une fraction égale à 58%. L'utilisation de la valeur 64% pour ω_1 ne conduit pas à une optimisation satisfaisante.

Nous utiliserons donc pour simuler les expériences précisées au début du paragraphe une fraction de site de 58% pour les sites de type 1. Cette fraction a été définie pour une occupation partielle de la surface des grains de sable par des latex fixés de façon irréversible. La fraction de sites accessibles est susceptible de varier pour un sable propre. Nous envisagerons le cas en simulant les expériences réalisées sur milieu vierge.

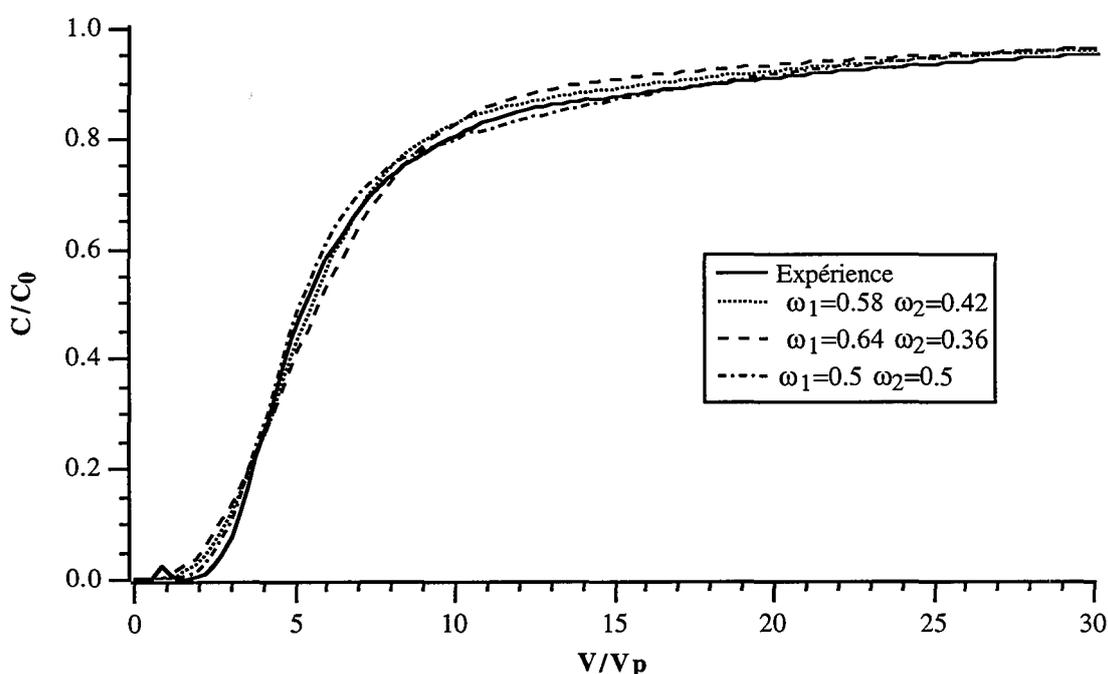


Figure 5.6 Optimisation de la fraction de sites ω_1 pour l'expérience n°33

5.4.2 Détermination des coefficients de transfert de masse

Pour chacune des expériences, le facteur de capacité a été calculé connaissant le temps de rétention total par extrapolation et le temps de séjour du traceur dans le milieu poreux. Puis les courbes ont été simulées en utilisant le nombre de mélangeurs déterminés graphiquement par la DTS. Les temps de transfert optimisés sont exprimés en unité de temps de séjour moyen puis ramenés au temps réel. Les résultats figurent dans le tableau 5.1 :

Exp n°	[NaCl] (mol/l)	Débit (ml/mn)	t_m (mn)	Facteur de capacité (K')	J	τ_1 réduit	τ_2 réduit	τ_1 (mn)	τ_2 (mn)
25		0,05	40,4	2,43	100	0,765	8,27	30,9	334,1
26	10^{-4}	0,457	4,35	1,52	100	1,03	8,96	4,48	39
30		0,954	2,19	0,43	105	0,336	1,8	0,736	3,94
27		0,047	42,6	4,42	140	0,117	9,45	4,98	402,6
32	10^{-3}	0,498	4,02	3,85	70	0,412	13,1	1,16	52,7
31		0,952	2,24	3,26	105	0,565	18,8	1,26	42,1
29		0,0488	42,2	8,67	145	0,241	12,8	10,2	540,2
33	10^{-2}	0,145	14	7,46	70	0,467	13,1	6,57	184,3
34		0,97	2,13	6,6	130	1,41	31,6	3	67,4

Tableau 5.1 Valeurs des coefficients de transfert de matière optimisés sur une série de courbes expérimentales pour une colonne à état de surface modifié (100 mg/l- 0,23 μm)

Le tableau montre que la capacité de rétention augmente quand le débit diminue ou que la force ionique augmente, ce qui signifie une augmentation de la capacité de capture du collecteur.

Les figures 5.7 (a), (b) et (c) représentent les courbes expérimentales et simulées obtenues pour les trois concentrations ioniques différentes avec une concentration de sites fixée. Les expériences sont décrites de façon satisfaisante par la simulation. On remarquera cependant que la simulation des traînées est délicate. L'éloignement entre expérience et simulation peut être attribué à la méthode d'extrapolation adoptée pour atteindre la concentration initiale ou bien à un phénomène supplémentaire que le coefficient de transfert de type 2 ne peut prendre complètement en compte.

A l'exception des expériences à concentration ionique faible qui sont difficiles à simuler avec un modèle à deux sites, τ_1 est relativement peu sensible au débit. τ_1 est faible comparé à τ_2 . De plus les valeurs de τ_1 sont du même ordre de grandeur pour les trois concentrations ioniques au même débit à l'exception de la valeur particulière à faible débit et à 10^{-4} M. Les valeurs de τ_2 sont également dans la même gamme pour chaque concentration ionique mais la décroissance avec le débit est rapide. τ_2 est inversement proportionnel au débit au débit faible et moyen, c'est-à-dire que le produit $Q\tau_2$ est constant pour une concentration ionique donnée [Tableau 5.2]. Ainsi pour les sites de type 2, le taux de capture est proportionnel au débit.

Exp r ^p	[NaCl] (mol/l)	Débit (ml/mn)	$\tau_1 Q$ (ml)	$\tau_2 Q$ (ml)	Exp r ^p	[NaCl] (mol/l)	Débit (ml/mn)	$\tau_1 Q$ (ml)	$\tau_2 Q$ (ml)
25	10^{-4}	0,05	1,54	16,7	29	10^{-2}	0,0488	0,5	26,4
26		0,457	2,05	17,8	33		0,145	0,95	26,7
30		0,954	0,7	3,8	34		0,97	2,9	65,4
27	10^{-3}	0,047	0,23	18,9					
32		0,498	0,58	26,2					
31		0,952	1,2	40					

Tableau 5.2 Rapport entre les temps de transfert et le débit d'injection

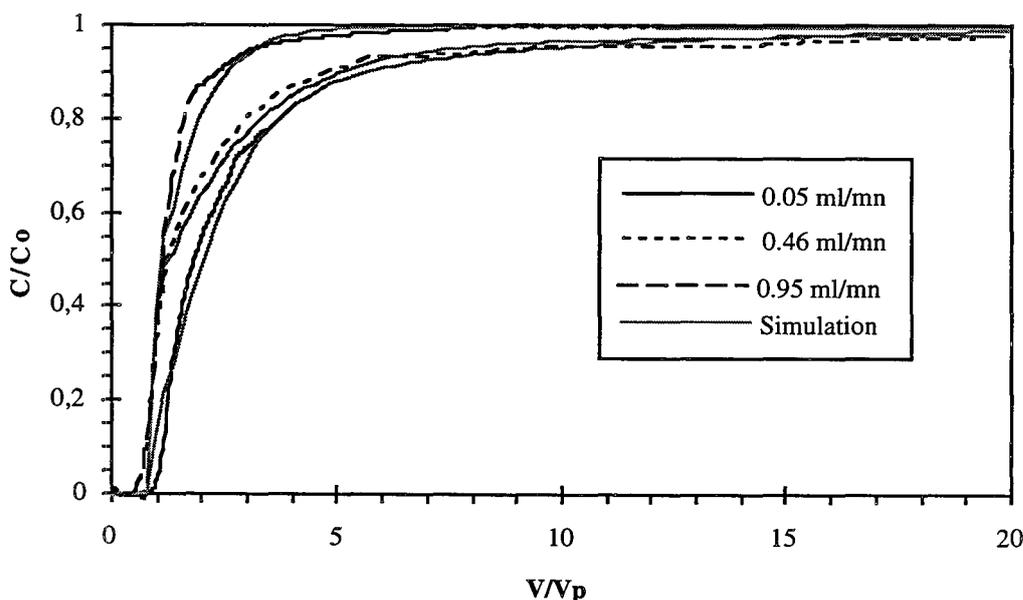


Fig 5.7 a) Concentration ionique = 10^{-4} M NaCl

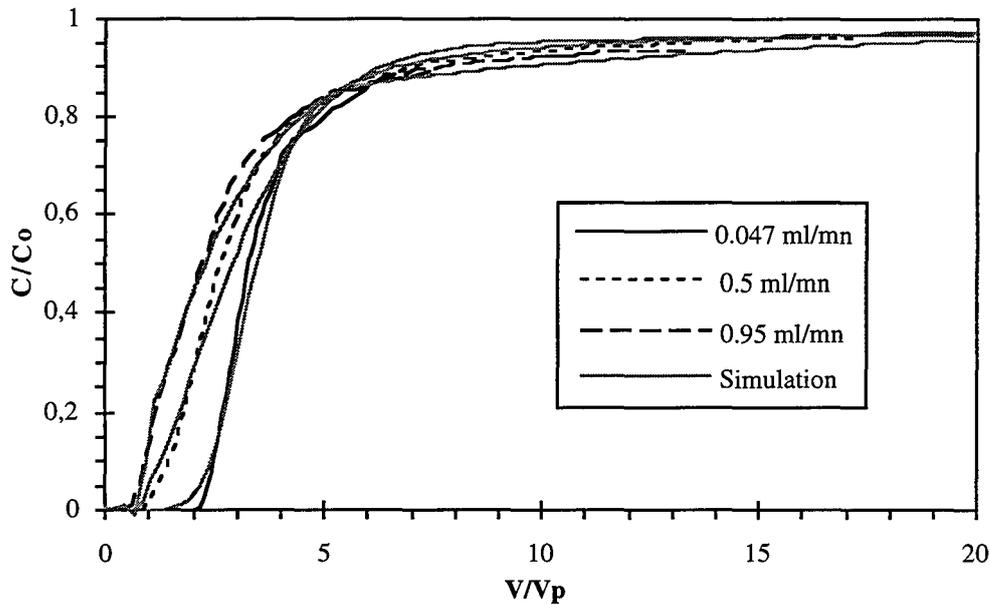


Fig 5.7 b) Concentration ionique = 10^{-3} M NaCl

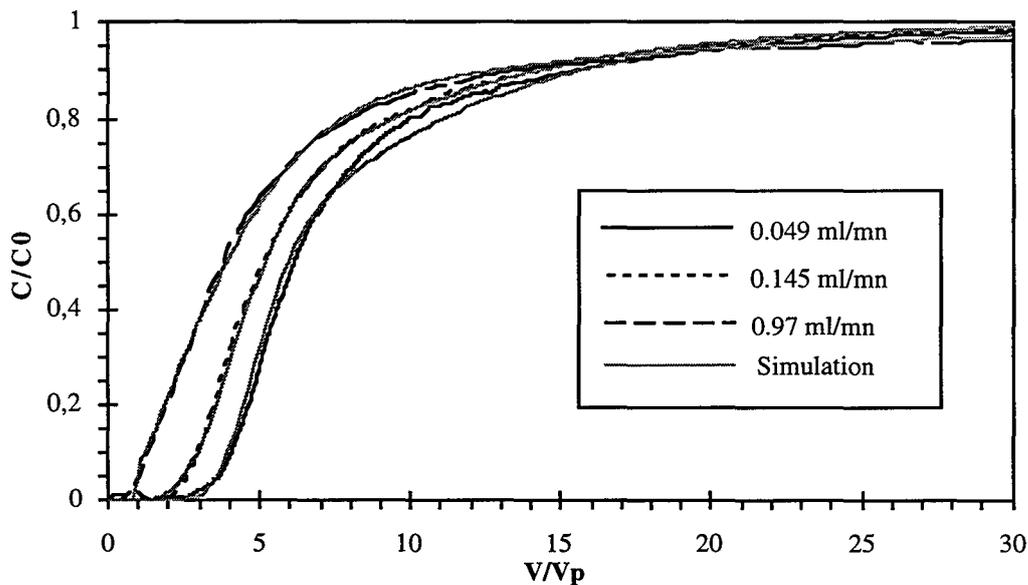


Fig 5.7 c) Concentration ionique = 10^{-2} M NaCl

Figure 5.7 Courbes expérimentales et simulées pour différentes concentrations ioniques (Valeurs optimisées dans le tableau 5.1)

Nous avons modélisé quelques-unes des courbes de percée obtenues sur milieu vierge pour lesquelles il était possible d'extrapoler la traînée. Les courbes expérimentales et simulées sont reportées sur la figure 5.8. La meilleure simulation a été obtenue pour une fraction de site différente de celle du milieu à état de surface modifié, ici $\omega_1 = 0,1$ et $\omega_2 = 0,9$.

Lorsque la surface du milieu poreux présente une occupation surfacique colloïdale de même nature que les particules injectées ultérieurement, le point de percée des particules est

décalé par rapport à celui du traceur signifiant l'importance des interactions physico-chimiques entre les particules nouvellement injectées et celles déjà fixées. L'équivalence en type de site 1 est importante $\omega_1 = 0,58$. Pour le milieu vierge, le retard à la percée est moindre, voire inexistant, ce qui se traduit par une fraction de sites de type interactions physico-chimiques plus réduite $\omega_1 = 0,1$.

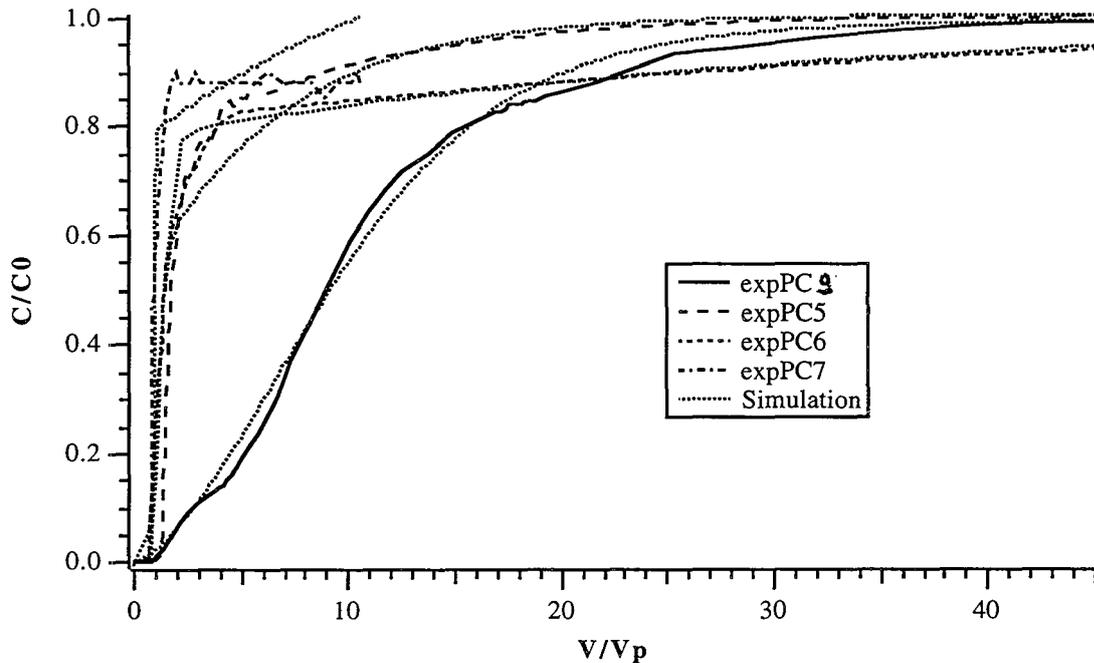


Figure 5.8 Courbes expérimentales et simulées pour des expériences réalisées sur milieu vierge (PC5, PC6, PC7 et PC9)

Le tableau 5.3 rassemble les valeurs des coefficients de transfert de matière optimisés pour les courbes expérimentales de la figure 5.8.

Exp	Diamètre (μm)	[NaCl] (M)	Débit (ml/mn)	K'	τ_1	τ_2	τ_1 (mn)	τ_2 (mn)	$Q\tau_1$	$Q\tau_2$
PC5	0,11	10^{-3}	0,042	3,04	0,0756	4,81	3,69	234,7	0,155	9,86
PC7	0,55	10^{-3}	0,03	3,57	13,3	14,1	1001,5	1061,7	30	31,8
PC6	0,25	10^{-3}	0,048	7,7	0,119	29,1	5,5	1343,5	1,4	64,5
PC9	0,25	10^{-2}	0,044	10,15	18,9	21,7	880	1011	38,7	44,5

Tableau 5.3 Coefficients de transfert de masse pour quelques expériences sur milieu vierge

Nous constatons que le modèle à deux sites est également satisfaisant pour représenter les phénomènes de rétention de particules en milieu poreux vierge. Seul le plateau de la courbe PC7 est mal simulé. Le faible temps de transfert τ_1 pour PC5 et PC6 marque le front raide des courbes de percée. Pour les courbes PC7 et PC9, les valeurs élevées de τ_1 conduisent à penser qu'un modèle à un seul temps de transfert suffit pour décrire ces courbes. La simulation a été effectuée et conduit à des courbes similaires à celles obtenues par le modèle à deux sites avec des temps de transfert respectivement pour PC7 et PC9 de 1070 et 1267 mn. Ces valeurs sont voisines de celles de τ_2 . La courbe PC7 est contrôlée par une filtration importante des particules après une sortie rapide. L'analyse de PC9 est difficile avec un modèle à un site de capture.

La différence entre les deux temps de transfert est encore importante. Malgré le faible nombre de valeurs, on constate que τ_1 augmente avec la force ionique. Mais les valeurs sont difficilement comparables à celles obtenues pour le milieu à état de surface modifié.

5.4.3 Corrélation avec la théorie du transfert de matière

Dans la partie bibliographique (§ 2.4.4.6), nous avons explicité les relations entre le temps de transfert de masse et la vitesse linéaire dans la théorie de la chromatographie linéaire :

$$\text{Sh} = \frac{k_M d_g}{D_{bw}} = f \left(\left(\frac{\mu}{\rho_f D_{bw}} \right)^m \left(\frac{u d_g \rho}{\mu} \right)^n \right) \quad (5.8)$$

Quand le processus qui contrôle le transfert est la diffusion interne, le temps de transfert est indépendant de la vitesse linéaire et quand la diffusion externe domine, le temps de transfert est dépendant de u^β , avec β inférieur ou égal à -0.5. Les deux temps de transfert peuvent être approchés par une expression du type $\tau = Au^{-n}$.

L'ajustement paramétrique conduit à la dépendance suivante par rapport à la vitesse linéaire : τ_1 est proportionnel à u^{-1} pour la concentration 10^{-4} M et à $u^{-0.43}$ à 10^{-3} et 10^{-2} M; τ_2 est proportionnel à $u^{-0.7}$ quelle que soit la concentration ionique. Ainsi le phénomène mis en évidence pour les sites de type 1 peut être considéré comme l'expression d'un processus diffusionnel externe classique vers la surface du collecteur sans doute plus précisément vers les particules colloïdales présentes au niveau de ces sites et vers les irrégularités surfaciques du grain. Le processus au niveau des sites de type 2 peut être attribué à un effet classique de filtration décrit dans la bibliographie comme inversement proportionnel à u . La constante cinétique de filtration est proportionnelle à η , α et u , où η et α sont respectivement l'efficacité de capture d'un collecteur unique et l'efficacité de rétention [O'Melia, 1980] (cf. Chapitre 2).

5.5 Comparaison avec d'autres modèles de la littérature

Essai de corrélation des paramètres

5.5.1 Description du transport colloïdal par un modèle macroscopique

Dans une étude paramétrique d'un modèle continu à deux sites de transport de colloïdes, *McCaulou et al. (1994)* présentent des courbes d'éluion de bactéries avec une avance ou un retard en fonction du temps de rétention du traceur de l'eau. Ce modèle utilisé pour l'interprétation des expériences comporte deux types de sites pour l'attachement et le relargage des particules de la surface [*Rao et al., 1979*].

Le premier type de site est un site d'équilibre rapide ($S_1 = K_{p1} C$), le second est cinétiquement limité ($K_{p2} = \frac{\varepsilon_m K_1}{\rho_b K_2}$). K_{p1} est le coefficient de partition pour les sites rapides,

K_1 et K_2 sont les constantes de transfert de masse pour la capture et le relargage des particules depuis le deuxième type de site. *McCaulou et al. (1994)* donnent un coefficient total de partage des particules entre phase mobile et surface des grains relié au facteur de rétention R , ce qui permet une comparaison simple avec la fonction $M(0)$ (rel.5.6) :

$$R = 1 + \frac{\rho_b (K_{p1} + K_{p2})}{\varepsilon_m} = 1 + M(0) \quad (5.9)$$

Cette relation conduit aux expressions du coefficient de distribution et des fractions de sites en fonction des paramètres utilisés par *McCaulou et al. (1994)* :

$$\alpha = \frac{\rho_b K_{p1}}{(1-\varepsilon_m)} + \frac{\varepsilon_m K_1}{(1-\varepsilon_m) K_2}$$

$$\omega_1 = \frac{\rho_b K_{p1}}{(1-\varepsilon_m) \alpha} \quad \text{and} \quad \omega_2 = \frac{\varepsilon_m K_1}{(1-\varepsilon_m) \alpha K_2}$$

K_1 est une fonction de l'efficacité de capture d'un collecteur unique et de l'efficacité de rétention qui expriment la filtration des particules dans le milieu : $K_1 = \frac{3(1-\varepsilon_m)}{2} \frac{\eta \alpha_f}{d_g}$.

Le coefficient $\alpha_2 = \omega_2 \alpha$ du modèle discret que nous avons utilisé représente la capture mécanique des particules dans le milieu et peut être évalué par le rapport entre l'adsorption et la désorption des particules. La comparaison des équations d'équilibre de masse conduit à $\tau_2 = 1/K_2$.

Le modèle utilisé pour simuler nos résultats expérimentaux inclut deux sites limités cinétiquement au lieu de un site à l'équilibre et un site limité cinétiquement. La dispersion dans le modèle est déterminé pour un soluté traceur de l'eau, pour les particules la dispersion peut être différente mais elle est prise en compte dans le temps de transfert.

Nous avons également exploré la voie de modélisation par un modèle de type "filtration" comme celui de *McCaulou et al.* en utilisant une approche discrète. Le bilan matière sur le système milieu poreux-particules colloïdales s'exprime dans une cellule k par :

$$Q C_{m,k-1} = Q C_{m,k} + \frac{V}{J} \left(\varepsilon_m \frac{dC_{m,k}}{dt} + (1-\varepsilon_m) \frac{d\langle C_{im,1,k} \rangle}{dt} + (1-\varepsilon_m) \frac{d\langle C_{im,2,k} \rangle}{dt} \right) \quad (5.10)$$

La variation de concentration sur les sites de type 1 est décrite comme une capture /relargage par l'équation 5.11 pour laquelle on suppose qu'il existe une capacité maximale de capture de colloïdes sur la surface $C_{im,1,max}$:

$$\frac{dC_{im,1,k}}{dt} = k_1 \left[C_{m,k} \left(1 - \frac{C_{im,1,k}}{C_{im,1,max}} \right) \right] - k_3 C_{im,1,k} \quad (5.11)$$

Sur les sites de type 2, la capture est décrite comme une réaction d'équilibre linéaire avec une constante cinétique d'échange, k_2 :

$$\frac{dC_{im,2,k}}{dt} = k_2 C_{m,k} \quad (5.12)$$

Ce système d'équation est résolu à l'aide d'un programme Fortran qui nous permet d'exprimer les concentrations au niveau du dernier mélangeur du système ($C_{m,k}$, $C_{im,1,k}$, $C_{im,2,k}$). Le résultat de l'étude paramétrique sur les quatre facteurs $C_{im,1,max}$, k_1, k_2, k_3 est présenté sur la figure 5.9. Toutes les valeurs des constantes cinétiques sont exprimées en unité t_0^{-1} (temps de séjour moyen d'un soluté non interactif).

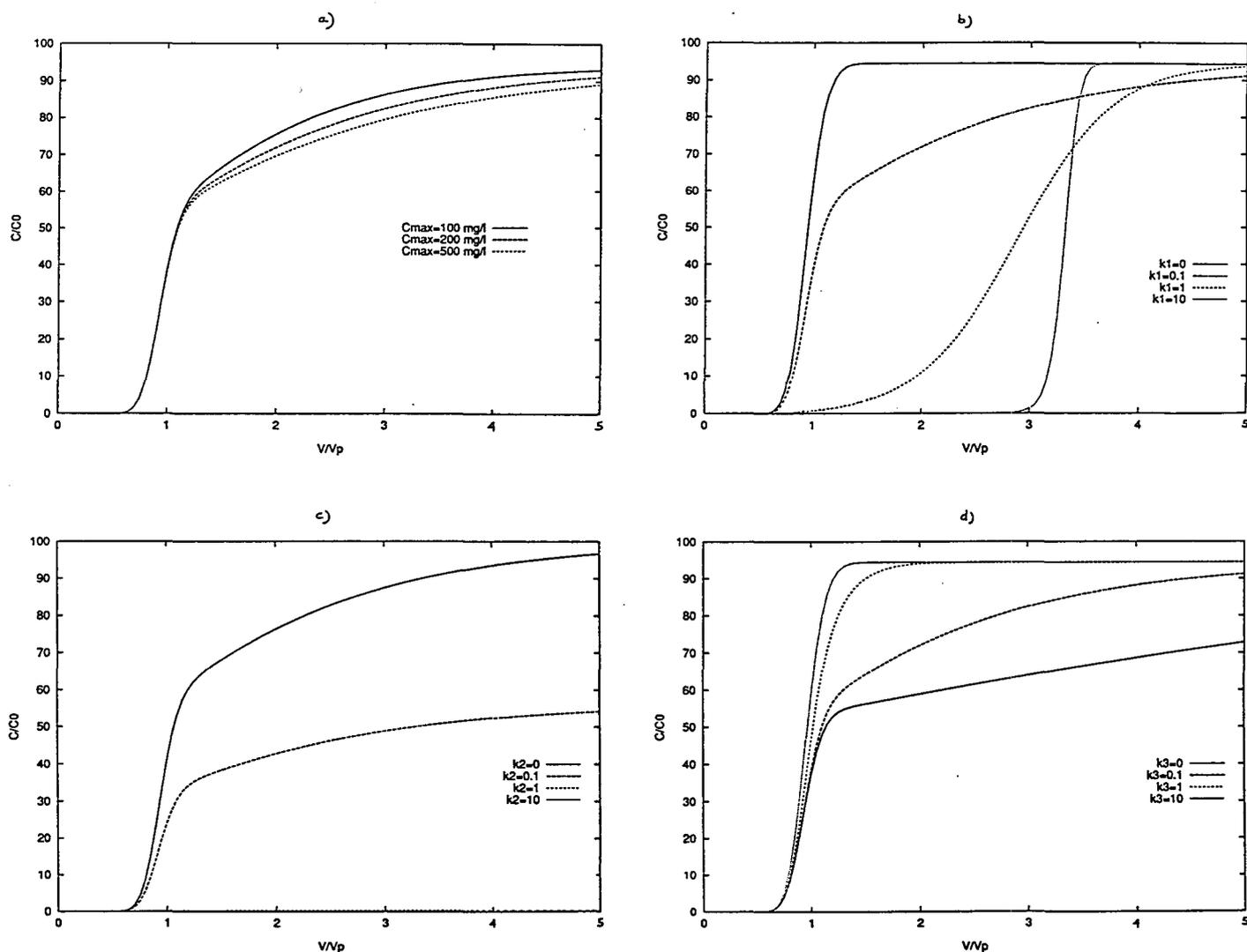


Figure 5.9 Influences paramétriques sur les courbes de percée ($Q=0.2$ ml/mn- $C_0= 100$ mg/l) :

- a) $k_1=k_3=0,1$; $k_2=0,01$; b) $C_{im1, max}= 200$ mg/l; $k_3=0,1$; $k_2=0,01$;
 c) $C_{im1, max}= 200$ mg/l; $k_1=k_3=0,1$; d) $C_{im1, max}= 200$ mg/l; $k_1=0,1$; $k_2=0,01$

Les paramètres $C_{im1, max}$ et k_2 ont pour effet d'augmenter la capture des particules et de ce fait la traînée des courbes. L'influence des paramètres k_1 et k_3 est conjuguée. Le graphe b) montre que par une variation de k_1 , nous pouvons représenter des courbes de percée retardées, cependant lorsque k_1 est élevé, la courbe de percée se redresse, il semble donc difficile de simuler une courbe avec retard et traînée en utilisant ce type de modèle. Pour confirmation, nous avons fait varier le paramètre k_3 pour deux valeurs de k_1 permettant d'avoir un retard à la sortie des particules [Figure 5.10].

Lorsque k_1 est élevé ($k_1 = 10$), l'influence de k_3 résulte en une diminution du retard de la courbe de percée mais le front des courbes est très raide, il n'est pas possible d'obtenir de traînée supplémentaire à celle créée par la capture sur les sites de type 2. Lorsque k_1 est égal à 1, nous pouvons obtenir des courbes plus dispersées mais la symétrie des courbes est trop conservée pour pouvoir représenter les courbes expérimentales que nous avons obtenues.

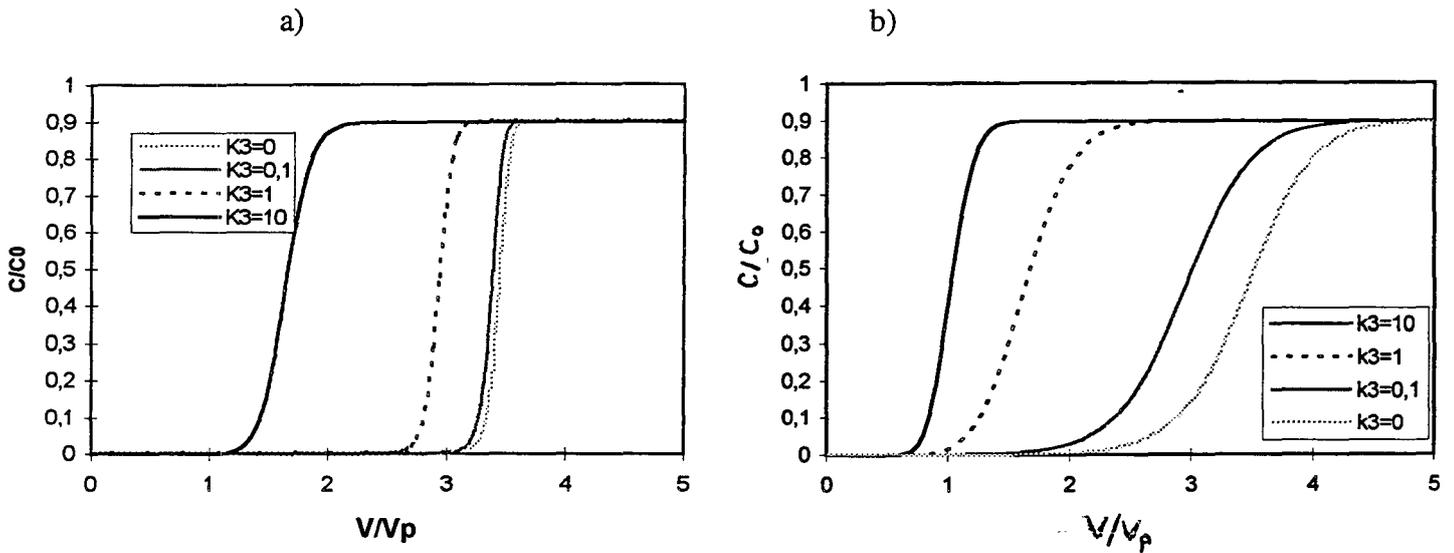


Figure 5.10 Influence de k_3 pour une valeur fixée de k_1 ($Q = 0.2$ ml/mn- $C_0 = 100$ mg/l- $C_{im1, max} = 200$ mg/l- $k_2 = 0,01$) a) $k_1 = 10$; b) $k_1 = 1$

Il apparaît donc après cette étude que seules les courbes de percée sans retard pourraient être simulées par ce modèle de filtration avec capacité maximale d'adsorption. Nous présentons sur la figure 5.11 un exemple de courbe expérimentale simulée (expérience PC6). La première partie de la courbe est simulée correctement mais pas la traînée.

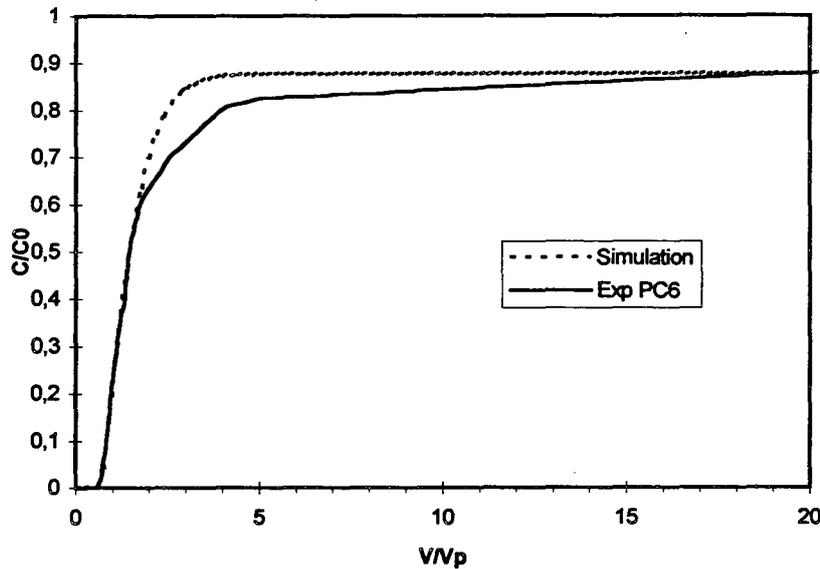


Figure 5.11 Simulation de l'expérience PC6 ($C_0 = 100$ mg/l- $C_{im1, max} = 200$ mg/l- $k_1 = 0,04$; $k_2 = 0,003$; $k_3 = 0,05$)

Les constantes cinétiques k_1 , k_2 , k_3 sont égales respectivement à 0,04, 0,003 et 0,05 pour une concentration maximale fixée sur les sites 1 de 200 mg/l. A ces constantes correspondent des temps de transfert de 25, 333 et 20 mn. Le rapport de la constante de capture sur la constante de relargage est à 0,8. Le temps de transfert vers le deuxième type de site est plus faible que dans le modèle linéaire proposé précédemment mais les ordres de grandeur des temps de transfert sont conservés.

D'une façon générale, la description des courbes expérimentales avec un modèle de type filtration tel qu'il est présenté ici est plus difficile qu'avec un modèle linéaire.

5.5.2 Approche microscopique du transport colloïdal

Song et Elimelech (1994) proposent également un modèle de rétention à zones qui est capable de simuler des courbes de percée retardées de particules. Dans ce modèle, on suppose que l'hétérogénéité de la charge de surface est assurée par des zones de rétention favorables et défavorables λ_i , le taux de transfert moyen vers des surfaces propres du collecteur s'écrit : $K = \sum_{i=0}^N \lambda_i K_i$ où K_i est le taux de transfert des particules vers la zone de type i . Les auteurs analysent le cas de deux types de sites : des sites favorables à l'adsorption et une fraction de surface moins favorable. L'allure des courbes obtenues par la modélisation est représentée sur la figure 5.12.

Une analogie avec le modèle développé par Song est possible du fait de l'expression du temps de transfert caractéristique global $t_M = \omega_1 \tau_1 + \omega_2 \tau_2$ utilisé dans notre modélisation. Song et Elimelech montrent que le retard à la sortie des particules augmente quand la fraction de sites favorables sur la surface augmente. Nous obtenons qualitativement le même comportement avec notre modèle à deux sites. La comparaison quantitative est moins aisée que dans le premier cas. Les auteurs introduisent une cinétique de capture des particules qui est fonction du taux de transfert moyen des particules corrigé par une fonction dépendant de l'occupation surfacique des grains. Dans le modèle à deux sites, les cinétiques de transfert de masse sont définies comme une force motrice entre la concentration ponctuelle dans la solution et la concentration en solution qui serait en équilibre avec la concentration ponctuelle de surface.

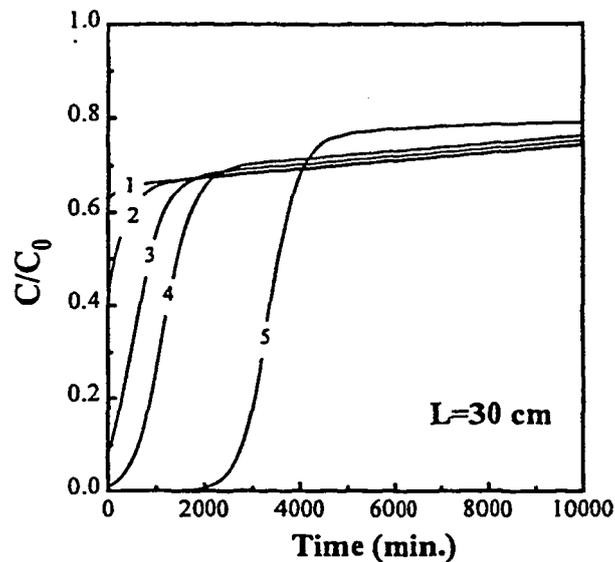


Figure 5.12 Courbes de percée de particules injectées dans une colonne de collecteurs sphériques à différents degrés d'hétérogénéité de surface- L = longueur de colonne - $C_0 = 10^{14}$ particules. m^{-3} -

$\epsilon = 0,36$ - efficacité de collision avec les zones non favorables $\alpha = 0,01$ - Fraction de zones favorables 1) $\lambda = 0,001$; 2) $\lambda = 0,01$; 3) $\lambda = 0,05$; 4) $\lambda = 0,1$; 5) $\lambda = 0,3$

(extrait de *Song et Elimelech, 1994*)

5.6 Conclusions sur la modélisation

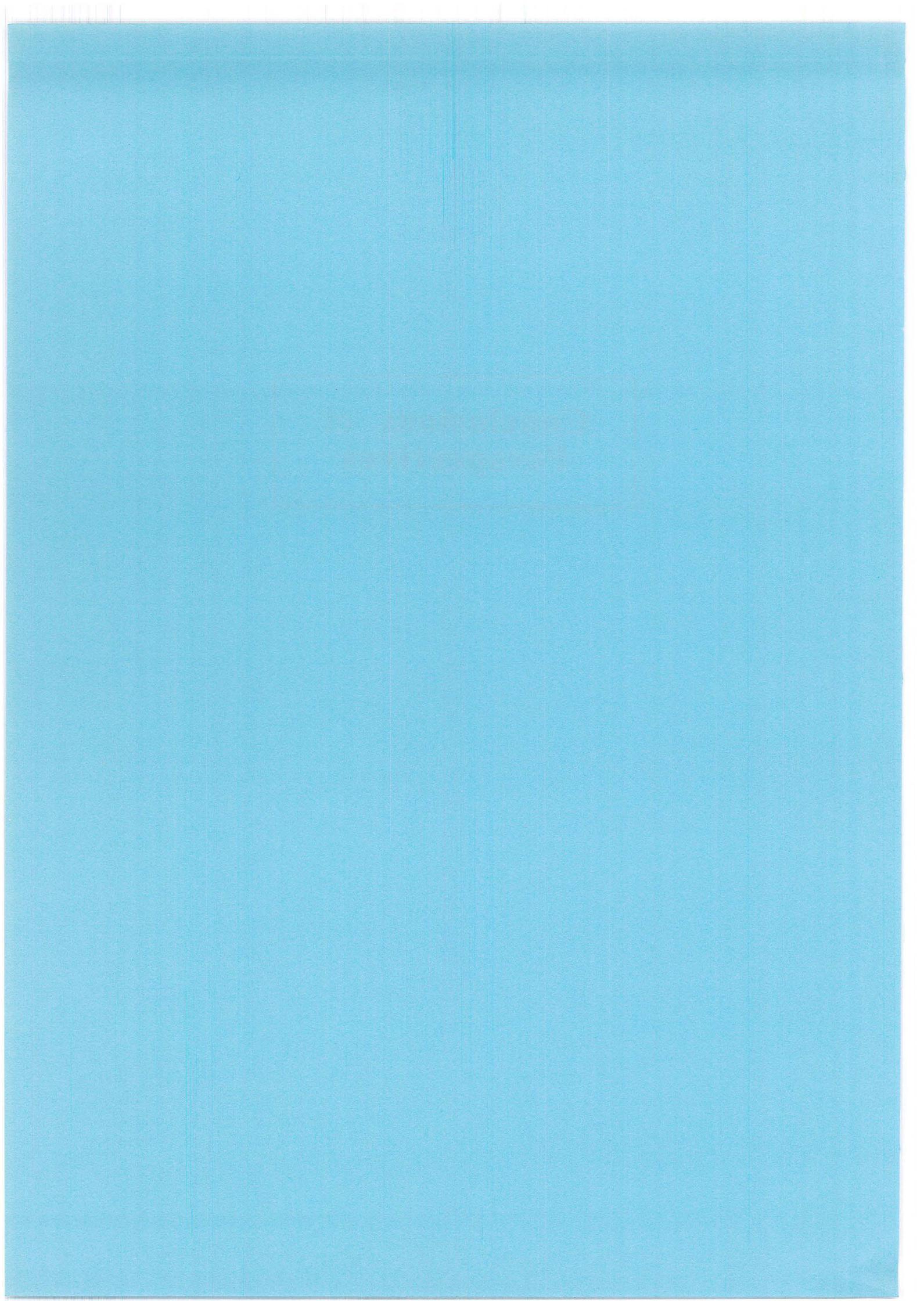
Les particules de latex sont des particules modèles couramment utilisées pour étudier le dépôt et le relargage des colloïdes par rapport à des surfaces ou des sphères modèles ou des milieux se rapprochant plus d'un milieu naturel. Les variétés fluorescentes sont même utilisées pour des traçages sur le terrain.

Dans un milieu poreux proche d'un milieu modèle, le sable d'Entraigues, nous avons pu mettre en évidence certaines caractéristiques du transport des particules colloïdales soumises à des forces physico-chimiques et hydrodynamiques. Une partie des résultats conforte ceux décrits au Chapitre 2 §2.4.6, citons l'effet du débit et de la force ionique sur la rétention conforme à la théorie D.L.V.O, la répartition des particules le long du milieu poreux décrit par la théorie de la filtration, la réversibilité partielle de l'adsorption des particules même dans des conditions répulsives maximales, la rétention qui diminue avec l'augmentation du diamètre des particules. Sur ce point, le diamètre n'influence pas seulement l'instant de percée des particules mais également la forme de la courbe d'élution qui présente une pente plus importante quand le diamètre diminue. Les courbes obtenues avec des particules de 0,55 μm sont comparables par leur forme avec celles présentées par McDowell même au faible débit de 1 m/j.

Nous avons mis en évidence également l'importance du recouvrement colloïdal sur les injections postérieures de particules. Même si cette occupation surfacique n'influence pas de façon drastique le volume poreux, un retard à la percée important apparaît ainsi qu'une diminution de la traînée dans la majorité des cas. Dans ce cas, les forces d'interaction entre colloïdes interviennent et augmentent le phénomène de rétention physico-chimique.

Ces phénomènes de rétention ont été analysés et simulés comme deux phénomènes de transfert de matière vers deux types de sites de la surface solide. Une bonne correspondance a été obtenue entre les résultats expérimentaux et les simulations que ce soit sur milieu vierge ou milieu à occupation surfacique. Les temps de transfert optimisés nous ont permis de caractériser les phénomènes de rétention comme un processus diffusionnel externe rapide et un processus de filtration classique plus lent en milieu poreux.

**Conclusions et
Perspectives**



I N P L

**Institut National Polytechnique de Lorraine
Service Commun de la Documentation – PEB**

**Nancy Brabois BP 169
2 avenue de la Forêt de Haye
54505 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex**

RBCCN : 545472102

E-Mail : pebscd@inpl-nancy.fr

Tel : 03 83 59 60 07

Fax : 03 83 59 60 23

Ecole Centrale de Nancy - Bibliothèque

Votre demande

: *AN 9894244*

N/Prêt N°

: *NIP: 212/2009*

Date d'envoi

: *09/11/2009*

Cote

: *Ng 96/INPL02BN*

Durée du Prêt

: *30 jours*

***Nous vous demandons de bien vouloir nous retourner
Ce document en recommandé – SVP –Merci***

La Facture vous sera adressée ultérieurement

La première partie de ce travail a été motivée par l'objectif général du projet européen auquel nous avons participé, c'est-à-dire le développement d'un modèle de transport de radioéléments par des colloïdes.

En utilisant une approche modélisatrice discrète dans laquelle les interactions entre radionucléide, colloïde et surface solide sont décrites de façon linéaire, nous avons mis en évidence l'effet d'entraînement des colloïdes sur les polluants lorsque leur concentration est importante (>100 mg/l) comme sur le site de Gorleben par exemple ; la formation de radiocolloïdes accélère également fortement l'émergence des radioéléments. Cette approche très simple donne des valeurs de temps de rétention moyen de radioéléments du même ordre que des modèles continus ou plus sophistiqués, elle possède l'intérêt d'utiliser des données rapidement mesurables lorsqu'un site est à l'étude. La sûreté des sites argileux et granitiques apparaît dans l'hypothèse d'un milieu homogène et en dehors de toute fracturation créant des chemins préférentiels.

Cependant le vecteur colloïde (pseudo-colloïde ou radiocolloïde) est encore mal connu et difficilement quantifiable et qualifiable dans ses plus petites tailles voisinant 10 nm. Le rôle des colloïdes organiques qui composent une fraction importante des colloïdes naturels est mal défini du fait de leur grande diversité.

Ayant montré que la compréhension du transport des radioéléments passait par une connaissance approfondie du transport colloïdal et que la nature même des colloïdes et du milieu poreux influait sur ce transport, nous avons orienté notre étude sur un système modèle sable d'Entraigues-particules de latex. Les mesures de potentiel zéta et le calcul des énergies d'interaction montrent que dans des conditions de pH et de force ionique naturelles particules et surface quartzique sont dans des conditions répulsives. L'absence d'adsorption des particules de latex sur le sable lors des expériences en réacteur fermé confirme l'existence de la barrière répulsive en absence d'hydrodynamique.

Les expériences en colonne ont permis d'étudier les mécanismes de rétention des colloïdes en présence de forces hydrodynamiques. Les injections échelons permettent d'observer l'évolution de la rétention en fonction du temps. Les résultats obtenus montrent que la probabilité de capture diminue avec le temps, en fonction du taux d'occupation des sites favorables à la rétention. De plus, le transfert des particules vers les surfaces collectrices est très lent par rapport au transfert moléculaire. Ceci permet d'expliquer l'effet du débit sur la rétention : la quantité de latex sortis augmente lorsque le temps de passage diminue, c'est-à-dire que la probabilité de contact avec les collecteurs diminue. De plus, les composantes de la force hydrodynamique augmentent avec la vitesse intersticielle ; la composante normale augmentant plus rapidement que la composante tangentielle, l'efficacité de collision entre surface et particule diminue.

En ce qui concerne l'effet de force ionique, il est conforme à la théorie D.L.V.O : la rétention est d'autant plus importante que la répulsion diminue, donc que l'épaisseur de la double couche autour des particules et des grains de sable diminue. Cet effet s'accroît également par le pré-conditionnement en solution ionique.

Les expériences effectuées à vitesse intersticielle faible (0,08 cm/mn) voire très faible (0,026 cm/mn) ont permis de mettre en évidence la compétition entre les forces hydrodynamiques et les forces d'interaction physico-chimiques, d'une part par l'observation d'un retard du point de percée des particules à force ionique supérieure ou égale à $10^{-3}M$, d'autre part par le poids des traînées. Le débit a moins d'influence sur la traînée des courbes de percée quand la force ionique augmente.

Conclusions et perspectives

L'influence du diamètre de particules sur la rétention a également été montrée à débit d'injection faible, ce résultat apparaît dans des expériences d'injection in-situ et dans la théorie de la filtration mais sur lit de billes de verre, il n'apparaît pas nettement pour des débits plus élevés (Elimelech, Rodier). La concentration des particules en suspension est un facteur influençant la rétention : plus la concentration est faible, plus la quantité capturée augmente. Ce fait peut s'expliquer par une saturation des sites de capture plus rapide à forte concentration.

Un autre point important dans notre travail a été de montrer l'influence d'un recouvrement colloïdal partiel des grains de sable sur la rétention des particules. Dans ce cas, la rétention augmente en fonction de l'occupation ce qui s'explique par la répulsion moins importante entre particules qu'entre surface de quartz et particule. Une quantification entre le retard à la sortie constaté et l'occupation surfacique a été établie.

L'essai de visualisation de la répartition des particules de latex au cours du transport fait apparaître l'importance des hétérogénéités surfaciques et la présence de zones de rétention préférentielles (bordure de grains et zones de retrécissement entre grains).

L'interprétation de ces expériences a été faite à l'aide d'un modèle à deux sites limités cinétiquement. La corrélation avec la théorie du transfert de matière conduit à une expression des temps de transfert en fonction de la vitesse interstitielle. Ainsi deux mécanismes contribueraient à la capture des particules : un processus diffusionnel externe vers la surface du collecteur rapide et un processus de filtration classique plus lent. Les temps de transfert mesurés par optimisation varient entre 1 et 10 mn pour les sites de type 1 et 30 et 1000 mn pour les sites de type 2. Les sites de type 1 correspondraient à des sites surfaciques en proportion importante (environ 50%) lorsque les surfaces des grains sont partiellement recouvertes de colloïdes, en proportion plus faible (10%) lorsque les surfaces sont vierges. Les interactions sont alors de type physico-chimique. Les sites de type 2 seraient le siège de rétention de type mécanique (aspérités surfaciques, constriction entre grains, encombrement stérique en début de colonne).

Du point de vue théorique, une bonne analyse qualitative des résultats expérimentaux est procurée par la théorie DLVO et par la comparaison forces hydrodynamiques/forces physico-chimiques. La constante de Hamaker qui est souvent difficile à déterminer a pu être calculée à partir des expériences de floculation des suspensions de latex. Dans le calcul des forces d'interaction, il est dommage que la notion d'hétérogénéité de surface donc de distribution de surface ne puisse être intégrée. Un effort dans ce sens devrait être engagé par les physico-chimistes.

Cependant cette direction de recherche doit reposer sur les mesures de surface spécifique et de potentiel zéta fiables. Nous avons vu en effet que pour des milieux poreux tel que le sable d'Entraigues, ces mesures n'étaient pas toujours faciles à réaliser (retour à une mesure de perméabilité nécessaire).

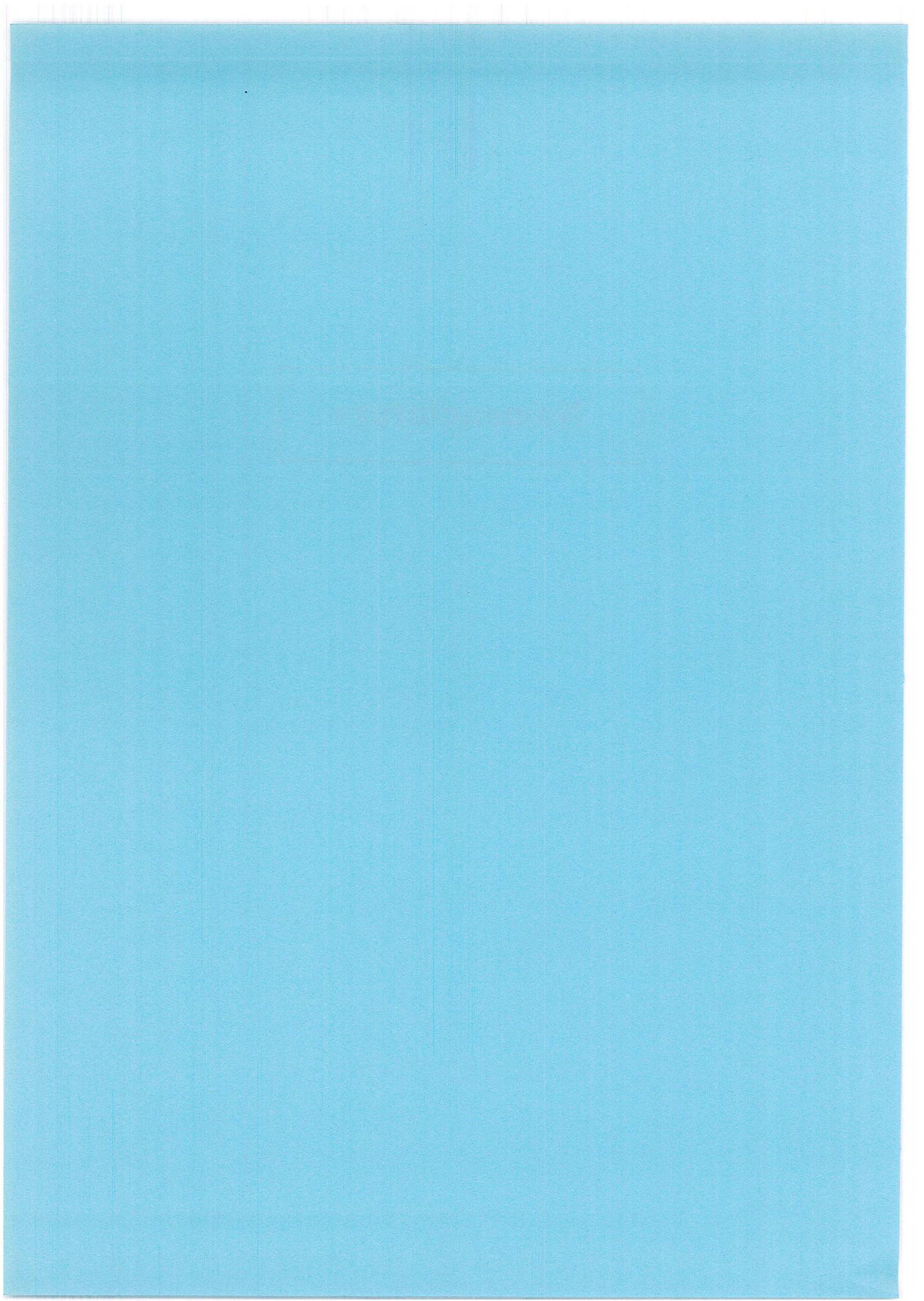
Sur le système expérimental modèle utilisé, les investigations pourraient encore être nombreuses en complexifiant progressivement le système. On pourrait tout d'abord analyser l'influence du rapport des longueurs caractéristiques N_R en jouant sur la granulométrie du sable et celle du facteur de forme sans changer la nature des interactions avec de la silice broyée par exemple. La nature des colloïdes est également un facteur de variation importante de la rétention, utiliser des particules argileuses et de la matière organique sous forme d'acides humiques sont deux voies possibles d'investigation. Mais le passage à l'utilisation de la matière organique ou de colloïdes de très petite taille nécessite des techniques expérimentales différentes de détection.

Conclusions et perspectives

Du point de vue modélisation, il nous paraît intéressant de continuer à développer les modèles d'adsorption multisite du fait de l'hétérogénéité des milieux poreux généralement utilisés en poussant la comparaison entre modèle cinétique et modèle de filtration. De même que la voie d'intégration des interactions microscopiques dans une analyse plus systémique du transport colloïdal. Les faisceaux de courbes expérimentales que nous avons obtenus correspondent à ceux obtenus théoriquement par Elimelech et son équipe.

Enfin, nous considérons que les apports de la visualisation à l'étude de la répartition des particules sont non négligeables mais nous avons rencontré sur cet aspect des difficultés techniques, le problème majeur étant les influences mal connues de la dessiccation sur les échantillons. L'utilisation de techniques de fluorescence ou de coloration sur des latex pourrait être envisagée pour suivre un transport de particules sur un modèle en deux dimensions de type plaque par exemple.

Nomenclature



Lettres romaines

a	Extension d'une fracture	[L]
a _c	Rayon du collecteur	[L]
a _g	Rayon d'un grain de solide	[L]
a _L	Longueur de dispersion longitudinale	[L]
a _p	Rayon d'un colloïde	[L]
A	Constante de Hamaker	J
A _s	Paramètre adimensionnel fonction de la porosité du lit poreux	
b	Demi-largeur de fracture	[L]
C, C _i	Concentration ionique	mol.l ⁻¹
C _f	Concentration critique de floculation	mol.l ⁻¹
C _{im}	Concentration de colloïdes en zone immobile	[M.L ⁻³]
C _{im1,MAX}	Concentration maximale adsorbable sur les sites de type 1	part.m ⁻³
C _m	Concentration de colloïdes en zone mobile	[M.L ⁻³]
C _{N_{im}}	Concentration de radiocolloïdes en zone immobile	[M.L ⁻³]
C _{N_m}	Concentration de radiocolloïdes en zone mobile	[M.L ⁻³]
C _s	Masse de particules sur le solide par unité de volume de milieu poreux	[M.L ⁻³]
C _{sMAX}	Masse maximale de particules adsorbables sur le solide	[M.L ⁻³]
C _{s1}	Masse de particules adsorbées sur les sites de type 1	[M.L ⁻³]
C _{s2}	Masse de particules adsorbées sur les sites de type 2	[M.L ⁻³]
C _V	Volume de particules par volume de suspension	[L ³ .L ⁻³]
C ₀	Concentration ionique pour un potentiel de surface nul	mol.l ⁻¹
C ₀	Concentration de la phase minérale	[M.L ⁻³]
C ₁ , C ₂	Concentration en colloïdes	[M.L ⁻³]
[coll]	Concentration de colloïdes	part.ml ⁻¹
d _g	Diamètre de grain	[L]
d _{g0}	Taille de grain initiale	[L]
d _p	Diamètre de particule	[L]
d ₅₀	Diamètre moyen de grain en poids	[L]
D	Coefficient de dispersion d'une particule	[L ² .T ⁻¹]
D _{axial} , D _A	Dispersion axiale	[L ² .T ⁻¹]
D _{bw}	Coefficient de diffusion Brownienne	[L ² .T ⁻¹]
D _e	Coefficient effectif de diffusion Brownienne	[L ² .T ⁻¹]
D _H	Diamètre hydrodynamique d'un capillaire	[L]
D _{mol}	Coefficient de diffusion moléculaire	[L ² .T ⁻¹]
D _R	Dispersion radiale	[L ² .T ⁻¹]
D ₀	Coefficient de diffusion moléculaire pour l'eau pure	[L ² .T ⁻¹]
e	Charge de l'électron (=1,6.10 ⁻¹⁹)	C
f	Coefficient de friction	Poise.m
F _D	Force hydrodynamique tangentielle au collecteur	N
F _L	Force hydrodynamique orthogonale au collecteur	N
g	Accélération de la pesanteur	[L.T ⁻²]
h _{CK}	Constante de Kozeny-Carman = 4,5	-
H	Charge hydraulique	[L]
I	Force ionique d'une solution	-
I ₀	Intensité mesurée aux bornes d'une colonne	A
J	Nombre de mélangeurs en cascade	-
k	Permeabilité intrinsèque du milieu	Darcy ou m ²
k _{ads} , k ₁	Constante d'adsorption des particules sur le solide	[T ⁻¹]
k _b	Constante de Boltzmann	J.K ⁻¹
k _{CK}	Perméabilité dans le modèle de Kozeny-Carman	m ² .Darcy ⁻¹
k _{des} , k ₂	Constante de désorption des particules sur le solide	[T ⁻¹]

Nomenclature

k_e	Coefficient de transfert de masse externe	[T ⁻¹]
k_M	Coefficient de transfert de masse global	[T ⁻¹]
k_p	Coefficient d'adsorption égal au coefficient de filtration	-
k_2	Constante de capture vers les sites de type 2 (Chap.5)	[T ⁻¹]
k_3	Constante de désorption depuis les sites de type 2 (Chap.5)	[T ⁻¹]
K	Capacité électrique globale de la couche de Stern	μF.cm ⁻²
K_f	Taux de transfert global vers une surface propre	-
K_h	Conductivité hydraulique	[L.T ⁻¹]
K'	Facteur de capacité	-
K_a	Coefficient de distribution d'un soluté entre phase liquide et matrice poreuse	-
K'_a	Coefficient d'adsorption d'un colloïde sur surface solide	[L]
K_{a_c}	Constante d'adsorption spécifique d'un soluté sur la phase colloïdale	[L ³ .L ⁻³ M ⁻¹]
K_{a_p}	Constante d'adsorption spécifique d'un soluté sur la phase solide	[L ³ .L ²]
K_c	Coefficient de distribution d'une particule entre phase liquide et matrice poreuse	-
K_d	Constante d'adsorption des radionucléides sur la phase solide	[L ³ .M ⁻¹]
K_{im}	Rapport des fractions volumiques : zone immobile sur zone mobile	-
K_{c_N}	Coefficient de distribution d'un radiocolloïde entre zone mobile et immobile	-
K_{N_c}	Coefficient de distribution d'un soluté entre phase liquide et phase colloïdale	[L ³ .M ⁻¹]
K_p	Rapport des fractions volumiques : zone poreuse sur zone mobile	-
K'_p	Constante d'association entre radioéléments et colloïdes	[L ³ .M ⁻¹]
K_1	Constante d'échange entre particules adsorbées et en solution	[T ⁻¹]
L	Longueur du milieu poreux	[L]
m_s	Masse de solide	[M]
n_i	Concentration ionique en surface du solide	ions.m ⁻³
n_i^0	Concentration d'un électrolyte en nombre d'ions	ions.m ⁻³
n_{im}	Nombre d'ions ou de particules en solution	
n_s	Nombre d'ions ou de particules adsorbés sur le solide	
N_A	Nombre d'Avogadro (6,022.10 ²³)	-
N_c	Concentration de radionucléides adsorbés sur les colloïdes	mol.M ⁻¹
N_G	Coefficient adimensionnel du groupe gravité	
N_{im}	Concentration de radionucléides en zone immobile	mol.m ⁻³
N_m	Concentration de radionucléides en zone mobile	mol.m ⁻³
N_{LO}	Coefficient adimensionnel caractérisant les forces de Van der Waals	
N_p	Concentration de radionucléides adsorbés sur la phase solide	mol.m ⁻³
N_R	Coefficient adimensionnel du groupe taille relative	-
p	Pression au-dessus d'un niveau de référence z	atm
Pe	Nombre de Péclet	-
Pe_A	Nombre de Péclet axial	-
Pe_R	Nombre de Péclet radial	-
Q, Q_e	Débit d'injection ou flux dans un milieu poreux	[L ³ .T ⁻¹]
r_t	Rayon hydrodynamique d'un capillaire	[L]
R_c	Rayon de capillaire	[L]

Nomenclature

R	Facteur de retard d'un soluté ou d'une particule dans un milieu poreux	-
Re	Nombre adimensionnel de Reynolds	-
R _f	Facteur de retard du fluide par effet hydrodynamique	-
S	Terme source	
S _c	Surface spécifique d'un colloïde	[L ² .M ⁻¹]
Sc	Nombre adimensionnel de Schmidt	-
Sh	Nombre adimensionnel de Sherwood	-
S _p	Surface spécifique d'un milieu poreux	[L ² .M ⁻¹]
s _c	Surface spécifique d'un colloïde	[L ² .L ⁻³]
s _p	Surface spécifique d'un milieu poreux	[L ² .L ⁻³]
t _e	Temps de transfert externe	[T]
t _{im}	Temps caractéristique de diffusion interne	[T]
t _m	Temps caractéristique de convection en phase mobile	[T]
t _M	Temps de transfert caractéristique global	[T]
t _R	Temps de rétention	[T]
T	Température absolue	K
T _m	Concentration d'un traceur en zone mobile	mol.m ⁻³
u	Vitesse de pore, vitesse moyenne d'advection du fluide	[L.T ⁻¹]
u _c	Vitesse moyenne d'advection d'un colloïde	[L.T ⁻¹]
u _∞	Vitesse du fluide loin du collecteur	[L.T ⁻¹]
U	Vecteur vitesse de Darcy (vitesse moyenne de flux)	[L.T ⁻¹]
V	Volume total accessible à la phase liquide	[L ³]
V _{im}	Volume de la fraction immobile	[L ³]
V _m	Volume de la fraction mobile	[L ³]
V _p	Volume poreux	[L ³]
V _B	Potentiel de Born	J
V _{DC}	Potentiel d'interaction de double couche	J
V _T	Potentiel d'interaction total (Chap.2)	J
V _t	Volume total d'une colonne ou d'un lit poreux	[L ³]
V _{VDW}	Potentiel d'interaction de van der Waals	J
x	Distance d'interaction entre deux colloïdes ou entre un colloïde et une surface solide	[L]
y _s	Épaisseur de la zone de diffusion des radionucléides	[L]
z _i , z	Valence d'un ion	-

Lettres grecques

α	Efficacité de collision	-
α _F	Nombre de Frössling (= 0,6)	-
α _p	Coefficient de partage	-
α _T , α _L	Coefficients de dispersivité transversal et longitudinal	[L]
β _i	Porosité interne	-
χ	Loi de distribution de la taille de particules	-
ΔP	Différence de pression	atm
η _{BM0}	Efficacité de capture due à la diffusion pour un lit poreux	-
η _D	Composante de l'efficacité de capture due à la diffusion Brownienne	-
η _G	Composante de l'efficacité de capture due à la sédimentation	-

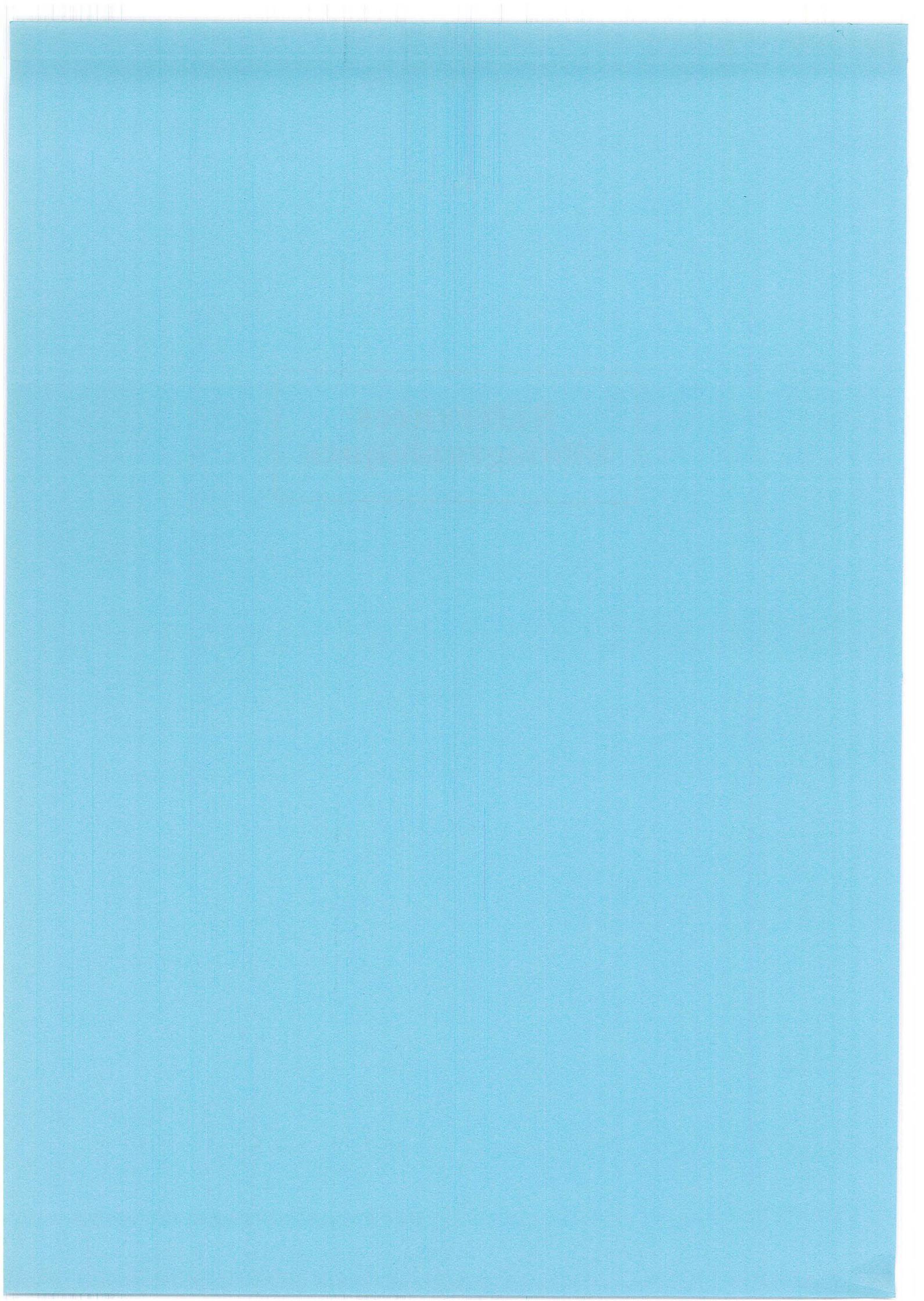
Nomenclature

η_I	Composante de l'efficacité de capture due à l'interception	-
η_{T0}	Efficacité de capture totale pour un lit poreux	-
η_0	Efficacité de capture ou taux de déposition d'un collecteur isolé sphérique	-
κ	Longueur réciproque de Debye-Hückel	[L ⁻¹]
λ_s	Conductivité spécifique de surface	-
λ	Coefficient de filtration	-
λ_{dr}	Constante de décroissance radioactive	[T ⁻¹]
λ_0	Conductivité du fluide (Chap.3)	-
λ_0	Coefficient initial de filtration sur lit propre	-
μ	Viscosité dynamique du fluide	N.m ⁻² .s
μ_f	Facteur de forme égal à 1/3 pour un feuillet	-
ν	Porosité cinématique	m ² .s ⁻¹
ϕ	Taille de particules	[L]
$\phi(r, \theta)$	Fonction de courant	-
ψ	Potentiel électrique	V
ψ_T	Somme des interactions colloïdales ($V_{VDW} + V_{DC}$)	V
ψ_0	Potentiel de surface	V
ρ_b	Masse volumique apparente du solide	[M.L ⁻³]
ρ_f	Masse volumique du fluide	[M.L ⁻³]
ρ_p	Masse volumique des particules	[M.L ⁻³]
ρ_s	Masse volumique réelle du solide	[M.L ⁻³]
ρ_w	Masse volumique de l'eau	[M.L ⁻³]
τ	Facteur de tortuosité d'un agrégat ou d'un milieu	-
τ_0	Contrainte à la paroi	Pa
σ	Volume de particules déposées par volume de milieu poreux	[L ³ .L ⁻³]
σ_0, σ_e	Densité de charge de surface	$\mu\text{C.cm}^{-2}$
σ_c	Diamètre de collision	[L]
σ, σ_m	Variance de la DTS d'une particule ou d'un traceur	[T]
σ_β	Densité de charge de surface au plan IHP	$\mu\text{C.cm}^{-2}$
σ_δ	Densité de charge de surface au plan OHP	$\mu\text{C.cm}^{-2}$
θ_m	Fraction volumique de la zone mobile	-
θ_{im}	Fraction volumique de la zone immobile	-
θ_s	Fraction volumique de la zone poreuse = 1- ϵ_m	-
ϵ	Porosité du milieu poreux	-
ϵ_d	Constante diélectrique du milieu (= $\epsilon_r \epsilon_0$)	C ² .J ⁻¹ .m ⁻¹
ϵ_{dep}	Porosité du dépôt de particules	-
ϵ_{ini}	Porosité initiale d'un lit poreux	-
ϵ_m	Somme des fractions volumiques mobile et immobile	-
ϵ_r	Permittivité relative du milieu ou constante diélectrique du fluide	-

Nomenclature

ε_s	Porosité de la matrice rocheuse	-
ε_T	Porosité totale du lit poreux	-
ε_0	Permittivité électrique du vide	F.m ⁻¹
ζ, ζ_i	Potentiel zéta ou potentiel électrocinétique	mV

**Références
bibliographiques**



Adamczyk Z., Dabros T., Czarnecki J., van de Ven T.G.M., Particle transfer to solid surfaces, *Advances in colloid and interface science*, 19, 183-252, 1983.

Allard B., Solubilities of actinides in neutral or basic solutions, Ed. Edelstein, *Proc. of Actinides 81 conf.*, 553-580, Pergamon Press, Oxford, 1982.

Allard B., Persson G., Torstenfelt B., Radionuclide sorption on carbonate-clayish rock, *NTB 85-20*, 1985.

Astudillo J., del Olmo C., Laboratory and in situ determination of the migration processes of actinide complexes and colloids in a fissured granitic environment- El Berrocal project (preliminary activities-Phase 0), Final report, Nuclear Science and Technology, EUR 15004 EN, 1993.

Avogadro A., De Marsily G., The role of colloids in nuclear waste disposal, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol.26, 495-505, 1984.

Bales R.C., Hinkle S.R., Kroeger T.W., Stocking K., Gerba C.P., Bacteriophage adsorption during transport through porous media : chemical perturbations and reversibility, *Environ.Sci.Technol.*, Vol.25, No.12, 2088-2095, 1991.

Bales R.C., Li S., Maguire K.M., Yahya M.T., Gerba C.P., MS-2 and poliovirus transport in porous media : Hydrophobic effects and chemical perturbations, *Water Resources Research*, Vol.29, No.4, 957-963, 1993.

Baveye P., Interactions controlling the adhesion of bacteria on solid surfaces, communication au Séminaire "Adhésion-Agrégation des microorganismes" de l'Ecole Doctorale Biologie et Santé, Nancy, avril 1995.

Beaufays R., Blommaert W., Bronders J., De Cannière P., del Marmol P., Henrion P., Monsecour M., Patyn J., Put M., Characterization of the Boom clay and its multilayered hydrological environment, Final report, Nuclear Science and Technology, EUR 14961 EN, 1994.

Benes P., Glos J. et Gosman A., Radiochemical study of the physicochemical state of trace cerium in aqueous solutions, *Radiochim. Acta*, 26, 55-58, 1979.

Bennett D.G., Liew S.K., Nanu L., Read D., Thomas J.B., Modelling colloidal transport of radionuclides through porous media, in *Proc.4th Ann. Intn'l.Conf. on High Level Radioactive Waste Management*, Las Vegas NV, 638-645, American Nuclear Society, 1993.

Bidoglio G., Avogadro A., De Plano A., Lazzari G.P., Reaction pathways of Pu and Nu in selected natural water environments, *Radiochim. Acta*, 44/45, 29-32, 1988.

Bidoglio G., De Plano A., Neptunium migration in salt brine aquifers, *Nuclear Technology*, Vol.74, 307-316, 1986.

Billon A., Caceci M., Della Mea G., Dellis T., Dran J.C., Moulin V., Nicholson S., Petit J.C., Ramsay J.D.F., Russell P.J., Theyssier M., The role of colloids in the transport of radionuclides in geological formations, Final report, Nuclear Science and Technology, EUR 13506 EN, 1991.

Bolt G.H., *Soil chemistry B. Physico-chemical models*, Elsevier, Amsterdam, 1982.

Bolt G.H., Bruggenwert M.G.M., *Soil chemistry A. Basic elements*, Elsevier, Amsterdam, 1978.

Références bibliographiques

Bowen B.D., Epstein N., Fine particle deposition in smooth parallel-plate channels, *J.Coll.Int.Sci.*, Vol.72, No.1, 81-97, 1979.

Buddemeier R.W., Hunt J.R., Transport of colloidal contaminants in groundwater : radionuclide migration at the Nevada test Site, *Applied Geochemistry*, Vol.3, 535-548, 1988.

Buffle, J., Complexation reactions in aquatic systems : an analytical approach, 692 p., Chichester (Ellis Horwood Ltd.), 1988.

Bürgisser C.S., Scheidegger A.M., Borkovec M., Sticher H., Chromatographic charge density determination with low surface area, *Langmuir* 10 (3), 855-860, 1994.

Cacas M.C., Ledoux E., De Marsily G., Barbreau A., Calmels P., Gaillard B., Margritta R., Modeling fracture flow with a stochastic discrete fracture network : Calibration and validation- 2. The transport model, *Water Resources Research*, Vol.26, No.3, 491-500, 1990.

Carman P.C., Fluid flow through granular beds, *Trans.Amer.Inst.Chem.Engrs*, 15, 150-166, 1937.

Castaing R., Un modèle simple pour la migration de radionucléides par transport colloïdal dans un milieu fracturé, *J. of Hydrology*, 125, 55-92, 1991.

Champ D.R., Merritt W.F., Particulate transport of Cesium in groundwater, *Proc. Canadian Nuclear Society, Second Annual conf., Toronto* (ed F.N. McDonnell), 66-69, 1981.

Champ D.R., Young J., Robertson D., Abel K., Chemical speciation of long-lived radionuclides in a shallow groundwater flow system, *J. Water Poll. Res. Canada*, 19, 35-54, 1984.

Champlin J.B.F., Eichholz G.G., The movement of radioactive Sodium and Ruthenium through a simulated aquifer, *Water Resour. Res.*, 4 (1), 147-158, 1968.

Chauveteau G., Rodlike polymer solution flow through fine pores : influence of pore size on rheological behaviour, *J.Rheology*, Vol.26, No.2, 111-1442, 1982.

Chenevière P., Méthodologie d'étude du transport transitoire de suspensions dans les milieux poreux: Application à la récupération améliorée des hydrocarbures par voie microbienne , Thèse I.N.P.L, Nancy, 227 p., 1989.

Christenson H.K., Non-DLVO forces between surfaces : solvation, hydration and capillary effects, *Review in J. Dispersion science and technology*, 9 (2), 171-206, 1988.

Claesson P.M., Experimental evidence for repulsive and attractive forces not accounted for by conventional DLVO theory, *Progress in Colloid and Polymer Science*, 74, 48-54, 1987.

Cleveland J.M., Critical review of plutonium equilibria of environmental concern ; in *Chemical Modeling in Aqueous Systems*, Sym. series No.93 (ed. E.A. Jenne) 321-338, *Am. Che. Soc.*, 1979.

Clint G.E., Clint J.H., Corkill J.M., Walker T., Deposition of latex particles on to a planar surface, *J. Coll. Int. Sci.*, Vol.44, No.1, 1973.

Coats K.R., Smith B.D., Dead-end pore volume et dispersion in porous media, *Soc. Petrol. Eng. J.*, 4, 73-84, 1964.

Références bibliographiques

Collins R.E., Flow of fluids through porous materials, Reinhold chemical engineering series, Reinhold publishing corporation, New York, 1961.

Cookson J.T., Removal of submicron particles in packed beds, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.4, No.2, 128-134, 1970.

Corapcioglu M.Y., Abboud N.M., Haridas A., Governing equations for particle transport in porous media, *Advances in Transport Phenomena in Porous Media*, Ed.J.Bear, NATO ASI Series 128, 269-342, 1987.

Coudrain-Ribstein A., Morel F.M.M., Modélisation du transfert d'éléments majeurs réactifs dans un champ de température variable : méthodologie et exemples simples, *Bull.Soc.Géol. de France*, 8, III, 5, 1009-1017, 1987.

Dabros T., van de Ven T.G., Kinetics of coating by colloidal particles, *J. Coll. Int. Sci.*, 89, 232-244, 1982.

Dabros T., Warszynski P., van de Ven T.G.M., Motion of latex spheres tethered to the surface, *J. Coll. Int. Sci.*, 162, 254-256, 1994.

Danckwerts P.V., *Chem.Eng.Sci.*, 2, 1, 1953.

Davis J.A., Leckie J.O., Surface ionization and complexation at the oxide/water interface, *J. Coll. Int. Sci.*, Vol.167, No.1, 90-107, 1978.

Davydov Yu.P., Nature of colloids of radioactive elements, *Radiokhimiya* 9 (1), 94-105, 1967.

De Cayeux M.D., Gauthier C. Lévy Y.E., Tran N.L., Assessing some aspects of deep-bed filtration of clay suspensions via transport properties, *Powder Technology*, 62, 183-188, 1990.

Degueldre C., Grimsel Colloid exercise- An international intercomparison exercise on the sampling and characterization of groundwater colloids, *Nuclear Science and Technology*, EUR 12660 EN, 1990.

Degueldre C., Colloid properties in groundwaters from crystalline formations, Technical report 92-05, NAGRA, PSI, Würenlingen and Villigen, 1994.

De Marsily G., Hydrogéologie quantitative, Collection Sciences de la Terre, Masson, 215 p., 1981.

De Marsily G., Quantitative hydrogeology : groundwater hydrology for engineers, Academic Press inc., London, 440 p., 1986.

De Marsily G., Radionuclide migration in the geosphere : an overview, *Radiochimica Acta*, 44/45, 159-164, 1988.

De Preter P., Put M., De Cannière P., Moors H., Rapports d'activité du contrat européen FI 2W/0039, ONDRAF/NIRAS Bruxelles, 1991 à 1993.

Dodds J., La Chromatographie Hydrodynamique, *Analysis*, Vol.10, No.3, 109-119, 1982.

Doerler N., Influence du broyage sur les propriétés massiques et superficielles du quartz et de la biotite - Conséquences sur l'adsorption des tensio-actifs. Thèse Doc. Es. Sc., Nancy I, 268 p., 1981.

Références bibliographiques

Donaldson E.C., Microbial enhancement of oil recovery-Recent advances, Developments in petroleum science 31, Proceedings of the 1990 international conference on microbial enhancement of oil recovery, Elsevier, 1991.

Dozol M., Hagemann R., Radionuclide migration in groundwaters : review of the behaviour of actinides, Pure&Appl.Chem., Vol.65, No.5, 1081-1102, 1993.

Dullien F.A.L., Fluid transport and pore structure, Academic Press, 1979.

Duquerrois J.P., Defives D., Labrid J., Phénomènes de dissolution liés à l'injection de solutions alcalines dans les roches gréseuses argileuses, Colloque International IMPACT, 225-231, Nancy, 1987.

Dunnivant F.M., Jardine P.M., Taylor D.L., McCarthy J.F., Cotransport of Cadmium and Hexachlorobiphenyl by dissolved organic carbon through columns containing aquifer materials, Environ. Sci.Technol., Vol.26, No.2, 360-368, 1992.

Dzombak D.A., Morel F.M.M., Adsorption of inorganic pollutants in aquatic systems, J. Hydraulic Eng., 113, 430-475, 1987.

Dzombak D.A., Morel F.M.M., Surface complexation modeling : hydrous ferric oxide, John Wiley Sons, U.S.A, 393 p., 1990.

Elimelech M., The effect of particle size on the kinetics of deposition of Brownian particles in porous media, Ph.D., The John Hopkins University, Baltimore, Maryland, 1989.

Elimelech M., Particle deposition on ideal collectors from dilute flowing suspensions: Mathematical formulation, numerical solution and simulations, Sep. Technol., Vol.4, 186-212, 1994.

Elimelech M., O'Melia C.R., Kinetics of deposition of colloidal particles in porous media, Environ. Sci.Technol., Vol.24, No.10, 1528-1536, 1990.

Fauré M.H., Sardin M., Vitorge P., Transport of clay particles and radioelements in a salinity gradient : experiments and simulations, Proceedings of the 4th international conference on chemistry and migration behaviour of actinides and fission products in the geosphere, Charleston, SC (USA) Dec.1993, 451-457, R.Oldenbourg Verlag, München 1994 (to be published in Radiochimica Acta).

Filella M., Buffle J., Factors controlling the stability of submicron colloids in natural waters, Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects, 73, 255-273, 1993.

Grauer R., Chemistry of colloids : available sorption models and the question of colloid adsorption, Paul Scherrer Institut, PSI-Bericht n°65, Würenlingen, 1990.

Greene B., Saunders F.L., In situ polymerization of active surface agents on latex particles. III. The electrolyte stability of styrene-butadiene latexes, J.Coll. Int. Sci., 33, 393, 1970.

Gregory J., Interaction of unequal spheres at constant charge, J.Coll.Int Sci., 51, 44-51, 1975.

Gregory J., The effect of cationic polymer on the colloidal stability of latex particles, J.Coll.Int.Sci., Vol.55, No.1, 1976.

Références bibliographiques

Gregory J., Fundamentals of flocculation, Critical Reviews in Environmental Control, Vol.19, Issue 3, 185-230, 1989.

Gregory J., Wishart A.J., Deposition of latex particles on alumina fibers, Colloids and Surfaces A, 1, 313-334, 1980.

Grindrod P., The impact of colloids on the migration and dispersal of radionuclides within fractured rock, J. Contam. Hydrol., Vol.13, 167-181, 1993.

Grisak G.E., Pickens J.F., An analytical solution for solute transport through fractured media with matrix diffusion, J. Hydrology, No.52, 47-57, 1981.

Gutierrez M.G., Bidoglio G., Avogadro A., Mingarro E., D'Alessetro M., Experimental investigations of radionuclide transport through cored granite samples, Radiochimica Acta, 52/53, 213-217, 1991.

Hamaker H.C., The London-van der Waals attraction between spherical particles, Physica IV, No.10, 1058-1072, 1937.

Handbook of Chemistry and Physics, 66th edition, CRC Press, 1985-1986.

Happel J., Viscous flow in multiparticle systems : slow motion of fluids relative to beds of spherical particles, American Institute of Chemical Engineers Journal, vol.4, 197-201, 1958.

Harvey R.W., Garabedian S.P., Use of colloid filtration theory in modeling movement of bacteria through a contaminated sandy aquifer, Env. Sci. Technol., 25, 178-185, 1991.

Harvey R.W., George L.H., Smith R.L., Le Blanc D.R., Transport of microspheres and indigenous bacteria through a sandy aquifer : Results of natural- and forced-gradient tracer experiments, Env. Sci. Technol., 23, 51-56, 1989.

Heath M.J., Montoto M., Rock matrix diffusion as a mechanism for radionuclides retardation : natural radioelement migration in relation to the microfractography and petrophysics of fracture crystalline rock, Nuclear Science and Technology, EUR 16218 EN, 1995.

Hellferich F., Ion-exchange, Mc Graw Hill Company, New York, 1962.

Herzig J.P., Leclerc D., Le Goff P., The flow of suspensions through porous media-Application to deep filtration, Industrial and Engineering Chemistry, Vol.62, No.5, 8-35, 1970.

Higgo J.J.W., Review of sorption data applicable to the geological environments of interest for deep disposal of ILW and LLW in the U.K, Br.Geol.Surv., UKAEA Report NSS/R162, 1988.

Higgo J.J.W., Williams G.M., Harrison I., Warwick P., Gardiner M.P., Longworth G., Colloid transport in a glacial set aquifers. Laboratory and field studies, Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 73, 179-200, 1993.

Hirtzel C.S., Rajagopalan R., Colloidal phenomena, advanced topics, Noyces Publications, U.S.A, 1985.

Hlavacek M., Chenevière P., Sardin M., Dodds J., Interpreting titration data of aqueous latices by coupling ionization and ion-exchange equilibria, Colloids and Surfaces A, Vol.95, 101-110, 1995.

Références bibliographiques

- Hodgkinson D.P., Robinson P.C., Tasker P.W., Lever D.A.**, A review of modeling requirements for radiological assessment, *Radiochim. Acta*, 44/45, 317-324, 1988.
- Hubbe M.A.**, Theory of detachment of colloidal particles from flat surfaces exposed to flow, *Colloids and Surfaces*, Vol.12, 151-178, 1984.
- Hull M., Kitchener J.A.**, Interaction of spherical colloidal particles with planar surfaces, *Trans.Farad.Soc.*, 65, 3093-3104, 1969.
- Hung C.C., Tien C.**, Effect of particle deposition on the reduction of water flux in reverse osmosis, *Desalination*, 18, 173, 1976.
- Hunter R.J.**, Zeta potential in colloid science, Academic press, 1981.
- Ives K.J.**, The physical and mathematical basis of deep bed filtration, *Water (Den Haag)*, 51, 439, 1967.
- Iwasaki T.**, Some notes on sand filtration, *J. Amer. Water Works Assoc.*, 29, 1591, 1937.
- Jackson R.E., Inch K.J.**, Partitioning of Strontium-90 among aqueous and mineral species in a contaminated aquifer, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.17, No.4, 231-237, 1983.
- Jacquier P., Vinson J.M., Coudrain-Ribstein A., Vinsot A.**, Coupling between a geochemical model and a transport model of dissolved elements, *CEA-DAS*, 537, 1988.
- Jardine P.M., Dunnivant F.M., Selim H.M., McCarthy J.F.**, Comparison of models for describing the transport of dissolved organic carbon in aquifer columns, *Soil Sci.Soc.Am.J.*, 56, 393-401, 1992.
- Jauzein M., André C., Margrita R., Sardin M., Schweich D.**, A flexible computer code for modelling transport in porous media : IMPACT, *Geoderma*, 44, 95-113, 1989.
- Jauzein M., André C., Margrita R., Sardin M., Schweich D.**, The relay substance method : a new concept for predicting pollutant transport in soils, *Proceedings of a NEA/SKI Symposium : Validation of geosphere flow and transport models (Geoval)*, OCDE, Stockholm, May 1990, OCDE Paris 1991.
- Jia X., Williams R.A.**, Particle deposition at a charged solid-liquid interface, *Chem.Eng.Comm.*, Vol.91, 127-198, 1990.
- Jiang S., Corapcioglu M.Y.**, A hybrid equilibrium model of solute transport in porous media in the presence of colloids, *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 73, 275-286, 1993.
- Johnson P.R., Elimelech M.**, Dynamics of colloid deposition in porous media: blocking based on random sequential adsorption, *Langmuir*, Vol.11, No.3, 801-812, 1995.
- KBS III**, Final storage of spent nuclear fuel- KBS-3., in E.Svenke and L.B.Nilsson (Eds), *Swedish Nuclear Fuel Supply Co/Division KBS. SKBF/KBS*, Stockholm, 1983.
- Kessler J.H.**, Transport and channeling effects in a fracture partially clogged with colloidal material, *Thèse de l'Université de Californie (Berkeley)*, 175 p., 1993.
- Kessler J.H., Hunt J.R.**, Dissolved and colloidal contaminant transport in a partially clogged fracture, *Water Resources Research*, Vol.30, No.4, 1195-1206, 1994.

Khilar K.C., Fogler H.S., Colloidally induced fines migration in porous media, *Reviews in chemical engineering*, vol.4, n°1&2, 41-107, 1987.

Kim J.I., Buckau G., Bryant E., Klenze R., Complexation of Americium(III) with humic acid, *Radiochim. Acta*, 48, 135-143, 1989.

Kim J.I., Delakowitz, Zeh P., Probst T., Lin X., Ehrlicher U., Schauer C., Longworth G., Ivanovitch M., Hasler S.E., Gardiner M., Fritz P., Klotz D., Lazik D., Wolf M., Geyer S., Read D., Thomas J., Rapports d'activité, Institut für Radiochemie, Technische Universität München, REM, RCM 00692 (1992), 00293 (1993), 00394 (1994).

Ledoux E., De Marsily G., First attempt to evaluate the transport of colloids in a fracture with redissolution and diffusion of the solute in the matrix, internal report, ENSMP, Fontainebleau, 1984.

Ledoux E., van der Lee J., De cayeux M.D., Vinsot A., van der Weerd H., Leijnse A., Harmand B., Sardin M., Hernandez A., Development of a conceptual model for the transport of radionuclides through colloids in the geosphere, Rapports d'activité de 1991 à 1995, projet européen CEC n°FI2W-CT91-0079.

Lefèvre F., Sardin M., Schweich D., Migration of Strontium in clayey and calcareous sandy soil : precipitation and ion exchange, *J. Contam. Hydrology*, 13, 215-229, 1993.

Lefèvre F., Sardin M., Vitorge P., Migration of ⁴⁵Ca and ⁹⁰Sr in a clayey and calcareous sand : calculation of distribution coefficients by ion exchange theory and validation by column experiments, *Proceedings of the 4th international conference on chemistry and migration behaviour of actinides and fission products in the geosphere*, Charleston, SC (USA) Dec.1993, 711-717, R.Oldenbourg Verlag, München 1994 (to be published in *Radiochimica Acta*).

Leitzelement M., Larson K., Dodds J.A., Quelques expériences pratiques d'analyse de particules par chromatographie hydrodynamique, *Analisis*, Vol.12, No.5, 260-265, 1984.

Levich V.G., *Physicochemical hydrodynamics*, Prentice Hall, New Jersey, 1962.

Lindqvist, R., Cho, J.S., Enfield C.G., A kinetic model for cell density dependent bacterial transport in porous media, *Water Resources Research*, Vol.30, No.12, 3291-3299, 1994.

Litton G.M., Olson T.M., Colloid deposition rates on silica bed media and artifacts related to collector surface preparation methods, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 185-193, 1993.

Litton G.M., Olson T.M., The influence of particle size on latex colloid deposition kinetics, Preprints of papers presented at the 210th ACS National meeting, Vol.35, No.2, Division of Environmental Chemistry, Chicago, Illinois, August 20-24, 1995.

Longworth G., Ivanovitch M., Sampling and physical and actinide characterization of colloids from the Grimsel test site, *Nuclear Science and Technology*, EUR 12766 EN, 1990.

Longworth G., Ross C.A.M., Degueldre C., Ivanovich M., Interlaboratory study of sampling and characterization techniques for groundwater colloids : the Markham Clinton exercise, Final report, *Nuclear Science and Technology*, EUR 12843 EN, 1990.

Luoma S.M., Davis J.A., Requirements for modeling trace metal partitioning in oxidized estuarine sediments, *Marine Chemistry*, 12, 159-181, 1983.

Maiti C.T., Smith M.R., Laul J.C., Colloid formation study of U, Th, Ra, Pb, Po, Sr, Rb and Cs in briny groundwaters : analog study for waste disposal, Nuclear Technology, Vol.84, 82-87, 1989.

Marley, N.A., Gaffney, J.S., Orlandini, K.A., Cunningham, M.M., Evidence for radionuclide transport and mobilization in a shallow, sandy aquifer, Environ. Sci. Technol., Vol.27, No.12, 2456-2461, 1993.

McCarthy J.F, Williams T.M., Liang L., Jardine P.M., Jolley L.W., Taylor D.L., Palumbo A.V., Cooper L.W., Mobility of natural organic matter in a sandy aquifer, Environ. Sci. Technol., 27, 667-676, 1993.

McCarthy J.F, Zachara J.M., Subsurface transport of contaminants, Environ. Sci. Technol., 23, 496-502, 1989.

McCaulou D.R., Bales R.C., McCarthy J.F., Use of short-pulse experiments to study bacteria transport through porous media, J.Contaminant Hydrology, Vol.15, 1-14, 1994.

McDowell-Boyer L.M., Chemical mobilization of micron-sized particles in saturated porous media under steady flow conditions, Environ. Sci. Technol., Vol.26, No.3, 586-593, 1992.

McDowell-Boyer L.M., Hunt J.R., Sitar N., Particle transport through porous media, Water Resources Research, Vol.22, No.13, 1901-1921, 1986.

Midoux N., Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique, Technique et Documentation, Lavoisier, 1985.

Miekeley N., Coutinho de Jesus H., Porto da Silveira C.L., Degueldre C., Chemical and physical characterization of suspended particles and colloids in waters from the Osamu Utsumi Mine and Morro do ferro analogue study sites, Pocos de caldas, Brazil, Nagra Technical report NTB 90-27, Nagra, Wettingen, Switzerland and SKB report TR 90-18, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden, 1991.

Miller W.M., Rivas P., Perz del Villar L., Gomez P., de la Cruz B., Hernan P., Carrera J., Guimera J., Holmes D., Ivanovich M., Avogadro S., Vinson J.M., Bruno J., The international El Berrocal project, 4th international conference on the chemistry and migration behaviour of actinides and fission products in the geosphere, Charleston, SC USA, Dec.12-17 1993, p.805-812, 1994.

Mills W.B., Liu S., Fong F.K., Literature review and model (COMET) for colloid/metals transport in porous media, Groundwater, vol.29, No.2, 199-208, 1991.

Mints D.M., Kinetics of the filtration of low concentration suspensions through waters filters, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 78, 315, 1951.

MIRAGE project : Migration of radionuclides in the geosphere (Third phase), Proceedings of a progress meeting (work period 1992), Nuclear Science and Technology, ed. H von Maravic, EUR 15914 EN, 1995.

MIRAGE project : Migration of radionuclides in the geosphere (Third phase), Proceedings of the final meeting, Nuclear Science and Technology, ed. H von Maravic, EUR 16218 EN, 1995.

Molinari E., Interactions avec le milieu et développements récents dans l'emploi des traceurs artificiels, La Houille blanche, No.3/4, 197-204, 1976.

Moreno L., Neretnieks I., Fluid and solute transport in a network of channels, SKB Technical report 91-44, 1991.

Moreno L., Tsang Y.W., Tsang C.F., Hale F.V., Neretnieks I., Flow and tracer transport in a single fracture : a stochastic model and its relation to some field observations, *Water Resour. Res.*, 24, N°12, 2033-2048, 1988.

Mouroux B., Godefroy P., Beaudoin B., Confinement des déchets dangereux : évolution à court, moyen et long terme, *Geoconfine 93*, Arnould, Barrès et Côme (Eds), Balkema, Rotterdam, 1993.

Murphy E.M., Zachara J.M., Smith S.C., Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds, *Environ.Sci.Technol.*, 24, 1507-1516, 1990.

Nelson, P.A., Galloway, T.R., Particle-to-fluid heat and mass transfer in dense systems of fine particles, *Chem.Eng.Sci.*, Vol.30, 1-6, 1975.

Neretnieks I., Diffusion in the rock matrix: an important factor in radionuclide retardation?, *Journal of Geophysical Research*, Vol.85, No.B8, 4379-4397, 1980.

Neretnieks I., Channeling effects in flow and transport in fractured rocks- Some recent observations and models, *Proceedings of a NEA/SKI Symposium : Validation of geosphere flow and transport models (Geoval)*, OCDE, Stockholm, 1987.

Nuttall H.E., Rao S., Jain R., Long R., Triay I.R., Colloid remediation in groundwater by polyelectrolyte capture, Chap.6, in "Transport and Remediation of subsurface contaminants", Sabatini D.A. and Knox R.C (Eds), ACS Symposium series 491, Washington DC, 1992.

Nyhan J., Drennon B., Abeele W., Wheeler M., Purtymun W., Trujillo G., Herrera W., Booth J., Distribution of Plutonium and Americium beneath a 33-yr-old liquid waste disposal site, *J. Environ. Qual.*, 14, 501-509, 1985.

Olson T.M., Litton G.M., Colloid deposition in porous media and an evaluation of bed-media cleaning techniques , Chapter 2, p.14 in ACS Symposium Series 491, Sabatini, D.A and Knox, R.C. (Eds), Washington, DC, 1992.

O'Melia C.R., Aquasols : The behavior of small particles in aquatic systems, *Environ. Sci. Technol.*, vol.4, 1052-1060, 1980.

O'Melia C.R., Stumm W., Theory of water filtration, *J.Amer.Water Works Assoc.*, 59, 1393, 1967.

PAGIS, Performance Assessment of Geological Isolation Systems for radioactive waste-disposal in clay formations (J. Marivoet, ed.), Commission of the European Communities, Directorate General for Science, Research & Development, Joint research centre, Report EUR 11775 and report CEN-SCK n°R-2748, 1988.

Parkhurst D.L., Thorstenson, D.C., Plummer L.N., "PHREEQE : a computer program for geochemical calculations", *Water Resources Investigations 80-96*, U.S. Geological Survey, National Center, Office of Regional Hydrologist, MS 432, Reston Virginia USA, 1984.

Parks G.A., *Chem.Rev.* 65, 177, 1965.

Références bibliographiques

- Smith P.A., Degueudre C.**, Colloid facilitated transport of radionuclides through fractured media, *J. Contam. Hydrol.*, Vol.13, 143-166, 1993.
- Sojitra I., Valsaraj K.T., Reible D.D., Thiboteaux L.J.**, Transport of hydrophobic organics by colloids through porous media, *Colloids and Surfaces A*, 94, 197-211, 1995.
- Song L., Elimelech M.**, Transient deposition of colloidal particles in heterogeneous porous media, *J. Coll. Int. Sci.*, Vol.167, 301-313, 1994.
- Souto E.**, Effet des échanges ioniques sur la stabilité des milieux poreux argileux, Thèse de Doctorat, INPL Nancy, 1994.
- Spielman L.A., Cukor P.M.**, Deposition of non-Brownian particles under colloidal forces, *J. Coll. Int. Sci.*, Vol.43, No.1, 51-65, 1973.
- Spielman L.A., Fitzpatrick J.A.**, Theory for particle collection under London and Gravity forces, *J.Coll.Int.Sci.*, Vol.42, No.3, 607-623, 1973.
- Spielman L.A., Friedlander S.K.**, Role of electrical double layer in particle deposition by convective diffusion, *J.Coll.Int.Sci.*, Vol.46, No.1, 22-31, 1974.
- Stern O.**, Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 30, 508-516, 1924.
- Stone-Masui J., Watillon A.**, Characterization of surface charge on polystyrene latices, *J.Coll.Int.Sci.*, Vol.52, No.3, p.479-503, 1975.
- Stumm W., Morgan J.J.**, Aquatic chemistry - An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters, John Wiley&Sons, New York, 780 p., 1981.
- Tan, Y., Gannon, J.T., Baveye, P., Alexander, M.**, Transport of bacteria in an aquifer sand : experiments and model simulation, *Water Resources Research*, Vol.30, No.12, 3243-3252, 1994.
- Tien C., Payatakes A.C.**, Advances in deep bed filtration, *AIChE Journal*, Vol.25, No.5, 737-759, 1979.
- Tien C., Turian R.M., Pendse H.**, Simulation of the dynamic behavior of deep bed filters, *AIChE J.*, 25, 385, 1979.
- Toran L., Palumbo A.V.**, Colloid transport through fractured and unfractured laboratory sand columns, *J.Contam.Hydrol.*, 9, 289-303, 1992.
- Van der Lee J., De Marsily G., Ledoux E.**, Are colloids important for transport rate assessment of radionuclides? A microscopic modeling approach, in *High Level Radioactive Waste Management*, American Nuclear Society, Inc., Proceedings of the 4th annual international conference, p.646-652, Las Vegas, Nevada, April 1993.
- Van der Lee J., Ledoux E., De Marsily G.**, Modeling of colloidal uranium transport in a fractured medium, *Journal of Hydrology*, 139, 135-158, 1992.
- Van der Lee J., Ledoux E., De Marsily G., De Cayeux M.D., van de Weerd H., Fraters B., Dodds J., Rodier E., Sardin M., Hernandez A.**, A bibliographical review of colloid transport through the geosphere, Topical report, Nuclear science and technology, EUR15481EN, 1994.

Références bibliographiques

Vilks P., Bachinski D.B., Colloid and suspended particle migration experiments in a granite fracture, Proceedings of the 4th international conference on chemistry and migration behaviour of actinides and fission products in the geosphere, Charleston, SC (USA) Dec.1993, 229-234, R.Oldenbourg Verlag, München, 1994.

Villermaux J., Deformation of chromatographic peaks under the influence of mass transfer phenomena, *J.Chromatogr.Sci.*, 12, 822-831, 1973.

Villermaux J., Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs, 401 pp., Lavoisier Tec-Doc, Paris, 1993.

Waber U., Lienert C., von Gunten H., Colloid-related infiltration of trace metals from a river to shallow groundwater, *J. Contam. Hydrol.*, 6, 251-265, 1990.

Warnecke E., Hollmann A., Tittel G., Brennecke P., Gorleben radionuclide migration experiments : more than 10 years of experience, 4th int. conf. on the chemistry and migration behaviour of actinides and fission products in the geosphere, R. Oldenbourg verlag, München, 821-827, 1994.

Wen C.Y., Fan L.T., Models for flow systems and chemical reactors, 570 p., M. Dekker, New York, 1975.

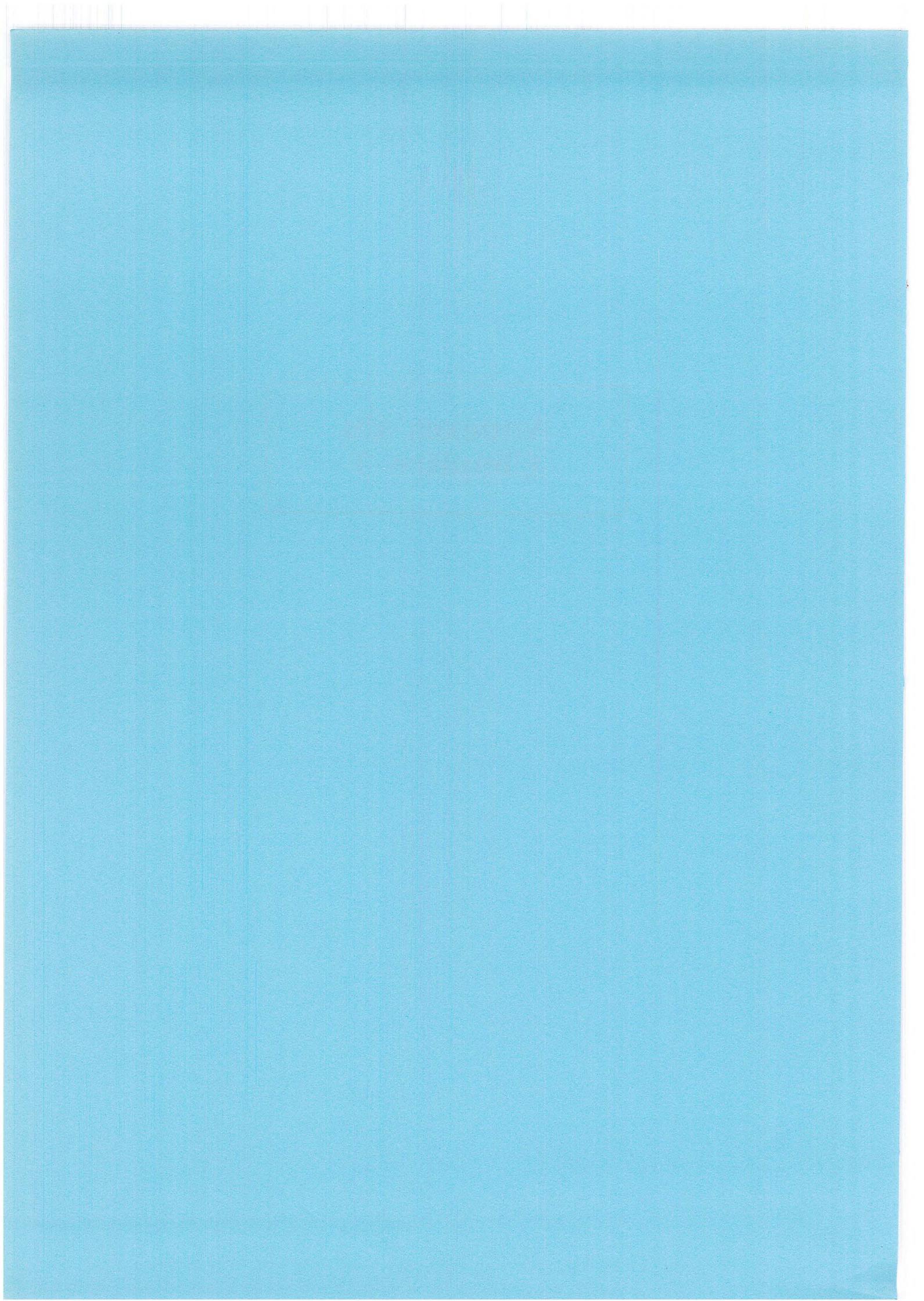
Westall J.C., Zachary J.L., Morel F.M., A computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems, Parsons Lab. Tech. n°18, Mass.Inst.of Tech., Cambridge, p.91, 1976.

Wise D.L., Trantolo D.J., Remediation of hazardous waste contaminated soils, Environmental science and pollution control series, 8; Bellandi, O'Brien and Gere ed., New York Marcel Dekker, 1994.

Yao K.M., Habibian M.T., O'Melia C., Water and waste water filtration : concepts and applications, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.5, No.11, 1105-1112, 1971.

Yariv S., Cross H., Geochemistry of colloids systems for earth scientists, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg Germany, 1979.

**Annexes du
Chapitre 1**

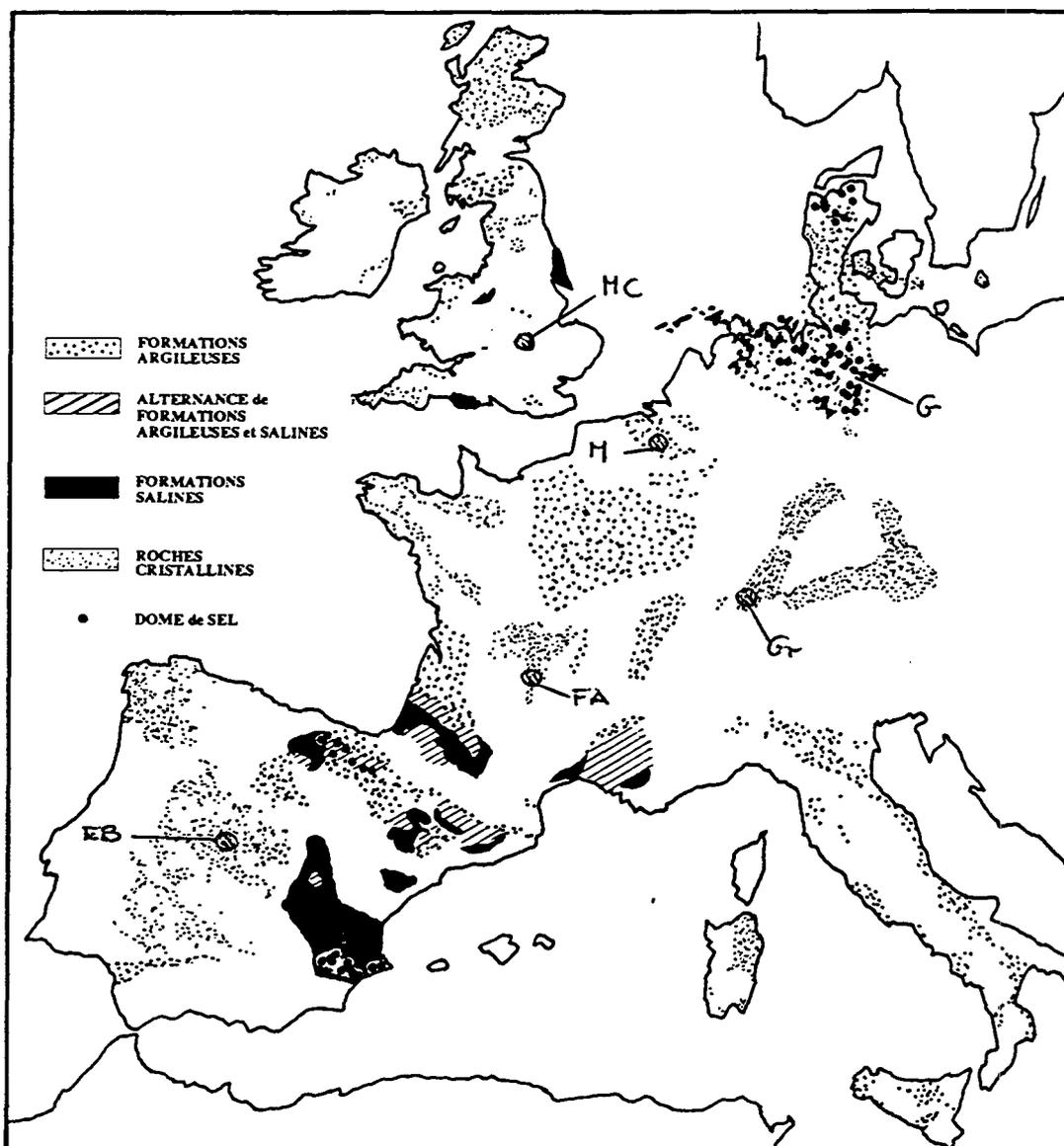


ANNEXE 1.1

Répartition des différentes formations géologiques en Europe susceptibles de recevoir des déchets radioactifs en site profond et localisation de quelques sites expérimentaux de recherche

(MC : Markham Clinton; G : Gorleben; Gr : Grimsel; M : Mol; FA : Fanay Augères; EB : El Berrocal)

(Carte extraite du rapport du projet européen PAGIS (1982))



ANNEXE 1.2

**Tableau des principaux radionucléides présents au niveau de déchets radioactifs
de moyenne et haute activité**
(extrait du rapport européen, Nuclear Science and Technology EUR 14961 EN,
1994, p.205-206)

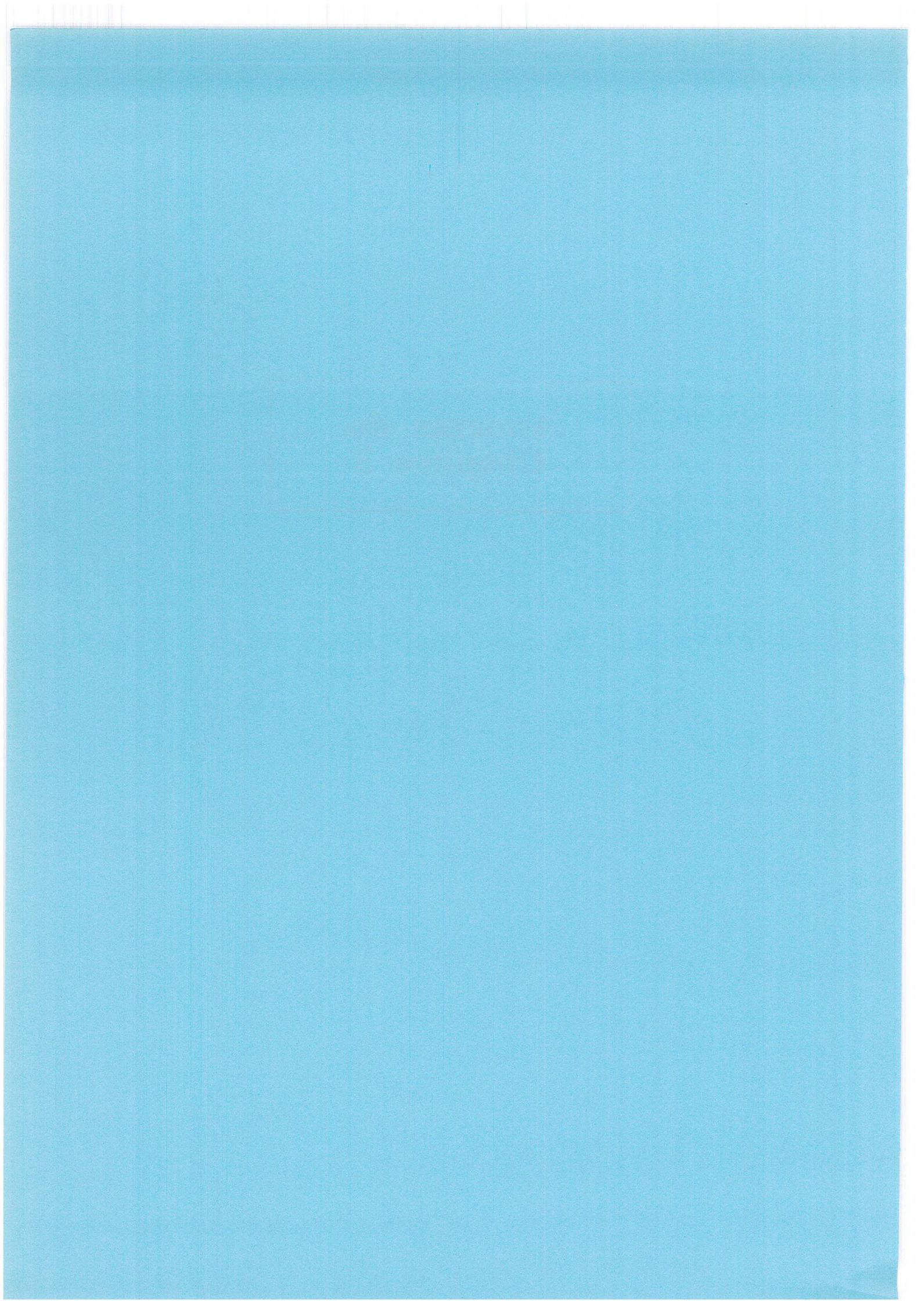
Nuclide	Half life	Major decay mode	Major generation mechanisms
Tritium	12.3 y	β	Fission and N.C. ^c
Carbon-14	$5.7 \cdot 10^3$ y	β	N.C.
Argon-41	1.8 h	β^a	N.C.
Iron-55	2.9 y	E.C. ^b	N.C.
Cobalt-58	72 d	β^a	N.C.
Cobalt-60	5.3 y	β^a	N.C.
Nickel-63	120 y	β	N.C.
Krypton-85	10.8 y	β^a	Fission
Strontium-89	51 d	β	Fission
Strontium-90	28 y	β	Fission
Yttrium-91	59 d	β	Fission
Zirconium-93	$1.5 \cdot 10^5$ y	β	Fission
Zirconium-95	64 d	β^a	Fission and N.C.
Niobium-95	35 d	β^a	Fission and daughter of Zirconium-95
Technetium-99	$2.1 \cdot 10^5$ y	β	Fission
Ruthenium-106	1 y	β	Fission
Iodine-129	$1.7 \cdot 10^3$ y	β	Fission
Iodine-131	8 d	β^a	Fission
Xenon-133	5.2 d	β^a	Fission
Caesium-134	2.1 y	β^a	Fission and N.C.
Caesium-135	$2 \cdot 10^6$ y	β	Fission
Caesium-137	30 y	β	Fission
Cerium-141	33 d	β^a	Fission
Cerium-144	285 d	β^a	Fission
Promethium-147	2.6 y	β	Fission
Samarium-151	93 y	β	Fission
Europium-154	16 y	β^a	Fission and N.C.
Europium-152	12 y	β^a	Fission and N.C.
Lead-210	22 y	β	Daughter of Polonium-214
Radon-222	3.8 d	α	Daughter of Radium-226
Radium-226	$1.6 \cdot 10^5$ y	α^a	Daughter of Thorium-230
Thorium-230	$8 \cdot 10^4$ y	α	Daughter of Uranium-234
Thorium-229	$7.3 \cdot 10^3$ y	α^a	Daughter of Uranium-233
Uranium-234	$2.4 \cdot 10^5$ y	α	Daughter of Proactinium-234
Uranium-235	$7.1 \cdot 10^8$ y	α^a	Natural source, daughter of Pu-239
Neptunium-237	$2.1 \cdot 10^6$ y	α	N.C. and daughter of Americium-241
Plutonium-238	87 y	α	N.C. and daughter of Curium-242
Plutonium-238	$2.4 \cdot 10^4$ y	α	N.C.
Plutonium-238	$6.6 \cdot 10^3$ y	α	N.C.
Plutonium-238	15 y	α	N.C.
Plutonium-238	$3.87 \cdot 10^6$ y	α	N.C.
Americium-241	433 y	α	N.C. and daughter of Plutonium-241
Americium-241	$7.37 \cdot 10^3$ y	α	N.C.
Curium-242	163 d	α	N.C.
Curium-244	18 y	α	N.C.

a) with associated penetrating gamma radiation

b) orbital Electron Capture

c) Neutron Capture

**Annexes du
Chapitre 3**

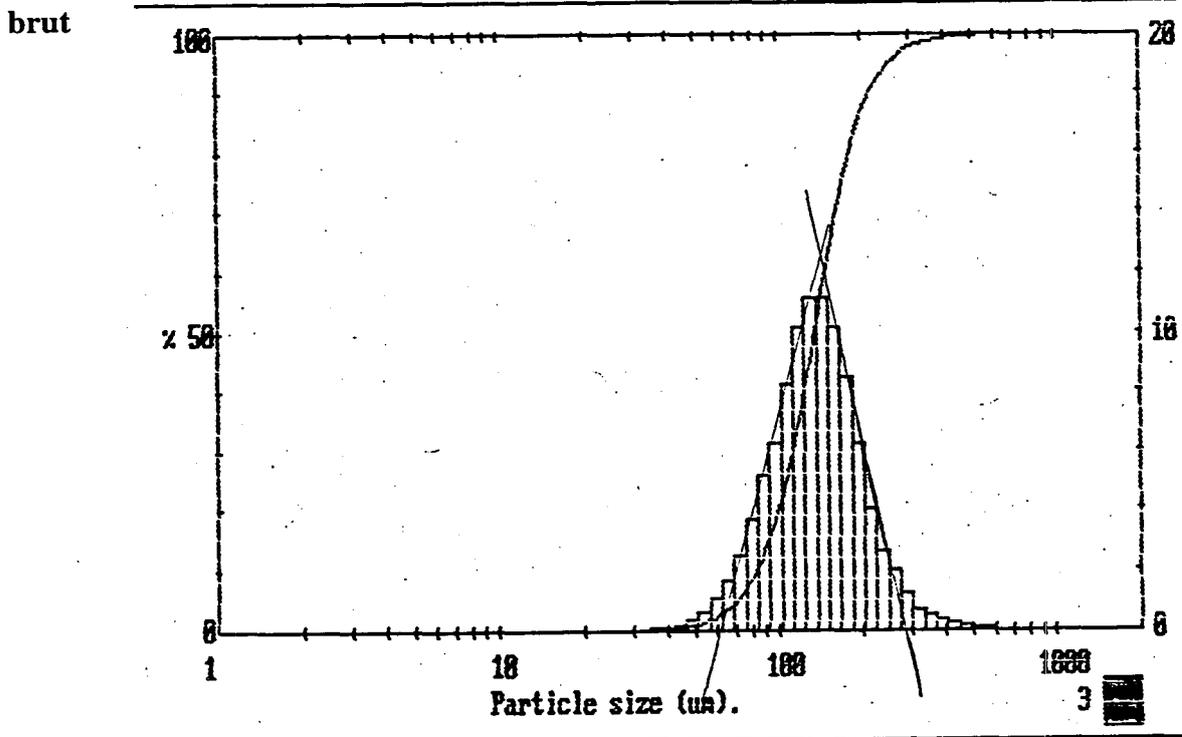


ANNEXE 3.1

Tableau A.3.1: Composition minéralogique du sable d'Entraigues En-38

MAJEURS	%	TRACES	ppm
SiO ₂	81,48	Ba	24
Al ₂ O ₃	6,7	Co	700
Fe ₂ O ₃	1,35	Cr	<10
MnO	0,01	Cu	<10
MgO	0,03	Ni	<34
CaO	0,64	Sr	<10
Na ₂ O	3,24	V	<10
K ₂ O	4,7	Rb	<10
TiO ₂	0,17		
P ₂ O ₅	traces		
Perte au feu	0,37		
Total	98,7		

Figure A.3.1.1: Composition granulométrique du sable d'Entraigues En-38



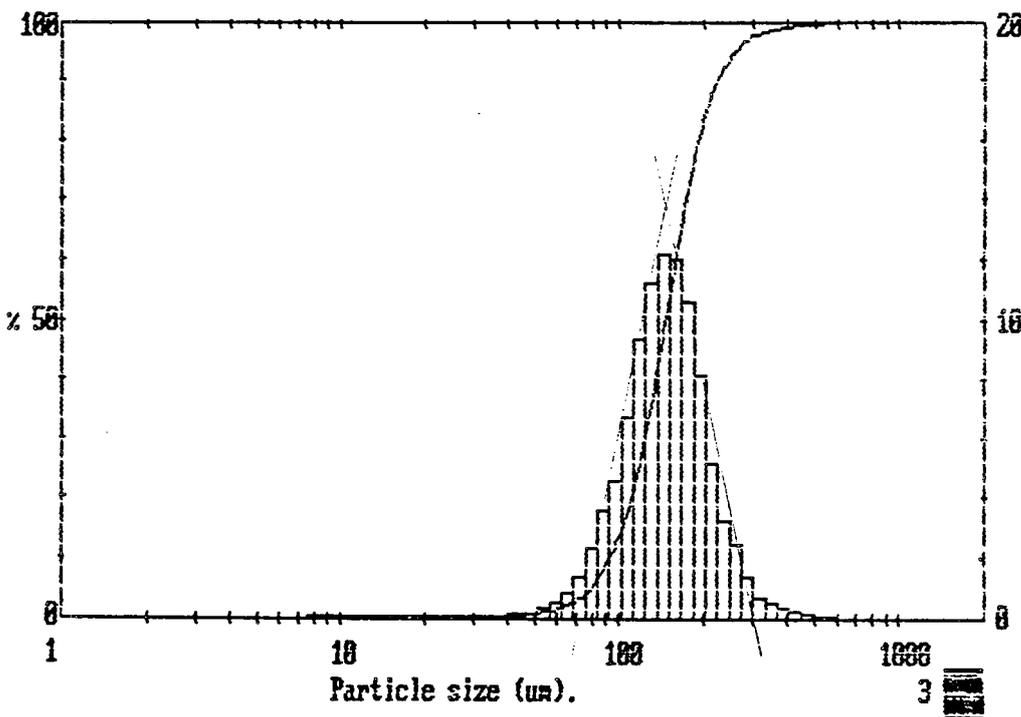
$D[3,2] = \frac{\sum f_i d_i^3}{\sum f_i d_i^2} = \frac{\sum m_i}{\sum (m_i / d_i)} d_{SV} = d_V^3 / d_S^2$ (diamètre surface/volume ou diamètre moyen pondéré par la surface des particules)

$D[4,3] = \frac{\sum f_i d_i^4}{\sum f_i d_i^3}$ (moyenne en volume ou en poids)

Upper in Lower Under				Upper in Lower Under				Upper in Lower Under				Span
				124	18.4	101	21.9	11.6	0.0	9.48	0.1	0.97
				101	11.5	83.3	10.4	9.48	0.0	7.78	0.1	D[4,3]
				83.3	6.2	68.3	4.2	7.78	0.0	6.39	0.1	144.63µm
				68.3	2.7	56.1	1.6	6.39	0.0	5.24	0.1	
600	0.2	492	99.8	56.1	1.0	46.0	0.6	5.24	0.0	4.30	0.1	D[3,2]
492	0.4	404	99.4	46.0	0.3	37.8	0.3	4.30	0.0	3.53	0.1	117.00µm
404	0.9	332	98.5	37.8	0.1	31.0	0.1	3.53	0.0	2.90	0.1	
332	1.9	272	96.5	31.0	0.0	25.5	0.1	2.90	0.0	2.38	0.0	D[v, 0.9]
272	4.7	224	91.8	25.5	0.0	20.9	0.1	2.38	0.0	1.95	0.0	212.60µm
224	10.4	183	81.4	20.9	0.0	17.1	0.1	1.95	0.0	1.60	0.0	
183	18.8	151	62.7	17.1	0.0	14.1	0.1	1.60	0.0	1.32	0.0	D[v, 0.1]
151	22.3	124	40.3	14.1	0.0	11.6	0.1	1.32	0.0	0.50	0.0	82.48µm
Source = :Sample				Beam length = 2.4 mm				Model indp				D[v, 0.5] 134.65µm
Focal length = 300 mm				Residual = 0.402 %				Volume Conc. = 0.2217%				
Presentation = stnd				Obscuration = 0.1279				Sp. S.A 0.0513 m ² /cc.				

Figure A.3.1.2: Composition granulométrique du sable d'Entraigues En-38 lavé

Upper in Lower Under				Upper in Lower Under				Upper in Lower Under				Span
				124	16.0	101	14.7	11.6	0.0	9.48	0.3	0.89
				101	8.2	83.3	6.4	9.48	0.0	7.78	0.2	D[4,3]
				83.3	3.7	68.3	2.7	7.78	0.0	6.39	0.2	154.13µm
				68.3	1.4	56.1	1.3	6.39	0.1	5.24	0.1	
600	0.2	492	99.8	56.1	0.5	46.0	0.8	5.24	0.0	4.30	0.1	D[3,2]
492	0.4	404	99.3	46.0	0.2	37.8	0.6	4.30	0.0	3.53	0.0	124.16µm
404	0.9	332	98.4	37.8	0.1	31.0	0.5	3.53	0.0	2.90	0.0	
332	2.2	272	96.3	31.0	0.1	25.5	0.4	2.90	0.0	2.38	0.0	D[v, 0.9]
272	5.8	224	90.5	25.5	0.0	20.9	0.4	2.38	0.0	1.95	0.0	220.64µm
224	13.5	183	77.0	20.9	0.0	17.1	0.4	1.95	0.0	1.60	0.0	
183	22.8	151	54.2	17.1	0.0	14.1	0.3	1.60	0.0	1.32	0.0	D[v, 0.1]
151	23.5	124	30.7	14.1	0.0	11.6	0.3	1.32	0.0	0.50	0.0	91.75µm
Source = :Sample				Beam length = 2.4 mm				Model indp				D[v, 0.5] 145.60µm
Focal length = 300 mm				Residual = 0.376 %				Volume Conc. = 0.1468%				
Presentation = stnd				Obscuration = 0.0822				Sp. S.A 0.0483 m ² /cc.				



ANNEXE 3.2

Tableau A.3.2.1: Pentés (I/Q) et valeurs de potentiel pour le sable d'Entraigues en solution de NaCl

NaCl	pH	I/Qe (ml/mm)	Coefficient de régression (r^2)	$\zeta(Cp=-14,13)(mV)$	$\zeta(Cp=-1,3)(mV)$
10-5 M	4,02	14,2	0,576	-200,646	-18,46
	6,02	20,36	0,879	-287,6868	-26,468
	7,06	21,03	0,998	-297,1539	-27,339
	8,08	22,04	0,998	-311,4252	-28,652
	9,08	24,97	0,99	-352,8261	-32,461
	10,04	31,84	0,982	-449,8992	-41,392
10-4 M	4,03	11,43	0,568	-161,5059	-14,859
	6	19,35	0,993	-273,4155	-25,155
	7	23,54	0,977	-332,6202	-30,602
	8,03	24,76	0,999	-349,8588	-32,188
	9,07	28,93	0,998	-408,7809	-37,609
	10,04	31,51	0,966	-445,2363	-40,963
10-3M	4,3	11,45	0,8	-161,7885	-14,885
	6,43	20,64	0,996	-291,6432	-26,832
	7,06	23,67	0,961	-334,4571	-30,771
	8,02	25,03	0,995	-353,6739	-32,539
	9,01	29,24	0,979	-413,1612	-38,012
	9,83	31,9	0,982	-450,747	-41,47
10-2 M	4,05	7,34		-103,7142	-9,542
	6,06	8,07	0,966	-114,0291	-10,491
	7,05	11,76	0,9	-166,1688	-15,288
	8,01	11,89	0,909	-168,0057	-15,457
	8,98	12,03	0,944	-169,9839	-15,639
	10,03	17,7	0,994	-250,101	-23,01
10-1 M	4	3,17	0,98	-44,7921	-4,121
	6	7,12	0,99	-100,6056	-9,256
	7	9,13	0,99	-129,0069	-11,869
	8	9,76	0,99	-137,9088	-12,688
	9	12,91	1	-182,4183	-16,783
	10	15,68	1	-221,5584	-20,384

Tableau A.3.2.2: Pentes (I/Q) et valeurs de potentiel pour le sable d'Entraigues en solution de CaCl₂

CaCl ₂	pH	I/Qe (ml/mm)	Coefficient de régression(r ²)	ζ(Cp=-14,13)(mV)	ζ(Cp=-1,3)(mV)
3.10-5 M	4,21	11,61	0,974	-164,0493	-15,093
	5,79	14,74	0,986	-208,2762	-19,162
	6,27	16,29	0,998	-230,1777	-21,177
	7,7	19,6	0,997	-276,948	-25,48
	8,84	20,22	0,998	-285,7086	-26,286
	9,31	25,24	0,993	-356,6412	-32,812
3.10-4 M	4,3	7,49	0,978	-105,8337	-9,737
	6,73	13,32	0,995	-188,2116	-17,316
	7,76	13,97	0,999	-197,3961	-18,161
	7,92	14,64	0,996	-206,8632	-19,032
	8,98	15,1	0,992	-213,363	-19,63
	9,97	16,2	0,993	-228,906	-21,06
3.10-3M	4,13	4,22	0,946	-59,6286	-5,486
	5,95	8,05	0,956	-113,7465	-10,465
	7,16	9,4	0,982	-132,822	-12,22
	7,95	10,38	0,977	-146,6694	-13,494
	8,82	10,6	0,982	-149,778	-13,78
	9,69	12	0,987	-169,56	-15,6

ANNEXE 3.3

Mode de préparation des latex commercialisés

De nombreux facteurs entrent dans la préparation des particules de latex. La méthode standard est une polymérisation en émulsion en milieu aqueux dispersant faisant intervenir un monomère (ex : styrène) sujet à polymérisation radicalaire et très peu soluble dans l'eau, un initiateur radicalaire soluble dans l'eau et un émulsifiant, molécule soluble composée d'une chaîne hydrophobe (chaîne alkyl) et d'une partie hydrophile (groupe sulfate, carboxylate).

La préparation se fait en réacteurs semi-fermés chauffés en 3 étapes principales :

1. La méthode standard pour la préparation des latex polystyrène commence avec la formation de micelles par la dispersion du surfactant dans l'eau et l'ajout de l'initiateur et du monomère mécaniquement dispersé. Les radicaux libres initient la polymérisation dans la phase aqueuse en formant des oligomères capturés par les micelles.

2. De petites quantités de monomère diffusent ensuite vers les micelles où le processus de polymérisation se poursuit. Le nombre de particules formées est contrôlé par la concentration en surfactant. De ce fait, les monomères ne migrent que vers un nombre limité de particules en cours de polymérisation et les particules augmentent de taille. La taille des particules sera fixée par soutirage de l'excès de monomères libres. Les tailles typiques de particules obtenues se situent entre 50 nm et 3 μm .

3. Suit une étape de désorption de l'émulsifiant qui peut se faire par dialyse ou par échange ionique sur une résine. L'utilisation du surfactant tend à être éliminé : les latex utilisés dans cette étude sont préparés sans surfactant. Cette préparation est possible généralement pour des latex entre 0,2 et 2 μm . Le processus de polymérisation est alors contrôlé par des facteurs tels que la concentration en monomère, la vitesse d'agitation ou la concentration en initiateur.

Les particules possédant un groupement spécifique en surface (ester acrylique, chlorométhyl, groupe carboxylate) sont obtenues en introduisant ce groupement dans la solution à polymériser; on a alors une copolymérisation.

Le fournisseur Polysciences spécifie qu'il n'y a pas de rétractation des latex au cours de séchage.

Figure A.3.3.1: Spectre d'adsorption au spectrophotomètre Hitachi pour une suspension de latex de 0,79 μm préparée en eau distillée à une concentration de 100 mg/l

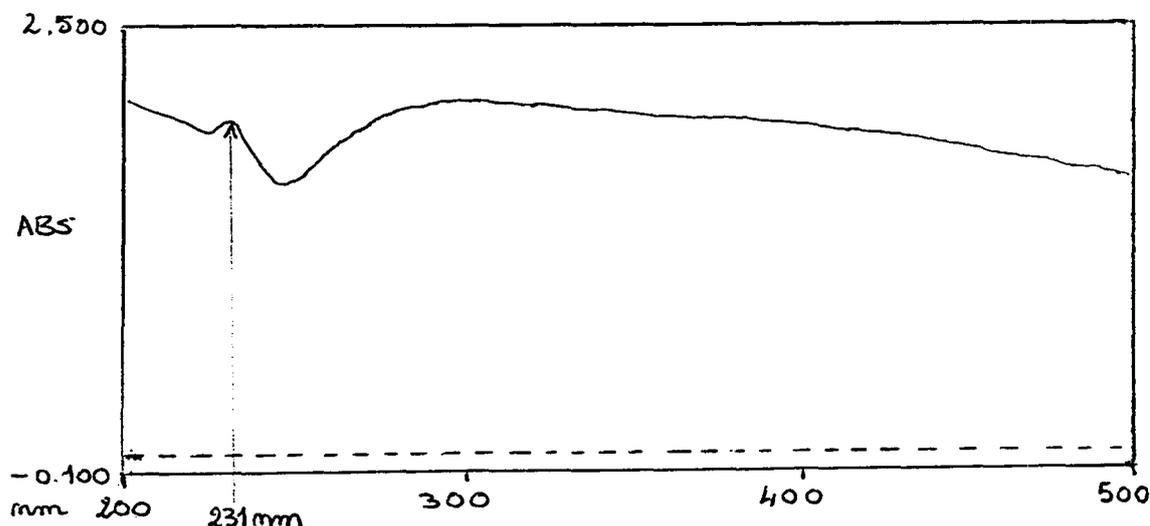


Figure A.3.3.2: Exemple de droite d'étalonnage pour une suspension de latex de 0,79 μm en eau distillée (spectrophotomètre Hitachi) ($\lambda = 260 \text{ nm}$)

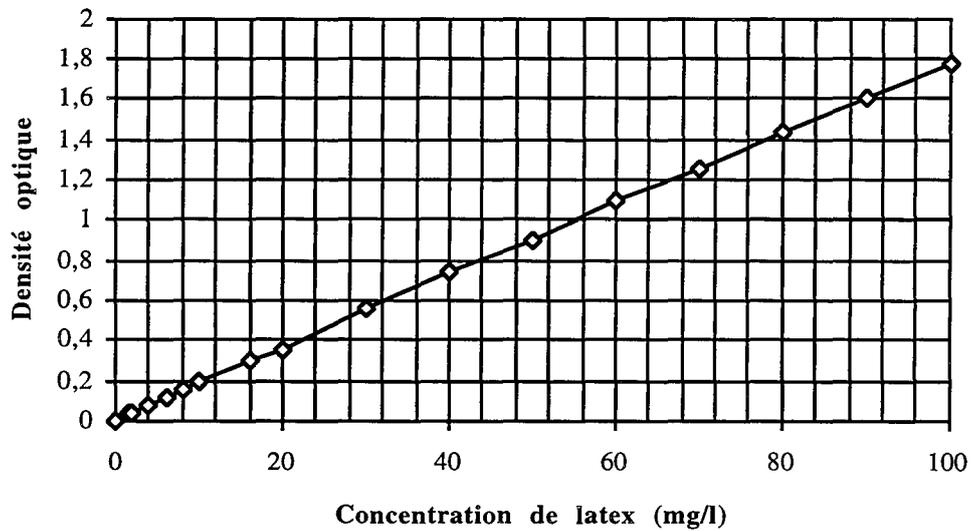


Figure A.3.3.3 Courbe d'étalonnage obtenue par gradient de concentration pour une suspension de latex de 0,25 μm (Spectrophotomètre Gilson $\lambda = 371 \text{ nm}$, gamme 2)

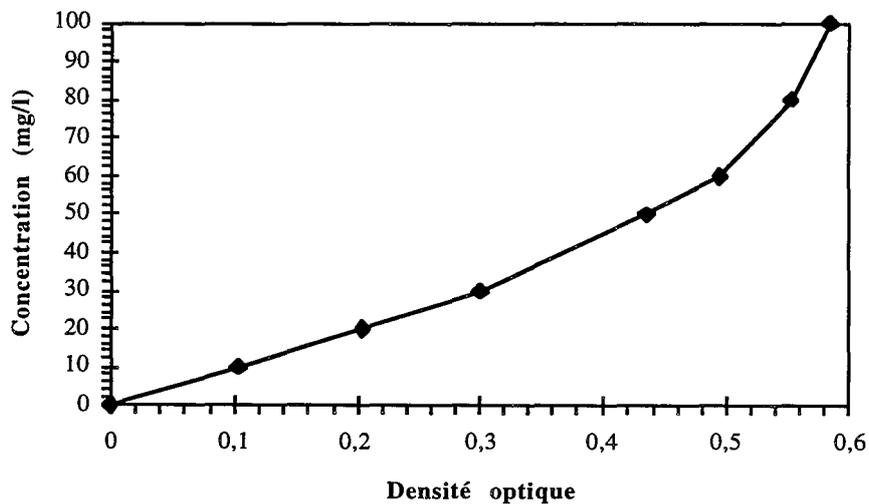


Tableau A.3.3.1: Droites d'étalonnage des latex de différents diamètres pour le spectrophotomètre Hitachi et Gilson

d_p = diamètre de particules - λ = longueur d'onde

d_p (μm)	λ (nm)	Etalonnage Hitachi		Etalonnage Gilson	
		[latex] = a*D.O	r^2	Courbe 3°degré	r^2
0,11	300	73,12	0,999	$285,13\text{DO}-481,03\text{DO}^2+698,82\text{DO}^3$	0,997
0,21	371	74,58	0,999	$(10^{-4}) 285,13\text{DO}-481,03\text{DO}^2+698,82\text{DO}^3$	0,999
				$(10^{-3}) 162,49\text{DO}-89,04\text{DO}^2+251,3\text{DO}^3$	0,999
				$(10^{-2}) 163,28\text{DO}-112,03\text{DO}^2+285,03\text{DO}^3$	0,999
	231			sur 0-10mg/l linéaire a = 31,25 $1,782h-0,225h^2+0,02h^3$	0,996 0,998
0,25	371	41,37	0,998	partie linéaire (-->40mg/l) a = 99,25 $7,44\text{Hteur}-1,04\text{Hteur}^2+0,00833\text{Hteur}^3$ (Hauteur en cm)	
0,55	371			$0,24-0,408\text{DO}-1,125\text{DO}^2-$ $0,147\text{DO}^3+0,0064\text{DO}^4$	
0,79	231	53,19		$230,13\text{DO}-627,58\text{DO}^2+1464,5\text{DO}^3$	0,999
	260	55,57	0,999		

Mesure du potentiel zéta des particules de latex

* Définition du potentiel d'écoulement et bilan des forces

La mesure du potentiel zéta des particules de latex s'effectue par électrophorèse, méthode dont le principe est voisin de celui de la mesure de potentiel d'écoulement. Sous l'action d'un champ électrique, les particules vont se déplacer dans une phase liquide continue. Il se crée alors un déplacement relatif des deux parties de la double couche associée à l'interface particule-solution. Dans ce cas, une particule est soumise aux forces suivantes [Figure A.3.3.4] :

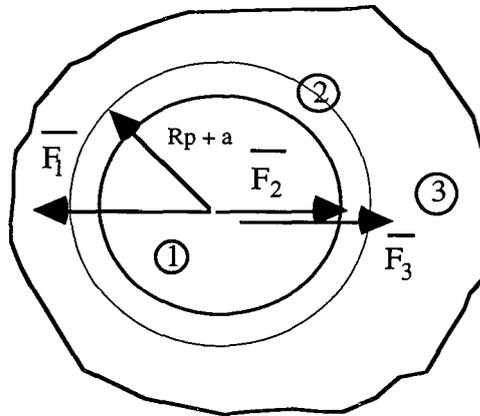
- la force électrostatique qui déplace la particule : $F_e = qE$
- la force de frottement visqueux opposée au déplacement : $F_f = 6 \pi \mu a_p v$
- la force de rappel due à l'asymétrie de l'atmosphère ionique déformée au-delà de la surface de cisaillement : F_r . Cette force engendre un effet retardateur sur la mobilité électrophorétique (u_e).

La vitesse limite v de la particule est atteinte rapidement après application du champ électrique E . A l'équilibre, $F_e + F_f + F_r = 0$, de ce bilan est déduite la mobilité électrophorétique définie comme :

$$u_e = \frac{v}{E}$$

La fonction F_r est une fonction complexe liée notamment à la force ionique du milieu. Dans un certain nombre de cas limites, des expressions simplifiées entre la mobilité électrophorétique et le potentiel zéta sont obtenues en fonction de la taille relative de la double couche et de la particule.

Figure A.3.3.4 Bilan des forces sur une particule soumise à l'action d'un champ électrique 1. particule, 2. surface de cisaillement, 3. atmosphère ionique, F_1 force électrostatique, F_2 force de frottement, F_3 force de rappel ionique



* *Conversion des mobilités en potentiel zéta*

Lorsque $\kappa a_p < 0,1$, on utilise l'équation suivante en appliquant κa_p très petit :

$$u_e = -\frac{2}{3} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\mu} \zeta$$

Lorsque κa_p est grand ($\kappa a_p > 200$), ce qui est presque toujours le cas pour les suspensions aqueuses, on emploie la formule de Smoluchowsky (solution analytique pour des particules non déformables et non conductrices en surface) :

$$u_e = -\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\mu} \zeta$$

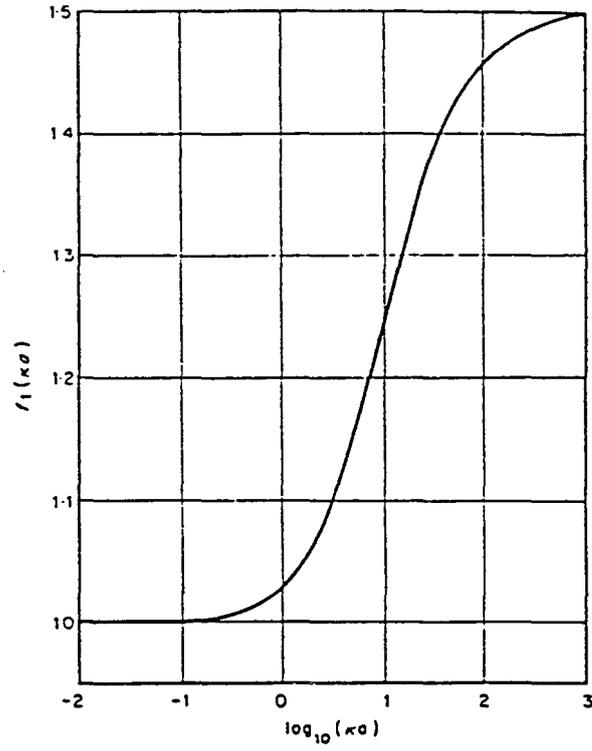
Pour les cas intermédiaires, lorsque l'approximation des faibles potentiels est vérifiée ($|\psi| < 25$ mV), Henry (1931) introduit un facteur correctif prenant en compte l'influence de la conductivité des particules sur le champ électrique au voisinage des particules :

$$u_e = -\frac{2}{3} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\mu} f(\kappa a_p) \zeta$$

La figure A.3.3.5 donne la variation de la fonction de Henry avec κa_p . On retrouve les valeurs de u_e pour les cas extrêmes cités précédemment.

D'autres relations tenant compte d'une conductance de la surface des particules, d'une conductivité de la couche diffuse plus élevée et de la déformation du champ électrique appliqué sont proposées par Hunter (1981).

Figure A.3.3.5 Variation de la fonction de Henry avec κ_p



ANNEXE 3.4

Tableau A.3.4.1: Valeurs de densité optique pour différents diamètres de particules en fonction de la concentration ionique en NaCl

Particules de 0,79 μm

$\lambda = 260 \text{ nm}$

[NaCl](mol/l)	10 mg/l	50 mg/l	[NaCl](mol/l)	95 mg/l
eau distillée	0,17	0,904	eau distillée	1,72
$5 \cdot 10^{-5}$	0,174	0,892	$3,64 \cdot 10^{-3}$	1,717
$5 \cdot 10^{-4}$	0,171	0,896	$3,64 \cdot 10^{-2}$	1,613
$5 \cdot 10^{-3}$	0,152	0,898	0,364	1,526
$5 \cdot 10^{-2}$	0,173	0,917	0,727	1,22
$5 \cdot 10^{-1}$	0,165	0,849	1,09	1,296
1	0,157	0,692	1,45	1,336
1,5	0,158	0,736		
2	0,161	0,749		

$\lambda = 231 \text{ nm}$

[NaCl](mol/l)	13.34 mg/l	26.67 mg/l	40 mg/l	53.34 mg/l
$3,34 \cdot 10^{-5}$	0,286	0,565	0,861	1,109
$3,34 \cdot 10^{-3}$	0,288	0,57	0,841	1,107
$3,34 \cdot 10^{-4}$	0,287	0,587	0,831	1,112
$3,34 \cdot 10^{-3}$	0,289	0,573	0,847	1,11
$3,34 \cdot 10^{-2}$	0,279	0,55	0,841	1,112
0,166	0,235	0,395	0,65	0,759
0,333	0,214	0,385	0,627	0,731

Particules de 0,25 μm - $\lambda = 371 \text{ nm}$

[NaCl](mol/l)	100mg/l	50 mg/l	25 mg/l	10 mg/l	5 mg/l
eau distillée	2,04	1,12	0,58	0,236	0,12
$5 \cdot 10^{-5}$	2,08	1,133	0,582	0,235	0,122
$5 \cdot 10^{-4}$	2,083	1,124	0,578	0,232	0,118
10^{-3}	2,098	1,132	0,577	0,235	0,12
$5 \cdot 10^{-3}$	2,09	1,113	0,55	0,228	0,116
10^{-2}	2,086	1,102	0,573	0,23	0,106
$5 \cdot 10^{-2}$	1,99	0,937	0,548	0,221	0,116
10^{-1}	1,972	0,95	0,491	0,211	0,11
$5 \cdot 10^{-1}$	1,41	0,84	0,48	0,194	0,092

Particules de 0,11 μm - $\lambda = 300 \text{ nm}$

[NaCl](mol/l)	2.5 mg/l	5 mg/l	10 mg/l	30 mg/l	50 mg/l	75 mg/l	100 mg/l
eau distillée	0,037	0,078	0,139	0,407	0,679	0,995	1,325
$5 \cdot 10^{-5}$	0,035	0,086	0,134	0,404	0,681	0,982	1,336
10^{-4}	0,036	0,077	0,135	0,403	0,678	1,001	1,341
$5 \cdot 10^{-4}$	0,041	0,078	0,136	0,404	0,689	0,997	1,325
10^{-3}	0,041	0,077	0,132	0,401	0,679	0,937	1,346
$5 \cdot 10^{-3}$	0,034	0,064	0,11	0,285	0,625	0,901	1,283
10^{-2}	0,032	0,066	0,113	0,292	0,624	0,861	1,274
$5 \cdot 10^{-2}$	0,033	0,062	0,114	0,293	0,551	0,823	1,197
10^{-1}	0,031	0,066	0,13	0,333	0,585	0,801	1,118
$5 \cdot 10^{-1}$	0,03	0,086	0,104	0,074	0,106	0,164	0,138
1	0,032	0,077	0,072	0,048	0,099	0,131	0,112

Tableaux A.3.4.2

Valeurs de densité optique pour des particules de 0,79 μm en fonction de la concentration ionique en CaCl_2

[CaCl ₂](mol/l)	13,34 mg/l	26,67 mg/l	40 mg/l	53,34 mg/l
10^{-5}	0,297	0,519	0,71	1,01
$4 \cdot 10^{-5}$	0,338	0,572	0,845	1,034
$3,4 \cdot 10^{-4}$	0,341	0,58	0,825	1,023
$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,329	0,578	0,812	1,061
$3,3 \cdot 10^{-2}$	0,183	0,331	0,552	0,538
$3,3 \cdot 10^{-1}$	0,185	0,399	0,524	0,536

Valeurs de densité optique pour des particules de 0,79 μm en fonction de la concentration en SrCl_2

[SrCl ₂](mol/l)	1 mg/l	6.25 mg/l	[SrCl ₂](mol/l)	23.4 mg/l
1E-06		0,125	1,70E-06	0,415
3,75E-05	0,028	0,125	3,75E-06	0,418
3,75E-04	0,024	0,118	3,75E-05	0,418
1,88E-03	0,025	0,12	1,88E-04	0,409
3,75E-03	0,028	0,119	3,75E-04	0,41
3,75E-02	0,041	0,11	3,75E-03	0,407
3,75E-01	0,046	0,134	3,75E-02	0,37

Valeurs de densité optique pour des particules de 0,21 μm en fonction de la concentration ionique en SrCl_2

Temps d'agitation	sans agitation		10mn		12h	
	54 mg/l	90 mg/l	54 mg/l	90 mg/l	54 mg/l	90 mg/l
[SrCl ₂](mol/l)						
eau distillée	0,732	1,208	0,73	1,212	0,743	1,277
10^{-4}	0,741	1,214	0,742	1,203	0,754	1,184
10^{-3}	0,74	1,212	0,743	1,209	0,69	1,213
10^{-2}	0,766	1,221	0,739	1,215	0,46	1,059
0,1	0,925	1,338	0,674	1,064	0,17	0,593
0,2	0,897	1,379	0,638	1,072	0,054	0,385

Tableau A.3.4.3: Variation de la quantité d'ions Sodium et Calcium entre l'état initial et final des expériences de mise en contact du sable et des particules de latex de 0,79 μm (pH = 6)

NaCl

[Latex] (mg/l)	10^{-5}	$4 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
53	$-3,87 \cdot 10^{-6}$	$-9,945 \cdot 10^{-5}$	$-1,248 \cdot 10^{-5}$	$-5,913 \cdot 10^{-5}$	$-8,891 \cdot 10^{-4}$
40	$-2,4 \cdot 10^{-6}$	$-1,25 \cdot 10^{-5}$	$-1,47 \cdot 10^{-5}$	$-1,42 \cdot 10^{-4}$	$-5 \cdot 10^{-4}$
27	$-3,14 \cdot 10^{-6}$	$-2,14 \cdot 10^{-6}$	$-3,9 \cdot 10^{-4}$	$-1,55 \cdot 10^{-4}$	$-6,8 \cdot 10^{-4}$
13	$-2,84 \cdot 10^{-6}$	$-3,18 \cdot 10^{-6}$	$-1,43 \cdot 10^{-5}$	$-1,6 \cdot 10^{-4}$	$-6,54 \cdot 10^{-3}$
0,7	$-4,35 \cdot 10^{-6}$	$-3,4 \cdot 10^{-6}$	$-1,06 \cdot 10^{-5}$	$-1,25 \cdot 10^{-4}$	$-1,23 \cdot 10^{-3}$

CaCl₂

[Latex] (mg/l)	10^{-5}	$4 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
53	$-1,0305 \cdot 10^{-6}$	$1,45 \cdot 10^{-8}$	$2,035 \cdot 10^{-7}$
40	$-5,985 \cdot 10^{-7}$	$-5,225 \cdot 10^{-7}$	$-2,165 \cdot 10^{-7}$
27	$-4,2 \cdot 10^{-8}$	$-5 \cdot 10^{-9}$	$6,535 \cdot 10^{-7}$
13	$-9,075 \cdot 10^{-8}$	$-7,55 \cdot 10^{-8}$	$1,1935 \cdot 10^{-6}$
0,7	$-6,502 \cdot 10^{-7}$	$-6,3225 \cdot 10^{-7}$	$-3,2325 \cdot 10^{-7}$

Figures de floculation observées au M.E.B

L'observation au M.E.B de suspensions déstabilisées filtrées permet de constater la présence de trois types de latex :

- des latex isolés que l'on retrouve dans le surnageant (partie supérieure de la suspension dans le tube);
- des latex par doublets ou en chapelets dans le surnageant [Photo 1] et dans la suspension sédimentée;
- des agglomérats de particules dans la suspension sédimentée de 5 à 20 μm [Photo 2].

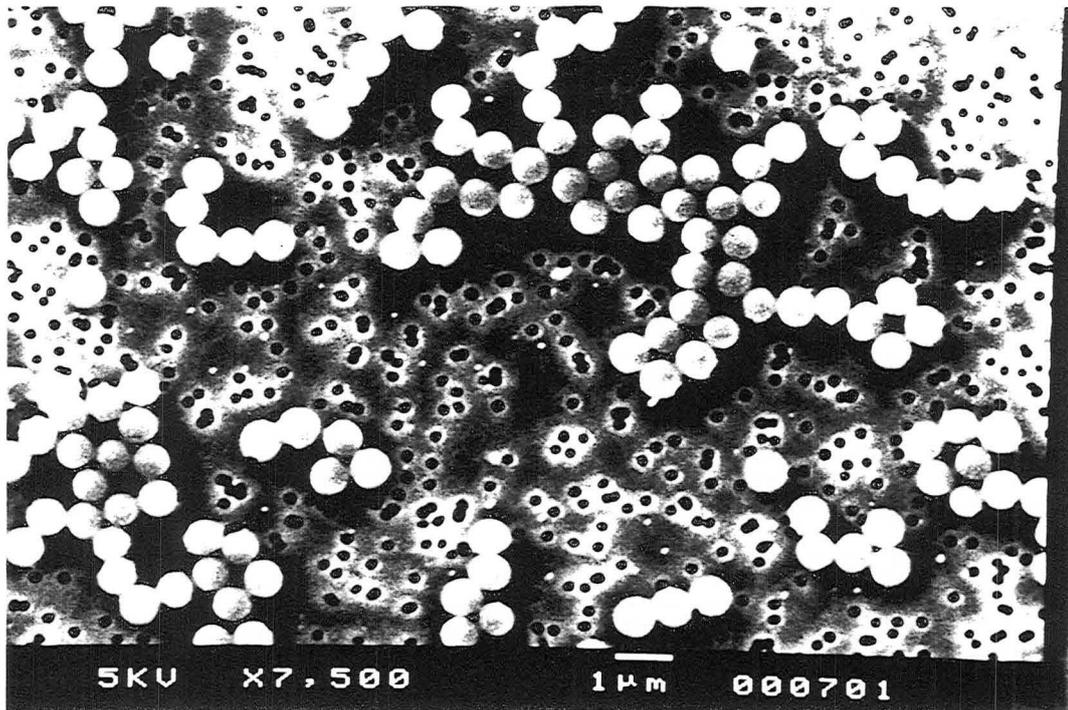


Photo 1 Chapelets de particules dans le surnageant d'une solution déstabilisée (80mg/l-0,79 µm- 10⁻¹ M NaCl) (filtration sur membrane Millipore GTTP 0,2 mm)

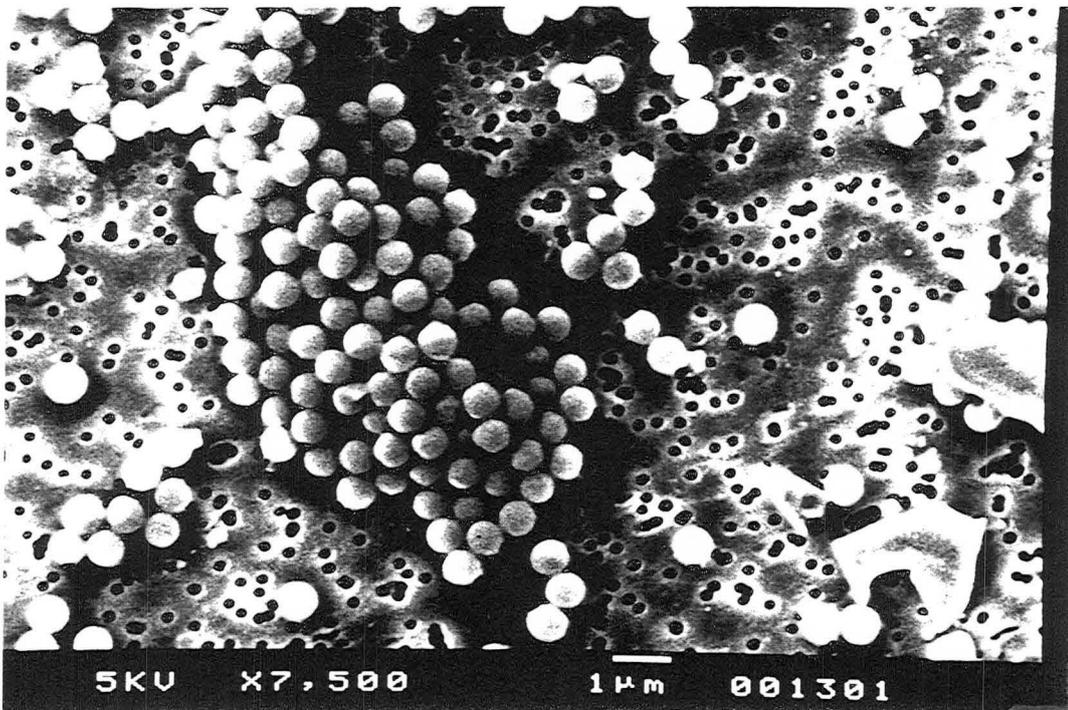
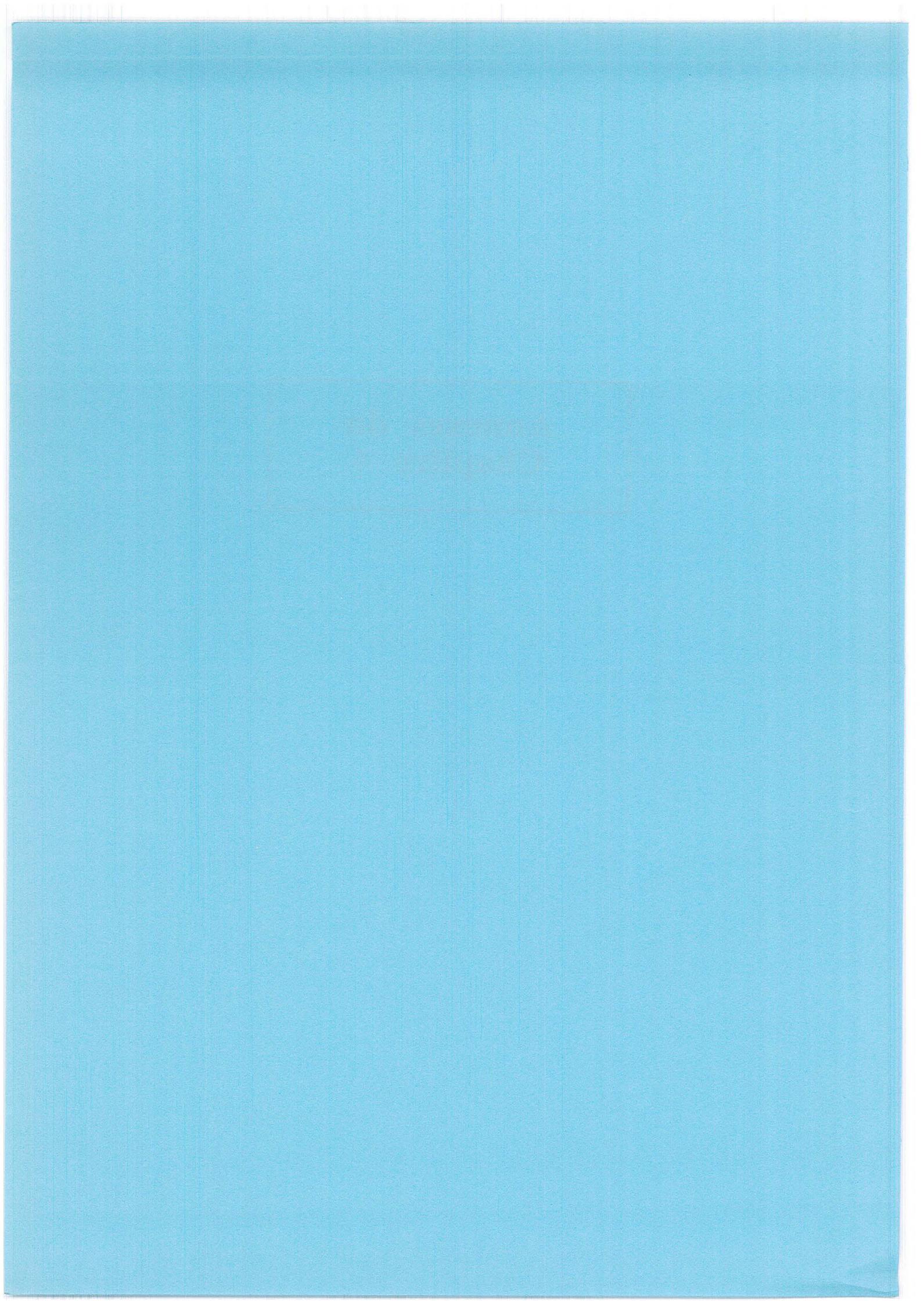


Photo 2 Petit floc de particules dans le culot de sédimentation d'une solution déstabilisée (10mg/l-0,79 µm-10⁻¹ M NaCl) (même filtration que photo 1)

**Annexes du
Chapitre 4**



ANNEXE 4.1

Figure A.4.1.1: Relation entre le débit d'injection et la dispersion dans le circuit externe : $\sigma_{ext} = 0,067728*Q^{-1,042}$

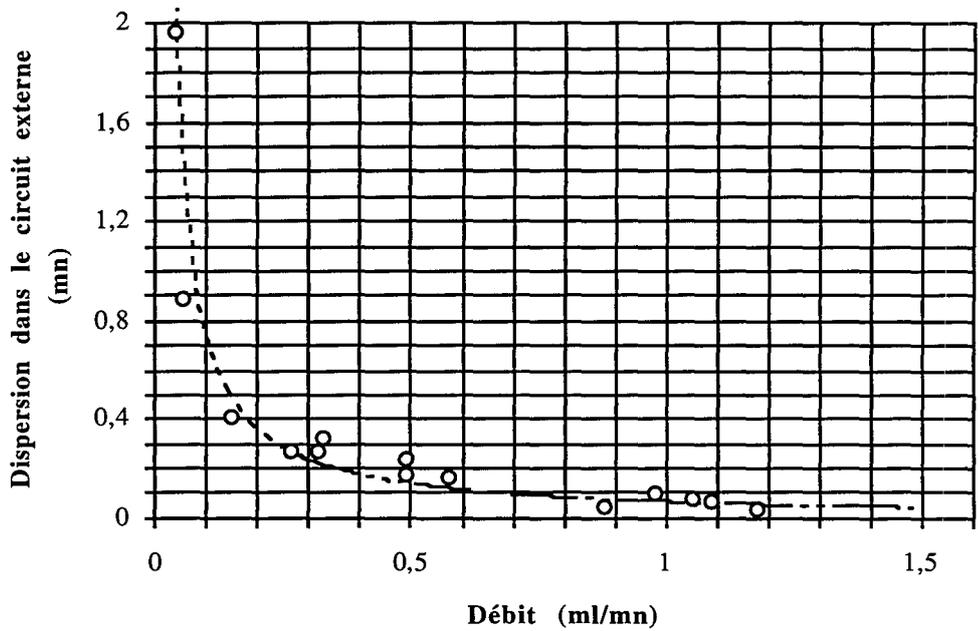
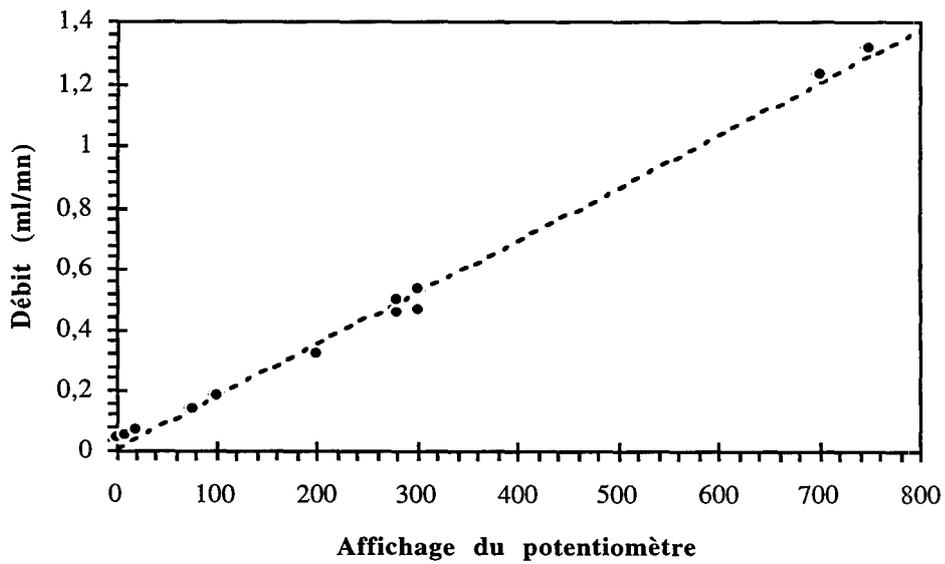


Figure A.4.1.2: Courbe d'étalonnage de la pompe péristaltique Gilson
 $Q = 0,0117 + 0,0017 * \text{graduation du potentiomètre}$ ($r^2=0,994$)



ANNEXE 4.2

Tableau A.4.2.1: Caractéristiques géométriques et physiques des colonnes préparées

Colonne	Diamètre \varnothing (cm)	Hauteur de lit L (cm)	Volume V_T (cm ³)	Masse de sable m_s (g)
PC 1	0,9	7,35	4,676	6,52
PC 2	0,9	7,42	4,72	6,78
PC 3	0,9	7,5	4,77	6,93
PC 4	0,9	7,7	4,9	7,21
PC 5	0,9	7,4	4,7	6,72
PC 6	0,9	7,45	4,74	6,87
PC 7	0,9	7,35	4,676	6,85
PC 8	0,9	7,65	4,87	6,97
PC 9	0,9	6,7	4,262	6,06
PC 10	0,9	7,7	4,898	7,03
PC 11	0,9	7,8	4,96	7,07
GC 1	0,9	13,85 puis 13,4	8,81 puis 8,525	15,312

PC : petite colonne; GC : grande colonne

Le changement de hauteur de la colonne GC 1 est dû au remplacement du piston suite à un tassement du lit poreux après une injection de particules.

Tableau A.4.2.2: Caractéristiques hydrodynamiques du circuit externe et des colonnes préparées

Colonne	$V_{\text{ext}\% \text{cond}} / V_{\text{ext}\% \text{D.O}}$	Volume poreux (cm ³)	Variance de la colonne (σ^2)	Nbre de mélangeurs J	Porosité ϵ_T
PC 1	0,323/0,62	2,156	0,147 (0,98 ml/mn)	290	0,461
PC 2	0,39/0,48	2,135	0,623 (0,14 ml/mn)	280	0,452
PC 3	0,39/0,48	2,21		240	0,463
PC 4	0,257/0,357	2,16	0,085 (0,93 ml/mn)	80	0,445
PC 5	0,325/0,425	2,05	0,388 (0,475 ml/mn)	55	0,456
PC 6	0,257/0,357	2,28		60	0,449
PC 7	0,325/0,425	2,41	0,7 (0,16 ml/mn)	340	0,51
PC 8	0,257/0,357	2,26	0,89 (0,17 ml/mn)	197	0,464
PC 9	0,325/0,58	2,22	3,08 (0,18 ml/mn)	50	0,459
PC 10	0,257/0,513	2,05	0,6 (0,42 ml/mn)	60	0,454
PC 11	0,325/0,58	2,27	0,364 (0,25 ml/mn)	230	0,458
GC 1	0,317/0,559 puis 0,42/0,51	4,095	0,237 (1 ml/mn)	340	0,46

La porosité du milieu poreux peut être calculée de 2 façons:

$$\epsilon_T = \frac{V_p}{V_T} \text{ ou } \epsilon_T = 1 - \frac{m_s}{\rho_s V_T}$$

La valeur du tableau est calculée par la première formule qui est la plus précise. Le calcul par la deuxième formule est une confirmation ou une première approximation.

ANNEXE 4.3

Tableau A.4.3.1 Paramètres du traçage et de l'injection de suspensions colloïdales pour les différentes colonnes

Type I Colonne préconditionnée en eau - Injection d'une suspension préparée en présence d'un sel

Colonne	N°exp	[latex] (mg/l)	Débit (ml/mn)	I (mol/l)	φ (μm)	pH	LO/ gamme	Vp	J	ε	
PC1	1	100	0,0674	10 ⁻⁴ NaCO3	0,21	8,8	231/0,2	2,15	290	0,463	
	2	"	0,064	10 ⁻⁴ NaCO3	0,21	8,8	231/0,2	-	-	-	
	3	"	0,064	10 ⁻⁴	"	5,85	231/0,2	2,3			
	5	"	0,575	10 ⁻⁴	"	5,85	231/0,2	2,13	216	0,456	
	6	"	1,21	10 ⁻⁴	"	5,85	231/0,2	2,14	110	0,458	
	7	"	0,064	10 ⁻²	"	5,85	231/0,2	2,17	167	0,464	
	9	"	0,0726	10 ⁻³	"	5-6	231/0,2	2,17	177	0,464	
	10	"	0,571	10 ⁻³	"	"	231/0,2	2,12	-	0,454	
	11	"	0,55	10 ⁻²	"	"	231/0,2	2,02	93	0,432	
	12	"	0,162	10 ⁻²	"	"	231/0,2	2,1	102	0,449	
	13	"	0,137	10 ⁻²	"	"	231/0,2	2,14	87	0,458	
	14	"	0,98	10 ⁻⁴	"	"	"	1,97	40	0,422	
	15	"	1,023	10 ⁻³	"	"	"	[2,29]	40	-	
	16	"	0,139	10 ⁻³	"	"	"	-	-	-	
	17	"	0,055	10 ⁻³	"	"	"	2,11	130	0,452	
	18'	"	0,05	10 ⁻²	"	"	"	2,2	87	0,47	
	25	"	0,05	10 ⁻⁴	"	"	"	371/2	2,02	-	0,432
	26	"	0,457	10 ⁻⁴	"	"	"	-	-	-	
	27	"	0,047	10 ⁻³	"	"	"	2	144	0,428	
	28	35	0,822	10 ⁻⁴	"	"	"	-	-	-	
	29	100	0,0488	10 ⁻²	"	"	"	2,06	145	0,441	
	30	"	0,954	10 ⁻⁴	"	"	"	2,09	100	0,447	
	31	"	0,9515	10 ⁻³	"	"	"	2,13	105	0,456	
	32	"	0,498	10 ⁻³	"	"	"	2	71	0,422	
	33	"	0,145	10 ⁻²	"	"	"	2,04	63	0,437	
	34	"	0,97	10 ⁻²	"	"	"	2,07	130	0,464	
	35	20	0,495	10 ⁻²	0,226	"	"	371/2	2,07	70	0,42
	36	"	0,965	10 ⁻²	0,226	"	"	"	2,17	50	0,413
	37	"	0,994	10 ⁻⁴	0,226	"	"	"	1,92	35	0,441
	38	"	0,5	10 ⁻⁴	0,226	"	"	"	-	-	-
	39	100	0,49	10 ⁻²	0,21	"	"	"	1,93	103	0,413
	40	"	0,046	10 ⁻²	0,79	"	"	231/2	1,92	90	0,411
	43	"	0,0464	10 ⁻²	0,11	"	"	300/2	2	88	0,449
	PC2	1	100	0,0165	10 ⁻³	0,25	"	371/2	2,12	243	0,449
	PC4	1	10	0,924	10 ⁻⁴	0,25	"	"	2,16	50	0,445
	PC5	1	100	0,042	10 ⁻³	0,11	"	300/2	2,05	55	0,456
	PC6	1	100	0,048	10 ⁻³	0,25	"	371/2	2,23	60	0,449
	PC7	1	100	0,03	10 ⁻³	0,55	"	371/2	2,41	340	0,451
	PC8	1	10	0,151	10 ⁻⁴	0,25	"	"	2,26	197	0,464
	PC9	1	100	0,0442	10 ⁻²	0,25	"	"	2,22	50	0,459
	PC10	1	20	0,165	10 ⁻²	0,25	"	"	2,05	60	0,454
	GC1	1	20	0,487	10 ⁻²	0,25	"	371/2	4,095	340	0,46

Type II Colonne préconditionnée avec une solution de concentration ionique identique à celle de l'injection colloïdale

Colonne	N°exp	[latex] (mg/l)	Débit (ml/mn)	I (mol/l)	ø (µm)	pH	LO/gamme	Vp	J	ε
PC1	18	100	0,237	10 ⁻²	0,21	5-6	231/0,2	2,15	150	0,463
	19	50	0,137	10 ⁻²	"	"	"	2,15	-	0,463
	21	10	0,14	10 ⁻⁴	"	"	"	2,15	76	0,463
	23	10	0,141	10 ⁻²	"	"	"	2,08	-	-
	24	100	0,203	10 ⁻⁴	"	"	"	-	60	-
	24'	100	0,144	10 ⁻²	"	"	"	-	-	-
PC3	1	10	0,438	10 ⁻²	0,25	"	371/1	2,21	240	0,463
PC11	1	10	0,165	10 ⁻²	0,25	"	371/2	2,27	230	0,458

Tableau A.4.3.2 : Paramètres qualitatifs des courbes expérimentales

Colonne	N°exp	Débit (ml/mn)	V _{pp}	V ₅₀	V ₈₅	ΔV	ΔV ₀	ΔV'	V ₅₀ /V _{pp}	Pente
PC1	3	0,064	0,76	1,05	-	-	-	-	1,38	1,72
	5	0,575	0,73	1,24	-	-	-	-	1,7	0,98
	6	1,21	0,68	0,96	-	-	-	-	1,41	1,78
	7	0,064	2,62	3,96	-	-	-	-	1,51	0,373
	9	0,0726	1,77	2,82	-	-	-	-	1,59	0,476
	10	0,571	0,92	1,32	-	-	-	-	1,43	1,25
	11	0,55	0,9	2,38	-	-	-	-	2,64	0,337
	12	0,162	1,32	2,7	-	-	-	-	2,045	0,362
	13	0,137	1,5	2,88	-	-	-	-	1,92	0,362
	14	0,98	0,56	2	-	-	-	-	3,57	0,347
	15	1,023	0,82	1,28	-	-	-	-	1,56	1,087
	16	0,139	1,18	1,8	-	-	-	-	1,52	0,8
	17	0,055	1,15	1,8	-	-	-	-	1,56	0,77
	25	0,05	1,05	1,87	5,65	2,02	0,088	22,97	1,78	0,61
	26	0,457	0,82	1,25	3,72	1,976	0,088	22,45	1,52	1,163
	27	0,047	2,4	3,42	6,3	0,842	0,088	9,57	1,425	0,49
	29	0,0488	3,88	6,22	12,6	1,026	0,088	11,65	1,6	0,213
	30	0,954	0,8	1,12	1,78	0,589	0,088	6,7	1,4	1,56
	31	0,9515	0,8	2,3	5	1,174	0,088	13,34	2,875	0,34
	32	0,498	1,25	2,77	5,8	1,094	0,088	12,4	2,216	0,329
33	0,145	2,68	5,32	11,95	1,246	0,088	14,16	1,985	0,19	
34	0,97	0,95	3,7	9,68	1,616	0,088	18,37	3,895	0,182	
35	0,495	0,8	1,59	28,6	16,99	0,088	193	1,99	0,633	
36	0,965	0,63	1,26	28,4	21,54	0,088	244,77	2	0,793	
37	0,994	0,6	1,05	14,3	12,62	0,088	143,4	1,75	1,11	
38	0,5	0,33	0,98	26,98	26,53	0,088	301,5	2,97	0,77	
39	0,49	2	8,8	23	1,613	0,088	18,34	4,4	0,0735	
40	0,046	0,7	8,3	-	-	-	-	11,86	0,066	
43	0,0464	16,7	22,6	-	-	-	-	1,35	0,085	
PC2	1	0,0165	2,3	6	17,1	1,85	0,056	33	2,6	0,135
PC4	1	0,924	0,7	1,16	5,05	3,35	0,124	27	1,66	1,087
PC5	1	0,042	1,3	1,76	5	1,84	0,118	15,6	1,35	1,087
PC6	1	0,048	0,72	1,45	10,3	6,1	0,113	54	2,01	0,684
PC7	1	0,03	0,8	0,96	1,64	13,5	0,0475	28,3	1,2	3,12
PC8	1	0,151	0,7	2,78	13	3,7	0,062	59,2	3,97	0,24
PC9	1	0,0442	3	8,8	19	1,16	0,124	9,35	2,93	0,086
PC10	1	0,165	0,76	10	-	-	-	-	13,1	0,054

Tableau A.4.3.3 Comparaison du temps de transfert et de la dispersion hydrodynamique pour des expériences sur colonne à état de surface modifié (PC 1)

N°exp	Force ionique (mol/l)	Débit (ml/mn)	t_{pm}	μ_1	K_{im}	J	t_M	t_M'	t_D
29	10^{-2}	0,048	42,2	45,16	0,068	145	1,76	0,105	0,145
33	10^{-2}	0,145	14,07	14,96	0,0637	63	0,352	0,02	0,112
32	10^{-3}	0,498	4,02	4,25	0,058	71	0,205	0,0106	0,0283
30	10^{-4}	0,954	2,19	2,25	0,027	38	0,047	0,0012	0,011
34	10^{-2}	0,97	2,13	3,96	0,0483	130	0,181	0,0079	0,0082

ANNEXE 4.4

Tableau A4.4.1 : Valeurs de V_{50}/V_{pp} et des pentes des courbes d'éluion pour différents états surfaciques du sable d'Entraigues (milieu vierge (valeurs soulignées), milieu à occupation surfacique faible ($V_p = 2,15 \text{ cm}^3/\text{J}=200$), milieu avec diminution de 5% du volume poreux ($V_p = 2,05 \text{ cm}^3/\text{J}=100$)).

Concentration ionique (M)	$V_p = 2,15 \text{ cm}^3/\text{J}=200$			$V_p = 2,05 \text{ cm}^3/\text{J}=100$		
	Débit (cm^3/mn)	V_{50}/V_{pp}	Pente	Débit (cm^3/mn)	V_{50}/V_{pp}	Pente
10^{-4}	<u>0,064</u>	1,38	1,72	0,05	1,78	0,61
	0,575	1,7	0,98	0,46	1,52	1,16
	1,21	1,41	1,78	0,954	1,47	1,56
10^{-3}	<u>0,0165</u>	<u>2,6</u>	<u>0,13</u>			
	<u>0,048</u>	<u>2,01</u>	<u>0,68</u>	0,047	1,42	0,49
	0,0726	1,59	0,48			
	0,139	1,52	0,8			
	0,571	1,43	1,25	0,498	2,2	0,33
	1,023	1,56	1,08	0,952	2,87	0,33
10^{-2}	<u>0,044</u>	<u>2,93</u>	<u>0,086</u>	0,0488	1,6	0,21
	0,064	1,51	0,37			
	0,137	1,92	0,36			
	0,162	2,04	0,36	0,145	1,98	0,19
	0,55	2,64	0,34	0,49	3,56	0,085
	0,98	3,57	0,34	0,97	3,89	0,18

Tableau A.4.4.2 : Valeurs des coefficients des droites d'interpolation entre le volume de percée, le volume de rétention moyen et le débit : $V = x Q^y$ (pour une occupation colloïdale faible et plus importante)

	$V_p = 2,15 \text{ cm}^3/\text{J}=200$				$V_p = 2,05 \text{ cm}^3/\text{J}=100$			
	V_{pp}		V_{50}		V_{pp}		V_{50}	
F.I	x_1	y_1	x_2	y_2	x_3	y_3	x_4	y_4
10^{-4}	0,7	-0,0334	1,07	-0,0063	0,78	-0,097	1,1	-0,176
10^{-3}	0,8	-0,26	1,19	-0,28	0,87	-0,34	2,4	-0,12
10^{-2}	0,58	-0,51	1,98	-0,22	0,97	-0,48	3,7	-0,176

Relation linéaire entre le débit et les valeurs de V_{50}/V_{pp} : $V = a + bQ$

F.I	$V_p = 2,15 \text{ cm}^3/\text{J}=200$	$V_p = 2,05 \text{ cm}^3/\text{J}=100$
10^{-4}	1,4	1,77-0,41 Q
10^{-3}	1,52	1,37+1,6 Q
10^{-2}	1,56+2,045 Q	1,55+2,419 Q

Tableau A 4.4.3 Quantification de la relation entre le débit, le retard des particules à la sortie et l'état de surface des grains de sable
avec n=nombre de fois la perte de 5% du V_p , I force ionique.

	Colonne à faible recouvrement surfacique	Colonne à recouvrement surfacique important	Cas général en fonction de la diminution du V_p
$V_{pp}=x.Q^y$	$x_1 = 0,7$	$x_3 = 0,8$	$x_{pp} = x_1+n*0,1$
	$y_1 = -0,988-0,24 \log I$	$y_3 = -0,879-0,119 \log I$	$y_{pp} = -0,988*(0,9)^n - 0,24*(0,8)^n \log I$
$V_{50}=x.Q^y$	$x_2 = 1,08+90,2 I$	$x_4 = 6,3+1,3 \log I$	$x_{50} = x_2 * 2n$
	$y_2 = -0,25 \text{ à } 10^{-3} \text{ et } 10^{-2}$ $y_2 = -0,007 \text{ à } 10^{-4}$	$y_4 = -0,18$	$y_{50} = y_2*(0,72)^n$

ANNEXE 4.5

Expériences de type I : Paramètres quantitatifs des courbes d'éluion des suspensions de latex pour des colonnes vierges et sur une colonne caractérisée par un dépôt colloïdal (PC1)

N_t : quantité totale injectée- N_s : quantité sortie- N_f = quantité fixée

Concentration en particules 100mg/l

Colonne	[NaCl] (mol/l)	Q (ml/mn)	$\Delta V'$	N_t (mg)	N_s/N_t (%)	N_f/N_t (%)	R (% de la surface)	N_f/N_t à 15 Vp (%)
PC1								
25	10^{-4}	0,05	22,97	23,4	98,95	1,91	0,7	15,4
26		0,457	22,45	23,04	98,58	1,42	0,5	9,5
30		0,954	6,7	10,58	99,56	0,435	0,073	3,24
27	10^{-3}	0,047	9,57	39,41	98,02	1,98	1,23	24,6
32		0,498	12,43	66,1	98,97	1,026	1,07	18,95
31		0,95	13,34	118,4	99,45	0,55	1,034	15,4
29	10^{-2}	0,0488	11,65	58,63	97,09	2,91	2,69	41,8
33		0,145	14,16	53,96	97,32	2,68	2,28	33,7
34		0,97	18,37	109,75	98,8	1,2	2,07	28,6
40	10^{-2}	0,046	-	30 Vp 5,898	64,1	35,9		
43	10^{-2}	0,046	-	30 Vp 4,553	23,6	76,4		
PC5	10^{-3}	0,042	15,6	38,11	98,43	1,567		-
PC6	10^{-3}	0,0483	58,4	163,45	98,95	1,05	2,58	18,76

Concentration en particules 20mg/l

Colonne	[NaCl] (mol/l)	Q (ml/mn)	$\Delta V'$	N_t (mg)	N_s/N_t (%)	N_f/N_t (%)	R (% de la surface)	N_f/N_t à 15 Vp (%)
PC1	10^{-4}	0,5	213	28,25	98,3	1,69	0,75	26,3
		0,994	104	31,41	98,94	1,06	0,53	17,8
	10^{-2}	0,495	139	29,85	98,33	1,67	0,79	28,3
		0,965	177	40,51	98,64	1,355	0,87	24,1

Concentration en particules 10mg/l

Colonne	[NaCl] (mol/l)	Q (ml/mn)	$\Delta V'$	N_t à 15 Vp (mg)	N_s/N_t à 15 Vp (%)	N_f/N_t (%)	R (% de la surface)	N_f/N_t à 15 Vp (%)
PC4	10^{-4}	0,924	-	1,327	81,4			18,6
		0,457	22,45	23,04	98,58	1,42	0,5	9,5

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur LEDOUX Emmanuel, Professeur, Ecole des Mines Paris,
Monsieur HOUI Didier, Chargé de Recherche, IMFT Toulouse.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Mademoiselle HARMAND Béatrice

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Contribution à la compréhension des processus de transport de
colloïdes en milieu naturel poreux ou fracturé. Application à la
rétention de particules de latex dans un sable".**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

Spécialité : **"GENIE DES PROCEDES"**

Fait à Vandoeuvre le, 1^o Mars 1996

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. LUCILE



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX