



HAL
open science

Etude de l'influence de la rétention chimique sur la diffusion d'espèces anioniques dans les milieux argileux compacts :

Frédéric Bazer-Bachi

► **To cite this version:**

Frédéric Bazer-Bachi. Etude de l'influence de la rétention chimique sur la diffusion d'espèces anioniques dans les milieux argileux compacts :. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005. Français. NNT : 2005INPL111N . tel-01752510

HAL Id: tel-01752510

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752510>

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>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Laboratoire des Sciences du Génie Chimique
Ecole Doctorale RP2E

THESE

Présentée en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPL

Spécialité : Génie des Procédés

Par

Frédéric BAZER-BACHI

**Etude de l'influence de la rétention chimique sur la diffusion
d'espèces anioniques dans les milieux argileux compacts**

Soutenue publiquement le 9 décembre 2005

Jury

Rapporteurs : M. R. BARNA (EMAC, Albi)
M. P. WERSIN (NAGRA, Wettingen)

Examineurs : M. S. ALTMANN (ANDRA, Châtenay-Malabry)
M. E. FAVRE (INPL, Nancy)
M. M. JAUZEIN (UHP, Nancy)
M. M. SARDIN (INPL, Nancy)

Invités : Mme M.-O. SIMONNOT (INPL, Nancy)
M. E. TEVISSIN (CEA, Saclay)

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein des équipes du Laboratoire de Mesures et de Modélisation de la Migration des Radionucléides (DEN/DANS/DPC/SECR/L3MR, Commissariat à l’Energie Atomique de Saclay) et du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC, Centre National de la Recherche Scientifique, UPR6811), dans le cadre d’un contrat CEA de formation par la recherche.

Je tiens, en premier lieu, à remercier mon directeur de thèse, Monsieur Michel Sardin, professeur à l’Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC) et Directeur du LSGC, pour son accueil ainsi que pour les précieux conseils qu’il m’a apportés tout au long de ces trois années.

Mes plus chaleureux remerciements s’adressent également à Madame Marie-Odile Simonnot, professeur à l’Ecole Européenne d’Ingénieurs en Génie des Matériaux, pour son dévouement lors des phases critiques de ce travail ainsi que pour la clarté et la pertinence de ses jugements.

Enfin, j’exprime mes profonds remerciements à mon responsable CEA, Etienne Tevissen, qui a tout fait pour que ce travail se réalise dans les meilleures conditions scientifiques, techniques et humaines, ceci dans une période rendue difficile par la conclusion de la loi 1991. Son expérience m’a été très précieuse pour structurer le programme expérimental et ses qualités scientifiques ont constamment éclairé l’avancée de ce travail.

Que Monsieur Eric Favre, professeur à l’ENSIC, reçoive toute l’expression de ma reconnaissance pour m’avoir fait l’honneur de présider mon jury de thèse. Je tiens également à souligner ici ma chance d’avoir eu durant une année un voisin de bureau aussi sympathique que compétent.

Mes remerciements s’adressent également à M. Radu Barna, professeur à l’Ecole Nationale Supérieure des Techniques Industrielles et des Mines d’Albi Carmaux, et à M. Paul Wersin, membre de la NAGRA (Nationale Genossenschaft für die Lagerung Radioaktiver Abfälle, soit la société coopérative nationale suisse pour le stockage des déchets radioactifs), qui ont accepté d’être les rapporteurs de ce travail de thèse. La justesse de leurs remarques, tant lors des rapports de mémoire que lors de la soutenance, a contribué à la finalisation de ce travail de thèse.

Enfin, j’ai également été très sensible à la présence dans ce jury de M. Scott Altmann, directeur scientifique de l’Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA), et de M. Michel Jauzein, professeur à l’Université Henri Poincaré.

Outre mes encadrants, de nombreuses personnes ont participé à ce travail.

Je souhaite tout d’abord remercier Michael Descostes et Florence Goutelard, ingénieurs au CEA, qui ont facilité mon travail de recherche par mon implication dans leurs programmes de recherche respectifs. Leur suivi scientifique régulier s’est rapidement avéré indispensable. Merci également à M. Jean Radwan, ingénieur au CEA, et M. Abderrazak Latifi, professeur à l’ENSIC, pour leurs conseils précieux en modélisation numérique. Je remercie Marie-Noëlle Pons, directrice de recherche au CNRS, pour son aide à la caractérisation de la morphologie de mes solides. Enfin, un merci très spécial à Michel Schlegel, ingénieur au CEA, pour m’avoir fait découvrir le monde de la microscopie lors de notre semaine à l’European Synchrotron Radiation Facility.

Toute cette aide scientifique aurait été inutile sans le soutien expérimental que m'ont apporté les techniciens du L3MR. J'exprime mes profonds remerciements à Bernard Grenut et Patrick Meier pour leur aide de tous les instants. Merci aussi à Céline Chollet et Mélanie Herbette pour leur participation à mes expériences ainsi qu'à Virginie Dassonville pour le soutien administratif apporté. Enfin, mes plus chaleureux remerciements vont à ma collègue de zone active, Noëlle Eglizaud : je lui souhaite avec confiance un maximum de réussite pour sa dernière année de doctorat. Je n'oublie pas tous mes autres collègues (Catherine Beaucaire, Virginie Blin, Géraldine Bureau, Yves Charles, Nathalie Coreau, Cécile Ferry, Delphine Hainos, Philippe Jacquier, Jonathan Klein, Christelle Latrille, Claire Lenain, Jacques Ly, Denis Menut, Nathalie Macé, Jacques Page, Geneviève Perrin, Ingmar Pointeau, Arnaud Poulesquen, Vannapha Phrommavanh, Véronique Robit) qui m'ont tous soutenu durant ces deux années passées au CEA.

Pour finir, je remercie pour leur bonne humeur et en souvenir des moments passés mes collègues de bureau (Valérie, Karim, Isabelle, Safia, Paula, Marta), de restaurant universitaire (Steph, Marie, Toutie, Maud, Guilain, Mamar, Cedar, Fred, Eric, Sébastien, Thibault, Anne-So, Isabelle, Chrystel, Aurélien, Nico, Olivier...) et d'enseignement (Adrian, Alexandra, Caroline, Eric, François, Jean-Marc, Julien, Mohamed, Vincent...). Je tiens également à saluer tous les autres membres du LSGC et plus généralement de l'ENSIC. Enfin, un remerciement très particulier à ma famille et à Delphine pour ses encouragements et sa patience durant ces trois années mutuelles de doctorat.

Sommaire

Sommaire	1
Introduction générale.....	5
 Chapitre I : Etude bibliographique : Le comportement des anions dans les matériaux argileux compacts	
Résumé	9
Introduction	9
I.1 Les argilites du Callovo-Oxfordien	9
I.1.1 Les argilites du Callovo-Oxfordien : roche hôte du site du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne.....	10
I.1.2 Les argiles : structure et modélisation des réactions de surface	13
I.2 Description d'un processus diffusif – Application à la diffusion de HTO et ³⁶ Cl dans les roches argileuses compactes.....	19
I.2.1 Diffusion moléculaire en solution aqueuse.....	19
I.2.2 Diffusion en milieu poreux	21
I.2.3 Diffusion d'espèces non réactives dans les roches argileuses compactes : synthèse des connaissances	24
I.3 Comportement et réactivité des ions sulfates dans les sols et les roches.....	29
I.3.1 Spéciation des composés soufrés dans la nature.....	29
I.3.2 Etude de la sorption des ions sulfates dans les sols	30
I.3.3 Conclusion : Comportement attendu des ions sulfates dans les argilites du Callovo-Oxfordien	32
I.4 Comportement et réactivité des ions iodures dans les sols et les roches	33
I.4.1 Spéciation/volatilisation des composés iodés dans la nature.....	33
I.4.2 Sorption des ions iodures sur les sols et les minéraux.....	35
I.4.3 Rôle de la matière organique et des microorganismes d'un sol dans la sorption de l'iode.....	37
I.4.4 Influence des paramètres expérimentaux sur la sorption de l'iode.....	44
I.4.5 Migration de l'iode dans les sols et les roches argileuses compactes.....	46
I.4.6 Conclusion : Comportement attendu des ions iodures dans les argilites du Callovo-Oxfordien	50
Conclusion générale du chapitre I.....	50

Chapitre II : Matériel et méthodes d'investigation de la rétention chimique et de la diffusion des anions dans les milieux argileux compacts

Résumé	52
Introduction	52
II.1 Description du système Eau/Roche	52
II.1.1 Choix et conditionnement des échantillons de roche	52
II.1.2 Composition et préparation des solutions synthétiques.....	54
II.2 Méthodologie d'étude des comportements réactionnels en réacteur fermé	56
II.2.1 Principe d'étude des comportements réactionnels en réacteur fermé.....	56
II.2.2 Préparation et mise en équilibre des tubes batch.....	57
II.2.3 Protocole d'étude des comportements réactionnels en réacteur fermé.....	57
II.2.4 Programme expérimental d'étude de la rétention du soufre et de l'iode sur les argilites du Callovo-Oxfordien.....	58
II.3 Méthodologie d'étude de la migration des solutés en colonne de laboratoire.....	62
II.3.1 Principe général des essais en colonne de laboratoire	62
II.3.2 Dispositif et protocole expérimental.....	63
II.3.3 Caractérisation du transport de solutés en colonne de laboratoire	67
II.3.4 Description des limitations cinétiques dues au transfert de matière : lien avec les paramètres de la diffusion	72
II.3.5 Le code ALICO : un ALgorIthme pour la modélisation du transport de plusieurs solutés en COLonne de laboratoire	81
II.3.6 Programme expérimental d'étude en colonne de laboratoire	83
II.4 Méthodologie d'étude de la migration des solutés en cellules de diffusion.....	85
II.4.1 Principe des expériences de type « Through-diffusion »	85
II.4.2 Dispositif et protocole expérimental.....	86
II.4.3 Modélisation du transport diffusif dans les cellules	91
II.4.4 Programme expérimental d'étude en cellules de diffusion	93
Conclusion générale du chapitre II.....	94

Chapitre III : Migration comparée de l'eau tritiée HTO et de l'anion référence $^{36}\text{Cl}^-$ dans les argilites du Callovo-Oxfordien

Résumé	96
Introduction	96
III.1 Analyse des expériences en colonne de laboratoire	97
III.1.1 Suivi des comportements dynamiques des colonnes lors de changements des conditions physico-chimiques	97
III.1.2 Expérience préliminaire : identification des paramètres hydrodynamiques des volumes extra-colonne	100
III.1.3 Analyse des expériences colonne	101
III.1.4 Conclusions	113
III.2 Analyse des expériences en cellules de diffusion	114
III.2.1 Analyse qualitative des courbes de flux de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ en cavité aval des cellules de diffusion.....	114

III.2.2 Détermination des paramètres du transport de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ en cellules de diffusion et lien avec la structure des échantillons d'argilite	116
III.2.3 Conclusions	122
Conclusion générale du chapitre III	122

Chapitre IV : Effet de la rétention chimique sur la migration des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $^{125}\text{I}^-$ dans les argilites du Callovo-Oxfordien

Résumé	124
Introduction	124
IV.1 Influence de la rétention chimique sur la migration des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ dans les argilites du Callovo-Oxfordien	125
IV.1.1 Première caractérisation de la migration des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ dans les argilites du Callovo-Oxfordien par des expériences en réacteurs fermés et en colonnes de laboratoire	125
IV.1.2 Etude de la migration des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ en cellules de diffusion.....	134
IV.1.3 Conclusions	137
IV.2 Influence de la rétention chimique sur la migration des ions $^{125}\text{I}^-$ dans les argilites du Callovo-Oxfordien	138
IV.2.1 Caractérisation de la rétention des ions $^{125}\text{I}^-$ sur les argilites du Callovo-Oxfordien par des expériences en réacteur fermé.....	138
IV.2.2 Etude de la migration des ions $^{125}\text{I}^-$ en colonnes de laboratoire et en cellules de diffusion	155
IV.2.3 Conclusions	166
Conclusion générale du chapitre IV	167

Conclusion générale et perspectives	169
---	-----

Tables des figures.....	172
-------------------------	-----

Liste des tableaux	177
--------------------------	-----

Nomenclature	180
--------------------	-----

Références	183
------------------	-----

Annexes

Annexe I.1 : Variation des valeurs des coefficients de diffusion de l'eau et des anions en fonction de la température et de la concentration en NaCl	192
Annexe I.2 : Introduction à la radioactivité et différents radioéléments utilisés.....	194
Annexe II.1 : Résultats complets des analyses des échantillons d'argilite	197
Annexe II.2 : La mesure par scintillation liquide	200
Annexe II.3 : Expériences en réacteur batch : compléments	201
Annexe II.4 : Principe de mesure de la distribution de taille des agrégats : Application à la colonne K119(2).....	207
Annexe II.5 : Estimation des incertitudes expérimentales en colonne de laboratoire.....	209
Annexe II.6 : Description comparée des codes de transport en colonne de laboratoire	211
Annexe II.7 : Expériences en cellules de diffusion : compléments	218
Annexe II.8 : Modélisation de l'écoulement dans les frittés.....	225
Annexe III.1 : Compléments des expériences en colonne de laboratoire HTO/ ³⁶ Cl ⁻	227
Annexe III.2 : Compléments des expériences en cellules de diffusion HTO/ ³⁶ Cl ⁻	237
Annexe IV.1 : Compléments des expériences en colonnes de laboratoire et en cellules de diffusion pour les ions ³⁵ SO ₄ ²⁻	241
Annexe IV.2 : Compléments des expériences en réacteur fermé, colonnes de laboratoire et cellules de diffusion pour les ions ¹²⁵ I ⁻	256
Annexe IV.3 : Résultats de l'étude du comportement des ions ¹²⁵ I ⁻ par spectroscopie XANES	274

Introduction générale

Découvertes il y a plus d'un siècle par le physicien Henri Becquerel, la radioactivité et ses applications sont aujourd'hui largement utilisées dans des secteurs clés comme la production d'électricité (75% de la production française), l'industrie, la Défense et la recherche. Cette utilisation est accompagnée de la production de déchets, potentiellement dangereux pour l'homme et l'environnement, dont la gestion fait l'objet d'une attention toute particulière.

Les déchets radioactifs ne sont pas tous identiques. On peut les classer en fonction de deux caractéristiques propres à chaque isotope radioactif : leur période radioactive, qui définit la durée pendant laquelle ils sont radioactifs, et l'intensité du rayonnement, fonction du niveau de radioactivité et du type de rayonnement (alpha, bêta, gamma, X et neutrons).

En fonction de ces deux propriétés et des quantités qu'ils contiennent de chaque isotope radioactif, les déchets sont traités suivant différents modes de gestion. Si la solution d'un stockage en surface a été adoptée pour les déchets de faible activité ou à vie courte, le mode de traitement des déchets radioactifs de moyenne et haute activité et à vie longue (**MAVL et HAVL**), actuellement entreposés dans des installations industrielles, est encore à l'étude.

Les pouvoirs publics ont donc mandaté deux organismes publics, le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) et l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA), pour étudier trois voies de recherche pour la gestion des déchets MAVL et HAVL. Cette demande a fait l'objet de la loi du 30 décembre 1991, dite **loi Bataille**. L'esprit de cette loi est de permettre une large exploration de solutions tout en respectant « la protection de la nature, de l'environnement et de la santé » ainsi que « la prise en considération du droit des générations futures ».

Les 3 voies de recherche de la loi Bataille

L'axe 1 de cette loi est relatif à la **séparation** et à la **transmutation** des éléments à vie longue présents dans les déchets (CEA). Cela consiste, après séparation, à transformer les déchets radioactifs à vie longue en des corps stables ou à vie courte afin de réduire le volume des déchets nécessitant un stockage de très longue durée.

L'axe 2 porte sur l'évaluation de la faisabilité d'un **stockage** des déchets MAVL et HAVL en **couche géologique profonde**, dans une logique de réversibilité (ANDRA).

L'axe 3 concerne l'étude des procédés de **conditionnement** et de l'**entreposage** de longue durée en surface et en sub-surface (CEA). Les recherches correspondantes couvrent le développement de dispositifs permettant de conserver les déchets dans des conditions de sûreté acceptables, sur des durées de plusieurs décennies.

Les premiers résultats de ces trois axes de recherche, rendus publics en juin 2005, feront l'objet d'un débat parlementaire fin 2005.

Le stockage des déchets MAVL et HAVL en couche géologique profonde

Le stockage géologique consiste à placer les déchets dans une couche géologique, à plusieurs centaines de mètres de profondeur. L'objectif est d'isoler les substances radioactives contenues dans les déchets de l'homme et de l'environnement, sur de très longues durées, le temps que leur radioactivité ait diminué et ne présente plus de risque pour la population. Cet axe a donc pour but d'évaluer comment il serait possible de construire, d'exploiter et de surveiller un stockage réversible, en toute sécurité pour l'homme et l'environnement.

Trois sortes de déchets font l'objet de recherches pour le stockage géologique profond :

- les déchets de haute activité (déchets C), qui représentent 1% du volume des déchets radioactifs, mais 96 % de la radioactivité totale actuelle : ces déchets dégagent une forte chaleur durant une dizaine d'années et doivent donc être entreposés durant ce délai, avant d'être confinés dans une matrice en verre et coulés dans des fûts en inox ;
- les déchets de moyenne activité à vie longue (déchets B), qui rassemblent principalement des métaux, des boues et des équipements liés à l'exploitation du parc nucléaire (4 % du volume et de la radioactivité totale) : ils sont conditionnés par compactage ou dans des matrices de bitume/béton, puis placés dans des fûts en béton et en acier ;
- enfin, les combustibles usés qui pourraient être conditionnés sans retraitement.

Le concept de stockage est lié au principe des **barrières** multiples, qui s'opposent à la libération des substances radioactives, comprenant le **colis** de déchets (le déchet et le matériau qui le stabilise dans un assemblage adéquat), la **barrière ouvragée** (interposée entre le colis de déchets et la roche) et la **barrière géologique** qui est la roche elle-même.

L'étude de l'évolution phénoménologique du stockage géologique repose sur la compréhension des processus se déroulant au sein de ce dernier et de son environnement. Cette compréhension doit permettre de rendre compte de l'évolution des composants du stockage aux différentes échelles de temps puis, *in fine*, du relâchement éventuel et de la migration des radionucléides dans l'environnement, à l'échelle du million d'années.

Des analyses de sûreté sont menées pour évaluer l'impact d'un tel stockage à long terme : l'objectif est de limiter l'impact sur l'homme et l'environnement à une dose inférieure à 0,25 mSv.an⁻¹ en situation normale, soit environ 1/10 de l'exposition due à la dose annuelle de radioactivité naturelle.

L'argilite du Callovo-Oxfordien, barrière géologique du Laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne

L'ANDRA a étudié la faisabilité d'un stockage de déchets MAVL et HAVL en milieu argileux et en milieu granitique. Pour le stockage en milieu argileux, l'ANDRA a développé son expertise, d'une part, à partir de son site propre qui est le **Laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne** à Bure, dont la création a été autorisée par le gouvernement en 1999, et, d'autre part, à partir des expérimentations menées dans des laboratoires étrangers (Mol en Belgique et Mont-Terri en Suisse).

Par la nature et l'agencement de leurs minéraux ainsi que par leur forte compacité et leur faible perméabilité, les formations argileuses profondes, comme celles de **l'argilite du Callovo-Oxfordien** du site Meuse/Haute-Marne, présentent des propriétés intrinsèques intéressantes pour l'étude d'un stockage géologique de déchets radioactifs MAVL et HAVL (ANDRA, 2005) :

- les circulations d'eau, susceptible d'altérer les colis, de dissoudre et de transporter les radionucléides hors du stockage, y sont faibles (faibles gradients hydrauliques locaux) ;
- la chimie du milieu reste stable dans le temps quelles que soient les perturbations dues à la dégradation des matériaux utilisés pour les ouvrages de stockage, ce qui garantit le maintien des propriétés de confinement des argiles (« effet tampon » des argiles) ;
- le comportement mécanique de ces formations limite les perturbations (microfissuration, fracturation) dues au creusement des installations souterraines.

Par ailleurs, ce milieu géologique présente :

- une stabilité géologique à long terme (sismicité faible et non influence de processus de surface tels l'érosion et les changements climatiques) ;

- une homogénéité de la couche argileuse, suffisamment épaisse et homogène (sans discontinuités physiques et minéralogiques) pour assurer le confinement sur toute la surface de stockage ;

Enfin, ces roches ont pour propriété de retenir bon nombre de radionucléides.

La couche du Callovo-Oxfordien présente donc des caractéristiques de **rétenion** et de **diffusion** des radionucléides favorables à la lente migration des radionucléides, faisant d'elle une formation particulièrement adaptée au rôle de barrière géologique.

Evolution à long terme du stockage

Les évolutions hydraulique et chimique du stockage et de son milieu géologique environnant ont montré que la couche du Callovo-Oxfordien n'était peu ou pas affectée par les perturbations créées par le stockage, qui restent limitées en champ proche. En l'absence d'un moteur hydraulique et de par la très faible perméabilité de la roche, les éléments chimiques dissous dans l'eau se déplaceront par diffusion (c'est-à-dire sous l'effet de leur mouvement propre) et non par convection (entraînés par l'eau en mouvement). Ce mode de transport sera prédominant pour tous les radionucléides des alvéoles du stockage vers les argilites, puis des argilites vers les formations de l'Oxfordien calcaire et du Dogger (ANDRA, 2005).

Cette migration est fortement dépendante des propriétés de solubilité et de rétenion des radionucléides, que l'on classera en deux familles :

- les éléments dont la solubilité est élevée et la rétenion est faible ou nulle, comme par exemple l'iode ou le chlore : ces éléments sont dits mobiles ;
- les autres éléments dont certains possèdent une solubilité et une rétenion élevées, comme par exemple le césium ou bien une solubilité faible et une rétenion forte, comme les actinides et les lanthanides.

Après leur migration hors des alvéoles de stockage, les radionucléides, notamment ceux mobiles et à vie longue (^{36}Cl , ^{129}I , et dans une moindre mesure ^{79}Se), peuvent migrer progressivement depuis le stockage pour atteindre les encaissements sur le million d'années. Tous les autres solutés présentent de faibles solubilités et/ou de fortes sorptions dans les argilites : leur migration sera donc lente et ils resteront confinés au sein des alvéoles et/ou au champ proche du stockage. La plupart disparaîtront finalement par le phénomène naturel de décroissance radioactive.

Etude de l'influence de la rétenion chimique sur la diffusion d'espèces anioniques dans les milieux argileux compacts

Les radionucléides ^{36}Cl et ^{129}I , deux halogénures se trouvant dans le milieu sous une forme anionique, ont donc une importance particulière dans le cadre des études de sûreté de stockage de déchets MAVL et HAVL en formation géologique profonde. La connaissance précise de leurs propriétés de diffusion et de rétenion dans les argilites du Callovo-Oxfordien est donc indispensable.

La diffusion des anions dans les milieux argileux compacts est fonction de leurs propriétés intrinsèques mais également du phénomène d'**exclusion anionique**, qui limite l'accès des anions à une partie de la porosité de la roche. Ce phénomène doit donc être quantifié, d'autant plus qu'il peut potentiellement interagir avec les processus de réactivité chimique, par limitation de l'accessibilité aux sites de rétenion. Le premier objectif de cette thèse est donc de caractériser ce phénomène, en comparant la migration du traceur non réactif $^{36}\text{Cl}^-$ à celle du traceur de l'eau HTO (eau tritiée), sur toute la formation du Callovo-Oxfordien.

Si l'anion $^{36}\text{Cl}^-$ est considéré comme un traceur non réactif, les propriétés de rétenion de l'anion $^{129}\text{I}^-$ dans les milieux argileux compacts sont, par contre, encore mal connues. Afin de

prédire sa migration à partir d'un éventuel stockage de déchets nucléaires, la présente thèse a pour second objectif de définir et de développer les modèles permettant de décrire la migration de l'iode dans les milieux argileux, en **couplant** les possibles processus de réactivité chimique, en particulier sur la matière organique, et de transport en milieu poreux. Ce travail est également effectué sur un second anion d'intérêt, l'ion $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, dont les propriétés de diffusion et de réactivité chimique sont, *a priori*, différentes de celles de l'ion $^{129}\text{I}^-$. Ces études complémentaires seront utilisées afin de construire un modèle chimie-transport visant à caractériser précisément la migration des anions dans les argilites du Callovo-Oxfordien, avec ou sans prise en compte du phénomène d'exclusion anionique.

Le plan de ce mémoire s'articule autour de quatre grands axes :

- une étude bibliographique portant sur la migration (*i. e.* diffusion et rétention) des anions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{129}\text{I}^-$ dans les milieux argileux compacts ;
- une présentation des matériels et méthodes d'investigation utilisés afin de déterminer les propriétés de diffusion et de rétention des anions ;
- un chapitre dédié à l'étude de la diffusion des solutés anioniques dans les argilites du Callovo-Oxfordien, par comparaison des propriétés de transport de $^{36}\text{Cl}^-$ et HTO ;
- enfin, une dernière partie dont le but est, après quantification des propriétés de rétention, de tester la faisabilité de modèles couplant les processus de sorption et de diffusion des anions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $^{129}\text{I}^-$.

Pour satisfaire l'exigence du sujet, ce doctorat a été réalisé en partenariat étroit entre les équipes du Laboratoire de Mesures et Modélisation de la Migration des Radionucléides (DEN/DANS/DPC/SECR/L3MR, CEA Saclay), qui travaillent sur la migration des radioéléments dans les environnements naturels depuis de nombreuses années, et les équipes du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC, CNRS, UPR6811) de Nancy qui représentent un pôle de référence pour les processus couplés chimie-transport.

Chapitre I : Etude bibliographique : Le comportement des anions dans les matériaux argileux compacts

Résumé

Ce chapitre a pour but de présenter le matériau utilisé, les argilites du Callovo-Oxfordien (COx), ainsi que le comportement prévisionnel des solutés étudiés (HTO, ^{36}Cl , $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et ^{125}I). Les argilites du COx sont préalablement décrites en insistant sur la structure des phases argileuses présentes ainsi que sur l'évolution de sa minéralogie dans la formation. Du fait de la très faible perméabilité de cette roche, la migration des radionucléides est limitée au processus de diffusion. Dans ce type de roche argileuse compacte, la diffusion des anions est limitée par le phénomène d'exclusion anionique. L'incidence des conditions expérimentales et de la minéralogie sur l'intensité de ce phénomène est par contre mal connue.

Le comportement des anions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et ^{125}I dans le COx a, pour l'instant, été peu étudié. En conséquence, une étude bibliographique est menée afin de déterminer la réactivité potentielle de ces anions vis-à-vis de cette roche. Ces deux anions peuvent potentiellement interagir avec la roche, l'influence de cette rétention sur leur migration devant donc être déterminée.

Introduction

Afin de déterminer l'influence de la rétention chimique sur le comportement des anions dans la formation du Callovo-Oxfordien, il est nécessaire de préciser plusieurs points :

- quelles sont les caractéristiques principales des argilites du Callovo-Oxfordien ?
- quel va être le comportement diffusif des solutés anioniques dans ce type de milieu argileux compact ?
- des interactions chimiques sont-elles possibles entre la roche et ces solutés anioniques, malgré le processus d'exclusion anionique ?

Les réponses apportées nous permettront une première prédiction du comportement de $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, ^{36}Cl et ^{125}I dans cette formation. Les interrogations persistantes détermineront les différentes études à mener.

I.1 Les argilites du Callovo-Oxfordien

Les argilites du Callovo-Oxfordien (COx) constituent la formation hôte du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne. C'est une roche composée principalement de différentes phases argileuses, de calcite et de quartz. Nous allons, dans un premier temps, décrire le site du laboratoire souterrain avant de préciser les propriétés minéralogiques de la formation du COx. Nous ferons ensuite un rappel de la structure générale des argiles, phases majoritaires dans les argilites du COx, afin d'introduire leurs propriétés physico-chimiques.

I.1.1 Les argilites du Callovo-Oxfordien : roche hôte du site du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne

a) Le site du laboratoire de Meuse-Haute-Marne

Le site du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne se situe sur la commune de Bure, à l'est du bassin parisien et à 80 km à l'ouest de Nancy. Au niveau du site, les différentes formations ont des épaisseurs assez constantes, de l'ordre de 135-138 mètres pour les argilites du Callovo-Oxfordien que surmontent 300 mètres d'Oxfordien calcaire, lui-même recouvert par 120 mètres de Kimméridgien constitué de marnes et de calcaires (Figure I.1).



Figure I.1 : Schéma du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne.

La galerie principale du laboratoire est construite à environ 490 mètres de profondeur, dans la formation du COx. Cet horizon répond à plusieurs caractéristiques recherchées en vue de l'implantation d'un laboratoire souterrain :

- une profondeur minimale supérieure à 150-200 mètres ;
- une épaisseur suffisante pour accueillir un stockage éventuel et garantir le confinement (de l'ordre d'une centaine de mètres) ;
- l'existence d'aires géologiques hors des grandes failles régionales et sur lesquelles on peut supposer une faible variabilité des propriétés de la couche ;
- une très faible perméabilité ($K_h \sim 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), limitant la migration des radionucléides aux processus de diffusion ;
- un pendage suffisamment faible (1-1,5° vers le nord-ouest) pour la faisabilité des galeries.

Ce laboratoire aura pour but de caractériser les propriétés de la roche hôte sur une large échelle (géologie, géomécanique, minéralogie et géochimie) et également d'effectuer des expériences *in situ* (citons l'expérience DIR : caractérisation de la Diffusion et de la Retention dans les argiles, Tevissen et *al.* (2003)). A noter que des expériences similaires ont déjà été menées en Europe : à Mol (argiles de Boom, Belgique, Put et De Canniere (1994)), à Tournemire (argilites de Tournemire, France, Boisson et *al.* (2001)) et au Mont-Terri (argiles à Opalinum, Suisse, Tevissen et *al.* (2004), Van Loon et Soler (2004)).

Plusieurs forages ont été creusés :

- sur le site du laboratoire, 9 forages de reconnaissance de la formation dont 4 déviés ainsi que 5 forages de suivi des perturbations dans l'axe des puits ;
- dans le secteur régional, 8 forages scientifiques profonds (Figure I.2).

4 forages nous intéresseront particulièrement dans cette étude : deux forages sur le site du laboratoire (EST205 et EST212) ainsi que 2 forages lointains (EST312 et EST322). Ces

forages carottés ont fourni l'ensemble des échantillons utilisés pour les différentes expériences présentées dans ce document.

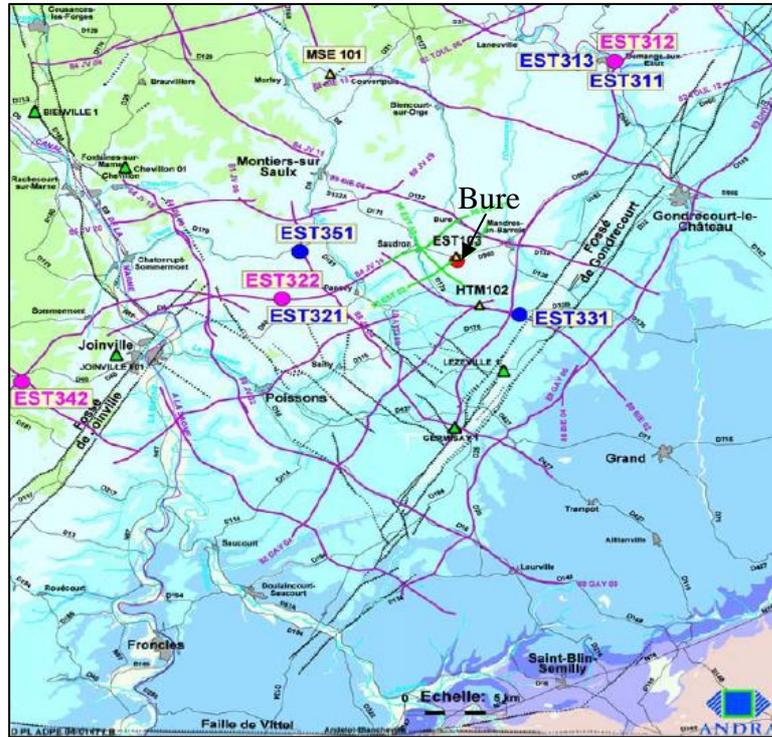


Figure I.2 : Position des différents forages scientifiques lointains.

b) Minéralogie et microstructure des argilites du Callovo-Oxfordien

Les analyses minéralogiques réalisées sur les échantillons carottés des différents forages donnent la composition minéralogique moyenne de la formation hôte. Elle comporte de 30 à 55 % de minéraux argileux (10 à 20 % d'illites, 30 à 35 % d'interstratifiés R_0 et R_1 et quelques pourcents de chlorite et de kaolinite), associés à 20 à 30 % de carbonates et 20 à 35 % de quartz et à quelques pourcents de minéraux accessoires (dont pyrite).

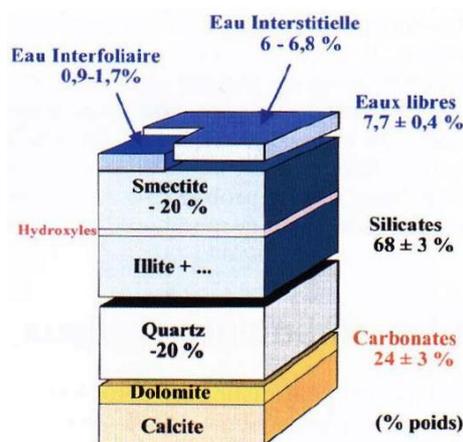


Figure I.3 : Composition minéralogique moyenne de la formation du Callovo-Oxfordien.

Le taux de carbone organique total varie dans la formation entre 0,2 et 0,9 %, avec une moyenne de l'ordre de 0,6 % sous les 450 mètres. La Figure I.3 caractérise cette composition moyenne.

La Figure I.4 nous renseigne quant à l'évolution des propriétés minéralogiques du COx le long du forage EST205 (Caillaud et *al.*, 2001). Il est important de noter que la séquence inférieure de la formation a une tendance très argileuse, avec une transition entre les interstratifiés R₀ et R₁ pour le forage EST205 vers 490 mètres environ, alors que la séquence supérieure est plus carbonatée. La formation argileuse des argilites du Callovo-Oxfordien est donc aujourd'hui décrite avec précision, particulièrement au niveau du site du laboratoire.

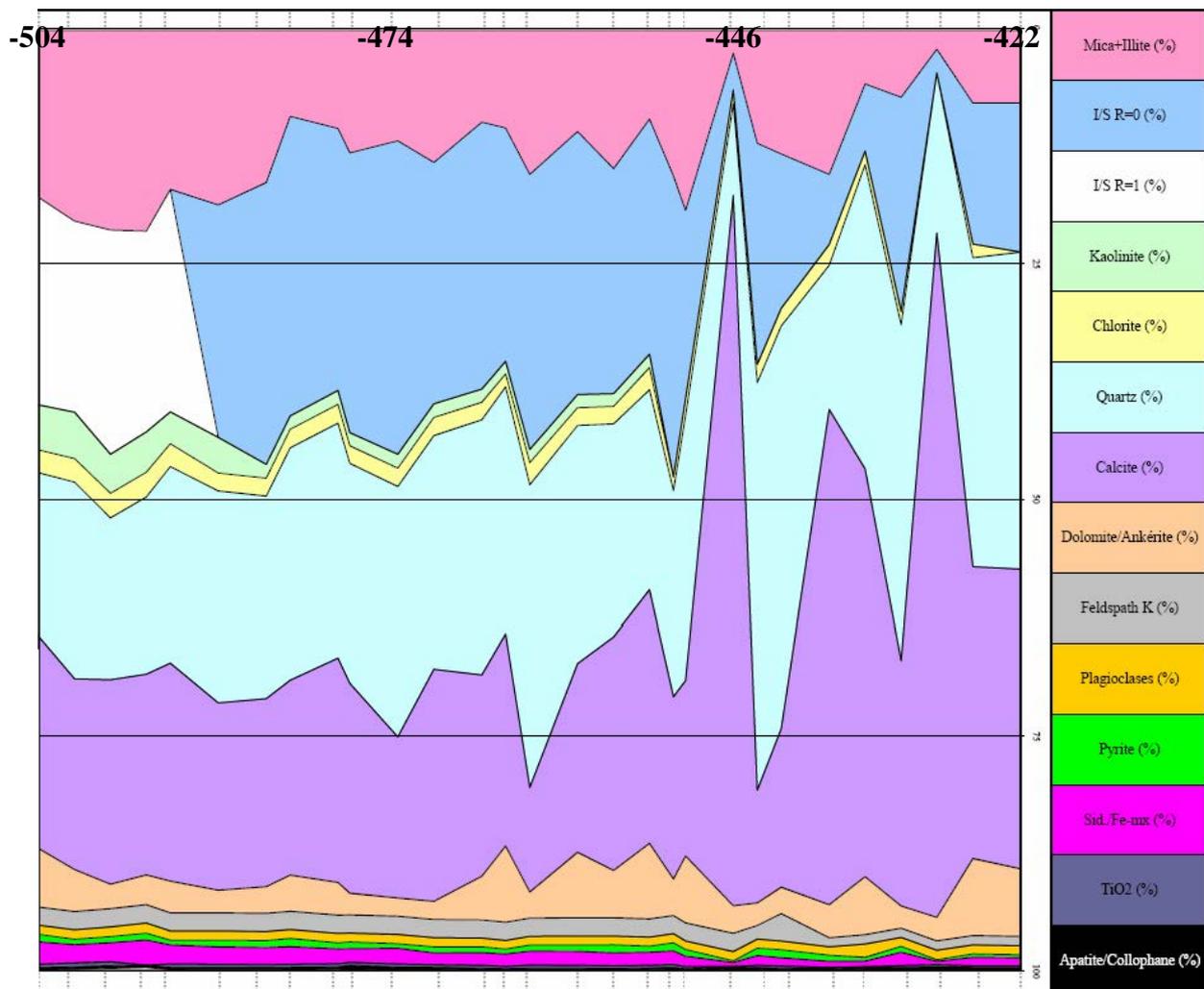


Figure I.4 : Variation de la composition minéralogique du Callovo-Oxfordien (entre -422 à -504 mètres) le long du forage EST205 (Caillaud et *al.*, 2001).

I.1.2 Les argiles : structure et modélisation des réactions de surface

a) Description de la structure des argiles

• Structure des argiles et origines des charges de surface

Les minéraux argileux sont définis comme des phyllosilicates (structure feuilletée) hydratés de petite taille, dont la limite est généralement fixée à 2 μm . Leur structure est constituée de couches successives de tétraèdres de silice SiO_4^{4-} (couche T) et d'octaèdres $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ (couche O). L'association de plusieurs couches T et O forme les feuillets argileux. La combinaison des différentes couches dans un feuillet représente le principal critère de classification des argiles (Figure I.5).

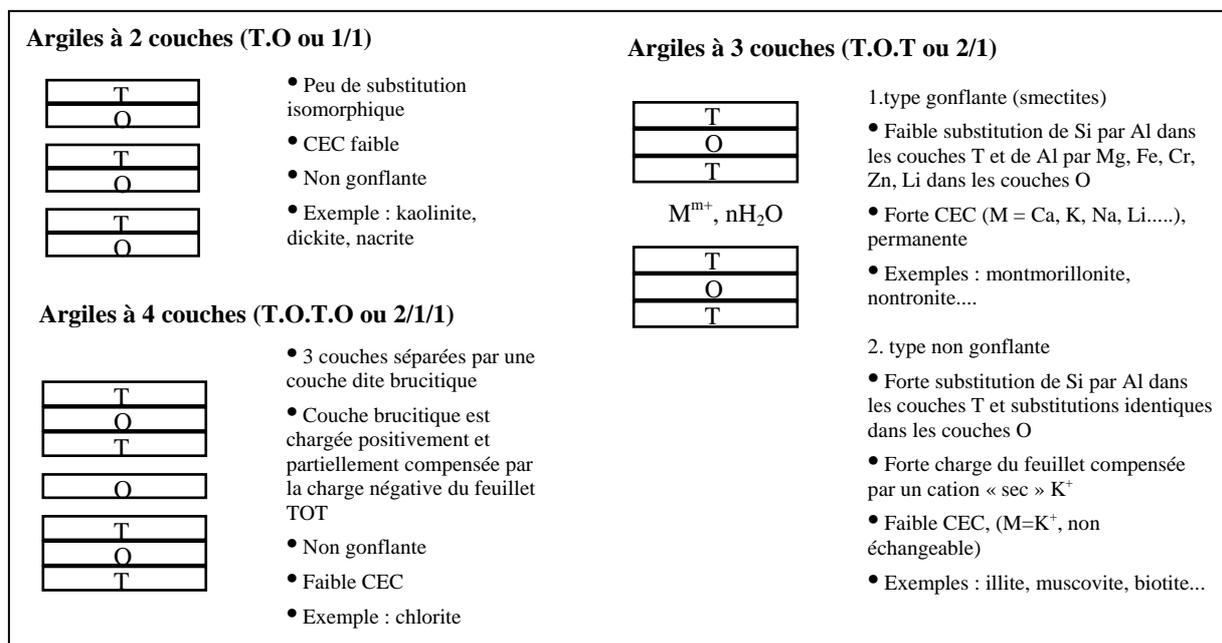


Figure I.5 : Classification des argiles selon la combinaison des feuillets (Stumm et Morgan, 1981).

La structure des argiles entraîne l'existence de deux types de charges :

- les charges permanentes qui sont liées à des défauts cristallins ;
- les charges variables qui proviennent des sites de surface.

Les charges permanentes découlent de la substitution dans la structure même de l'argile des ions Si^{4+} des tétraèdres par des ions Al^{3+} ou Fe^{3+} ainsi que de la substitution des ions Al^{3+} des octaèdres par des ions Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} . Ces substitutions isomorphiques hétérovalentes créent une charge négative dans les particules d'argiles appelée charge permanente. Cette charge est compensée par l'adsorption de cations entre les feuillets des argiles (couche interfoliaire) et de molécules d'eau qui provoquent un gonflement plus ou moins important des argiles suivant leur nature (taux de substitution isomorphique) et la nature des cations interfoliaires (solvatation). On distingue ainsi deux principaux groupes d'argiles, les argiles gonflantes dont la distance interfoliaire est variable (elle dépend notamment du cation interfoliaire et de l'hydratation du milieu) et les argiles non gonflantes ayant une distance interfoliaire fixe. En outre, l'intercalation de cations entre les feuillets maintient ensemble les feuillets chargés négativement en diminuant la répulsion électrostatique.

Les charges variables proviennent de l'existence de groupements hydroxyles libres en bordures de feuillets, principalement des groupements silanols Si-OH et aluminols Al-OH. Ces groupements, non spécifiques aux minéraux argileux, s'ionisent plus ou moins en fonction du pH (Figure I.6). Ces sites de surface sont des sites amphotères : ils pourront donc se comporter comme des échangeurs de cations à pH élevé ou des échangeurs d'anions à pH faible.

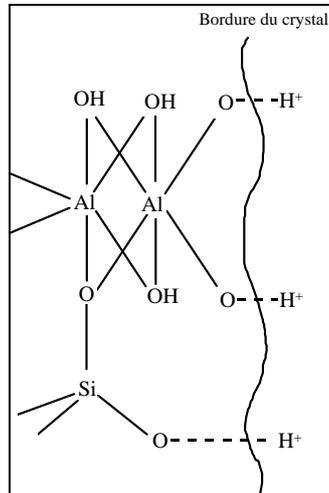


Figure I.6 : Origine des charges non permanentes à la surface des argiles : exemple de la kaolinite (d'après Roussel, 2001).

- **Les différentes structures d'argile**

- Structure T.O (ou 1/1)

Ce groupe de minéraux combinant un feuillet T et un feuillet O se caractérise par peu de substitutions cationiques. Les seules connues sont octaédriques. Les plus fréquentes sont de type Al^{3+} par Fe^{3+} et Al^{3+} par Cr^{3+} et ne créent pas de charge. De très faibles substitutions de Al^{3+} par des métaux (Cu, Zn, Mg) sont possibles.

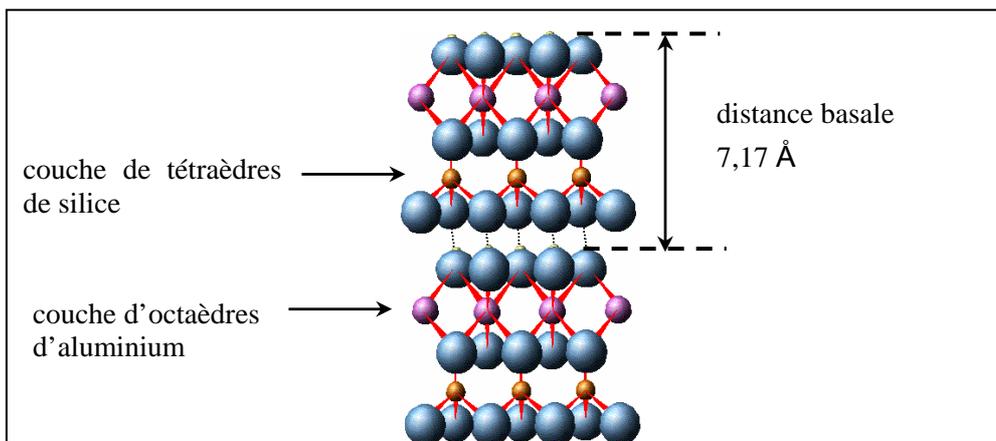


Figure I.7 : Structure de la kaolinite (d'après Roussel, 2001).

L'argile la plus courante est la kaolinite, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, argile non gonflante : sa charge permanente est voisine de zéro, il n'y a donc pas de cation interfoliaire. Ses différents feuillets

sont liés entre eux par des liaisons hydrogènes entre les atomes d'oxygène basaux de la couche tétraédrique et les groupements hydroxyles de la couche octaédrique, la distance basale d_{001} étant fixée à 7,17 Å (Figure I.7).

Structure T.O.T (ou 2/1)

Les minéraux 2/1 regroupent différentes séries : les micas dioctaédriques, les vermiculites et les smectites. Deux minéraux argileux, phases majeures des argilites du COx, vont particulièrement nous intéresser : les smectites et les illites (Figure I.8).

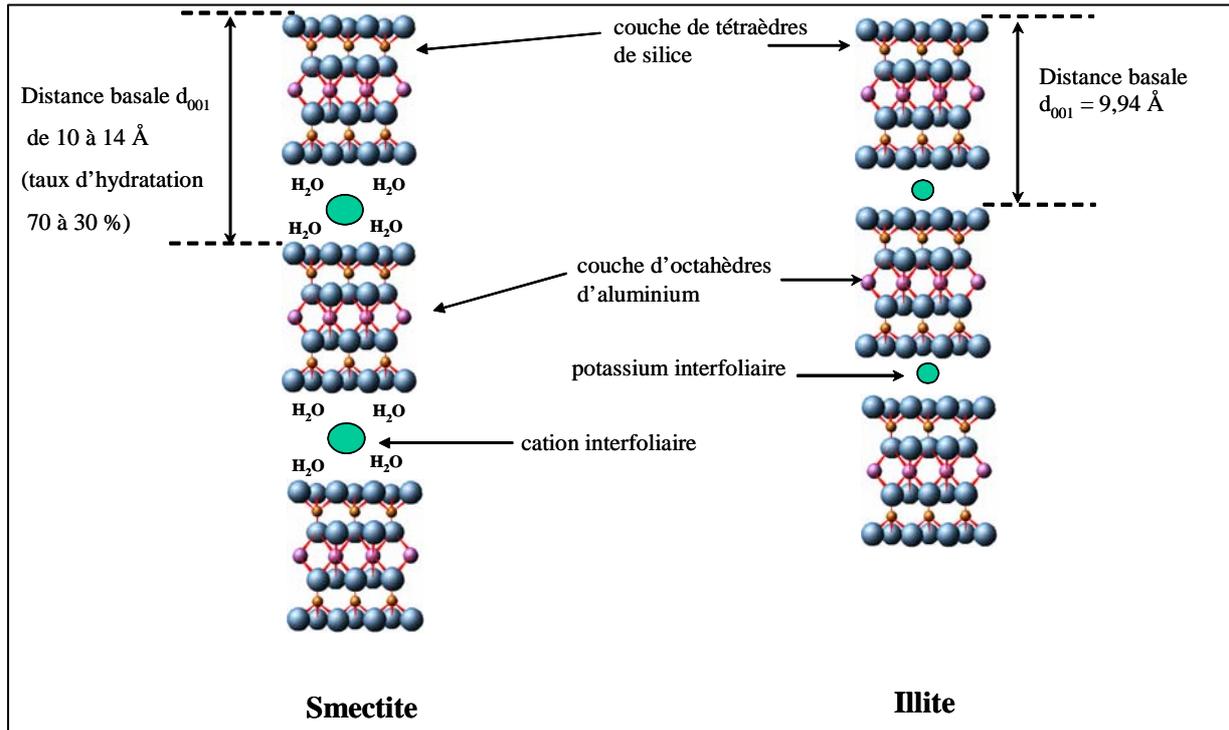


Figure I.8 : Structures comparées de la smectite et de l'illite (d'après Roussel, 2001).

L'illite de formule simplifiée $Al_2(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2K_x$ $x \approx 0,9$ possède une charge négative élevée qui est compensée par des ions potassium K^+ fixés dans la couche interfoliaire. Cette charge est principalement d'origine tétraédrique par substitution du silicium par l'aluminium. Du fait de cette charge très élevée, le potassium n'est pas échangeable et ne participe pas à la CEC : l'illite est une argile non gonflante (distance basale d_{001} constante : 9,94 Å). La charge permanente de l'illite ne participe donc pas à la capacité d'échange cationique du matériau, celle-ci étant essentiellement liée à des charges non permanentes.

Les smectites de formule structurale $(Si_{4-y}Al_y)(Al_{2-x}Mg_x)O_{10}(OH)_2Ca_{x/2}$ avec $0,3 < x+y < 0,6$ ont une structure identique à l'illite mais leurs charges permanentes sont plus faibles et compensées par l'adsorption de cations échangeables et de molécules d'eau dans les couches interfoliaires. Les cations présents dans l'interfoliaire étant échangeables, la charge permanente des smectites est la principale responsable de la capacité d'échange cationique du matériau et cette capacité est indépendante des conditions extérieures (notamment du pH). La distance basale d_{001} est alors variable car elle dépend du cation présent dans la couche interfoliaire et du taux d'hydratation de la smectite (calcium : 14 Å – potassium : 10 Å pour

des taux d'hydratation de 70 à 100%). Le gonflement des smectites est également lié au « solvant » utilisé : ainsi, si l'on se place non plus dans une atmosphère humide mais sous une atmosphère d'éthylène glycol (solvant polaire), l'eau de l'interfoliaire sera remplacée par l'éthylène glycol et la distance basale d_{001} atteindra 17 Å. La montmorillonite est un exemple de smectite couramment rencontrée.

Structure T.O.T.O (ou 2/1/1)

Parmi les différents minéraux argileux possédant cette structure, nous ne nous intéresserons qu'à la chlorite, qui est une des phases minérales mineures rencontrées dans les argilites. C'est une argile non gonflante ($d_{0,001} = 14 \text{ \AA}$) dont la formule structurale simplifiée est $(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Mg,Fe})_3(\text{OH})_6$. Elle est composée de deux couches de tétraèdres de silice (substitution possible par l'aluminium), d'une couche d'octaèdres d'aluminium (substitution possible par le fer et le magnésium) et, dans l'espace interfoliaire, d'un feuillet d'hydroxydes chargé positivement à base de brucites ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, substitution possible par le fer). La Figure I.9 résume cette structure.

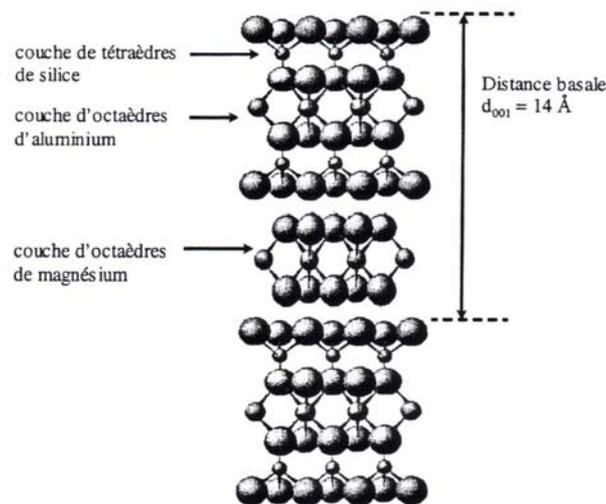


Figure I.9 : Structure de la chlorite (d'après Roussel, 2001).

Les interstratifiés

Les minéraux interstratifiés se caractérisent par la superposition, selon un empilement vertical, d'au moins deux types de couches. Cette interstratification est due (i) aux liaisons fortes dans les couches individuelles mais faibles entre les couches ainsi (ii) qu'à la configuration proche de toutes les couches avec l'oxygène pointant vers l'extérieur. Les critères de classification sont fonction du type de couches et de la régularité de l'empilement. L'interstratifié I/S, rencontré dans les argilites du COx, est un empilement de feuillets d'illite et de smectite. Les interstratifiés riches en smectite sont décrits comme empilés aléatoirement et sont notés types R0 désordonnés. Les types R1 ordonnés correspondent aux interstratifiés riches en illite, la succession de deux feuillets de smectite étant interdite.

b) Modélisation des réactions de surface des argiles

Nous allons dans cette partie nous intéresser aux interactions physico-chimiques de surface. Ces propriétés de surface influencent à la fois les propriétés de diffusion de la roche et ses propriétés de rétention. Nous définirons tout d'abord les interactions électriques avec la surface. Dans une deuxième partie, et sans rentrer dans le détail des réactions chimiques de surface, nous décrivons différents modèles d'adsorption.

• Modélisation de l'interface argile-solution

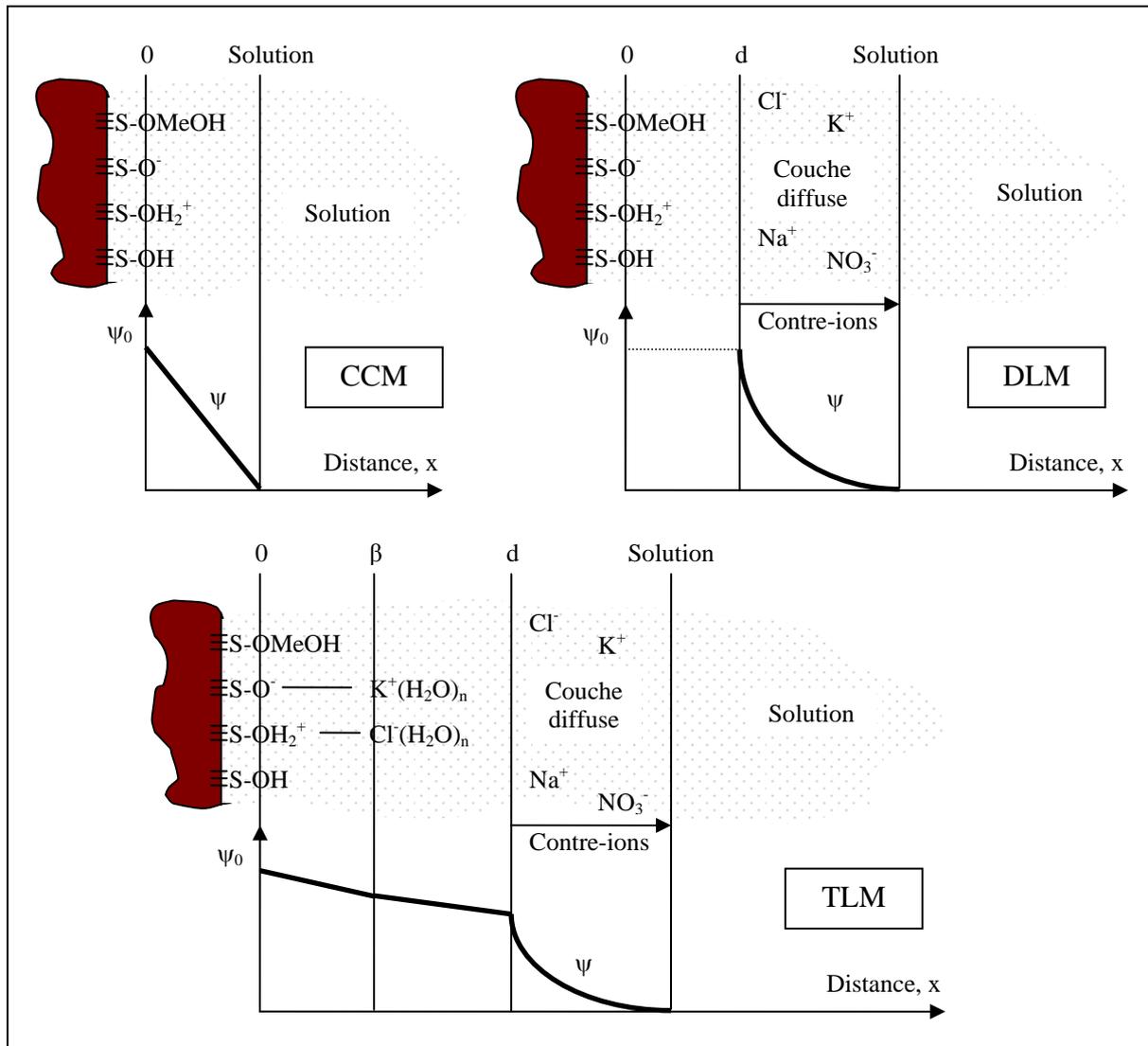


Figure I.10 : Structure de l'interface électriée pour le modèle à capacité constante (CCM), le modèle de la double couche diffuse (DLM) et le modèle à trois couches (TLM) (d'après Tiffreau, 1996).

La présence d'une surface chargée perturbe la distribution des ions dans l'électrolyte. La distribution électrique au voisinage de la surface a été initialement modélisée par une double couche (Chapman, 1913 ; Gouy, 1910 ; Helmholtz, 1853). L'une des couches est considérée comme une charge fixe attachée à la surface du solide alors que l'autre est distribuée dans le liquide à son contact tandis que l'électroneutralité règne au sein de la solution suffisamment

loin de la surface. Un grand nombre de modèles ont été proposés pour décrire cette distribution : la thèse de Tiffreau (1996) propose une synthèse. Nous rappellerons le principe de trois d'entre eux (Figure I.10) : le modèle à capacitance constante (Constant Capacitance Model ou CCM), le modèle de la couche diffuse (Diffuse Layer Model ou DLM) et le modèle à trois couches (Triple Layer Model ou TLM).

Le modèle à capacitance constante est un modèle simplifié où seuls deux plans sont pris en considération. Dans ce modèle, le potentiel de surface ψ décroît linéairement pour atteindre une valeur nulle suffisamment loin de la surface. Le modèle de la couche diffuse utilise trois plans successifs pour décrire l'interface : (i) le plan 0, qui comme précédemment est le plan de surface où sont adsorbés les ions H^+ , OH^- et les ions formant des complexes de sphère interne, (ii) le plan d de la couche diffuse qui représente la distance d'approche minimale des contre-ions et (iii) le plan à partir duquel le potentiel est nul.

Les modèles précédents ne permettaient de prendre en compte qu'un seul plan pour l'adsorption des ions et qu'un seul type de complexes. Le modèle de triple couche comporte un plan supplémentaire dans lequel sont présents des ions plus faiblement liés à la surface et formant des complexes dits de sphère externe.

• Modélisation des interactions physico-chimiques de surface

L'adsorption d'un soluté peut être décrite par un mécanisme, permettant la définition d'une constante de réaction à partir d'une loi d'action de masse (Stumm et Morgan, 1981).

Mais, lorsque le mécanisme est incertain ou inconnu, on utilise plutôt des isothermes qui décrivent la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en solution. Ces modèles (Figure I.11) ne sont en général valides qu'à une température et pour une gamme de concentrations étudiées.

Les mécanismes de rétention des ions I^- et SO_4^{2-} sur les argilites du COx n'étant pas définis précisément (paragraphes I.3 et I.4), les conditions physico-chimiques (pH en particulier) étant conservées, seuls les modèles empiriques, linéaires ou non linéaires, sont donc présentés et seront, par la suite, utilisés.

Isotherme linéaire

L'isotherme linéaire est la représentation la plus simple du partage du soluté entre la phase fluide et la phase solide (Figure I.11 (a)). On définit le coefficient de distribution K_d ($m^3.kg^{-1}$) tel que :

$$K_d = \frac{C_s}{C} \quad (1.1.)$$

où : C_s est la concentration adsorbée sur le solide ($mol.kg^{-1}$) ;
 C la concentration en solution à l'équilibre ($mol.m^{-3}$).

L'unité du K_d généralement employée dans la littérature est le $mL.g^{-1}$. Dans certains cas où l'isotherme n'est pas linéaire, ce rapport demeure utilisé mais la notation R_d , rapport de distribution, est préférée.

Modèle de Langmuir monoconstituant

Ce modèle a été proposé, à l'origine, pour décrire l'adsorption d'une monocouche de gaz sur un solide. Il est également utilisé, en phase liquide, lorsque l'isotherme est concave avec une quantité maximale fixée (Figure I.11 (a)).

On définit :

$$C_s = S_{\max} \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (1.2.)$$

où : K_L la constante de Langmuir ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
 S_{\max} la concentration totale en sites de surface ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$).

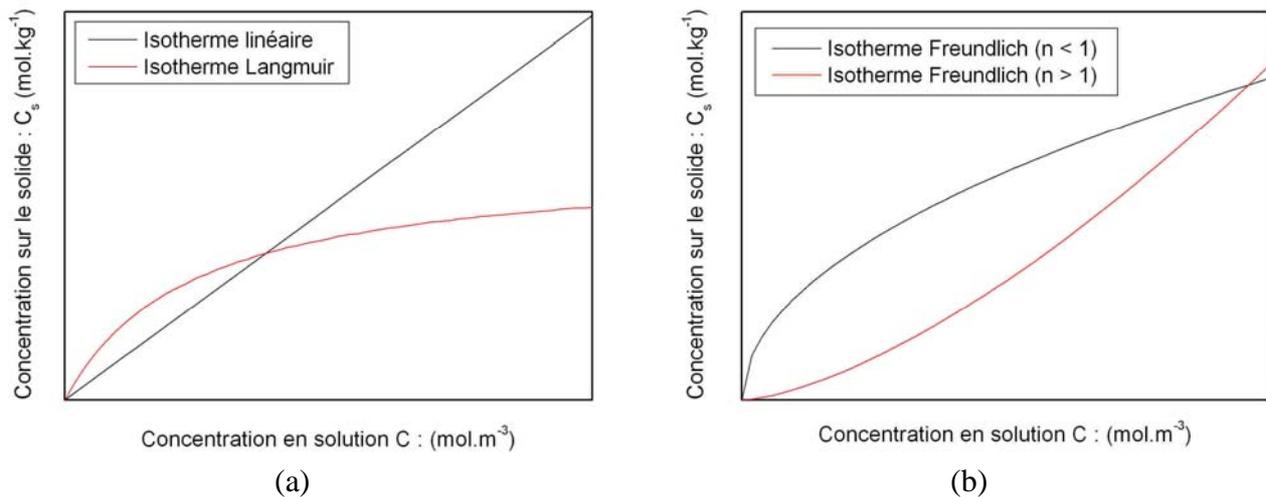


Figure I.11 : Forme des isothermes linéaires (a), de Langmuir (a) et de Freundlich (b).

Modèle de Freundlich

Ce modèle empirique permet de représenter linéairement des données expérimentales dans un graphe Log-Log. Il est défini par :

$$C_s = K_F C^n \quad (1.3.)$$

où : K_F est la constante de Freundlich ($\text{mol}^{1-n} \cdot \text{m}^{3n} \cdot \text{kg}^{-1}$) ;
 n une constante empirique.

Cette isotherme sera concave si $n < 1$ et convexe si $n > 1$ (Figure I.11 (b)).

I.2 Description d'un processus diffusif – Application à la diffusion de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ dans les roches argileuses compactes

I.2.1 Diffusion moléculaire en solution aqueuse

La diffusion moléculaire est liée au mouvement brownien des molécules d'eau à l'échelle microscopique qui provoque un mouvement de toutes les espèces dissoutes en solution. Ce mouvement peut être décrit à l'échelle macroscopique par la loi de Fick : elle s'applique à un

système binaire, isotherme et isobare, soumis à un gradient de concentration sans aucun mouvement de convection. Dans le cas d'un transport unidirectionnel, le flux de matière φ s'écrit alors :

$$\varphi = -D_0 \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.4.)$$

où : D_0 représente le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce ionique diffusante ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ;
 C la concentration de l'espèce ionique en solution ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) ;
 x la longueur de diffusion (m).

Les valeurs du coefficient de diffusion moléculaire D_0 , dans l'eau libre, peuvent être déduites de la formule de Nernst, qui traduit les relations entre la diffusion et les mécanismes de conductivité électrique (Robinson et Stokes, 1959) :

$$D_0 = \frac{RT \lambda_i}{|z| F^2} \quad (1.5.)$$

où : R désigne la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;
 T la température absolue (K) ;
 λ_i la conductivité équivalente limite de la solution ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
 z la valence de l'espèce ionique diffusante (-) ;
 F la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C} \cdot \text{eq}^{-1}$).

Les valeurs obtenues sont en toute rigueur valables à dilution infinie et à l'échelle moléculaire. Dans le cas de la diffusion d'un sel, les cations et les anions diffusent conjointement, afin de préserver l'électroneutralité de la solution. L'expression du coefficient de diffusion d'un sel, D_{12} , s'écrit (Jost, 1952) :

$$D_{12} = \frac{(|z_1| C_1 + |z_2| C_2) D_1 D_2}{|z_1| C_1 D_1 + |z_2| C_2 D_2} \quad (1.6.)$$

où : D_1 et D_2 sont les deux valeurs des coefficients de diffusion moléculaire de l'anion et du cation ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ;
 z_1 et z_2 les valences ioniques de l'anion et du cation (-) ;
 C_1 et C_2 les concentrations ioniques de l'anion et du cation ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

Tableau I.1 : Valeurs des coefficients de diffusion à dilution infinie à 25°C (Mills et Lobo, 1989).

Espèce diffusante	D_0 ($10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
HTO	2,236
Cl^-	2,033
SO_4^{2-}	1,065
I^-	2,045

Dans la pratique, les conditions physico-chimiques ne s'éloignent pas assez des conditions idéales pour entraîner des variations majeures sur les valeurs des coefficients de diffusion. Li et Gregory (1974) ont ainsi montré que les valeurs des coefficients de diffusion dans l'eau de

mer ($[\text{NaCl}] = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$) ne diffèrent pas de plus de 8% de celles mesurées dans l'eau libre. Les valeurs des coefficients de diffusion D_0 dans l'eau libre sont donc souvent considérées comme valables, en première approximation. Le Tableau I.1 présente des valeurs pour l'eau et les espèces anioniques étudiées, à 25°C.

La variation du coefficient de diffusion D_0 avec la température obéit à la loi de Stokes-Einstein :

$$D_0 = \frac{RT}{6\pi N \eta r} \quad (1.7.)$$

où : N est le nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ;
 η est la viscosité dynamique de la solution ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}$) ;
 r est le rayon hydraté de l'ion (m).

Les variations du coefficient de diffusion D_0 en fonction de la température et la concentration en sel devront être considérées dans les prochains chapitres. L'Annexe I.1 recense ces variations, pour les espèces du Tableau I.1.

I.2.2 Diffusion en milieu poreux

a) Définitions

En milieu poreux, les interactions entre l'espèce diffusante et la surface solide du milieu ont tendance à réduire la mobilité des espèces en phase aqueuse. On utilise alors non plus le coefficient de diffusion moléculaire D_0 mais le coefficient de diffusion effectif D_e , par assimilation du milieu poreux saturé en eau à un milieu modèle homogène.

Un des modèles les plus couramment employés pour expliquer cette variation de coefficients de diffusion repose sur les définitions de porosité accessible à la diffusion ε_i , tortuosité τ et constrictivité δ . D'après Van Brakel et Heertjes (1974), le coefficient de diffusion effectif D_e s'exprime alors par :

$$D_e = D_0 \varepsilon_i \frac{\delta}{\tau^2} \quad (1.8.)$$

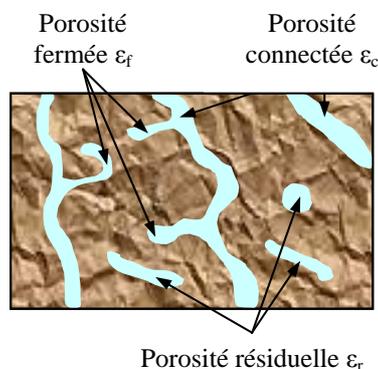


Figure I.12 : Définition des différentes porosités.

Il n'y a pas toujours analogie entre la porosité accessible à la diffusion ε_i et la porosité totale de la roche ε_t , rapport entre le volume du vide et le volume total du solide. D'autres porosités sont régulièrement définies dans la littérature (Figure I.12) :

- ε_c : la porosité connectée qui participe directement au transport ;
- ε_f : la porosité fermée, qui ne participe pas directement au transport mais peut tout de même contribuer à la capacité d'accumulation en eau de la roche et donc à la diffusion ;
- ε_r : la porosité résiduelle qui représente les pores non connectés.

Soit, au final :

$$\varepsilon_t = \varepsilon_c + \varepsilon_f + \varepsilon_r = \varepsilon_i + \varepsilon_r \quad (1.9.)$$

La tortuosité et la constrictivité sont quant à elles des facteurs purement géométriques qui corrigent la diffusion dans l'eau libre respectivement lors d'un allongement du chemin diffusionnel et d'une variation de la section du pore (Figure I.13).

La tortuosité est définie à partir de l'angle α entre les principaux chemins diffusionnels ($\tau^{-2} \sim \cos^2 \alpha$), la constrictivité étant égale à :

$$\delta = \left(\frac{D_e}{\varepsilon_i D_0} \right)_{\tau=1} \quad (1.10.)$$



Figure I.13 : Images de la tortuosité (a) et la constrictivité (b).

Ces grandeurs peuvent être regroupées en un facteur géométrique G :

$$G = \frac{D_e}{D_0} = \varepsilon_i \frac{\delta}{\tau^2} \quad (1.11.)$$

b) Diffusion d'une espèce non réactive en milieu poreux

• Bilan et flux diffusionnel dans un élément de volume

Soit un volume élémentaire de milieu poreux, de longueur dx , de surface S et de porosité ε_i (Figure I.14). La concentration en soluté dans le liquide s'écrit, à l'abscisse x et au temps t , $C(x,t)$.

Un bilan différentiel sur ce volume entre les temps t et $t+dt$ nous permet, en considérant un coefficient de diffusion effectif constant, d'obtenir l'équation suivante nommée seconde loi de Fick :

$$\varepsilon_i \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.12.)$$

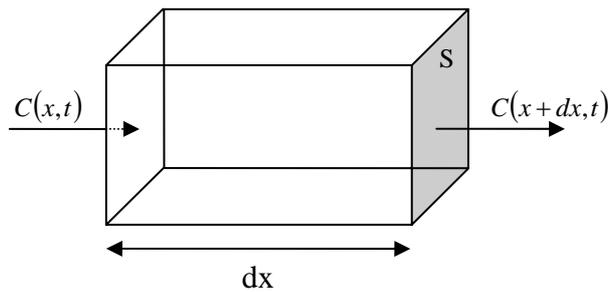


Figure I.14 : Volume élémentaire de milieu poreux.

On définit D_p ($m^2 \cdot s^{-1}$), coefficient de diffusion de pore, tel que :

$$D_p = \frac{D_e}{\varepsilon_i} = D_0 \frac{\delta}{\tau^2} \quad (1.13.)$$

- **Cas des milieux poreux à phase solide imperméable**

Il est possible dans certains cas, moyennant quelques hypothèses simplificatrices, de relier les facteurs de tortuosité et de constrictivité avec les caractéristiques du milieu, et particulièrement la porosité ε_i .

Tableau I.2 : Modèles géométriques de diffusion en milieu solide imperméable.

Modèle	Description	D_e
Maxwell (1873) Neale et Nader (1973)	Empilement homogène de sphères dispersées	$D_e = D_0 \frac{2\varepsilon_i}{3 - \varepsilon_i}$
Mackie et Meares (1955)	Empilement homogène de sphères contiguës	$D_e = D_0 \frac{\varepsilon_i^3}{(2 - \varepsilon_i)^2}$
Lasoski et Cobbs (1959)	Diffusion polymère cristallin-amorphe	$D_e = D_0 \varepsilon_i^2$
Wakao et Smith (1991)	Milieu poreux bi disperse	
Cussler et <i>al.</i> (1988)	Empilement aléatoire de flocons imperméables. k : facteur géométrique	$D_e = D_0 \frac{1}{1 + k \frac{(1 - \varepsilon_i)^2}{\varepsilon_i}}$

Un des premiers développements théoriques de ce type a été réalisé pour la conductivité électrique par Maxwell (1873).

Par analogie avec le processus diffusif, il est possible, pour un réseau cubique de particules imperméables dispersées dans une phase continue perméable, d'obtenir une relation entre D_e , D_0 et ε_i :

$$D_e = D_0 \frac{2\varepsilon_i}{3 - \varepsilon_i} \quad (1.14.)$$

Ce modèle, initialement valable pour des valeurs de $\varepsilon_i \rightarrow 1$, a été étendu par Neale et Nader (1973) aux porosités moyennes avec une confirmation expérimentale satisfaisante pour

$\varepsilon_i < 0,45$. Outre des corrélations empiriques et des modèles semi-empiriques, des modèles théoriques sont proposés pour d'autres dispositions géométriques de la phase solide (Tableau I.2). Quoique critiquables, ces modèles pourront être utilisés en première approximation lors de l'étude de la diffusion dans des milieux poreux avec phase solide imperméable, tels les frittés métalliques.

c) Diffusion couplée à des interactions chimiques

Dans le cas d'un transfert unidirectionnel avec réaction chimique, il est nécessaire d'introduire un nouveau terme afin de représenter l'interaction d'une fraction de la masse diffusante avec le solide. Si cette interaction peut être décrite par un isotherme linéaire, il est possible d'utiliser un coefficient de distribution K_d ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$) tel que, pour une roche de densité sèche ρ_s ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) :

$$\varepsilon_i \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_s K_d \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.15.)$$

On définit dans ce cas D_a , coefficient de diffusion apparent, et α , facteur de capacité, par :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.16.)$$

$$D_a = \frac{D_e}{\varepsilon_i + \rho_s K_d} = \frac{D_e}{\alpha} \quad (1.17.)$$

I.2.3 Diffusion d'espèces non réactives dans les roches argileuses compactes : synthèse des connaissances

Nous allons dans ce paragraphe recenser les connaissances acquises sur la diffusion de l'eau et des solutés anioniques dans les roches argileuses compactes.

a) Diffusion dans les roches argileuses compactes

• Diffusion du traceur de l'eau HTO

L'eau tritiée HTO est utilisée comme traceur de référence de la porosité accessible à la diffusion de l'eau (voir Annexe I.2, introduction à la radioactivité, dans laquelle les différents radioéléments utilisés sont mentionnés).

En général, le coefficient de diffusion effectif D_e décroît logiquement avec une baisse de la porosité accessible à la diffusion ε_i . Van Loon et Soler (2004) proposent la relation empirique d'Archie (Boving et Grathwohl, 2001) afin de décrire cette influence pour les roches argileuses compactes, les termes de tortuosité et de constrictivité étant difficilement mesurables :

$$D_e = D_0 \varepsilon_i^m \quad (1.18.)$$

où m est un paramètre empirique.

La Figure I.15 compare, en utilisant cette loi, les valeurs obtenues dans les principales formations argileuses compactes étudiées en Europe. La totalité des couples (ε_i ; D_e) suit une loi d'Archie avec $1,5 < m < 3$.

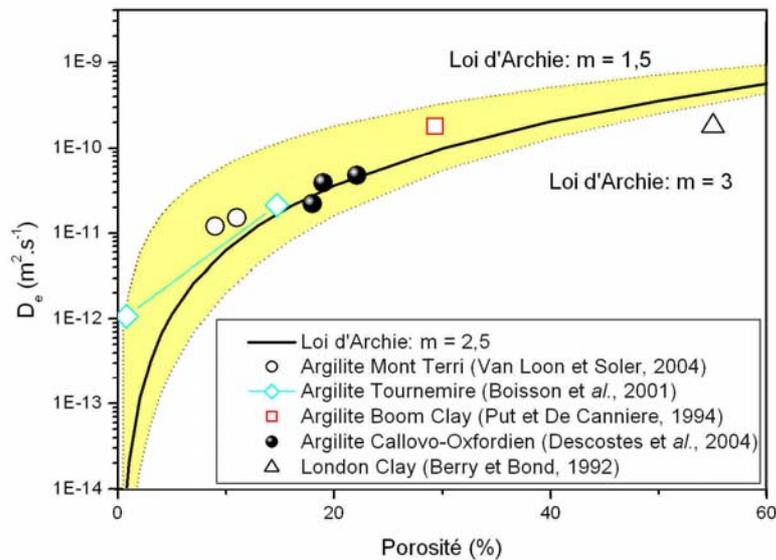


Figure I.15 : Relation entre le coefficient de diffusion D_e et la porosité accessible à la diffusion ε_i d'HTO pour différentes formations argileuses compactes.

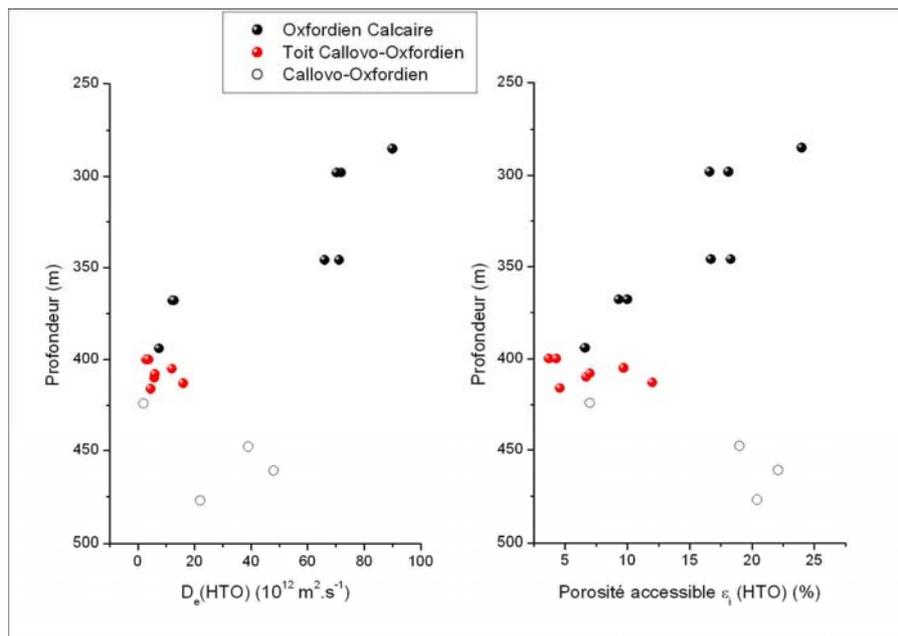


Figure I.16 : Relation entre le coefficient de diffusion D_e et la porosité accessible à la diffusion ε_i d'HTO dans le Callovo-Oxfordien (Blin *et al.*, 2004 ; Descostes *et al.*, 2005).

De récents résultats ont permis de préciser l'évolution du couple (ε_i ; D_e) le long du forage EST205 (Figure I.16). Dans l'Oxfordien calcaire, les valeurs des porosités accessibles ε_i , et donc des coefficients de diffusion effectifs D_e , diminuent avec la profondeur, au contraire du COx où les coefficients de diffusion effectifs D_e augmentent avec la profondeur. Les valeurs de porosités et de coefficients de diffusion les plus faibles se trouvent entre 380 mètres et 420 mètres de profondeur, soit au niveau du changement de formation. A ce niveau, la minéralogie varie : enrichissement en dolomite, pyrite et surtout illite, avec un

appauvrissement en calcite, et la porosité diminue en raison d'un contexte diagénétique particulier. A noter enfin la présence d'hétérogénéités locales, particulièrement dans la zone de transition, qui peuvent fortement influencer les valeurs des couples (ε_i ; D_e). On pourra se reporter pour plus de détails aux travaux de Descostes et *al.* (2005).

Des manipulations complémentaires par teneur en eau ($\varepsilon_i + \varepsilon_f$) et par diagraphie (ε_i) ont été comparées aux valeurs obtenues en cellules de diffusion (ε_i). Les résultats, équivalents entre les différentes méthodes montrent que la quasi totalité de l'espace poral est accessible à la diffusion (Descostes et *al.*, 2005) : nous considérerons donc la porosité totale ε_i de la roche comme égale à la porosité accessible à la diffusion de l'eau tritiée ε_i .

- **Diffusion du traceur référence anionique ^{36}Cl**

Les premiers résultats obtenus dans le COx pour le forage EST205 montrent des valeurs de coefficients de diffusion effectifs D_e et de porosités accessibles ε_i pour l'anion référence ^{36}Cl (caractéristiques dans l'Annexe I.2) largement inférieures à celles obtenues pour l'eau tritiée (HTO), mettant en évidence le phénomène d'exclusion anionique (Figure I.17).

Ce phénomène d'exclusion anionique s'explique par les charges électriques négatives portées par la surface des minéraux argileux dans les conditions physico-chimiques naturelles. De telles charges provoquent une distribution des espèces ioniques en solution à proximité de la surface des minéraux argileux. Dans les milieux poreux compactés, les anions n'ont en conséquence pas accès à la totalité de la porosité. Ces observations sont en accord avec les résultats provenant d'autres formations argileuses compactes, à l'instar de l'argile de Boom (Put et De Cannière, 1994) ou des argiles à Opalinum du Mont Terri (Tevisse et *al.*, 2004 ; Van Loon et Soler, 2004 ; Wersin et *al.*, 2004).

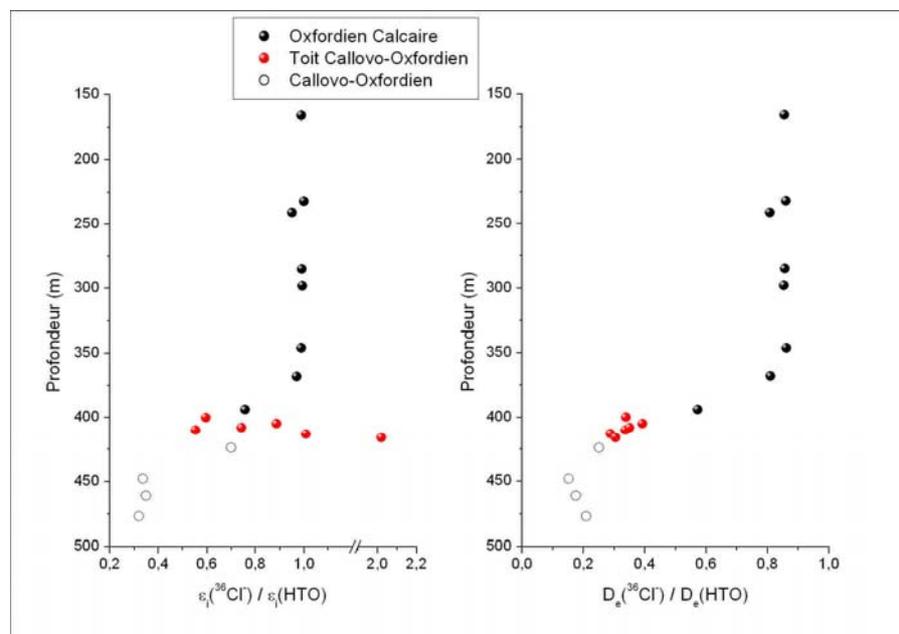


Figure I.17 : Rapport des couples (ε_i ; D_e) entre l'ion ^{36}Cl et HTO (Blin et *al.*, 2004 ; Descostes et *al.*, 2005).

Les rapports $\varepsilon_i(^{36}\text{Cl}) / \varepsilon_i(\text{HTO})$ et $D_e(^{36}\text{Cl}) / D_e(\text{HTO})$ seront donc plus faibles dans la couche du COx, bien plus riche en phases argileuses que celle de l'Oxfordien (Figure I.17).

Par approximation de la théorie de Gouy-Chapman, il est possible d'estimer l'épaisseur de la double couche inaccessible aux anions (Bolt, 1976) :

$$\kappa = \frac{1}{DL} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^3 F^2 I}{\varepsilon \varepsilon_0 RT}} \stackrel{(25^\circ C)}{\approx} \frac{\sqrt{I}}{0,309} \quad (1.19.)$$

où : κ est la longueur réciproque de la double couche (m^{-1}) ;
 I la force ionique ($eq.m^{-3}$) ;
 ε la permittivité diélectrique de la solution ($F.m^{-1}$) ;
 ε_0 la permittivité diélectrique du vide ($8,854 \cdot 10^{-12} F.m^{-1}$) ;
 R la constante des gaz parfaits ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$) ;
 T la température absolue (K).

Une augmentation de la force ionique provoquera donc une diminution de l'épaisseur de la couche diffuse et donc une moindre exclusion anionique (application de la formule (1.19.) à la Figure I.18).

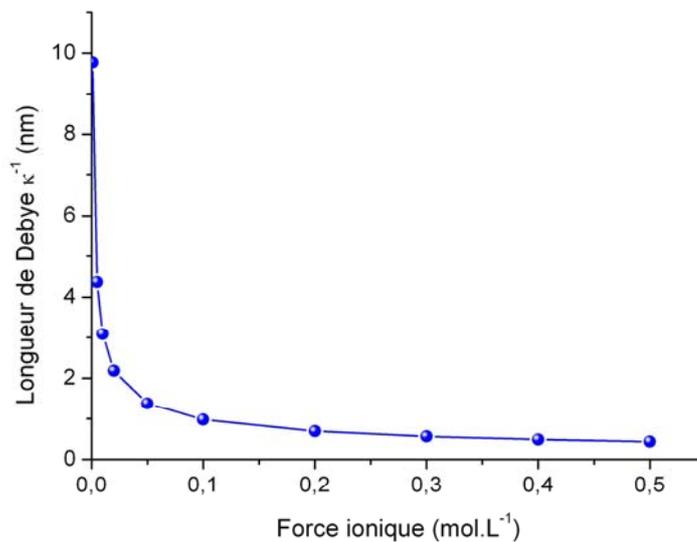


Figure I.18 : Effet de la force ionique sur la valeur de la longueur de Debye κ^{-1} (nm) à 25°C.

Le traceur anionique $^{36}Cl^-$ sera considéré comme le traceur non réactif de référence pour tous les anions. Cette hypothèse sur le caractère inerte de $^{36}Cl^-$ a été confirmée par Blin *et al.* (2004) et Descostes *et al.* (2005). Ils ont montré que, pour les deux formations de l'Oxfordien calcaire et du Callovo-Oxfordien, une même relation d'Archie pouvait décrire pour HTO et $^{36}Cl^-$ l'évolution du coefficient de diffusion effectif D_e en fonction de la porosité accessible à la diffusion ε_i . Cette hypothèse sera rediscutée, dans le présent document, au vu des expériences menées en colonnes de laboratoire et en cellules de diffusion.

b) Influence de la température sur la diffusion en milieu argileux compact

Si l'effet de la température sur la valeur des coefficients de diffusion D_0 est bien connue dans l'eau libre (relation de Stokes-Einstein, Eq. 1.7.), cet effet est encore mal compris dans les roches argileuses compactes.

Une étude menée sur les argilites du COx (Goutelard et Charles, 2004) montre que les coefficients de diffusion D_e ne semblent pas suivre la loi de Stokes-Einstein. Plusieurs explications sont proposées :

- une modification de la conformation des pores avec la température ;
- une méconnaissance de l'évolution avec la température de la viscosité de l'eau dans un milieu confiné comme les matériaux argileux compacts (Van Loon et *al.*, 2005).

A défaut, afin de quantifier ces variations, de nombreux auteurs proposent d'utiliser plutôt une variation de type Arrhénius :

$$D_e = A \exp \frac{-E_A}{RT} \quad (1.20.)$$

où : A est le facteur pré-exponentiel d'Arrhénius ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ;
 E_A est l'énergie d'activation apparente ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Le Tableau I.3 rapporte les valeurs des énergies d'activation E_A pour HTO et le $^{36}\text{Cl}^-$ dans les argilites du Callovo-Oxfordien et les argiles à Opalinum.

Tableau I.3 : Energies d'activation E_A pour HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ dans les argilites du Callovo-Oxfordien et les argiles à Opalinum (Goutelard et Charles, 2004 ; Van Loon et *al.*, 2005).

Matériau argileux	E_A HTO ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	E_A $^{36}\text{Cl}^-$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Callovo-Oxfordien (Goutelard et Charles, 2004)	20,4 – 24,6	24,6 – 28,8
Opalinus Clay (Van Loon et <i>al.</i> , 2005)	21,1 ± 1,6	18,5 ± 1,5

c) Conclusion

Le comportement diffusif des anions sera caractérisé par l'intermédiaire du traceur non réactif $^{36}\text{Cl}^-$, afin d'avoir une référence pour l'étude de la migration des anions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $^{125}\text{I}^-$.

Si la diffusion des traceurs non réactifs HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ dans les argilites du Callovo-Oxfordien est bien connue, deux points importants restent à préciser : l'effet des conditions expérimentales sur le phénomène d'exclusion anionique (particulièrement la force ionique) et surtout la compréhension de l'influence des hétérogénéités minéralogiques sur les valeurs du couple (ϵ_i ; D_e).

I.3 Comportement et réactivité des ions sulfates dans les sols et les roches

La rétention des ions sulfates SO_4^{2-} a fait l'objet de nombreux travaux de par leur importance au niveau environnemental (pluies acides et érosion des sols) et agronomique (nutriment essentiel pour la croissance des plantes).

Les études sur le comportement des ions SO_4^{2-} dans les argilites du Callovo-Oxfordien ont pour l'instant été limitées à l'interprétation des données minéralogiques et géochimiques (expériences de lixiviation et modélisation géochimique). Le but principal de ces travaux était de déterminer la concentration en ions SO_4^{2-} dans l'eau de pore de l'argilite (Gaucher et *al.*, 2004 ; Jacquot, 2002).

Cette courte étude bibliographique est basée sur les nombreux travaux dont le but était d'étudier le comportement des ions SO_4^{2-} dans les sols. En premier lieu, la spéciation du soufre en solution aqueuse sera présentée, puis les facteurs influençant l'adsorption des ions SO_4^{2-} . Des indications en seront déduites sur le comportement des ions SO_4^{2-} dans les argilites du Callovo-Oxfordien.

I.3.1 Spéciation des composés sulfurés dans la nature

Le diagramme de prédominance des espèces sulfurées est représenté à la Figure I.19.

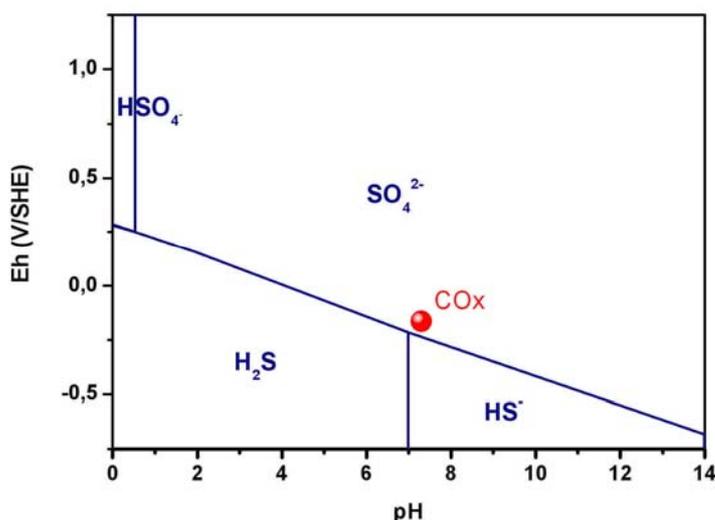


Figure I.19 : Diagramme de spéciation des espèces sulfurées à 25°C (d'après Eglizaud, 2004).

Etant données les conditions physico-chimiques rencontrées dans les argilites du COx (Figure I.19), les ions SO_4^{2-} sont l'espèce sulfurée majoritaire en solution. Il s'agira de vérifier cette prédominance lors de nos expériences.

I.3.2 Etude de la sorption des ions sulfates dans les sols

Les mécanismes de sorption des ions SO_4^{2-} envisagés dans la littérature sont les suivants (Chao *et al.*, 1962a) :

- l'échange anionique avec les ions hydroxydes OH^- des surfaces minérales à faible pH ;
- la rétention par coordination sur les complexes d'hydroxydes d'aluminium ;
- l'adsorption par association avec un cation ;
- l'adsorption sur les charges positives de la matière organique (propriétés amphotères sous certaines conditions).

Le paramètre qui influence particulièrement la quantité d'ions SO_4^{2-} adsorbés est le pH. En effet, plus le pH est faible, plus le nombre de charges positives en surface sera important et donc plus les SO_4^{2-} seront adsorbés (Figure I.20 et Figure I.21). Ce résultat se retrouve quel que soit le type de minéral ou de sol considéré (Guadalix et Pardo, 1991 ; Kamprath *et al.*, 1956 ; Marsh *et al.*, 1987 ; Nodvin *et al.*, 1986 ; Rajan, 1978).

Nous allons maintenant nous intéresser aux différentes phases adsorbant les ions sulfates ainsi qu'aux principaux paramètres influençant cette fixation.

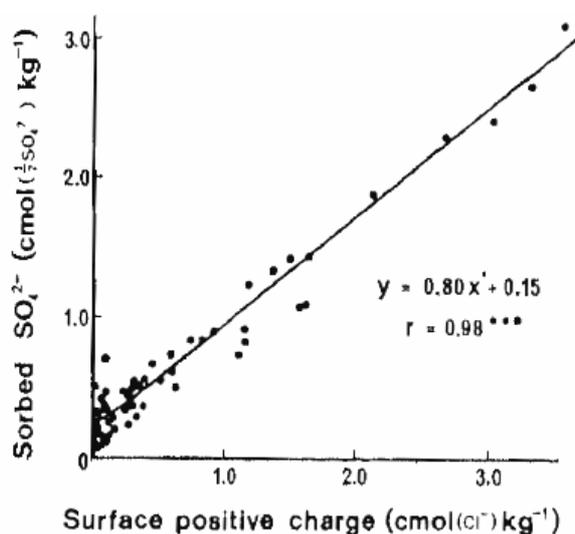


Figure I.20 : Concentrations d'ions sulfates sorbés sur plusieurs sols en fonction de leur charge surfacique (Marsh *et al.*, 1987).

a) Influence de la composition du sol sur l'adsorption des sulfates

Les ions SO_4^{2-} sont particulièrement sorbés sur des sols riches en oxydes de fer et surtout en oxydes d'aluminium (Chao *et al.*, 1964a ; Charlet *et al.*, 1993 ; Liu *et al.*, 1999).

La sorption sur les minéraux argileux est également possible, mais en moindre quantité (Inskeep, 1989 ; Rajan, 1979 ; Rao et Sridharan, 1984). Parmi les phases argileuses de référence, la kaolinite est celle qui a la plus grande capacité d'adsorption, devant l'illite puis la montmorillonite (Chao *et al.*, 1962a ; Gebhardt et Coleman, 1974).

La matière organique peut également avoir une influence sur la quantité d'ions SO_4^{2-} fixés. Néanmoins, la présence de matière organique dissoute en solution (DOC) peut avoir un effet inverse car elle entre en compétition avec les ions SO_4^{2-} sur les sites de surface positifs (Inskeep, 1989 ; Kaiser et Zech, 1999). Cette inhibition peut être relativement importante : des

sols riches en oxydes et en matière organique ont en général une capacité de sorption en ions SO_4^{2-} assez faible (Johnson *et al.*, 1980).

Plusieurs modèles de quantification de la capacité d'adsorption en ions SO_4^{2-} pour différents sols ont été proposés (Comfort *et al.*, 1992 ; Karlun et Gustafsson, 1993 ; MacDonald et Hart, 1990). Ces capacités sont corrélées positivement avec la quantité d'oxydes et de phases argileuses présentes, négativement avec le pH et la fraction de matière organique.

Enfin, notons que cette sorption est rapide et réversible, au moins partiellement (Aylmore *et al.*, 1967 ; Chao *et al.*, 1962b ; Rajan, 1979).

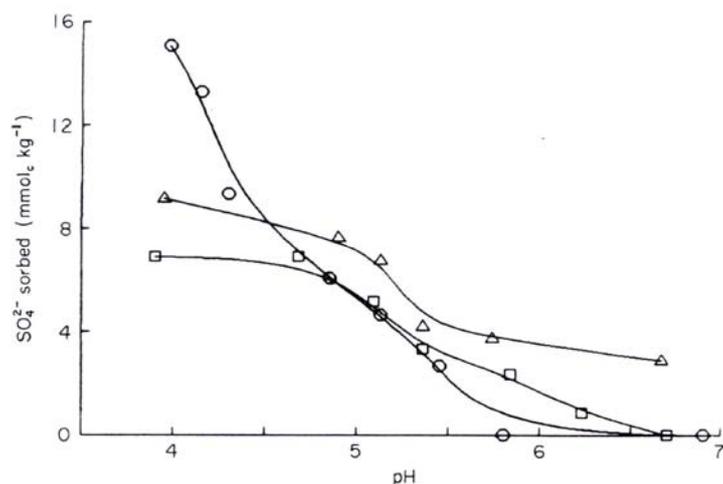


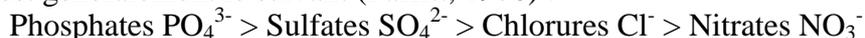
Figure I.21 : Effet du pH sur la concentration de sulfates sorbés par différents sols (Guadalix et Pardo, 1991).

b) Influence des conditions expérimentales sur l'adsorption des sulfates :

En plus du pH, de nombreux autres paramètres expérimentaux peuvent influencer la quantité d'ions SO_4^{2-} sorbés.

La concentration en solution en ions SO_4^{2-} joue un rôle important (Charlet *et al.*, 1993 ; Gebhardt et Coleman, 1974 ; Inskip, 1989 ; Kamprath *et al.*, 1956) : la quantité d'ions SO_4^{2-} sorbés augmente généralement avec $[\text{SO}_4^{2-}]$ avant d'atteindre un plateau (isotherme de type Langmuir).

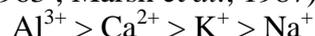
Les différents mécanismes déjà évoqués n'étant pas tous spécifiques aux ions SO_4^{2-} , une compétition avec les autres anions est possible (Barrow, 1970 ; Chao *et al.*, 1964b ; Gebhardt et Coleman, 1974). Parmi les anions inorganiques couramment rencontrés en solution, l'ordre d'adsorption est généralement le suivant (Parfitt, 1978) :



Cette sélectivité entre les anions, plus importante que celle entre les cations, s'explique par la nature de ces anions et leur faible degré d'hydratation comparé aux cations (Bolt, 1976). Rappelons aussi que les ions OH^- et la matière organique dissoute peuvent également entrer en compétition avec les ions sulfates. La Figure I.22 synthétise ces résultats.

Du fait de ces compétitions entre anions, un accroissement de la force ionique provoquera logiquement une diminution de la quantité d'ions SO_4^{2-} fixés (Charlet *et al.*, 1993).

Enfin, le cation majoritaire en solution aura également une influence. L'ordre généralement admis est le suivant (Chao *et al.*, 1963 ; Marsh *et al.*, 1987) :



Plusieurs hypothèses sont envisagées :

- une approche de la surface facilitée avec les cations polyvalents (réduction du potentiel zêta de la surface) ;
- des liaisons de type pont ou une formation possible de complexes.

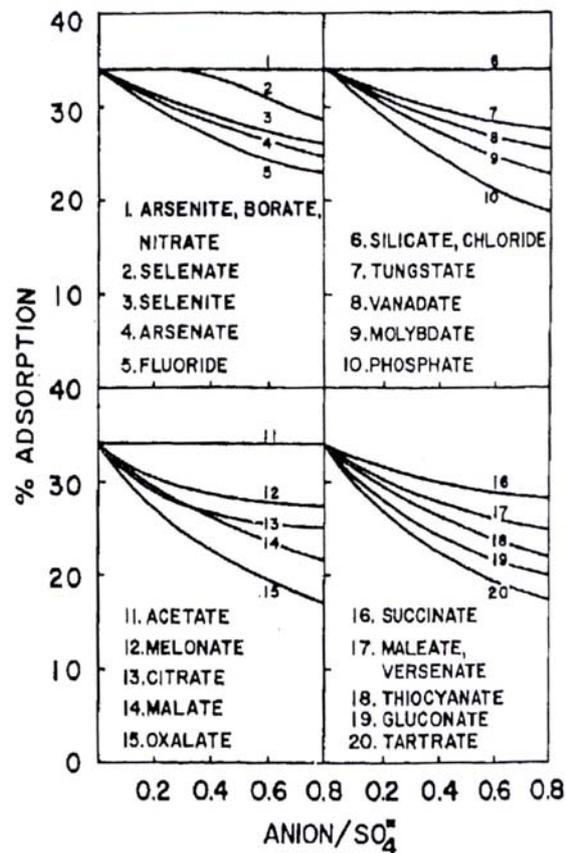


Figure I.22 : Pourcentage d'ions sulfates adsorbés sur un sol en fonction de la concentration en ions compétitifs inorganiques et organiques (Chao *et al.*, 1964b)

I.3.3 Conclusion : Comportement attendu des ions sulfates dans les argilites du Callovo-Oxfordien

Si de nombreux travaux ont porté sur la caractérisation de la sorption des ions sulfates SO_4^{2-} dans les sols, peu se sont consacrés à l'étude de leur migration. Mentionnons une étude avec des colonnes de laboratoire (Chao *et al.*, 1962c) et une étude sur des lysimètres (Houle *et al.*, 2004). Dans les deux cas, l'isotope $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ a été utilisé pour visualiser cette migration (caractéristiques dans l'Annexe I.2). Les conclusions sont équivalentes : la migration de l'ion $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ est fortement ralentie par rapport à celle de l'eau du fait des phénomènes d'adsorption/désorption.

Les argilites du Callovo-Oxfordien seront probablement moins réactives que les différents sols étudiés, d'autant plus que les ions SO_4^{2-} sont un anion majeur en solution. Etant donné la présence de kaolinite dans la roche, on peut s'attendre à une faible rétention, cinétiquement rapide. Il s'agira donc d'étudier préalablement l'éventuelle rétention des ions SO_4^{2-} sur les argilites du Callovo-Oxfordien (manipulations en réacteur fermé) afin de décrire au mieux leur migration (expériences en colonnes de laboratoires et en cellules de diffusion).

I.4 Comportement et réactivité des ions iodures dans les sols et les roches

Etant données ses propriétés physico-chimiques, la connaissance du comportement de l'iode et de ses isotopes est importante dans les domaines de la santé, de la nutrition, du nucléaire ou de l'exploration géochimique (Fuge et Johnson, 1986). En conséquence, sa rétention a été étudiée sur de nombreux minéraux, sols ou sédiments. Cependant, des résultats très divers, voire contradictoires, rendent difficile la prévision de son comportement dans les argilites du Callovo-Oxfordien. Le présent paragraphe aura donc pour but :

- de préciser les différentes formes d'iode rencontrées dans le milieu du COx ;
- de recenser les interactions possibles entre l'iode et les phases minérales ;
- d'en déduire les conditions expérimentales pouvant influencer cette rétention.

Nous nous intéresserons enfin aux travaux effectués sur la migration de cet élément dans les sols et les roches argileuses compactes.

I.4.1 Spéciation/volatilisation des composés iodés dans la nature

a) Spéciation des composés iodés dans la nature

Le degré d'oxydation de l'iode varie de -I à +VII (Figure I.23). Les états -I (ions iodures, I^-), 0 (iode moléculaire, I_2) et +V (ions iodates, IO_3^{2-}) sont les plus rencontrés dans la nature.

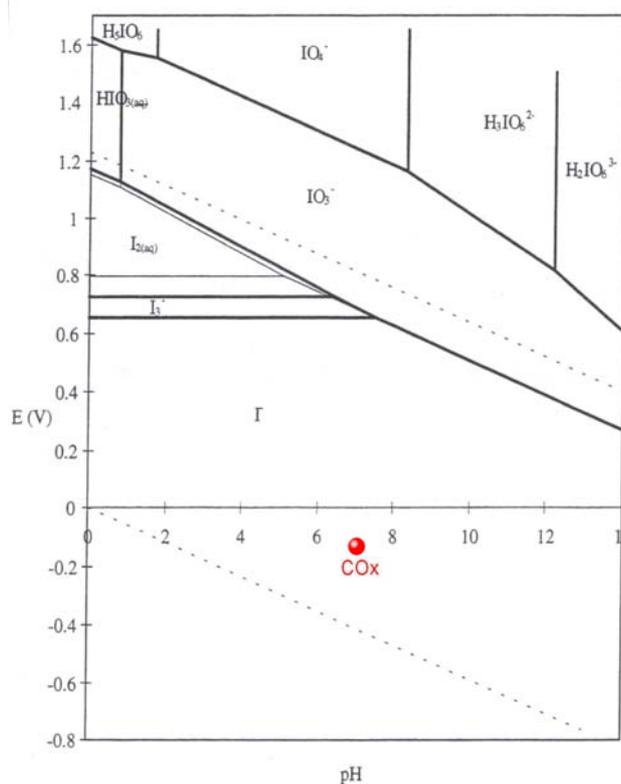


Figure I.23 : Diagramme de prédominance des espèces en solution de l'iode, pour $[I]_{total} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (—) et $[I]_{total} = 1.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (—). Limite de domaine de stabilité de l'eau (···) (d'après Faure, 1997).

Dans les argilites du COx, la forme prédominante est l'ion iodure I^- . L'oxydation des ions iodures en ions iodates n'est pas favorisée. La formation d'iode moléculaire en solution est également largement défavorisée dans ce milieu. Si I^- est la forme inorganique prédominante dans les systèmes sols/eau, Behrens (1985) a montré qu'une grande partie de l'iode était associée avec la matière organique, que ce soit en solution ou en phase solide. Les proportions pour un sol très organique sont données à la Figure I.24.

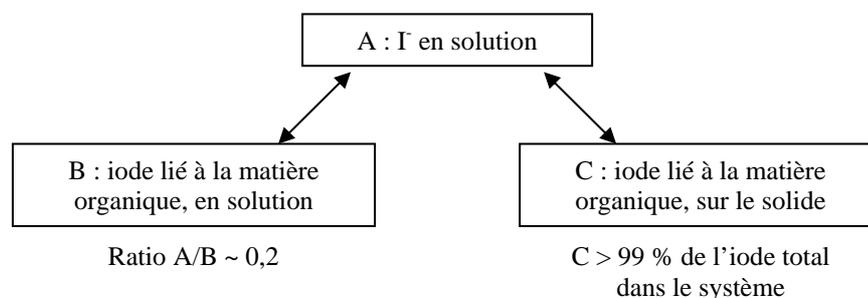


Figure I.24 : Spéciation de l'iode dans le système eau/sol organique (d'après Behrens, 1985).

Il s'agira donc, même si la matière organique du COx est une phase mineure, de considérer la quantité d'iode initialement fixé sur la roche.

b) Volatilisation des espèces iodés

Etant donnée la concentration attendue d' I_2 dans un milieu comme les argilites du Callovo-Oxfordien, la volatilisation de l'iode moléculaire est peu probable. Whitehead (1974) montre de plus que solubilité élevée de I_2 dans l'eau limite fortement ce phénomène.

Toutefois, de nombreux travaux mettent en évidence cette volatilisation, dans des conditions physico-chimiques ne favorisant pas forcément la formation d'iode moléculaire (Amachi et al., 2000 ; Keppler et al., 2000 ; Sheppard et Hawkins, 1995 ; Stephenson et Motycka, 1995 ; Wildung et al., 1985). Des systèmes de pièges permettent de différencier les formes gazeuses iodées récupérées, organiques (charbon activé) et/ou inorganiques (laine d'argent). Les dérivés iodés organiques, particulièrement CH_3I , sont les formes majoritairement volatilisées (Amachi et al., 2000 ; Keppler et al., 2000 ; Wildung et al., 1985).

Keppler et al. (2000) proposent un mécanisme abiotique basé sur l'oxydation de la matière organique par des accepteurs d'électrons tels $Fe(III)$. Par conséquent, les systèmes avec un faible apport d'oxygène forment moins de CH_3I (Stephenson et Motycka, 1995). Ce processus peut néanmoins être activé par la présence de microorganismes, préférentiellement par les bactéries (Amachi et al., 2003 ; Muramatsu et al., 2004). Sheppard et Hawkins (1995) montrent ainsi qu'un simple ajout de glucose (substrat carboné favorisant la croissance de la population bactérienne) accélère cette volatilisation, du moins si les conditions expérimentales ne sont pas anaérobies (Amachi et al., 2003).

En conséquence, des conditions anoxiques et l'ajout d'antioxydants sont préconisés pour éviter la volatilisation sous la forme CH_3I .

I.4.2 Sorption des ions iodures sur les sols et les minéraux

Nous allons maintenant nous intéresser aux différentes phases capables de fixer l'iode.

a) Sorption de l'iode sur les minéraux argileux

La plupart des expériences de sorption sur les minéraux argileux ont été effectuées par des expériences en réacteur fermé, avec des concentrations faibles en iode ($10^{-7} \sim 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$). Le Tableau I.4 récapitule les différents résultats obtenus.

Tableau I.4 : Sorption des ions iodures par les minéraux argileux.

Minéral argileux	Référence	Conditions expérimentales	K_d (mL.g^{-1})
Kaolinite	Assemi et Erten, 1994	$[\text{I}] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$	1
	Bors et <i>al.</i> , 1991	$[\text{I}] = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$	0,6
	Couture et Seitz, 1983	$[\text{I}] = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, pH 7,2	0
	Rançon, 1988	$[\text{I}] = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$ (*), pH 6,9	4
	Ticknor et Cho, 1990	$[\text{I}] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, pH = 7,5	0
	Whitehead, 1974	$[\text{I}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, pH 4	0
Montmorillonite	Allard et <i>al.</i> , 1980	$[\text{I}]_{\text{max}} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, pH 8,2	1
	Bors et <i>al.</i> , 1991	$[\text{I}] = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$	0,6
	Kaplan et <i>al.</i> , 2000	$[\text{I}] = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$, pH = 8,3	-0,42
	Sazarashi et Ikeda, 1994	$[\text{I}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, pH = 9,3	0,96
	Whitehead, 1974	$[\text{I}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, pH 4	0
Bentonite	Assemi et Erten, 1994	$[\text{I}] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$	1
	Bors, 1990	$[\text{I}] = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$, pH 9,5	6
	Rançon, 1988	$[\text{I}] = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$, pH 8,4	1,5
Vermiculite	Bors, 1990	$[\text{I}] = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$, pH 9,1	3
	Kaplan et <i>al.</i> , 2000	$[\text{I}] = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$, pH = 8,3	0,56
	Rançon, 1988	$[\text{I}] = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$, pH 6,7	3
Illite	Kaplan et <i>al.</i> , 2000	$[\text{I}] = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$, pH = 8,3	15,1
	Rançon, 1988	$[\text{I}] = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$, pH 7,2	2
Chlorite/Illite	Assemi et Erten, 1994	$[\text{I}] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$	2
	Bors et <i>al.</i> , 1991	$[\text{I}] = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$	1,4
Chlorite	Ticknor et Cho, 1990	$[\text{I}] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, pH = 7,5	0

Plusieurs tendances ressortent de ce tableau malgré la très grande variabilité des résultats :

- la sorption des ions iodures sur les minéraux argileux est particulièrement faible ;
- seule une expérience met en évidence une sorption non négligeable de l'iode sur de l'illite (Kaplan et *al.*, 2000) ;
- les auteurs s'accordent sur une sorption rapide et réversible ;

* Les valeurs de concentrations inférieures à $10^{-8}/10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ sont discutables du fait des impuretés iodées rencontrées dans les sels de type NaCl ou KCl, utilisés pour la préparation des solutions de fond.

- en général, les trois principales phases argileuses sont classées par sorption décroissante dans l'ordre suivant : illite >> montmorillonite \approx kaolinite. De et *al.* (1971) retrouvent ce classement lors d'une étude sur différents sols argileux.

Cette faible capacité de sorption des minéraux argileux est due aux charges surfaciques négatives rencontrées à pH neutre. A pH acide, cette adsorption de type électrostatique sera plus importante.

Etant données les faibles valeurs de K_d mesurées, une impureté en surface ou une oxydation en ions iodates beaucoup plus réactifs (Ticknor et Cho, 1990) peuvent remettre en cause les résultats présentés au Tableau I.4. Tous ces résultats sont donc sujets à caution.

Une éventuelle sorption des ions iodures sur les phases minérales argileuses des argilites du COx reste donc à établir.

b) Sorption de l'iode sur les oxydes de fer et d'aluminium

L'adsorption des ions iodures sur les oxydes de fer et/ou d'aluminium est mise en évidence par la littérature (Allard et *al.*, 1980 ; Hakem et *al.*, 1996 ; Muramatsu et *al.*, 1990 ; Whitehead, 1974). Des corrélations entre la quantité d'oxydes présents dans un sol et la quantité d'iode sorbé sont même proposées (Whitehead, 1973).

Cette sorption, également rapide et réversible, est attribuée aux interactions avec les charges surfaciques positives, particulièrement nombreuses à faible pH. Mais, comme pour les minéraux argileux, lorsque le pH se rapproche de la neutralité, la quantité d'iode sorbé diminue fortement (Figure I.25).

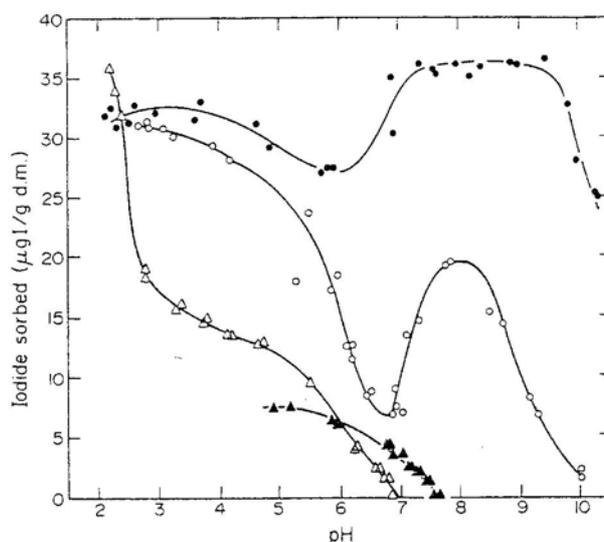


Figure I.25 : Sorption de l'iode sur différents composés en fonction du pH : sol (○), compost (●), oxydes de fer (△) et oxydes d'aluminium (▲) (Whitehead, 1974).

Contrairement aux autres auteurs, Couture et Seitz (1983) n'observent que peu de sorption des ions iodures sur l'hématite Fe_2O_3 (30 % à pH 6,6), les ions iodates étant quant à eux tous sorbés (> 99,99 %). Ticknor et Cho (1990) mettent en évidence sur une autre hématite une différence de sorption encore plus marquée : aucune sorption mesurable des ions iodures, contrairement aux ions iodates. A pH neutre, étant données les conversions possibles en ions iodates et la présence éventuelle d'impuretés (Couture et Seitz, 1983 ; Ticknor et Cho ; 1990), nous poserons l'hypothèse que les oxydes, comme les minéraux argileux, ont une capacité de sorption très limitée en ions iodures.

c) Sorption de l'iode sur les autres phases minérales

La sorption de l'iode a été étudiée sur de nombreux autres types de minéraux. Les autres phases minérales majeures, le quartz (Allard *et al.*, 1980 ; Kaplan *et al.*, 2000 ; Muramatsu *et al.*, 1990 ; Rançon, 1988 ; Ticknor et Cho, 1990), le granite (Strickert *et al.*, 1980), le basalte (Strickert *et al.*, 1980) et les minéraux carbonatés (Kaplan *et al.*, 2000 ; Strickert *et al.*, 1980 ; Tao *et al.*, 1996 ; Ticknor et Cho, 1990) n'ont aucune capacité de sorption des ions iodures. Certaines phases mineures sont par contre capables de fixer fortement les ions iodures. Le Tableau I.5 cite pour exemple les études menées sur certains sulfures métalliques. Notons également les interactions des ions iodures avec d'autres formes cuivrées (Lefèvre *et al.*, 2003) ou argentées (Atkins *et al.*, 1990).

Tableau I.5 : Sorption des ions iodures par certains minéraux sulfurés.

Phase sulfurée	Référence	Conditions expérimentales	K_d (mL.g ⁻¹)
Chalcocite Cu ₂ S	Balsley <i>et al.</i> , 1996	[I] = 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ , pH = 7	250
	Strickert <i>et al.</i> , 1980	[I] traces	> 100
Chalcopyrite CuFeS ₂	Allard <i>et al.</i> , 1980	[I] _{max} = 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ , pH 6,8	15
	Rançon, 1988	[I] = 10 ⁻¹² mol.L ⁻¹ , pH 7,2	700
	Sazarashi et Ikeda, 1994	[I] = 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ , pH = 6,3	14,1
	Strickert <i>et al.</i> , 1980	[I] traces	190
	Zhuang <i>et al.</i> , 1988	[I] traces, pH = 8,2	97
Cinnabar HgS	Allard <i>et al.</i> , 1980	[I] _{max} = 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ , pH 7,0	200
	Balsley <i>et al.</i> , 1996	[I] = 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ , pH = 6	200
	Sazarashi et Ikeda, 1994	[I] = 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ , pH = 7,0	3980
Galène PbS	Allard <i>et al.</i> , 1980	[I] _{max} = 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ , pH 6,9	50
	Rançon, 1988	[I] = 10 ⁻¹² mol.L ⁻¹ , pH 8,6	90
	Strickert <i>et al.</i> , 1980	[I] traces	26
	Zhuang <i>et al.</i> , 1988	[I] traces, pH = 6,1	137
Pyrite FeS	Strickert <i>et al.</i> , 1980	[I] traces	300-3000
	Zhuang <i>et al.</i> , 1988	[I] traces, pH = 8,1	5,9

Les coprécipitations et les incorporations dans la structure cristalline sont *a priori* les mécanismes mis en jeu dans ces interactions, du fait de la très faible solubilité des formes métal-iodures (Strickert *et al.*, 1980).

Même si ces sorptions sont parfois remises en cause (Fuhrmann *et al.*, 1988 ; Ikeda et Sazarashi, 1994), certaines phases mineures sont donc capables de fixer fortement les ions iodures. Ces résultats montrent l'importance d'une connaissance précise de l'état d'oxydation des surfaces et de la minéralogie de notre matériau.

I.4.3 Rôle de la matière organique et des microorganismes d'un sol dans la sorption de l'iode

La matière organique du sol est généralement considérée comme la phase préférentiellement réactive avec les ions iodures I⁻. Un exemple caractéristique de l'importance de la matière organique nous est donné par la Figure I.26 où l'on compare l'iode sorbé par la matière organique, les oxydes et les sites d'échange (les minéraux argileux par exemple).

Après avoir considéré les différents types de matière organique présents dans un sol ou une roche, nous nous intéresserons aux mécanismes de cette réaction ainsi qu'à son importance pour la rétention des ions iodures.

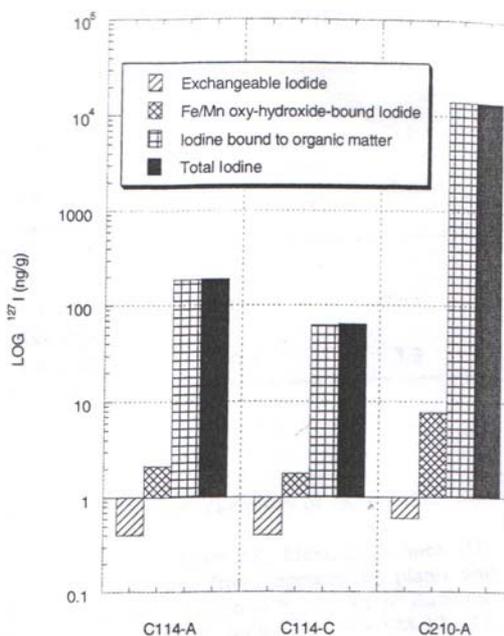


Figure I.26 : Coefficients de distribution pour l'ion iodure I⁻ sur différentes fractions de sol (Alvarado-Quiroz et al., 2002).

a) Sources et différents types de matière organique

Les principales sources de matière organique proviennent de la dégradation de la biomasse (dégradation des animaux ou végétaux sous l'effet de l'activité microbienne), du métabolisme des microorganismes et de l'oxydation chimique de composés organiques (Lieser et Steinkopff, 1989).

La majeure partie de cette matière se trouve sous la forme de macromolécules organiques polyfonctionnelles, appelées substances humiques (parmi lesquelles on retrouve les acides humiques, les acides fulviques et l'humine), l'autre partie étant composée de petites molécules souvent solubles. Les acides fulviques forment la fraction soluble à tout pH, les acides humiques étant solubles aux pH peu acides (pH > 3,5) et la fraction humine étant insoluble. La structure des acides fulviques est plus aliphatique et moins aromatique que celle des acides humiques (Choppin, 1988). Le Tableau I.6 donne un exemple des principaux groupements fonctionnels de ces acides. L'humine, de par son caractère chimique complexe, a été beaucoup moins bien caractérisée.

Tableau I.6 : Groupements fonctionnels oxygénés pour une série d'acides humiques et fulviques (Choppin, 1988).

Echantillons	- CO ₂ H	φ - OH	R - OH	C = O	O - CH ₃	Autres
Acides humiques	34 - 50 %	7 - 14 %	1 - 8 %	15 - 30 %	2 - 4 %	5 - 29 %
Acides fulviques	57 - 75 %	1 - 10 %	9 - 20 %	11 - 17 %	3 - 5 %	0 - 10 %

b) Sorption de l'iode sur la matière organique

• Mise en évidence de la rétention de l'iode sur la matière organique

Comme indiqué par les résultats présentés à la Figure I.25 et la Figure I.26, les plus grandes valeurs de K_d sont attendues pour des sols à forte teneur en matière organique, cette sorption étant peu dépendante du pH.

Fuge et Johnson (1986) ont répertorié les concentrations d'iode et de matière organique dans de nombreux sols. La corrélation entre ces deux teneurs est excellente pour de nombreux sols. On retrouve cette relation dans d'autres travaux (Bors et *al.*, 1988 ; Sheppard et Thibault, 1992 ; Yoshida et *al.*, 1998).

L'effet de la matière organique a également été quantifié par son ajout à des sols peu réactifs, sous forme soluble ou insoluble. Bors et *al.* (1988) ont montré que l'ajout d'une quantité de compost supérieure à 1% massique entraînait une augmentation très importante du coefficient de distribution K_d (de 0,5 à 20 mL.g⁻¹). Jee et De (1967) obtiennent un résultat équivalent par ajout d'acide humique en faible quantité. Enfin, Fukui et *al.* (1996) ont étudié l'effet de l'ajout de composés organiques solubles sur la quantité d'iode sorbé. Comme le montre la Figure I.27, cet effet existe mais reste limité par rapport à la sorption sur la matière organique insoluble, même pour des composés comme le phénol ou le catéchol.

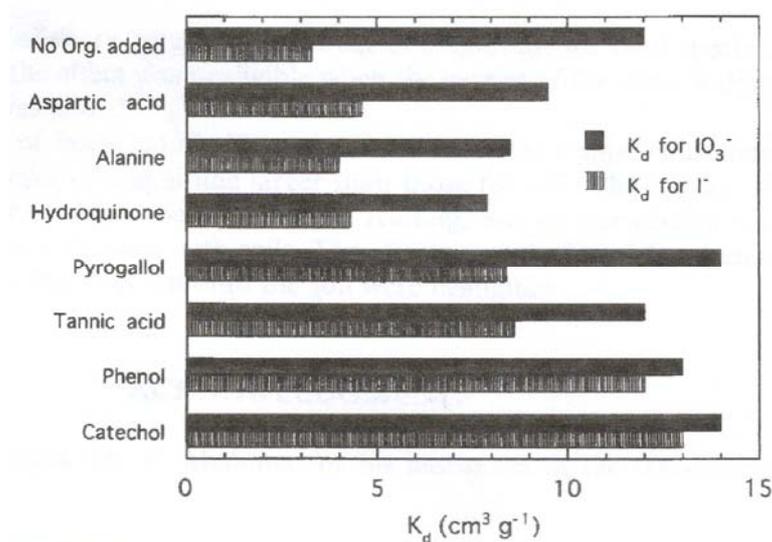


Figure I.27 : Valeurs des K_d pour I^- et IO_3^- lors d'un ajout de 50 mL.g⁻¹ de différentes molécules organiques solubles (Fukui et *al.*, 1996).

Les auteurs s'accordent sur le fait que les réactions sur la matière organique, et en particulier les acides humiques, ont des cinétiques très lentes (exemple à la Figure I.28).

Les travaux menés sur la réversibilité de cette sorption ont donné des résultats contradictoires. Fuhrmann et *al.* (1998) font remarquer que, lorsque les ions iodures sont extraits de la solution, une partie de l'iode sous forme organique passe en solution sous forme d'ions iodures, indiquant une certaine réversibilité de ces réactions. Sheppard et Thibault (1992) concluent également à une désorption partielle. Fukui et *al.* (1996) ainsi que Lieser et Steinkopff (1989) arrivent par contre à des conclusions inverses. Il est possible de voir dans ces désaccords l'effet de différents modes de sorption de l'iode sur la matière organique, certains réversibles et d'autres non. Les différentes conditions expérimentales utilisées pourraient également expliquer ces écarts.

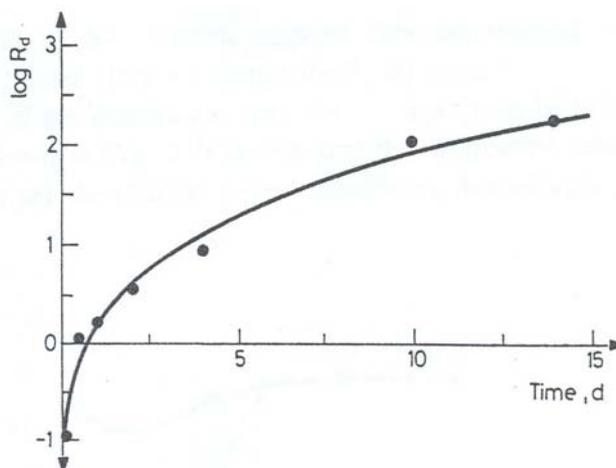


Figure I.28 : Variation du R_d pour un sol organique en fonction du temps (Assemi et Erten, 1994).

• Caractéristiques de la réaction entre l'iode et la matière organique

L'iode est capable de réagir spontanément avec les fonctions phénols et thiols de n'importe quel composé et donc avec les constituants de la matière organique.

Si les forces électrostatiques faibles peuvent être à l'origine de la rétention de l'iode, Sheppard et Thibault (1992) soulignent que cette fixation se fait plutôt par interaction avec la surface et la structure intérieure de la matière organique.

L'étude de Christiansen et Carlsen (1991) a mis en évidence trois sites de sorption sur les acides humiques :

- des sites où l'iode est assez faiblement sorbé, probablement sur des complexes π ;
- des sites permettant une substitution nucléophile ;
- des sites permettant une substitution électrophile (comme l'iodination du phénol).

La réaction générale de sorption sur les acides humiques semble catalysée par des enzymes de type peroxidase, particulièrement dans des conditions oxydantes, même si Warwick et *al.* (1993) ont observé que cette réaction était possible (mais lente) en l'absence d'agent oxydant.

Parmi les différents types de matière organique, les substances humiques jouent un rôle majeur sur la sorption de l'iode. Les acides fulviques et surtout l'humine sont des fractions moins réactives. Ainsi, Bors et *al.* (1988) ont montré par extractions successives que l'iode est préférentiellement sorbé sur les substances insolubles à haut poids moléculaire (acides humiques), une faible part s'adsorbant sur les molécules à faible poids moléculaire (acides fulviques) ou sur les petits composés organiques. Radlinger et Heumann (2000) prouvent également par SEC/ICP-MS que l'iode s'adsorbe majoritairement sur les composés humiques, le mécanisme étant assez complexe et mettant probablement en jeu l'action indirecte de microorganismes. Cette action indirecte est également mise en évidence par Milton et *al.* (1992) qui démontrent l'importance d'une molécule organique à haut poids moléculaire (> 10000 MW) dans cette sorption, probablement un enzyme. Les oxydes semblent également jouer leur rôle dans le mécanisme (Koch et *al.*, 1989).

Notons enfin qu'au cours du temps, l'iode semble migrer progressivement des sites faibles d'échange vers des sites de sorption plus forts (Alvarado-Quiroz et *al.*, 2002 ; Tikhomirov et *al.*, 1980).

c) Influence des microorganismes sur la sorption de l'iode

Sachant que les microorganismes peuvent intervenir dans la chimie de l'iode au niveau de la sorption (accélération de la sorption, probablement par l'intermédiaire d'enzymes) et de la volatilisation (production de CH_3I), nous allons quantifier cette influence en évoquant dans ce paragraphe :

- la fixation d'iode directement sur les microorganismes ;
- la quantification de l'influence de la destruction des microorganismes ;
- la quantification de l'influence des microorganismes par leur multiplication.

• Fixation directe sur les microorganismes

La présence de groupes fonctionnels à charges positives à la surface des bactéries peut potentiellement entraîner la fixation d'ions iodures. Cette adsorption sera toutefois négligeable à pH neutre (Figure I.29).

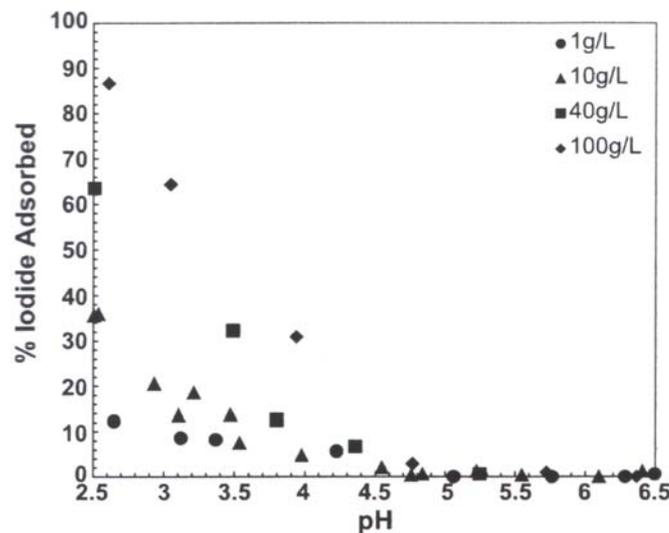


Figure I.29 : Quantité d'iode adsorbé par la bactérie *B. Subtilis* en fonction du pH et de la concentration bactérienne (MacLean et al., 2004).

• Effet de la destruction des microorganismes du sol sur la sorption de l'iode

Plusieurs études proposent la destruction des microorganismes afin de quantifier leur influence sur la sorption de l'iode. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées.

On peut, par exemple, jouer sur les conditions de stockage du sol (Bors et al., 1991) en modifiant :

- l'alimentation en oxygène : les conditions anaérobies limitent le développement des bactéries et donc la sorption des ions iodures (Tableau I.7) ;
- les conditions d'humidité : un stockage prolongé sous atmosphère sèche limite la multiplication de la population bactérienne ;
- la température d'incubation : une hausse de la température inhibe la croissance des microorganismes.

Des substances chimiques sont également employées pour détruire les microorganismes : le chloroforme (Bors et *al.*, 1991), le thymol (Koch et *al.*, 1989) ou certains bactéricides ou fongicides (Bird et Schwartz, 1996) utilisés dans le but de détruire une population cible (Tableau I.8).

Tableau I.7 : Rapports de distribution R_d des ions iodures I^- pour deux sols suivant leur procédure d'incubation (Bors et *al.*, 1991).

Conditions d'incubation	Valeurs de R_d ($mL.g^{-1}$)	
	Chernozem	Podzol
Non stérile, aérobie	317 ± 25	$73 \pm 7,3$
Non stérile, anaérobie	$26,7 \pm 4,2$	$36,3 \pm 6,2$
Stérile (^{60}Co)	$1,8 \pm 0,03$	$4,3 \pm 0,5$
Stérile ($CHCl_3$)	$6,2 \pm 0,5$	$11,1 \pm 2,6$

Tableau I.8 : Influence de divers traitements sur la valeur du coefficient de distribution K_d d'un sol sédimentaire (Bird et Schwartz, 1996).

Traitement	Témoin	Fongicide	Bactéricide	Irradiation	Chauffage
R_d ($mL.g^{-1}$)	1022	918	437	137	47

L'irradiation est une autre méthode efficace pour anéantir les microorganismes mais les risques d'altération du sol sont significatifs. En effet, si de hauts niveaux d'irradiation permettent l'inactivation de la totalité des microorganismes, elle provoque la création de radicaux libres (comme les peroxydes) pouvant réagir avec de nombreux composés, notamment la matière organique. Elle s'effectue généralement avec du ^{60}Co (Assemi et Erten, 1994 ; Bird et Schwartz, 1996 ; Koch et *al.*, 1989) ou du ^{137}Cs (Muramatsu et *al.*, 1990). Excepté lors des travaux de Tao et *al.* (1996), l'irradiation a entraîné des baisses importantes de fixation des ions iodures. Les écarts entre les échantillons irradiés et les échantillons témoins sont importants (Tableau I.8). Devivier et *al.* (2004) soulignent aussi que cet écart sera très sensible durant la période de croissance des microorganismes.

L'irradiation des échantillons de sol ou de roche permet donc de travailler dans des conditions proches de la stérilité. Cependant, l'altération de la matière organique exclut l'utilisation de cette méthode pour une mesure directe de la contribution des microorganismes sur la sorption de l'iode.

Le traitement par autoclave est également utilisé pour la destruction des microorganismes. Muramatsu et *al.* (2004) mettent ainsi en évidence une diminution nette de la capacité de rétention après autoclave (plus de 80 %).

Enfin, la destruction des microorganismes est possible par un chauffage prolongé à haute température ($> 150^\circ C$, Figure I.30). Mais, comme l'irradiation, cette méthode entraîne aussi l'altération de nombreuses fractions du sol adsorbant l'iode, dont la matière organique.

- **Effet de la croissance des microorganismes sur la sorption de l'iode**

Deux contributions sont mises en évidence en étudiant, par ajout de nutriments en solution, l'effet de la croissance de la population microbienne sur la sorption des ions iodures.

Bors et *al.* (1991) utilisent ainsi du glucose afin de corrélérer le nombre de microorganismes avec le coefficient de distribution K_d et la concentration en ions iodures (Figure I.31) :

- l'augmentation de la quantité de biomasse provoque l'augmentation de la quantité d'iode sorbé, sans qu'il existe toutefois de corrélation claire ;
- l'influence de cette quantité de biomasse sur le R_d est d'autant plus sensible que la quantité d'iode est grande.

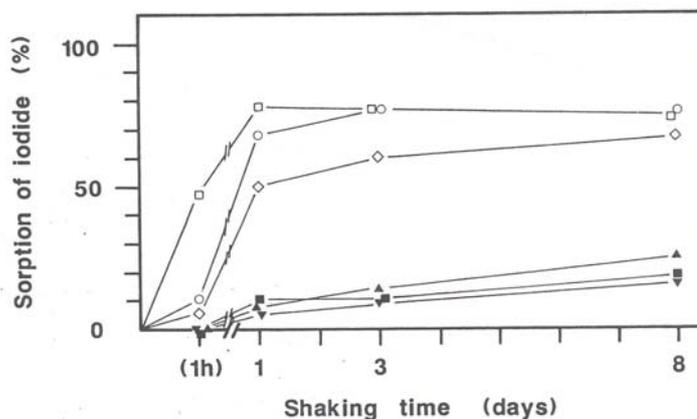


Figure I.30 : Effet d'un chauffage à différentes températures sur la sorption des ions iodures I^- pour un sol : témoin (\square), air sec (\circ), chauffage à $100^\circ C$ (\diamond), à $150^\circ C$ (\blacktriangle), à $200^\circ C$ (\blacksquare) et à $300^\circ C$ (\blacktriangledown) (Muramatsu *et al.*, 1990).

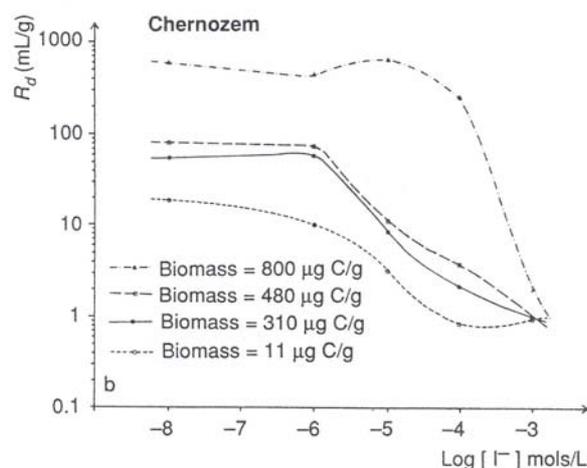


Figure I.31 : Effet de la population bactérienne et de la concentration en ions iodures I^- sur la capacité de rétention d'un sol de type Chernozem (Bors *et al.*, 1991).

Koch *et al.* (1989) comparent les effets du glucose (source nutritionnelle) et du thymol (inactivation des microorganismes) sur la sorption de l'iode. Le glucose stimule la croissance des microorganismes et la sorption de l'iode s'accroît, les résultats étant bien sûr inversés avec le thymol. Dans ces deux contributions, l'ajout de nutriments n'a pas/peu altéré le sol ou changé les conditions physico-chimiques : seule l'influence de la population de microorganismes est mesurée.

Enfin, l'étude de Muramatsu *et al.* (2004) met en évidence l'effet positif de la période d'incubation (6 semaines) d'un mélange entre un sol autoclavé et un sol frais sur la capacité de sorption en ions iodures (Figure I.32).

La contribution des microorganismes sur la sorption des ions iodures est donc indiscutable, même si leur rôle n'est pas clairement précisé. Dans le cas de notre étude, l'existence d'une quantité importante de microorganismes est peu probable dans les roches compactes (au

mieux, des spores). Il s'agira toutefois de prendre en compte leur éventuelle présence et de minimiser les éventuels biais expérimentaux qu'elle pourrait provoquer.

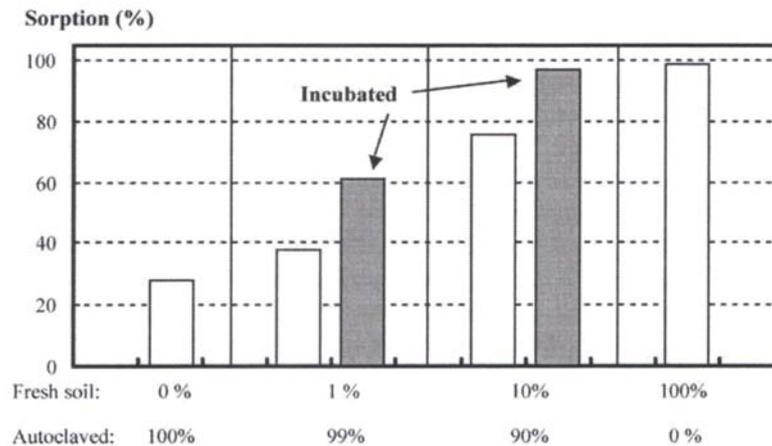


Figure I.32 : Effet de l'incubation sur la capacité de sorption en ions iodures I⁻ d'un mélange sol frais/sol autoclavé (Muramatsu et al., 2004).

I.4.4 Influence des paramètres expérimentaux sur la sorption de l'iode

De nombreux paramètres expérimentaux peuvent influencer la quantité d'ions iodures sorbés. Ces paramètres peuvent être classés en plusieurs catégories :

- les conditions de stockage des échantillons : atmosphère, températures d'incubation, chauffage éventuel ;
- la composition de la solution : Eh/pH, anions en compétition, salinité... ;
- les conditions expérimentales : modes de préparation des échantillons, paramètres d'agitation, rapport $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide}}$, temps de réaction.

Nous retrouvons de nombreux paramètres déjà mentionnés : leur rôle ne sera ici que brièvement évoqué.

a) Conditions de stockage des échantillons

Lors du stockage des échantillons de sol ou de roche, l'humidité du stockage, sa température, la teneur en oxygène peuvent perturber la population microbienne (voir I.4.3.3), amoindrir la capacité de sorption des échantillons de sols ou de roches ou encore oxyder certaines phases solides.

Une température d'incubation trop élevée peut aussi, d'après Fukui et al. (1996), entraîner la baisse du nombre de sites de sorption, l'augmentation du nombre de sites oxydés en surface, le blocage de la diffusion dans l'espace entre les grains et la décomposition de la matière organique, modifiant ainsi la capacité de sorption du sol en ions iodures I⁻.

b) Composition de la solution

• Effet du pH/Eh

Un pH basique diminue fortement la sorption de l'iode sur les sites d'échange des argiles et des oxydes et légèrement sur ceux de la matière organique. Au dessus de pH 7, le nombre de sites positifs est faible et l'iode subit en plus la compétition des ions hydroxydes. En milieu

alcalin, les valeurs de K_d mesurées seront donc particulièrement faibles (Devivier et *al.*, 2004). Un pH acide favorise par contre la volatilisation de l'iode.

Le potentiel d'oxydo-reduction Eh a une influence sur la spéciation des espèces iodées ainsi que sur l'état de surface de la roche. Ainsi, une diminution importante du potentiel Eh favorise, par modification des équilibres physico-chimiques, la désorption des ions iodures (Muramatsu et *al.*, 1996).

- **Effet de la concentration en iode et de la présence d'anions compétitifs**

Plusieurs anions peuvent entrer en compétition avec l'iode sur les sites d'échange des argiles et des oxydes, ainsi que sur les sites de sorption de la matière organique.

L'effet le plus important est celui de la concentration en iode lui-même (Figure I.31) : des concentrations supérieures à $10^{-5}/10^{-4}$ mol.L⁻¹ entraînent une baisse importante du K_d (Assemi et Ertens, 1994 ; Bors et *al.*, 1991 ; Fukui et *al.*, 1996 ; Tao et *al.*, 1996 ; Um et *al.*, 2004). Plusieurs raisons sont évoquées : la saturation des sites de sorption, éventuellement des concentrations toxiques pour les microorganismes ou un changement des processus enzymatiques... Notons aussi l'effet de la présence initiale d'iode dans le milieu. Koch et *al.* (1989) montrent que cette quantité dépend à la fois des processus biologiques et non biologiques d'élimination de ions iodures I⁻ dans le milieu. Sheppard et *al.* (1996) corrélient les valeurs de K_d avec la quantité d'oxydes, la quantité de matière organique et la quantité d'iode présente initialement dans le milieu. Enfin, Tournassat et *al.* (2005) proposent un échange isotopique entre l'iode radioactif amené et l'iode stable présent dans le milieu.

Des effets de compétition sont aussi possibles avec certains anions pouvant être adsorbés sur les sites (Hamid et Warkentin, 1967 ; Lieser et Steinkopff, 1989 ; Sheppard et *al.*, 1995) : les ions Cl⁻, SO₄²⁻ et OH⁻ sont cités. L'ion Cl⁻, étant donné sa structure très proche et son abondance en solution, a une influence notable (Tableau I.9).

Tableau I.9 : Influence de la concentration en ions Cl⁻ sur la rétention des ions I⁻ pour 5 sédiments différents (Lieser et Steinkopff, 1989).

Numéro sédiment	Sédiment / solution d'origine		Après ajout 1 mole de NaCl K_d (mL.g ⁻¹)
	[Cl ⁻] (mmol/L)	K_d (mL.g ⁻¹)	
1	0,62	2,4	0,6
2	10,2	7,5	2,0
3	2,20	11,5	0,6
4	1,15	40	4,6
5	0,70	1,6	0,6

- **Autres effets**

Certaines espèces chimiques influencent la migration des ions iodures : les agents complexants (EDTA, engrais ou pesticides) (Bors et *al.*, 1988), certains cations, capables de solubiliser les acides humiques, les nutriments influençant la population microbienne etc.

c) Conclusion : prise en compte de l'influence des paramètres expérimentaux lors des études de sorption des ions iodures

Etant donné les multiples effets pouvant influencer la quantité d'iode fixé, il s'agira de prendre certaines précautions lors de nos diverses expériences dans le but d'éviter d'éventuels biais expérimentaux.

D'après ce qui précède, il s'agira tout d'abord de préparer soigneusement les échantillons, en prenant garde aux conditions de stockage (oxygène, température, séchage). Le choix de la granulométrie des échantillons aura aussi son importance (Fukui et *al.*, 1996).

Lors des expériences en réacteur fermé, les paramètres d'agitation et surtout le rapport $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide}}$ ont un effet important sur le R_d (Assemi et Ertens, 1994 ; Bors et *al.*, 1991 ; Devivier et *al.*, 2004 ; Fukui et *al.*, 1996 ; Ticknor et *al.*, 1990). Cet effet, qui n'a aucune fondation théorique, est dû à des biais expérimentaux. Une grande valeur du rapport $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide}}$ permet une bonne dispersion des particules et des composés organiques en solution jusqu'à ce que la totalité des sites de sorption soient utilisés. Cet effet est contrebalancé pour les faibles sorptions par des erreurs de mesures pour les grands rapports V/m . Enfin, il est possible que le broyage de la roche en fines particules mette en contact l'iode avec des sites non accessibles dans une roche intacte : la capacité de fixation de la roche sera alors surestimée par rapport aux conditions *in situ*. Le réglage du rapport $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide}}$ et son extrapolation aux conditions *in situ* seront donc primordiaux.

Enfin, étant donnés les différents temps caractéristiques de réaction (court en surface et long sur la matière organique), le temps de contact entre les ions iodures et les phases solides aura une influence capitale sur la quantité d'ions iodures sorbés. En réacteur fermé comme en colonnes de laboratoire, des études cinétiques sur plusieurs semaines sont fortement souhaitées.

I.4.5 Migration de l'iode dans les sols et les roches argileuses compactes

A partir de deux études récentes, nous allons tout d'abord étudier l'influence de la rétention chimiques des ions iodures sur leur migration en milieu naturel. Ensuite, après avoir évoqué ses propriétés diffusionnelles, nous nous intéresserons plus particulièrement à la migration de l'iode dans les roches argileuses compactes.

a) Migration de l'iode dans les sols :

• Migration de l'iode dans une colonne de sol

Ashworth et *al.* (2003) ont étudié l'ascension capillaire des ions iodures $^{125}\text{I}^-$ dans une colonne de sol à partir d'un réservoir situé au bas de la colonne. La Figure I.33 présente les résultats, après 3, 6, 9 et 12 mois de manipulation. Après 6 mois de manipulation, une grande partie de l'iode a été immobilisée dans une zone à environ 25 cm de la surface, seule une petite quantité étant transférée en surface. Or, Ashworth et *al.* (2003) ont remarqué que cette zone représentait la transition entre la partie anoxique de la colonne (bas) et les conditions oxiques. Les ions $^{125}\text{I}^-$ étaient donc mobiles dans la zone anoxique avant de s'accumuler dans la zone de transition entre les conditions anoxiques et les conditions atmosphériques. Les auteurs expliquent cette transition par une transformation progressive des ions iodures en ions iodates, espèce dont la sorption est plus forte. Le comportement de l'iode est donc très sensible au contrôle du potentiel d'oxydoréduction, ce qui avait déjà été souligné par d'autres études

(exemple au Tableau I.7). Il s'agira donc de maintenir au mieux, lors de nos expériences, les conditions réductrices rencontrées dans le Callovo-Oxfordien.

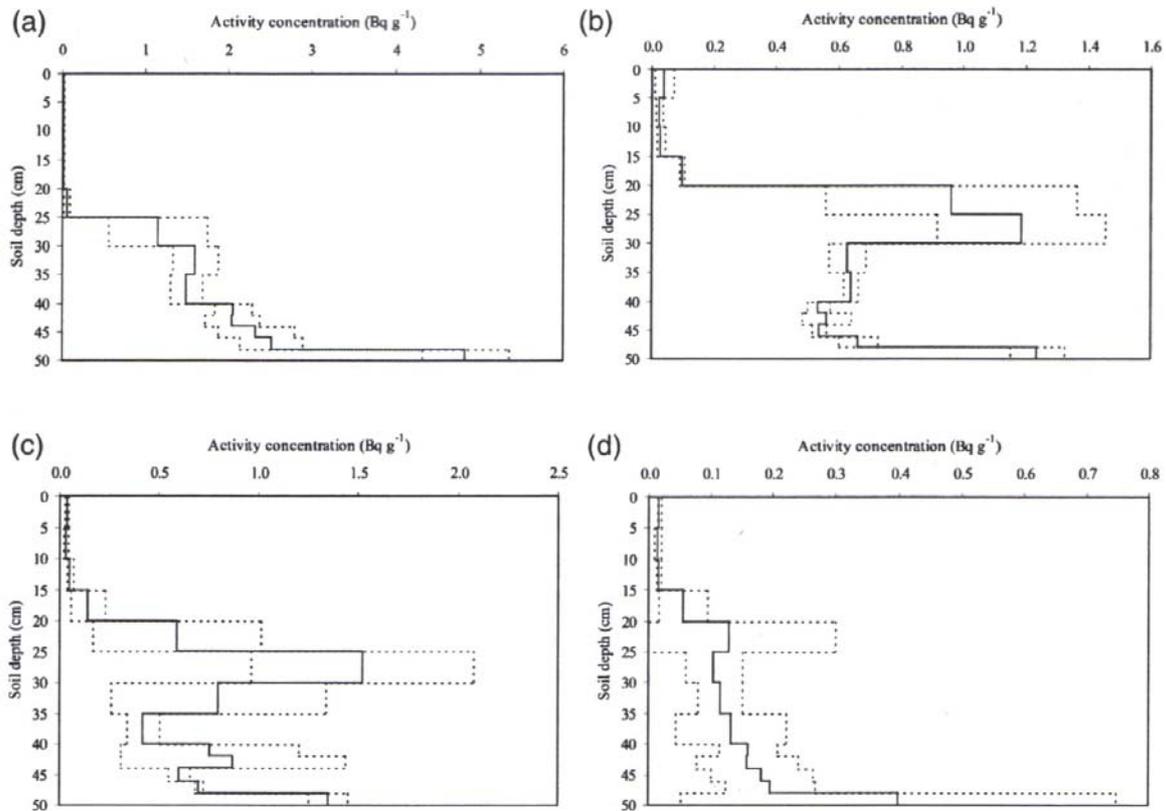


Figure I.33 : Profils d'activités en ions ^{125}I dans une colonne de sol pour (a) 3 mois, (b) 6 mois, (c) 9 mois et (d) 12 mois de manipulation (Ashworth *et al.*, 2003).

- Migration de l'iode dans une colonne de roche sédimentaire

Um et Serne (2005) ont comparé par des expériences en colonnes de laboratoire la migration de l'eau tritiée HTO et des ions iodures ^{129}I dans une roche sédimentaire.

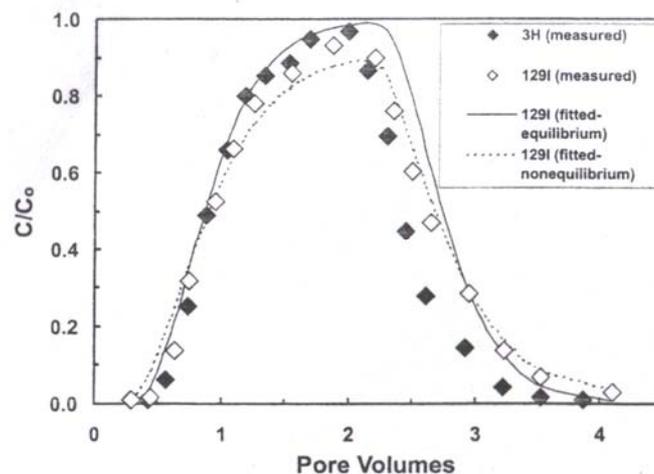


Figure I.34 : Courbes de percée de ^3H et ^{129}I dans une colonne de sédiments de Hanford, avec modèles associés (Um et Serne, 2005).

La Figure I.34 montre que les ions $^{129}\text{I}^-$ ont une migration retardée par rapport à l'eau tritiée en raison :

- d'un léger retard pour les faibles volumes de pore ;
- de la traînée importante en fin de percée.

Un modèle prenant en compte une lente sorption et une désorption partielle des ions iodures (Um et *al.*, 2004), ces processus étant limités par la diffusion entre les zones mobiles et immobiles de la colonne, permet de décrire les interactions entre les ions iodures et le sédiment. Dans cette roche sédimentaire, l'iode a donc une migration ralentie par son interaction avec la roche.

b) Diffusion de l'iode dans les roches argileuses compactes :

Les Tableaux I.10 et I.11 récapitulent les valeurs de la porosité accessible ε_i et du coefficient de diffusion effectif D_e pour le traceur de l'eau HTO, le traceur anion inerte $^{36}\text{Cl}^-$ et le traceur des ions iodures $^{125}\text{I}^-$ dans différentes configurations expérimentales.

Pour les formations du Boom Clay et du London Clay, l'iode est, par hypothèse des auteurs, considéré comme non réactif. Les valeurs du couple (ε_i ; D_e), plus faibles pour l'iode que pour HTO, traduisent le phénomène d'exclusion anionique (Tableau I.10).

Tableau I.10 : Valeurs mesurées des couples (ε_i ; D_e) pour HTO et $^{125/131}\text{I}^-$ dans les formations argileuses du Boom Clay et du London Clay.

Formation	Référence	HTO		$^{125/131}\text{I}^-$	
		ε_i (%)	D_e ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	ε_i (%)	D_e ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
Boom Clay	(Aertsens et <i>al.</i> , 2003)	0,35 - 0,4	$7-12 \cdot 10^{-11}$	0,2 - 0,25	$2-5 \cdot 10^{-11}$
	(Put et De Canniere, 1994)	0,29	$1,8 \cdot 10^{-10}$	0,11	$4 \cdot 10^{-11}$
London Clay	(Berry et Bond, 1992)	0,5 - 0,6	$1,8 \cdot 10^{-10}$	0,2 - 0,3	$2 \cdot 10^{-11}$

Dans la formation de l'Opalinus Clay (Tableau I.11), le phénomène d'exclusion anionique est également évident, avec une analogie diffusive entre les ions $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{125}\text{I}^-$. Cependant, des porosités accessibles plus importantes pour les ions $^{125}\text{I}^-$ par rapport aux ions $^{36}\text{Cl}^-$ peuvent être caractéristiques d'une rétention chimique des ions iodures sur l'Opalinus Clay. Van Loon et *al.* (2003) estiment ainsi la valeur du R_d dans l'intervalle $[0,008 ; 0,02] \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, pour une concentration totale en iode de l'ordre de $3,4 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ce résultat a été confirmé par Lauber et *al.* (2000) qui ont obtenu, par des expériences batch, des R_d de 0,02-0,04 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$.

Tableau I.11 : Valeurs mesurées des couples (ε_i ; D_e) pour HTO, $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{125}\text{I}^-$ dans la formation argileuse de l'Opalinus Clay, mesures effectuées en laboratoire et *in situ*⁽⁺⁾.

Référence	HTO		$^{36}\text{Cl}^-$		$^{125}\text{I}^-$	
	ε_i (%)	D_e ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	ε_i (%)	D_e ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	ε_i (%)	D_e ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
(Van Loon et <i>al.</i> , 2003)	0,09	$1,48 \cdot 10^{-11}$	0,05	$3,99 \cdot 10^{-12}$	0,10	$4,57 \cdot 10^{-12}$
	0,11	$1,23 \cdot 10^{-11}$	0,05	$5,54 \cdot 10^{-12}$	0,07	$3,22 \cdot 10^{-12}$
(Wersin et <i>al.</i> , 2004)	0,17 ⁽⁺⁾	$5,4 \cdot 10^{-11(+)}$	0,085 ⁽⁺⁾	-	-	$1,6 \cdot 10^{-11(+)}$

Pour expliquer cette rétention, Tournassat *et al.* (2005) ont récemment proposé un modèle cinétique basé sur un échange isotopique avec une partie de l'iode contenu dans la formation (Figure I.35).

A noter enfin que ce comportement réactif des ions iodures peut également expliquer les résultats des essais de diffusion effectués sur le site du Mont-Terri (Tevissen *et al.*, 2004).

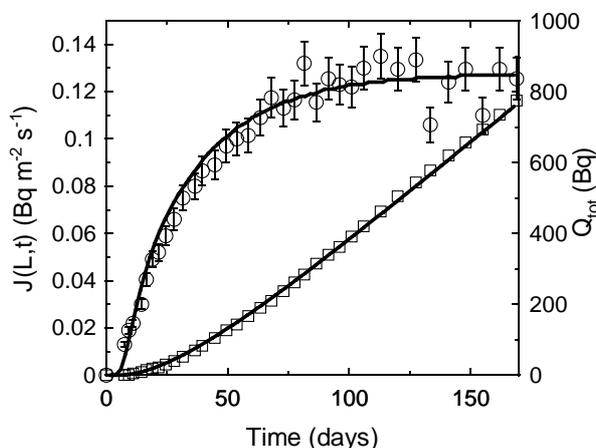


Figure I.35 : Modélisation du transport de l'ion ^{125}I (flux cumulé \square et flux instantané \circ) dans l'Opalinus Clay (Van Loon *et al.*, 2003) par un modèle de transport incluant un échange isotopique avec une partie de l'iode contenu dans la formation (Tournassat *et al.*, 2005).

Dans les argilites du Callovo-Oxfordien, seuls Barthes *et al.* (2001) ont étudié la migration de l'iode antérieurement à la présente thèse. Deux types de rétention ont été mis en évidence par des manipulations colonne : une rétention réversible à cinétique rapide (sites d'échange en surface de la phase minérale argileuse) et surtout une rétention irréversible d'intensité plus importante (fixation sur la matière organique).

Des expériences en cellules de diffusion pour de faibles concentrations en ions iodures ($[\text{I}] = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$) ont donné lieu à des résultats surprenants : une porosité accessible et surtout un coefficient de diffusion effectif des ions chlorures nettement inférieurs à ceux des ions iodures.

Néanmoins, la possible présence d'oxygène dans la solution d'alimentation n'exclut pas la formation d'ions iodates, pouvant expliquer les courbes de flux obtenues. Une corrélation obtenue entre la teneur en argile et le facteur de capacité des ions iodures met également en doute l'état de conservation de la surface des argilites (oxydation probable de la carotte).

Ces résultats nous laissent donc supposer une rétention des ions iodures sur les roches argileuses compactes pour une faible concentration en iode stable. Toutefois, étant donné les problèmes rencontrés par Barthes *et al.* (2001), ce fait reste à confirmer.

Des expériences en réacteur fermé, en colonnes de laboratoire et en cellules de diffusions seront donc menées afin de préciser ce point. Durant ces études, une très grande attention sera portée sur le maintien de conditions physico-chimiques au plus proche des conditions rencontrées *in situ*.

I.4.6 Conclusion : Comportement attendu des ions iodures dans les argilites du Callovo-Oxfordien

L'iode se trouve essentiellement en solution sous la forme d'ions iodures I^- ainsi que sous une forme insoluble liée à la matière organique. Sa volatilisation est *a priori* faible, mais certaines conditions expérimentales peuvent entraîner une formation non négligeable de CH_3I volatil. L'iode est capable de s'adsorber avec une cinétique rapide sur de nombreux minéraux, dont les argiles et les oxydes. Néanmoins, dans des conditions de pH proches de la neutralité, la rétention de l'iode est principalement la conséquence d'interactions lentes avec les microorganismes et surtout avec la matière organique présente dans le milieu. Etant donné la grande sensibilité de l'iode par rapport aux conditions physico-chimiques, de nombreux paramètres expérimentaux pourront influencer sur la quantité d'iode sorbé : principalement les conditions de stockage de l'échantillon solide, la composition de la solution ainsi que les conditions expérimentales oxydiques ou anoxiques.

Dans les roches argileuses compactes, la migration des ions iodures est soumise au phénomène d'exclusion anionique avec une possibilité de rétention chimique faible.

Il s'agira donc de confirmer la rétention des ions iodures sur les argilites du COx par des manipulations en réacteur fermé et en déterminer les paramètres d'influence.

Des manipulations en colonne de laboratoire avec des courts et longs temps de séjour devront ensuite être utilisées pour étudier l'effet du temps de réaction sur la quantité d'iode sorbé. Enfin, des expériences en cellules de diffusion, à différentes concentrations, nous permettront de conclure sur l'influence de la rétention chimique sur la migration des ions iodures dans les argilites du COx.

Durant toutes ces expériences, une bonne maîtrise des conditions physico-chimiques sera nécessaire pour éviter tout biais expérimental. En conséquence, des mesures seront prises pour éviter l'oxydation des échantillons (préparation des expériences en BAG anoxique) ou l'oxydation des ions iodures en iodates (ajout dans la solution synthétique d'ions thiosulfates $S_2O_3^{2-}$ au fort pouvoir réducteur).

Conclusion générale du chapitre I

La présence majoritaire de phases argileuses dans la formation du Callovo-Oxfordien entraîne une réduction de la diffusion des anions vis-à-vis de celle de l'eau par exclusion anionique. L'influence précise de la minéralogie sur l'intensité de ce phénomène ainsi que sur la valeur des paramètres de la diffusion (ϵ_i ; D_e) est méconnue. Il faut donc chercher à les déterminer, ce qui pourrait être fait au moyen d'expérimentations en colonne de laboratoire et en cellules de diffusion, sur une série d'échantillons caractéristiques de la formation.

La réactivité des anions sulfates SO_4^{2-} et iodures I^- avec les formations argileuses compactes est *a priori* assez faible. Dans le cas des ions sulfates, on peut s'attendre à une faible rétention à cinétique rapide alors que pour les ions iodures deux types de rétention sont recensés dans la littérature (une rétention à cinétique rapide sur certaines surfaces minérales et surtout une lente fixation sur la matière organique).

L'étude des rétentions respectives de SO_4^{2-} et I^- sur les argilites du Callovo-Oxfordien en réacteur fermé précèdera donc toute autre manipulation afin de déterminer les paramètres expérimentaux d'influence.

Outre ces études en réacteurs fermés, des expériences en colonne de laboratoire et en cellules de diffusion nous permettront de vérifier si la rétention de ions iodures, mesurée en réacteur

fermé, s'applique encore dans des systèmes où les échantillons sont dans leurs états initiaux (non broyés). Il n'est en effet pas établi que la rétention mise en évidence en réacteur fermé ne soit pas masquée, en colonnes de laboratoire et en cellules de diffusion, par le phénomène d'exclusion anionique.

En conséquence, après avoir étudié la migration du traceur anionique non réactif $^{36}\text{Cl}^-$, deux séries d'expériences en colonnes de laboratoire et en cellules de diffusion seront menées pour caractériser le transport des anions couplé à une rétention chimique. Elles seront mises en œuvre avec les traceurs $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $^{125}\text{I}^-$ avec une faible concentration en iode total.

La comparaison des mesures de rétention dans les différents systèmes expérimentaux nous permettra de tester la faisabilité de modèles couplant les processus de sorption et de diffusion des anions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $^{129}\text{I}^-$.

Chapitre II : Matériel et méthodes d'investigation de la rétention chimique et de la diffusion des anions dans les milieux argileux compacts

Résumé

Ce chapitre a pour but de présenter les matériels et méthodes utilisées durant ce travail de thèse. Dans un premier temps, le système Eau/Roche est décrit (eau de pore et échantillons de roche du Callovo-Oxfordien).

Les différents moyens expérimentaux (réacteurs fermés, colonnes de laboratoire et cellules de diffusion), les protocoles expérimentaux et les modèles théoriques de transport et de partage sont ensuite détaillés.

Les avantages et inconvénients de chacun de ces moyens expérimentaux sont présentés et discutés en fonction des objectifs de l'étude. Cette discussion détermine le choix du programme expérimental final.

Introduction

L'étude bibliographique a fait apparaître les principaux enjeux de ce travail :

- caractériser la réactivité des anions dans les argilites du Callovo-Oxfordien ;
- mesurer l'effet de l'exclusion anionique et de la variabilité minéralogique sur la migration des différents solutés anioniques.

L'objet du présent chapitre est de présenter les matériels et méthodes utilisées durant ce travail de thèse : les réacteurs fermés, les colonnes de laboratoire et les cellules de diffusion. En fonction des objectifs initiaux, différentes stratégies expérimentales ont été envisagées et ont abouti à l'élaboration de protocoles expérimentaux qui sont détaillés dans ce chapitre.

Les modèles associés à ces méthodes expérimentales sont également décrits, dans le but de présenter brièvement les méthodes numériques employées pour la détermination des paramètres caractérisant la chimie et le transport des différents solutés.

II.1 Description du système Eau/Roche

Ce paragraphe a pour but de décrire le choix et le conditionnement des différents échantillons de roche utilisés lors de cette étude. La connaissance de la composition chimique de l'eau de pore est également nécessaire : sa composition et le mode de préparation des solutions synthétiques sont précisés.

II.1.1 Choix et conditionnement des échantillons de roche

a) Choix des échantillons

Les échantillons ont été choisis dans plusieurs forages et à différentes profondeurs (Tableau II.1). Cette origine différente des échantillons testés permet d'explorer la variabilité spatiale

des propriétés de migration des argilites au regard (1) de la distance horizontale vis-à-vis du site du laboratoire et (2) du type de faciès d'argilite (interstratifiés illite/smectite R0 ou R1). La caractérisation précise de ces différents échantillons est présentée dans l'Annexe II.1.

Tableau II.1 : Origine des échantillons d'argilite testés lors des différentes séries d'expériences.

Forage	Profondeur (m)	Carotte	Faciès	Batch	Colonnes	Cellules
EST205	- 424	K100c	R0		✓	✓ ^(†)
	- 477	K119c	R0	✓	✓	✓ ^(*)
EST212	- 470	EST12192	R0			✓
	- 499	EST12375	R1			✓
	- 511	EST12425	R1			✓
	- 534	EST12534	R1			✓
EST312	- 410	EST10421	R0			✓
	- 454	EST10425	R1	✓	✓	✓
EST322	- 539	EST10577	R0	✓		✓

b) Protocole de conservation des échantillons d'argilite en conditions anoxiques

Etant donné le potentiel fortement réducteur rencontré dans la formation géologique du Callovo-Oxfordien et son importance vis-à-vis de la spéciation de l'iode, il est essentiel d'assurer une bonne « chaîne anoxie » lors de la réception et de la préparation des échantillons d'argilite. Ils contiennent en effet des minéraux sensibles à la concentration en oxygène (exemple de la pyrite) et dans une moindre mesure en dioxyde de carbone (calcite et dolomite).



Figure II.1 : Photo de la carotte EST10425 (forage EST312) lors de sa réception au laboratoire.

[†] Ces échantillons présentent l'avantage d'avoir déjà été caractérisé lors d'études préliminaires en cellules de diffusion (Chapitre I.2.3). Ces expériences ont été menées dans le cadre d'une étude CEA, indépendante du présent document (Descostes et *al.*, 2005).

Les échantillons sont donc conservés après réception en boîte à gants (BAG) anoxique, enveloppés dans des couches successives de sacs aluminisés thermosoudables. Toute préparation des expériences (réacteurs fermés, colonnes et cellules de diffusion) s'effectue en BAG anoxique.

Il est important de noter une meilleure préservation des échantillons d'argilites récemment forés (forages EST212, EST312 et EST322) par rapport aux échantillons provenant du premier forage (EST205).

La réception des conteneurs, en BAG anoxique, a confirmé cette bonne conservation, avec :

- des enveloppes extérieures et intérieures en très bon état, leur ouverture n'ayant pas entraîné de dégagement d'oxygène dans la BAG ;
- une couleur de carotte marron foncé (au lieu de grise), caractéristique d'une bonne conservation à l'abri de l'oxydation et de l'humidité (Figure II.1).

Cette différence entre échantillons pourra avoir des effets sensibles sur la réactivité des argilites envers les ions iodures si l'on s'en réfère à la bibliographie du Chapitre I.

II.1.2 Composition et préparation des solutions synthétiques

La composition chimique de l'eau de pore du Callovo-Oxfordien a fait l'objet de nombreuses études. Nous nous baserons sur les conclusions de Jacquot (2002), qui a déterminé une composition approchée de cette eau (Tableau II.2).

Par rapport à cette eau de référence, plusieurs éléments ne sont pas utilisés lors de la préparation de l'eau synthétique (eau ANDRA) qui va servir de base à toutes les solutions employées lors de cette thèse :

- l'aluminium a une concentration trop faible pour être réellement fixée ;
- le fer conduit à une précipitation de sidérite ($\text{FeCO}_{3,s}$) lors de la préparation de l'eau ;
- lors de la mise en équilibre, la concentration en silice est rapidement fixée par les équilibres avec le quartz.

Tableau II.2 : Composition chimique, pH et Eh de l'eau synthétique représentative de la formation du Callovo-Oxfordien.

Paramètres Chimiques	Unités	Valeur	Contrainte
Eh	(mV)	- 185	Equilibre SO_4 /pyrite
pH	(-)	7,30	Electroneutralité
Na^+	(mol.kg ⁻¹ H ₂ O)	$4,17.10^{-2}$	Echange Na-Ca
K^+		$5,40.10^{-3}$	Echange K-Ca
Ca^{2+}		$9,74.10^{-3}$	Equilibre calcite
Mg^{2+}		$7,68.10^{-3}$	Echange Na-Mg
$\text{SiO}_{2, \text{aq}}$		$9,44.10^{-5}$	Equilibre quartz
Cl^-		$7,19.10^{-2}$	Calcul lixiviation
SO_4^{2-}		$4,40.10^{-3}$	Ajusté avec pCO_2
Al		$9,26.10^{-9}$	Equilibre illite
Fe		$6,44.10^{-5}$	Equilibre daphnite
ΣCO_2		$1,44.10^{-3}$	Equilibre dolomite
pCO_2		(atm)	$3,09.10^{-3}$

Une modélisation géochimique a été réalisée, par l'intermédiaire du logiciel JCHESS (Van der Lee et De Windt, 2000), dans le but de tester le protocole de préparation de l'eau synthétique.

Ce protocole est le suivant :

- ajout de différents sels de qualité analytique dans de l'eau déionisée à $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ (quantités ajoutées récapitulées au Tableau II.3) ;
- mise en bullage de la solution, avec un mélange gazeux N_2/CO_2 où la pCO_2 est fixée à $3,09\cdot 10^{-3} \text{ atm}$.

Notre but est de préparer une eau synthétique aussi proche que possible de l'eau de référence proposée par Jacquot (2002). La composition chimique de l'eau obtenue par ce protocole est donnée, après calcul géochimique, au Tableau II.4. A noter qu'une légère précipitation de la dolomite entraîne des différences dans les concentrations en Ca^{2+} , Mg^{2+} et composés carbonatés, entre le Tableau II.3 et le Tableau II.4 (Descostes et *al.*, 2003).

Tableau II.3 : Quantités de sels ajoutés en tant que variable d'entrée lors de la modélisation géochimique de l'eau ANDRA à l'aide du logiciel JCHESS ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$).

$[\text{Na}_2\text{CO}_3]$	$1,44\cdot 10^{-3}$
$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$	$4,40\cdot 10^{-3}$
$[\text{NaCl}]$	$3,00\cdot 10^{-2}$
$[\text{KCl}]$	$5,40\cdot 10^{-3}$
$[\text{CaCl}_2]$	$9,68\cdot 10^{-3}$
$[\text{MgCl}_2]$	$7,51\cdot 10^{-3}$
$[\text{HCl}]$	$1,64\cdot 10^{-3}$

Tableau II.4 : Composition de l'eau synthétique réellement préparée après détermination des concentrations en ions par modélisation géochimique (Descostes et *al.*, 2003).

	I ($\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	$[\text{Ca}^{2+}]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{Mg}^{2+}]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{Na}^+]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{K}^+]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{Cl}^-]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	ΣCO_2 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{SO}_4^{2-}]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	P_{CO_2} (atm)
ANDRA	$9,83\cdot 10^{-2}$	7,05	$9,63\cdot 10^{-3}$	$7,51\cdot 10^{-3}$	$4,17\cdot 10^{-2}$	$5,40\cdot 10^{-3}$	$7,19\cdot 10^{-2}$	$8,45\cdot 10^{-4}$	$4,40\cdot 10^{-3}$	$3,09\cdot 10^{-3}$

A partir de cette composition de référence, des adaptations ont été apportées afin de répondre aux objectifs des différentes expériences : variations sur les concentrations en I, SO_4^{2-} et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, avec maintien d'une force ionique constante par correction de la concentration en anion majeur Cl.

Dans le cadre des expériences en colonne de laboratoire, trois eaux synthétiques ont été préparées, avec deux objectifs : une concentration minimale en ions sulfates et une modification de la force ionique. La composition de ces eaux, calculée avec JCHESS, est donnée dans le Tableau II.5.

Tableau II.5 : Composition des eaux synthétiques ANDRA-2, ANDRA-3 et ANDRA-4.

	I ($\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	$[\text{Ca}^{2+}]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{Mg}^{2+}]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{Na}^+]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{K}^+]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{Cl}^-]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	ΣCO_2 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{SO}_4^{2-}]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	P_{CO_2} (atm)
ANDRA-2	$9,92\cdot 10^{-2}$	7,04	$9,74\cdot 10^{-3}$	$7,68\cdot 10^{-3}$	$4,17\cdot 10^{-2}$	$5,00\cdot 10^{-3}$	$8,03\cdot 10^{-2}$	$1,44\cdot 10^{-3}$	$1,0\cdot 10^{-6}$	$3,09\cdot 10^{-3}$
ANDRA-3	$4,65\cdot 10^{-1}$	7,11	$9,72\cdot 10^{-3}$	$7,60\cdot 10^{-3}$	$4,17\cdot 10^{-1}$	$5,40\cdot 10^{-3}$	$4,47\cdot 10^{-1}$	$1,19\cdot 10^{-3}$	$4,40\cdot 10^{-3}$	$3,09\cdot 10^{-3}$
ANDRA-4	$2,00\cdot 10^{-2}$	7,27	$2,35\cdot 10^{-3}$	$1,82\cdot 10^{-3}$	$4,16\cdot 10^{-3}$	$2,70\cdot 10^{-3}$	$1,0\cdot 10^{-2}$	$1,11\cdot 10^{-3}$	$1,61\cdot 10^{-3}$	$3,09\cdot 10^{-3}$

Les eaux synthétiques préparées ont été, dans la mesure du possible, contrôlées par chromatographie ionique après bullage de CO₂ et interaction avec la roche.

II.2 Méthodologie d'étude des comportements réactionnels en réacteur fermé

Cette partie présente les expériences réalisées en réacteur fermé (ou batch), dans le but de caractériser les interactions chimiques entre les anions (SO₄²⁻ et I⁻) et les argilites du Callovo-Oxfordien. Le principe de ces études, la préparation des tubes batch, les protocoles de mesure et enfin le programme expérimental seront successivement présentés.

II.2.1 Principe d'étude des comportements réactionnels en réacteur fermé

Le réacteur fermé est le moyen de référence pour l'étude de la phénoménologie de la rétention chimique et sa quantification. Le principe est de mettre en contact le solide avec la solution, sous une forme dispersée.

Soit : M, la masse de roche dans le tube (kg) ;
 V₀, le volume de solution (m³) ;
 C₀, la concentration initiale en solution (mol.m⁻³) ;
 C_{s0}, la concentration initiale sur le solide (mol.kg⁻¹) ;
 C_e, la concentration en solution à l'équilibre (mol.m⁻³) ;
 C_{se}, la concentration sur le solide à l'équilibre (mol.kg⁻¹).

En supposant une masse de solide et de solution constante, le bilan de matière pour un soluté monoconstituant à l'équilibre s'écrit :

$$M C_{s0} + V_0 C_0 = M C_{se} + V_0 C_e \quad (2.1)$$

On définit K_d, coefficient de distribution, par :

$$K_d = \frac{C_{se}}{C_e} = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \frac{V_0}{M} \quad (2.2)$$

La quantification des interactions chimiques pour un système monoconstituant s'effectue généralement, dans le domaine des radionucléides, par la mesure de la radioactivité en solution (directement proportionnelle avec la concentration en traceur), la notation E/R, rapport Eau/Roche, étant utilisée à la place du rapport V₀/m :

$$K_d = \frac{A_0 - A_{se}}{A_{se}} \frac{E}{R} \quad (2.3)$$

où : A₀, la radioactivité initiale en solution (Bq.m⁻³) ;
 A_{se}, la radioactivité en solution à l'équilibre (Bq. m⁻³).

Cette mesure est réalisée par scintillation liquide pour les ions $^{125}\text{I}^-$ et $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ (voir Annexe II.2). Ce type d'étude a été largement utilisé dans le but d'en déduire une loi d'équilibre pour des systèmes monoconstituants. Elle a malheureusement souvent été employée pour des systèmes complexes sans contrôle préalable de sa validité, conduisant à des conclusions fortement erronées et jetant la confusion sur la notion de K_d .

En conséquence, nous préférons dans un premier temps utiliser la notion de rapport de distribution R_d , également défini par la relation (2.3) mais qui ne sous-entend aucune relation d'équilibre pour le soluté entre le solide et la solution. Suivant les résultats des expériences, la notion de K_d sera, par la suite, réintroduite.

L'expérience de sorption effectuée, il est possible de compléter les informations obtenues en désorbant le radioélément fixé sur le solide par modification du surnageant (test sur la réversibilité de la sorption).

II.2.2 Préparation et mise en équilibre des tubes batch

Les échantillons, initialement stockés en BAG depuis leur arrivée au laboratoire ($p(\text{O}_2)$ et $p(\text{H}_2\text{O})$ sont inférieures à 1 ppm), sont broyés et tamisés (granulométrie inférieure à 63 μm), sous atmosphère anoxique et anhydre.

La roche est ensuite mise en équilibre avec l'eau synthétique de type ANDRA dans des tubes de centrifugation 10 mL (type Nalgene PC 31-38-0010). Ces opérations sont effectuées par pesée (balance dans BAG chimie, précision 0,01 g). La composition chimique de la solution d'équilibration est contrôlée par chromatographie ionique (cations et anions).

L'étanchéité des tubes est assurée à la fois par les bouchons comportant des joints et par du parafilm, chaque série de tubes étant elle-même enfermée dans une pochette. L'ensemble est alors déposé dans un flacon de 2 litres, avec un nouveau parafilm entourant le couvercle. Toutes ces étapes s'effectuent en conditions anoxiques.

Le flacon est alors mis en agitation dans un turbula, hors BAG. L'acquisition récente d'une nouvelle BAG, en zone active, a permis aux dernières séries de tubes d'être mis en équilibre sur une table d'agitation : la « chaîne anoxique » est alors conservée jusqu'à l'ajout des traceurs. La durée d'équilibration est choisie supérieure à 4 semaines selon les conclusions de Descostes et Tevissen (2004) qui ont démontré que cette période était suffisante pour atteindre l'équilibre physico-chimique voulu.

La composition des différents tubes batch, au début de l'équilibration, nous est donnée dans l'Annexe II.3

II.2.3 Protocole d'étude des comportements réactionnels en réacteur fermé

a) Expériences de sorption

Les radioéléments ^{35}S (forme $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$) et ^{125}I ($^{125}\text{I}^-$, sous forme $\text{NaI}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) sont ajoutés aux tubes à la fin de la période d'équilibration chimique. Les quantités ajoutées en radioéléments permettent de déterminer la concentration initiale en traceurs ($\text{Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$) ainsi que la concentration initiale en entraîneur ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). La quantité initiale de radiotraceurs dans chaque tube a été fixée à environ 20 kBq par tube, l'ancienneté de la source au moment de l'injection permettant de remonter à la concentration initiale en entraîneur.

La cinétique de sorption est ensuite étudiée via des prélèvements de 100 μL en fonction du temps. Les mesures ont duré entre 3 et 5 mois. Cette durée résulte des contraintes de

décroissance radioactive des radioéléments et de la nécessité d'effectuer des mesures de désorption.

Pour chaque point, l'échantillonnage est effectué après centrifugation (15 ktr.min^{-1} durant 20 minutes). Les masses de liquide prélevées dans les tubes batch et déposées dans les tubes de scintillation, pas nécessairement égales, sont mesurées au cours de l'expérience (une petite quantité de liquide, pas toujours négligeable, peut en effet rester dans les pipettes). Les horaires de prélèvements et de comptage sont notés. Ces pesées des tubes batch au cours de l'expérience permet également de contrôler la masse de liquide évaporée au cours du temps.

La mesure des radiotraceurs est effectuée par scintillation liquide dans un compteur Packard Tricarb 2500 (après ajout 4 mL de scintillant Ultima GoldTM), les résultats étant corrigés de la décroissance radioactive.

Toutes ces expériences sont réalisées à une température moyenne de 21°C .

b) Expériences de désorption

Plusieurs solutions de désorption ont été envisagées pour mesurer la réversibilité de la fixation des radioéléments :

- des solutions de type ANDRA et ANDRA + NaI (10^{-3} M), dans le but de désorber l'iode faiblement fixé ;
- de l'eau oxygénée (H_2O_2) et de la soude à chaud (NaOH, 50°C), utilisées pour séparer l'iode par attaque chimique des substrats organiques et de la roche.

Pour les solutions de type ANDRA, le tube est centrifugé afin de remplacer la solution active par une solution ANDRA sans traceurs. H_2O_2 est rajouté directement dans le tube. Enfin, dans le cas de NaOH, le mélange est préalablement transvasé dans un tube en polysulfone capable de résister à une attaque basique à chaud : NaOH est ajouté, le tube étant alors placé sur un système d'agitation maintenu à 50°C .

Le même protocole de prélèvement est ensuite appliqué pour étudier les cinétiques de désorption, via des prélèvements de $100 \mu\text{L}$ en fonction du temps. Les durées des désorptions ont varié de 2 semaines à plusieurs mois.

II.2.4 Programme expérimental d'étude de la rétention du soufre et de l'iode sur les argilites du Callovo-Oxfordien

Rappelons les objectifs initiaux :

- caractériser qualitativement les interactions chimiques entre les anions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $^{125}\text{I}^-$ et les argilites du Callovo-Oxfordien ;
- quantifier l'influence de divers paramètres expérimentaux : le rapport Eau/Roche, la concentration en $[\text{I}^-]$ et $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$, la composition minéralogique et l'état d'oxydation de l'échantillon d'argilites et, enfin, l'effet d'une éventuelle présence de microorganismes.

La démarche expérimentale a donc été structurée comme suit :

- déterminer un rapport Eau/Roche optimal pour ces expériences : le rapport E/R doit être suffisamment important pour pouvoir mesurer avec précision une rétention des radioéléments, sans toutefois provoquer l'agglomération des particules argileuses ;
- quantifier l'influence des autres paramètres expérimentaux, autour du rapport E/R choisi ;
- lorsque la rétention chimique est suffisante et bien caractérisée, effectuer des expériences de désorption.

Ce paragraphe recense les expériences en tubes batch menées au cours de ces différentes séries d'expériences. A noter que pour chaque série, l'évolution de la concentration en traceurs est suivie pour plusieurs tubes témoins ne contenant pas d'argilite, afin de répondre à plusieurs questions : rétention éventuelle des radioéléments sur les tubes en PC, volatilisation de l'iode, évaporation de la solution... Enfin, l'analyse chimique du surnageant par chromatographie ionique nous indique si l'équilibre chimique ne varie pas après l'ajout d'iode, et on peut, en particulier, vérifier si l'iode est sous la forme d'ions iodures.

Les valeurs de concentrations présentées ici correspondent aux objectifs initiaux. Les concentrations exactes en argilite, en radioéléments, en entraîneur..., pour chacun des tubes, sont récapitulées en Annexe II.3.

a) Expérience préliminaire : détermination du rapport Eau/Roche optimal pour les études de sorption

Le Tableau II.6 et le Tableau II.7 récapitulent, pour chacun des radioéléments, les différents cas étudiés lors de cette première série expérimentale, menée de mars à juin 2003.

Tableau II.6 : Expériences préliminaires : programme expérimental des tubes ^{125}I .

Nom tube	Echantillon	Rapport E/R (mL.g ⁻¹)	[I] (mol.L ⁻¹)	[S ₂ O ₃ ²⁻] (mol.L ⁻¹)	Anoxie
FTG.2.010.I00	K119	Blanc	1.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁵	Oxie Tot
FTG.2.010.I01		5	2.10 ⁻⁶	2.10 ⁻⁶	
FTG.2.010.I03		10	2.10 ⁻⁶	2.10 ⁻⁶	
FTG.2.010.I05		25	2.10 ⁻⁶	2.10 ⁻⁶	
FTG.2.010.I08		50	1.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁵	

Tableau II.7 : Expériences préliminaires : programme expérimental des tubes ^{35}S .

Nom tube	Echantillon	Rapport E/R (mL.g ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻] (mol.L ⁻¹)	Anoxie
FTG.2.010.S00	K119	Blanc	4,4.10 ⁻³	Oxie Tot
FTG.2.010.S01		5		
FTG.2.010.S03		10		
FTG.2.010.S05		25		
FTG.2.010.S08		50		

La notation « Oxie Tot » correspond à une mise en équilibre des tubes et une cinétique de sorption menée hors BAG. Les notations « BAG Equi » et « BAG Tot » sont employées respectivement :

- dans le cas d'une mise à l'équilibre des tubes en BAG anoxique et prélèvements en sorbonne ;
- dans le cas d'une expérience totalement menée en BAG anoxique (mise à l'équilibre et prélèvements).

b) Expériences de sorption

Etant donnés les résultats obtenus pour l'ion $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ lors de l'étude préliminaire, les expériences de sorption ont par la suite été uniquement effectuées pour l'ion ^{125}I .

Trois séries d'expériences successives ont été menées, sur les échantillons EST10425 et EST10577, entre janvier et août 2005 :

- série 1 : tubes mis en équilibration en BAG anoxique sur une table d'agitation et cinétique de sorption effectuée en sorbonne (Tableau II.8) ;
- série 2 : tubes mis en équilibration en turbula et cinétique de sorption effectuée en sorbonne (Tableau II.9) ;
- série 3 : tubes mis en équilibration en BAG anoxique sur une table d'agitation et prélèvement unique en sortie de la BAG (Tableau II.10).

Lors des deux premières séries, l'effet du rapport E/R, des concentrations en anions Γ et $S_2O_3^{2-}$, a été étudié. Enfin, du glucose a été ajouté dans un tube, pour voir l'éventuel effet d'une croissance en micro-organismes sur la rétention chimique de l'iode.

Tableau II.8 : Expériences de sorption : programme expérimental pour les tubes ^{125}I /série 1.

Nom tube	Echantillon	Rapport E/R (mL.g ⁻¹)	[Γ] (mol.L ⁻¹)	[$S_2O_3^{2-}$] (mol.L ⁻¹)	Anoxie	Glucose (g.L ⁻¹)
FTG4.014.B01	EST10425	5	7.10^{-7}	2.10^{-3}	BAG Equi	0
FTG4.014.B03		5	1.10^{-5}	2.10^{-3}		
FTG4.014.B05		5	1.10^{-3}	2.10^{-3}		
FTG4.014.B07		10	7.10^{-7}	2.10^{-3}		
FTG4.014.B09		3,5	7.10^{-7}	2.10^{-3}		
FTG4.014.B11		5	7.10^{-7}	7.10^{-7}		
FTG4.014.B16		5	3.10^{-7}	3.10^{-7}		
FTG4.014.B39		Blanc	7.10^{-7}	2.10^{-3}		0
FTG4.014.B42	EST10577	5	7.10^{-7}	2.10^{-3}	BAG Equi	0
FTG4.014.B44		5	1.10^{-3}	2.10^{-3}		
FTG4.014.B46		3,5	7.10^{-7}	2.10^{-3}		
FTG4.014.B48		5	7.10^{-7}	7.10^{-7}		
FTG4.014.B70		Blanc	7.10^{-7}	7.10^{-7}		

Tableau II.9 : Expériences de sorption : programme expérimental pour les tubes ^{125}I /série 2.

Nom tube	Echantillon	Rapport E/R (mL.g ⁻¹)	[Γ] (mol.L ⁻¹)	[$S_2O_3^{2-}$] (mol.L ⁻¹)	Anoxie
FTG4.014.B21	EST10425	5	8.10^{-7}	2.10^{-3}	Oxie Tot
FTG4.014.B23		5	1.10^{-3}	2.10^{-3}	
FTG4.014.B25		3,5	8.10^{-7}	2.10^{-3}	
FTG4.014.B27		5	8.10^{-7}	8.10^{-7}	
FTG4.014.B41		0	8.10^{-7}	2.10^{-3}	
FTG4.014.B54	EST10577	5	8.10^{-7}	2.10^{-3}	Oxie Tot
FTG4.014.B56		5	1.10^{-3}	2.10^{-3}	
FTG4.014.B58		3,5	8.10^{-7}	2.10^{-3}	
FTG4.014.B60		5	8.10^{-7}	8.10^{-7}	
FTG4.014.B72		0	8.10^{-7}	8.10^{-7}	

Tableau II.10 : Expériences de sorption : programme expérimental pour les tubes ^{125}I /série 3.

Nom tube	Echantillon	Rapport E/R (mL.g ⁻¹)	[I] (mol.L ⁻¹)	[S ₂ O ₃ ²⁻] (mol.L ⁻¹)	Anoxie
FTG4.014.B04	EST10425	5	3.10 ⁻⁷	2.10 ⁻³	BAG Tot
FTG4.014.B06					
FTG4.014.B43	EST10577	5	3.10 ⁻⁷	2.10 ⁻³	BAG Tot
FTG4.014.B45					

c) Expériences de désorption

Les expériences de désorption ont été effectuées sur tous les tubes de la série préliminaire (radioéléments ^{35}S et ^{125}I) ainsi que sur quelques tubes des séries 1 et 2 (Tableau II.11 et Tableau II.12).

Tableau II.11 : Expériences de désorption : programme expérimental pour les tubes $^{35}\text{SO}_4^{2-}$.

Nom tube	Type Désorption 1	Type Désorption 2
FTG.2.010-S00	Eau ANDRA	Eau ANDRA
FTG.2.010-S01		
FTG.2.010-S03		
FTG.2.010-S05		
FTG.2.010-S08		

Tableau II.12 : Expériences de désorption : programme expérimental pour les tubes ^{125}I /séries confondues.

Nom tube	Série	Type Désorption 1	Type Désorption 2
FTG.2.010.I00	Préliminaire	ANDRA	ANDRA
FTG.2.010.I01			
FTG.2.010.I03			
FTG.2.010.I05			
FTG.2.010.I08			
FTG4.014.B11	Série 1	ANDRA	ANDRA + NaI (10 ⁻³ mol.L ⁻¹)
FTG4.014.B21	Série 2		
FTG4.014.B42	Série 1		
FTG4.014.B27	Série 2	NaOH 1 mol.L ⁻¹ 50°C	-
FTG4.014.B60	Série 1	H ₂ O ₂ (10% mass)	NaOH 1 mol.L ⁻¹ 50°C

II.3 Méthodologie d'étude de la migration des solutés en colonne de laboratoire

Les expériences en colonne de laboratoire ont pour but de caractériser qualitativement et quantitativement la migration des différents solutés dans les argilites du Callovo-Oxfordien avec des temps de séjour contrôlés.

Dans ce paragraphe, nous présenterons successivement :

- le principe général de ces essais ;
- les techniques expérimentales mises en œuvre ;
- les modèles de transport décrivant la migration des solutés en colonne ;
- les outils de caractérisation des différents processus de transfert physiques ou chimiques intervenant dans ce transport ;
- le principe et les algorithmes de modélisation de ces expériences.

A partir des objectifs initiaux, un programme expérimental pour l'étude de la migration des solutés anioniques en colonne de laboratoire sera finalement élaboré.

II.3.1 Principe général des essais en colonne de laboratoire

L'approche dynamique en colonne de laboratoire a pour but de caractériser les processus prépondérants qui se déroulent lors du passage, sous convection forcée, des solutés anioniques autour de fragments d'argilite.

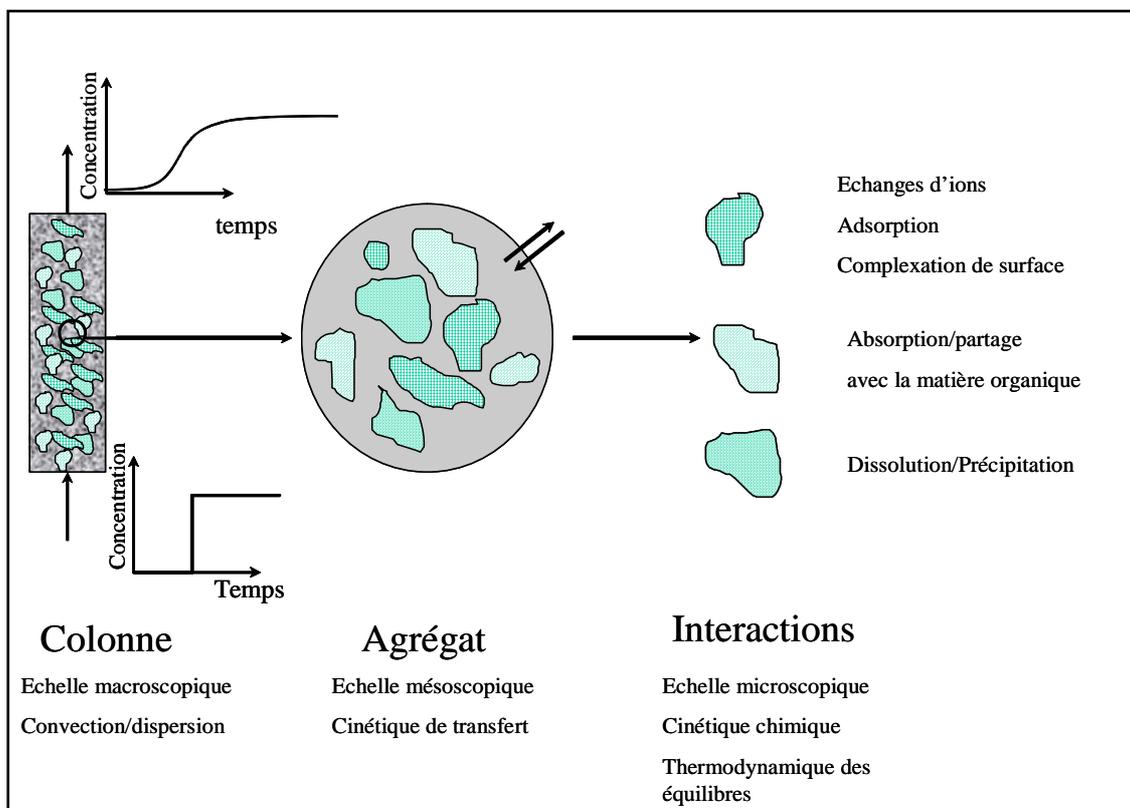


Figure II.2 : Processus se déroulant lors de l'injection d'un soluté réactif dans une colonne remplie d'un milieu poreux (selon Roussel, 2001).

Cette méthode repose sur l'analyse des déformations des différentes courbes de percée entre l'entrée et la sortie du montage expérimental. Ces déformations sont la conséquence de différents processus, se déroulant à différentes échelles, et avec des temps caractéristiques qui leur sont propres (Figure II.2) :

- l'advection - dispersion à l'échelle de la colonne (dispersion hydrodynamique) : temps de passage ;
- le transfert au sein de la solution en écoulement vers et dans les agrégats du milieu poreux (cinétiques de transfert physique interne et externe) : temps caractéristique de transfert ;
- les équilibres thermodynamiques à l'interface ou au sein des phases stationnaires actives : temps de réaction.

La détermination de la part de ces différents processus dans la déformation du signal d'entrée permettra de remplir nos objectifs :

- définir le mouvement général des anions (traceur anionique de référence $^{36}\text{Cl}^-$) à travers le milieu poreux en le comparant à celui du traceur de l'eau (HTO) ;
- caractériser les interactions entre le milieu et les solutés anioniques en comparant les courbes de percée de l'anion référence $^{36}\text{Cl}^-$ et celles des anions potentiellement réactifs $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $^{125}\text{I}^-$.

Outre cette approche dynamique, les colonnes de laboratoire peuvent également être utilisées afin d'étudier les interactions cinétiquement lentes entre les solutés et la roche. Pour ce faire, les différents solutés sont injectés dans la colonne avant d'y être immobilisés durant une période préalablement définie. L'analyse des quantités injectées et récupérées en sortie de montage permet de déterminer la part de rétention irréversible dans les interactions soluté-matrice : c'est l'approche Stop&Flow. Cette méthode complétera la méthode dynamique dans le but de caractériser, sur différentes échelles de temps, l'interaction entre les ions $^{125}\text{I}^-$ et les argilites du Callovo-Oxfordien.

II.3.2 Dispositif et protocole expérimental

a) Description du dispositif expérimental

La première partie du montage (représenté sur la Figure II.3) permet d'injecter une solution synthétique d'eau de composition contrôlée dans une colonne garnie de fragments d'argilites de dimensions millimétriques. Les eaux synthétiques sont bullées par un mélange N_2/CO_2 (l'oxygène est éliminé par un système Oxysorb) afin de nous placer dans des conditions adaptées de chimie de l'eau. La colonne est alimentée en solution synthétique grâce à une pompe à double piston seringue de type Pharmacia : cette pompe garantit un débit volumique constant, Q , choisi entre 15 et 80 $\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$ (Figure II.4).

Deux couples de détecteurs permettent de connaître la conductivité et le pH en amont d'une boucle d'injection de 500 μL où sont introduits les différents traceurs radioactifs (HTO, $^{36}\text{Cl}^-$ ou $^{125}\text{I}^-$). Cette injection est assimilée à un signal créneau de volume 500 μL . La quantité introduite par radioélément est d'environ 10 kBq (soit une concentration de l'ordre de 10^{-6} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en iode total). La solution passe ensuite dans la colonne puis à nouveau dans deux détecteurs de pH et de conductivité (Figure II.5). Un by-pass autour de la colonne peut également être utilisé. Après collecte, les fractions sont mélangées à un liquide scintillant de type Ultima GoldTM, en conservant un rapport 1:4. La radioactivité β peut alors être mesurée

sur scintillateur Packard Tricarb 2500 après agitation des tubes, puis corrigée de la décroissance radioactive.

Tous les éléments du montage (tuyaux, vannes, ferrules...) sont en PEEK (Poly Ether Ether Ketone) dans le but de limiter toute pollution du montage par l'oxygène ambiant.

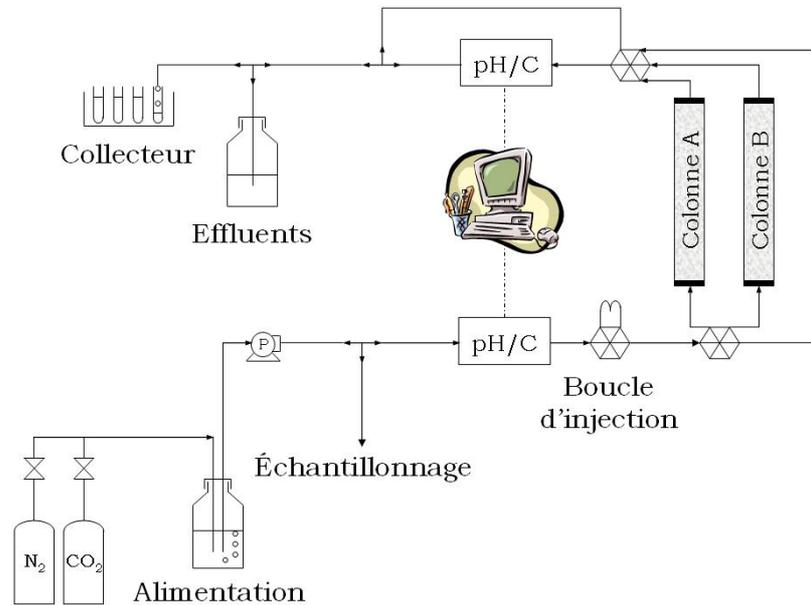


Figure II.3 : Schéma du dispositif expérimental colonne.



Figure II.4 : Photo de la partie amont du dispositif expérimental (solutions d'alimentation et pompe à double piston).



Figure II.5 : Photo du cœur du dispositif expérimental (détecteurs, colonnes et collecteur).

b) Préparation et mise en eau de la colonne

Dans le but d'étudier les propriétés de diffusion de l'argilite, il est indispensable de préparer soigneusement les grains calibrés qui vont former le garnissage de la colonne.

Les chutes obtenues lors des différentes découpes d'une carotte sont conservées en BAG solide avant d'être broyées par marteau et tamisées en grains de taille millimétrique. La granulométrie retenue est comprise entre 500 μm et 2 mm, intervalle discuté par la suite. Aucune balance grossière n'étant disponible dans la BAG solide, nous n'avons pas pu faire de mesure de granulométrie (tamisage et détermination des fractions massiques). Seule la granulométrie des particules millimétriques de l'échantillon K119 a fait l'objet d'études complémentaires. Les mesures de distribution ont été effectuées par tamisage ainsi que par analyse d'image 2D : les détails de ces mesures sont récapitulés dans l'Annexe II.4.

Les particules millimétriques sont ensuite utilisées pour remplir les différentes colonnes (#AMERSHAM XK16-20 ou 16-40, de diamètre 16 mm) dans la BAG solide. Quatre colonnes ont ainsi été préparées, à partir de trois échantillons différents. Les colonnes sont ensuite sorties de la BAG, leur étanchéité ayant été préalablement testé, afin d'être transférées vers la sorbonne où se trouve le dispositif expérimental colonne. La quantité d'argilites ajoutée dans chaque colonne est mesurée, par pesée avant et après remplissage.

La nuit précédant la mise en eau de la colonne, une solution synthétique de type ANDRA est mise à buller en entrée du montage expérimental colonne. Douze heures de bullage sont suffisantes pour atteindre la composition chimique voulue.

Cette solution est ensuite utilisée pour la mise en eau de la colonne. Durant la mise en eau, les évolutions de pH et de conductivité sont suivies grâce aux détecteurs en amont et en aval de la colonne. La solution synthétique collectée en sortie de montage est analysée par chromatographie ionique. La mise en eau de la colonne se termine lorsque les différents paramètres et concentrations sont stables en amont et en aval de la colonne.

La colonne est pesée après la mise en eau, ce qui permet de déterminer la porosité totale à l'eau dans la colonne ε_t . Les caractéristiques des différentes colonnes sont regroupées au Tableau II.13.

A noter la porosité surprenante mesurée pour la colonne K119(1). La mesure de sa hauteur, faite après son colmatage (au contraire de celle des autres colonnes, mesurées lors de la préparation), peut expliquer cette très importante porosité.

Tableau II.13 : Caractéristiques des différentes colonnes utilisées après leur mise en eau.

Colonne	Masse argilite sèche (g)	Masse argilite avec eau (g)	Hauteur colonne utilisée (cm)	Volume colonne utilisé (mL)	ε_t (%)
K119(1)	56,8	76,0	14,2	28,6	67,2
K119(2)	33,8	47,6	12,8	25,7	53,6
K100	38,2	49,0	13,0	26,1	41,2
EST10425	61,7	81,5	25,3	50,9	38,9

c) Protocoles expérimentaux

- **Changement d'eau synthétique**

Lors des changements d'eau synthétique, les évolutions de pH et de conductivité sont suivies grâce aux détecteurs en amont et en aval de la colonne. Le suivi des paramètres est indispensable pour vérifier que l'équilibre est bien atteint. 2 heures suffisent généralement mais, par précaution, l'équilibration de la colonne dure une journée.

- **Détermination de la fonction d'entrée**

La courbe de percée obtenue en sortie de montage expérimental est assimilable à la somme de trois contributions : la nature de l'injection, les effets extra-colonne (volumes du montage) et la colonne elle-même. Le type d'injection étant choisi et sa réalisation expérimentale effectuée, il s'agit donc de connaître précisément les effets extra-colonne afin d'extraire le signal dû exclusivement à la colonne.

Ce test est effectué en envoyant un front de conductivité (solution saline type ANDRA-3) à partir de la boucle d'injection et en utilisant le by-pass autour de la colonne. La conductivité mesurée au niveau du collecteur de fractions permet de quantifier les effets extra-colonne.

- **Approche dynamique classique**

Avant chaque expérience, la colonne est préalablement éluée avec l'eau synthétique choisie, temps requis pour la préparation des tubes de scintillant (collecteur de fractions) et la calibration des détecteurs pH/conductivité. Les traceurs sont injectés en cocktail HTO/Anion, à partir de la boucle d'injection. Afin d'assurer la stabilité des conditions chimiques, les traceurs sont systématiquement incorporés à une solution du même type que celle éluée.

Lors de l'expérience, les valeurs des paramètres de pH, de conductivité et de température sont suivies en continu. La solution en sortie de montage est récupérée dans un collecteur de fractions rempli de tubes de scintillant, mL par mL. Chaque tube est agité vigoureusement avant les comptages.

En fin d'expérience, la colonne est isolée et le montage nettoyé par un passage prolongé à l'eau déionisée, des précipités pouvant se former dans les tuyaux et raccords entre les expériences.

L'incertitude sur les différentes valeurs expérimentales est discutée en Annexe II.5.

- **Stop&Flow**

Pendant un test de type Stop&Flow, le traceur est injecté et le débit est maintenu constant pour une durée d'environ la moitié du temps de séjour moyen. L'alimentation est alors arrêtée pendant une durée ΔT , avant d'être restaurée.

II.3.3 Caractérisation du transport de solutés en colonne de laboratoire

L'interprétation des résultats des expériences en colonne nécessite de découpler les effets dus à l'écoulement et ceux dus aux interactions entre le soluté et la matrice. Dans cette première partie, nous nous attachons à caractériser l'écoulement dans le milieu poreux, le prochain chapitre étant dédié à la caractérisation des interactions physico-chimiques.

Avant d'étudier plus en détail les modèles de transport proposés, nous nous intéressons dans un premier temps à la théorie de la Distribution des Temps de Séjour (DTS).

Dans le cadre du système étudié, plusieurs hypothèses seront par la suite effectuées :

- la géométrie du milieu poreux est constante, avec une section d'entrée et une section de sortie petite devant le diamètre de la colonne ;
- les phases solides sont stationnaires ;
- le fluide est aqueux et incompressible ;
- l'écoulement entre l'entrée et la sortie du système se fait par convection forcée, sans mélange en retour ;
- le régime d'écoulement est permanent.

a) La théorie de la distribution des temps de séjour : une première approche pour le calcul des paramètres hydrodynamiques d'une colonne

La théorie de la Distribution des Temps de Séjour (DTS) développée par Danckwerts (1953), contrairement aux modèles d'écoulement de type Navier-Stokes, a pour but de décrire simplement l'écoulement à partir de fonctions de distribution directement accessibles par l'expérience.

Le temps de séjour t_s d'une molécule de fluide en écoulement est défini comme le temps mis par cette molécule pour aller de l'entrée à la sortie du système. Le temps de séjour peut également être défini comme l'âge d'une molécule à la sortie. Toutes les molécules ne suivant pas le même chemin, elles ont des temps de séjour différents qui conduisent stochastiquement à la notion de distribution des temps de séjour, $E(t_s)$.

Cette fonction $E(t_s)$ est une fonction de distribution :

$$\int_0^{\infty} E(t_s) dt_s = 1 \quad (2.4)$$

Sa détermination expérimentale nécessite l'utilisation d'un traceur de l'eau en écoulement. Il s'agit d'un composant qui, ajouté en trace, est détectable et a un comportement identique à

celui de l'eau. En particulier, il n'interagit pas avec les surfaces solides et les phases non aqueuses présentes dans le milieu.

Dans ces conditions, la réponse en concentration à un signal d'injection à l'entrée du système peut être reliée à la distribution des temps de séjour $E(t_s)$. Par exemple, si l'on injecte instantanément n_0 molécules de traceur à l'entrée du système, sans perturber l'écoulement, et que l'on suit au cours du temps la variation de la concentration en sortie avec un détecteur linéaire, la courbe $C(t_s)$ obtenue est reliée à $E(t_s)$ par :

$$E(t_s) = \frac{C(t_s)}{\int_0^{\infty} C(t_s) dt_s} = \frac{Q}{n_0} C(t_s) \quad (2.5)$$

où : $E(t_s)$ est l'inverse d'un temps (s^{-1}) ;
 Q est le débit volumique ($L.s^{-1}$) ;
 $C(t_s)$ est la concentration en traceur ($mol.L^{-1}$).

On définit le moment d'ordre n de la fonction $E(t_s)$ par :

$$\mu_n = \int_0^{\infty} t_s^n E(t_s) dt_s = \frac{\int_0^{\infty} t_s^n C(t_s) dt_s}{\int_0^{\infty} C(t_s) dt_s} \quad (2.6)$$

Le moment d'ordre 1, ou temps de séjour moyen \bar{t}_s , va donner accès au volume de la phase aqueuse directement accessible par le traceur, ou volume poreux accessible au fluide, V_a :

$$\mu_1 = \int_0^{\infty} t_s E(t_s) dt_s = \bar{t}_s = \frac{V_a}{Q} \quad (2.7)$$

L'écart-type de la distribution, ou moment centré d'ordre 2, représente l'étalement de la DTS autour de sa valeur moyenne :

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 = \int_0^{\infty} (t_s - \bar{t}_s)^2 E(t_s) dt_s \quad (2.8)$$

Les moments d'ordre supérieur, qui décrivent l'asymétrie ou encore la cassure de la courbe, ne seront pas utilisés par la suite.

Application à une expérience colonne

Lors d'une manipulation en colonne, nous étudions la réponse $y(t)$ à une injection $x(t)$ (Figure II.6). L'intégrale de convolution de la courbe $x(t)$ à la courbe $y(t)$ peut être écrite, en sommant sur t_1 par :

$$y(t) = \int_0^{\infty} x(t_1) E(t - t_1) dt_1 \quad (2.9)$$

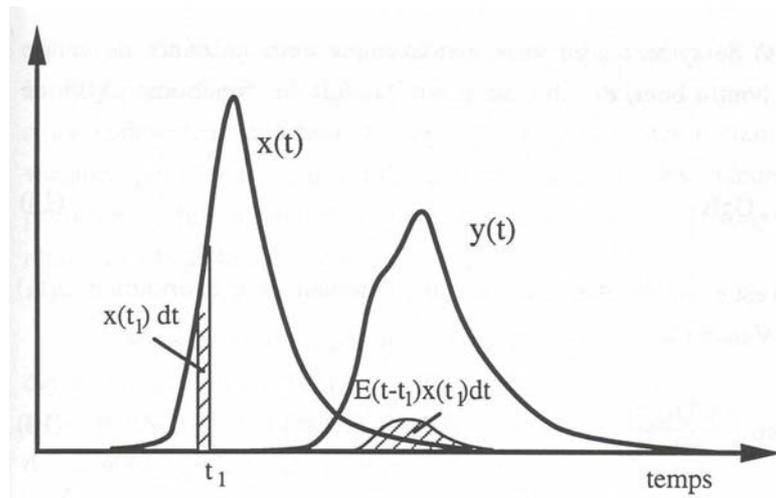


Figure II.6 : Réponse $y(t)$ à une injection quelconque $x(t)$.

Introduisons la transformée de Laplace des fonctions $x(t)$, $y(t)$ et $E(t)$:

$$X(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} x(t) dt \quad (2.10)$$

$$Y(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} y(t) dt \quad (2.11)$$

$$G(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} E(t) dt \quad (2.12)$$

Cette conversion permet de simplifier le problème, en transformant la relation en une expression simplifiée :

$$Y(s) = G(s)X(s) \quad (2.13)$$

La fonction $G(s)$ aura pour propriétés :

- de représenter plusieurs systèmes en série, comme par exemple l'effet des volumes extra-colonnes G_{EC} et de la colonne G_c :

$$G(s) = G_{EC}(s) \cdot G_c(s) \quad (2.14)$$

- d'être directement reliée, par la relation de Van der Laan, aux moments de la distribution $E(t_s)$:

$$\mu_n = (-1)^n \lim_{s \rightarrow 0} \left(\frac{\partial^n G(s)}{\partial s^n} \right) \quad (2.15)$$

Ces propriétés d'additivité, qui permettent d'écrire que la réponse globale du système correspond à la somme des contributions, nous donnent des relations directes entre les moments des différentes contributions :

$$\mu_1 = \mu_I + \mu_{EC} + \mu_C \quad (2.16)$$

$$\sigma^2 = \sigma_I^2 + \sigma_{EC}^2 + \sigma_C^2 \quad (2.17)$$

où $(\mu_I \text{ et } \sigma_I^2)$, $(\mu_{EC} \text{ et } \sigma_{EC}^2)$, $(\mu_C \text{ et } \sigma_C^2)$ sont respectivement les moments d'ordre 1 et les écart-types des contributions de l'injection, du système extra-colonne et de la colonne.

Ces relations constituent donc une première approche pour le calcul des propriétés de l'écoulement dans la colonne de laboratoire.

b) Représentation de l'écoulement dans les colonnes de laboratoire

• Modèles de transport

Deux approches distinctes existent pour modéliser les écoulements en milieu poreux :

- la première, fondée sur les principes de la mécanique des milieux continus, dont le but de décrire macroscopiquement le milieu poreux à partir de variables continues au sein du milieu poreux ;
- la seconde, dite systémique, qui vise à considérer le milieu poreux comme un réseau d'éléments finis.

Cette dernière approche est privilégiée pour décrire les écoulements en milieu poreux naturel, la première n'étant applicable qu'à des géométries simples et connues. Nous nous inspirerons en particulier de deux synthèses privilégiant cette approche modèle étagé discret : Villermaux (1987) et Sardin *et al.* (1991). Outre la caractérisation de l'écoulement, ces synthèses seront également utilisées pour la modélisation des interactions physico-chimiques.

• Modèle discret

L'écoulement par advection forcée dans la colonne de laboratoire présente les caractéristiques d'un écoulement monodimensionnel advectif dispersif. Le modèle de Mélangeurs en Cascade (Figure II.7), qui consiste à assimiler la colonne de volume V à une série de J réacteurs parfaitement agités de même volume V/J , est classiquement utilisé :

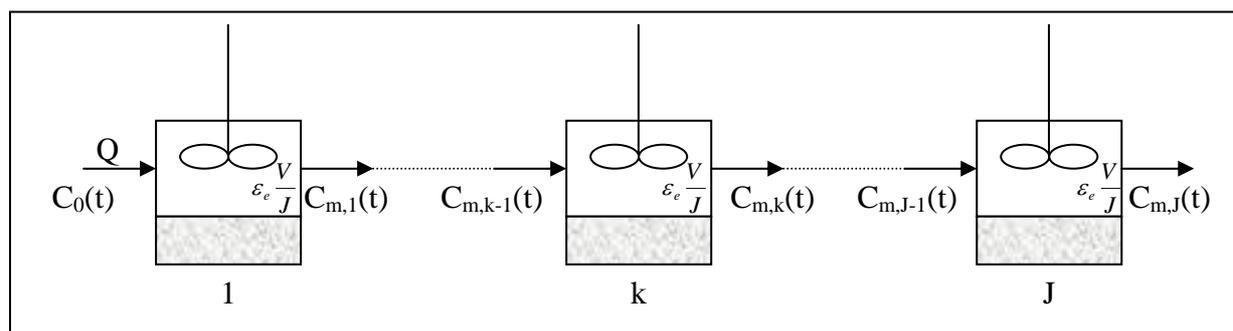


Figure II.7 : Modèle des mélangeurs en cascade (MC).

Selon les hypothèses d'une phase mobile occupant toute la porosité externe ϵ_e (pas de diffusion interne) et d'un soluté unique introduit qui n'interagit pas avec la phase stationnaire, le bilan de matière sur la $k^{\text{ième}}$ cellule s'écrit :

$$QC_{m,k-1} = QC_{m,k} + \epsilon_e \frac{V}{J} \frac{dC_{m,k}}{dt} \quad (2.18)$$

où : $C_{m,k}$ représente la concentration en soluté en sortie du réacteur k (mol.L⁻¹) ;
 ε_e la porosité externe aux agrégats de roche.

On définit t_m , le temps de séjour dans la phase mobile, par :

$$t_m = \frac{\varepsilon_e V}{Q} \quad (2.19)$$

Ces relations nous permettent, par l'intermédiaire d'une transformation vers le domaine de Laplace, d'obtenir la fonction de transfert d'une cellule k, puis, par regroupement, une fonction de transfert $G_C(s)$ caractérisant le lit fixe uniquement :

$$\frac{\overline{C_{m,k}}}{\overline{C_{m,k-1}}} = \left[1 + \frac{s t_m}{J} \right]^{-1} \quad (2.20)$$

$$G_C(s) = \frac{\overline{C_{m,J}}}{\overline{C_{m,0}}} = \left[1 + \frac{s t_m}{J} \right]^{-J} \quad (2.21)$$

Les paramètres de l'écoulement t_m et J seront directement accessibles par les moments de la distribution. On montre facilement que :

$$\mu_1 = t_m = \bar{t}_s \quad (2.22)$$

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 = \frac{t_m^2}{J} \quad (2.23)$$

Le modèle discret ou à paramètres localisés présenté ci-dessus est équivalent au modèle classiquement utilisé reposant sur l'écriture d'un bilan différentiel dans un élément de volume de colonne pour une densité de flux de matière φ de la forme :

$$\varphi = \underbrace{U C_m}_{\text{Flux advectif}} - D_A \underbrace{\frac{\partial C_m}{\partial x}}_{\text{Flux dispersif}} \quad (2.24)$$

où : U est la vitesse de Darcy (m.s⁻¹) ;
 D_A le coefficient de dispersion hydrodynamique (m².s⁻¹).

Ce modèle, dit à paramètres distribués, conduit à introduire un nombre adimensionnel, le nombre de Péclet de colonne :

$$Pe = \frac{u L}{D_A} \quad (2.25)$$

où : u est la vitesse intersticielle du fluide (m.s⁻¹) ;
 L est la hauteur de la colonne (m).

Villermaux (1993) a établi l'équivalence entre les deux modèles pour $Pe = 2(J-1)$. Au dessus de $J=20$, la correspondance entre les deux modèles est remarquable. Dans ce cas :

$$\mu_1 = \bar{t}_s = \frac{V_a}{Q} = \frac{L}{u} \quad (2.26)$$

$$\sigma^2 = \frac{\bar{t}_s^2}{J} \approx \frac{2\bar{t}_s^2}{Pe} \quad (2.27)$$

Pour $J < 20$, le modèle continu devient fortement sensible aux conditions aux limites et ses simulations encadre le modèle discret. Néanmoins, comme le souligne Villiermaux (1981), la différence entre le modèle continu et le modèle discret est souvent inférieure aux erreurs expérimentales pour des valeurs de J supérieures à 10-20 réacteurs.

II.3.4 Description des limitations cinétiques dues au transfert de matière : lien avec les paramètres de la diffusion

Les écoulements dans les milieux poreux peuvent être affectés par des limitations cinétiques au transfert de matière d'origine physique ou chimique.

Les limitations cinétiques d'ordre physique sont dues à la présence de la phase liquide immobile que le soluté traverse par diffusion moléculaire avant d'atteindre la phase solide. Deux processus en série sont à l'origine de ces limitations : la diffusion dans la couche limite externe des particules (transfert externe) et la diffusion interne dans les pores de l'agrégat (transfert interne). A ces deux limitations, une limitation cinétique d'ordre chimique sera ajoutée lorsque le soluté s'adsorbe sur le solide. Le mécanisme ayant la cinétique la plus lente imposera sa limitation. Souhaitant mesurer le transfert de solutés dans les pores de l'argilite, il s'agira donc :

- de quantifier chacun des phénomènes cinétiques ;
- rechercher les conditions expérimentales pour lesquelles la limitation cinétique est essentiellement due au transfert interne de matière.

Après avoir clairement décrit le milieu poreux, les contributions des différentes limitations cinétiques seront successivement présentées. Le couplage de ces différents processus sera étudié puis appliqué à notre système expérimental.

L'incorporation de ces limitations cinétiques dans les modèles discrets de transport en milieu poreux conclue ce paragraphe.

a) Description du milieu poreux : hypothèse de l'agrégat homogène

Il est nécessaire de définir une nouvelle unité, l'agrégat, phase homogène représentant la phase d'eau immobile et la phase solide (Figure II.8).

La concentration C_p , dans un volume élémentaire représentatif de l'intérieur de l'agrégat, est défini par :

$$C_p = \varepsilon_i C_{im} + \rho_s (1 - \varepsilon_i) C_s = \varepsilon_i C_{im} + \rho_a C_s \quad (2.28)$$

- où :
- ε_i , porosité interne des agrégats ;
 - C_s , concentration du soluté sur le solide (en mol.kg^{-1}) ;
 - ρ_s , masse volumique sèche du solide (kg.m^{-3}) ;
 - ρ_a , masse volumique apparente du solide (kg.m^{-3}) ;
 - C_{im} , concentration du soluté au sein des pores de l'agrégat (mol.m^{-3}).

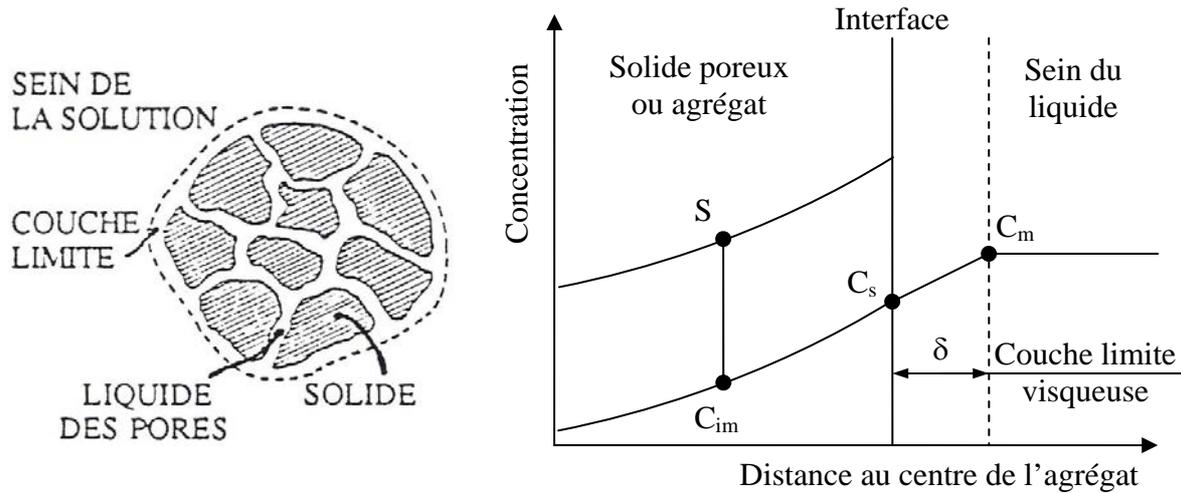


Figure II.8 : Description de l'agrégat d'argilite (d'après Sardin et al. (1991)).

Si l'équilibre liquide-solide est linéaire, réversible et instantané (définition type K_d), on a alors :

$$C_p = \varepsilon_i C_{im} + \rho_a K_d C_{im} = (\varepsilon_i + \rho_a K_d) C_{im} = \alpha C_{im} \quad (2.29)$$

où on retrouve α , le facteur de capacité.

En faisant l'hypothèse d'un agrégat vu comme un milieu équivalent de composition uniforme, on utilise les valeurs moyennes sur tout le volume du grain ($\langle C_p \rangle$ par exemple). L'équation (2.29) devient :

$$\langle C_p \rangle = \varepsilon_i \langle C_{im} \rangle + \rho_a \langle C_s \rangle = \alpha \langle C_{im} \rangle \quad (2.30)$$

b) Modélisation des cinétiques de transfert de matière

• Modélisation de la résistance au transfert externe

La densité de flux de transfert φ ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) du sein du liquide à l'interface est donnée par la loi de Fick :

$$\varphi = -D_0 \frac{\partial C_m}{\partial x} \quad (2.31)$$

où D_0 est le coefficient de diffusion dans la phase liquide ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

En pratique, on considère un profil linéaire de concentration dans la couche visqueuse, c'est le modèle du film (Figure II.9) :

$$\varphi = D_0 \frac{C_m - C_{m,s}}{\delta} \quad (2.32)$$

où δ est l'épaisseur de la couche limite visqueuse (m).

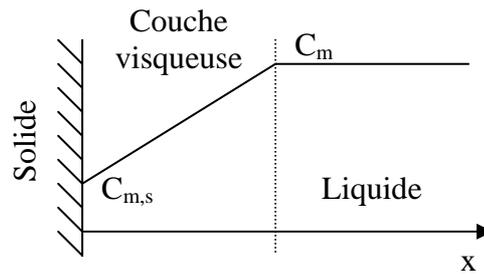


Figure II.9 : Modélisation du transfert externe – Modèle du film.

L'égalité du flux à travers la surface externe de l'agrégat, et de l'accumulation totale dans l'agrégat conduit à (Sardin et *al.*, 1991) :

$$\frac{D_0}{\delta} S_p (C_m - C_{m,s}) = V_p \frac{d\langle C_p \rangle}{dt} \quad (2.33)$$

où : S_p est l'aire de la surface externe de l'agrégat (m^2) ;
 V_p le volume de l'agrégat (m^3).

Le réarrangement de cette équation permet d'introduire le temps de transfert externe t_e tel que :

$$C_m = C_{m,s} + \alpha \frac{\delta l}{D_0} \frac{dC_{im}}{dt} = C_{m,s} + t_e \frac{dC_{im}}{dt} \quad (2.34)$$

$$t_e = \alpha \frac{\delta l}{D_0} \quad (2.35)$$

où l est la longueur caractéristique de l'agrégat (m) défini tel que :

$$l = \frac{V_p}{S_p} \left(= \frac{d_p}{6} \text{ pour une sphère} \right) \quad (2.36)$$

où d_p est le diamètre de l'agrégat (m).

L'estimation du temps de transfert externe t_e (s) dépend essentiellement du calcul de l'épaisseur de la couche limite δ . Cette épaisseur δ est évaluée à partir de corrélations empiriques de la forme :

$$Sh = \frac{d_p}{\delta} = a + b Re^n Sc^p \quad (2.37)$$

On définit les nombres de Reynolds Re , de Schmidt Sc et de Sherwood Sh par :

$$Re = \frac{\rho_l u d_p}{\mu_l} \quad (2.38)$$

$$Sc = \frac{\mu_l}{\rho_l D_0} \quad (2.39)$$

$$Sh = \frac{d_p}{\delta} = \frac{k_h d_p}{D_0} \quad (2.40)$$

où : ρ_l est la masse volumique du liquide (kg.m^{-3}) ;
 μ_l la viscosité dynamique du fluide (Pa.s) ;
 u la vitesse intersticielle du fluide (m.s^{-1}) ;
 k_h la constante de transfert de matière (m.s^{-1}).

Les corrélations suivantes sont généralement proposées par les auteurs :

$$Sh = 2 + 1,8 Re^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}} \quad 10 \leq Re \leq 1000 \quad \begin{array}{l} \text{Ranz et Levenspiel} \\ \text{(Kunii et Levenspiel, 1969)} \end{array} \quad (2.41)$$

$$Sh = 2 + 1,1 Re^{0,6} Sc^{\frac{1}{3}} \quad 3 \leq Re \leq 10000 \quad \begin{array}{l} \text{(Wakao et Funazkri, 1978)} \end{array} \quad (2.42)$$

$$Sh = \frac{1}{(1 - \varepsilon_e)^{\frac{1}{3}}} \left(\frac{1}{(1 - \varepsilon_e)^{\frac{1}{3}}} - 1 \right) \left(\frac{0,6}{2} \right)^2 Re Sc^{\frac{2}{3}} \quad Re \rightarrow 0 \quad \begin{array}{l} \text{(Nelson et Galloway, 1975)} \end{array} \quad (2.43)$$

$$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon_e} (Re Sc)^{\frac{1}{3}} \quad Re \text{ faible} \quad \begin{array}{l} \text{(Wilson et Geankoplis, 1972)} \end{array} \quad (2.44)$$

Le temps caractéristique de transfert externe t_e est finalement calculé, à partir du Sherwood et pour un agrégat sphérique, à partir de la relation :

$$t_e = \frac{\alpha d_p^2}{6 D_0 Sh} = \frac{\alpha d_p}{6 k_h} \quad (2.45)$$

• Modélisation de la résistance au transfert interne

Le transfert de soluté dans l'agrégat poreux s'effectue par diffusion moléculaire au sein des pores tortueux. Son transfert est régi par la loi de Fick, qui s'écrit pour un grain sphérique poreux :

$$\frac{dC_p}{dt} = \alpha \frac{dC_{im}}{dt} = D_e \left(\frac{\partial^2 C_{im}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{im}}{\partial r} \right) \quad (2.46)$$

Cette équation peut être résolue dans le domaine de Laplace, dans le but d'obtenir la fonction de transfert $H(s)$, définie par :

$$H(s) = \frac{\langle \bar{C}_{im} \rangle}{C_{im,s}} \quad (2.47)$$

où : $\langle \bar{C}_{im} \rangle$ est la transformée de Laplace de la concentration moyenne locale du soluté dans les pores de l'agrégat ;

$\bar{C}_{im,s}$ la transformée de Laplace de la concentration à la frontière de l'agrégat.

Les solutions classiques de cette équation, valables pour certaines géométries, sont résumées au Tableau II.14. Villiermaux (1981) a montré que cette fonction complexe $H(s)$ peut être approximée par une fonction du premier ordre définie par :

$$H(s) = \frac{1}{1 + t_i s} \quad (2.48)$$

où t_i est le temps caractéristique de transfert interne (s).

D'après le Tableau II.14, ce temps caractéristique s'écrira donc :

$$t_i = \frac{\alpha l^2 \mu}{D_e} \quad (2.49)$$

où μ est appelé facteur de forme de l'agrégat.

Tableau II.14 : Expression de $H(s)$ pour différentes géométries classiques.

	$l = \frac{V_p}{S_p}$	$H(s)$	μ
Plaque épaisseur $2e$	e	$\frac{\tanh(x)}{x}$	$\frac{1}{3}$
Cylindre rayon r	$\frac{r}{2}$	$\frac{1}{x} \frac{I_1(2x)}{I_0(2x)}$	$\frac{1}{2}$
Sphère rayon r	$\frac{r}{3}$	$\frac{1}{x} \coth(3x) - \frac{1}{3x^2}$	$\frac{3}{5}$
Système 1 ^{er} ordre		$\frac{1}{1 + \mu x^2}$	$(x = l \sqrt{\frac{s}{D_e}})$

Il s'agit de déterminer les valeurs du facteur de forme μ afin d'obtenir une relation directe $t_i = f(D_e)$. Cette détermination s'effectue en confondant la solution classique avec le système équivalent du premier ordre (Villiermaux, 1981).

Dans le cas d'une sphère (Figure II.10), on déduit ainsi que $\mu = 0,6$. D'où la relation entre le temps de transfert interne t_i et le coefficient de diffusion effectif D_e :

$$t_i = \frac{\alpha d_p^2}{60 D_e} \quad (2.50)$$

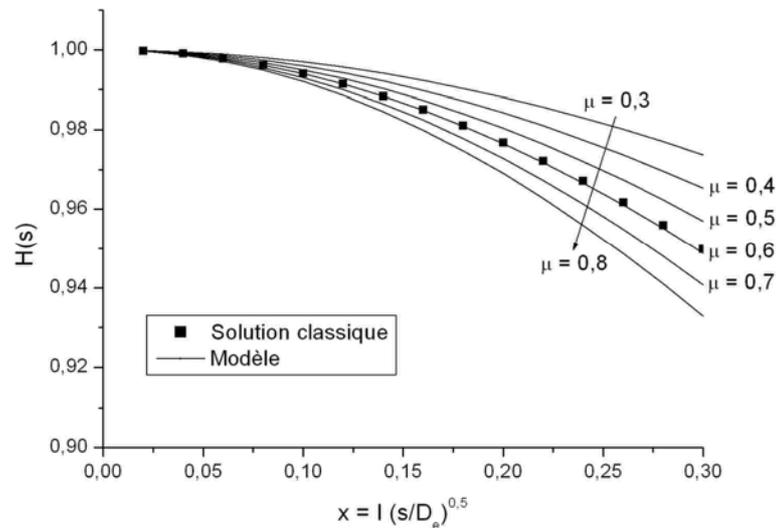


Figure II.10 : Détermination du facteur de forme μ dans le cas d'un agrégat sphérique à partir de l'expression du Tableau II.14.

- **Modélisation de la résistance d'origine chimique**

Afin de définir le temps caractéristique de la cinétique chimique t_a , on utilise une approche systémique qui consiste à définir une loi cinétique aussi simple que possible. On choisit ainsi une loi cinétique du type :

$$r_a = k_a (C_{im} - C_{im}^*) \quad (2.51)$$

où : k_a est la constante de vitesse (s^{-1}) ;

C_{im}^* la concentration fictive en équilibre avec C_{im} (mole.m^{-3})

r_a la vitesse d'adsorption ($\text{mole.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$).

En considérant que cette concentration à l'équilibre est liée à la quantité de soluté fixé par l'intermédiaire du coefficient de partition K_d , on en déduit :

$$r_a = k_a \left(C_{im} - \frac{C_s}{K_d} \right) \quad (2.52)$$

Si on effectue un bilan en réacteur fermé à volume constant, on obtient :

$$M \frac{dC_s}{dt} = k_a V \left(C_{im} - \frac{C_s}{K_d} \right) \quad (2.53)$$

Soit :

$$\frac{K_d}{k_a} \frac{M}{V} \frac{dC_s}{dt} + C_s = K_d C_{im} \quad (2.54)$$

Cette équation du premier ordre permet de définir le temps caractéristique de la cinétique chimique t_a :

$$t_a = \frac{K_d M}{k_a V} \quad (2.55)$$

- **Couplage des différents processus**

Villiermaux (1981) montre que, pour un coefficient de distribution constant, les temps caractéristiques sont additifs, le bilan en soluté sur le grain poreux s'écrivant :

$$t_M = t_e + t_i + t_a \quad (2.56)$$

$$t_M \frac{dC_p}{dt} + C_p = C_m \quad (2.57)$$

Si les estimations ne permettent pas de trancher entre les différents temps de transfert, il est possible expérimentalement de déterminer quel transfert impose sa cinétique, en faisant varier certaines conditions opératoires (Tableau II.15).

Si plusieurs étapes restent en compétition, le découplage entre les différents temps de transfert devient une opération d'identification paramétrique difficile. Il s'agira donc, pour la mesure des coefficients de diffusion, de maximiser le transfert interne par rapport au transfert externe. Le choix des conditions expérimentales (diamètre de particule, débit volumique) sera imposé par cette maximisation.

Tableau II.15 : Mise en évidence de l'étape de transfert limitante par variation des conditions opératoires.

Etape limitante	Propriétés de t_M
Externe	$t_M \sim u^{-0,5}$
Externe	$t_M \sim r^\alpha (1 \leq \alpha \leq 1,5)$
Interne	$t_M \sim r^2, t_M \sim u^0$
Chimique	$t_M \sim \text{cte}$

- **Application : dimensionnement du système expérimental**

Nous avons choisi une taille de particule d'argilite comprise entre 0,5 et 2 mm (1,25 mm en moyenne) et un débit d'environ 1 mL.min⁻¹. La taille des particules doit être suffisamment grande pour maximiser le transfert interne, tout en restant limitée pour garder environ 10 particules sur un diamètre de colonne.

Il va s'agir, pour ces conditions opératoires, d'estimer les différents temps de transfert, dans le cas des deux solutés non réactifs utilisés (HTO et ³⁶Cl).

Le Tableau II.16 récapitule les conditions expérimentales utilisées ainsi que les propriétés moyennes des échantillons d'argilite, avant le calcul des temps caractéristiques t_e et t_i .

Etant donné le Reynolds faible, les deux dernières corrélations (Wilson et Geankoplis, Nelson et Galloway) sont préférentiellement utilisées. Malgré les incertitudes dans les valeurs du Sherwood, dans les deux cas, le temps de transfert interne est supérieur au temps de transfert externe d'au moins un ordre de grandeur. Ceci justifie le choix des tailles de particule d'argilite et du débit volumique expérimental.

Tableau II.16 : Calcul des temps de transfert caractéristiques.

Données		
ρ_l	kg.m^{-3}	1000
μ_l	Pa.s	1.10^{-3}
Q	mL.min^{-1}	1
d_p	m	$1,25.10^{-3}$
ε_e	(-)	0,40
ε_i $^3\text{H}_2\text{O}$	(-)	0,16
ε_i $^{36}\text{Cl}^-$	(-)	0,09
D_0 HTO	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	$2,2.10^{-9}$
D_e HTO	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	$2,1.10^{-11}$
D_0 $^{36}\text{Cl}^-$	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	$2,0.10^{-9}$
D_e $^{36}\text{Cl}^-$	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	$5,8.10^{-12}$
Re	(-)	0,202
Calculs		
Wilson et Geankoplis		
Sh HTO	(-)	10,4
Sh $^{36}\text{Cl}^-$	(-)	10,8
t_e HTO	(s)	1,4
t_i HTO	(s)	170
t_e $^{36}\text{Cl}^-$	(s)	1,3
t_i $^{36}\text{Cl}^-$	(s)	700
Nelson et Galloway		
Sh HTO	(-)	0,86
Sh $^{36}\text{Cl}^-$	(-)	0,92
t_e HTO	(s)	21
t_i HTO	(s)	170
t_e $^{36}\text{Cl}^-$	(s)	15
t_i $^{36}\text{Cl}^-$	(s)	700

c) Couplage des phénomènes cinétiques avec les modèles discrets de transport en milieu poreux

- Cas d'un soluté non réactif

On assimile cette fois-ci la colonne V à une série de J réacteurs de même volume V/J mais possédant une double porosité, celle due à l'empilement des agrégats, ou porosité externe ε_e , et celle due à la porosité interne des agrégats ε_i (Figure II.11) : c'est le modèle des Mélangeurs en Cascade avec Echange.

La prise en compte des limitations cinétiques va introduire un nouveau terme de transfert, entre la zone mobile (porosité externe) et la zone immobile (porosité interne). On fera l'hypothèse que les deux zones ont une composition homogène et que le transfert de matière est gouverné par une loi d'échange du premier ordre par rapport à l'écart de concentration entre les deux phases. Cette hypothèse permet d'introduire dans les équations le temps caractéristique de transfert de matière t_M préalablement défini (Eq. (2.56)).

Les bilans de matière en phase mobile et en phase stationnaire pour le $k^{\text{ième}}$ mélangeur s'écrivent :

$$QC_{m,k-1} = QC_{m,k} + \varepsilon_e \frac{V}{J} \frac{dC_{m,k}}{dt} + (1 - \varepsilon_e) \varepsilon_i \frac{V}{J} \frac{dC_{im,k}}{dt} \quad (2.58)$$

$$\frac{dC_{im,k}}{dt} = \frac{1}{t_M} (C_{m,k} - C_{im,k}) \quad (2.59)$$

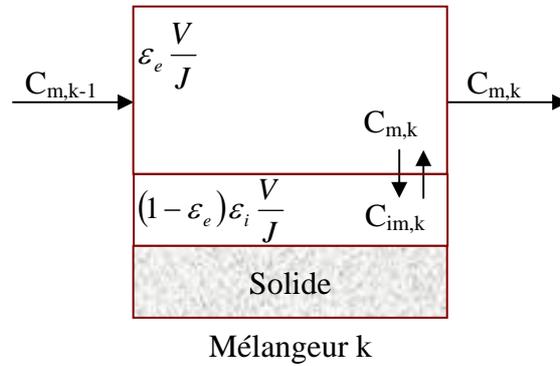


Figure II.11 : Unité de mélangeur en cascade avec échange.

Soit K_{im} , le rapport des fractions de fluide en phase immobile et de fluide en phase mobile :

$$K_{im} = \frac{(1 - \varepsilon_e) \varepsilon_i}{\varepsilon_e} \quad (2.60)$$

L'application de la transformée de Laplace aux équations précédentes permet d'obtenir, par regroupement sur les J mélangeurs, la fonction de transfert globale sur toute la colonne $G_c(s)$:

$$\text{Sur un mélangeur : } \frac{\overline{C_{m,k}}}{C_{m,k-1}} = \left[1 + \frac{st_m}{J} \left(1 + \frac{K_{im}}{1 + st_M} \right) \right]^{-1} \quad (2.61)$$

$$\text{Sur } J \text{ mélangeurs : } G(s) = \frac{\overline{C_{m,J}}}{C_{m,0}} = \left[1 + \frac{st_m}{J} \left(1 + \frac{K_{im}}{1 + st_M} \right) \right]^{-J} \quad (2.62)$$

Les expressions du moment d'ordre 1 et de l'écart type s'écrivent maintenant :

$$\mu_1 = t_m (1 + K_{im}) \quad (2.63)$$

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 = \frac{\mu_1^2}{J} + \frac{2K_{im}}{1 + K_{im}} t_M \mu_1 \quad (2.64)$$

Ce modèle a pour avantage de représenter simplement la diffusion d'un fluide dans la porosité interne des agrégats. Le nombre de paramètres indépendants est par contre plus important, les équations des moments ne suffisant plus pour déterminer directement les valeurs des quatre paramètres : une optimisation numérique est donc nécessaire.

Ce modèle sera de même une excellente approximation du modèle continu classique (Coats and Smith, 1964) lorsque le paramètre J dépassera la valeur de 20 réacteurs (Villermux, 1981).

- **Cas d'un soluté s'adsorbant linéairement**

Pour un soluté dont la sorption peut être décrite par un isotherme linéaire et avec une cinétique de transfert de matière limitante, l'équation de bilan de matière s'écrit :

$$Q C_{m,k-1} = Q C_{m,k} + \varepsilon_e \frac{V}{J} \frac{dC_{m,k}}{dt} + (1 - \varepsilon_e) \varepsilon_i \frac{V}{J} \frac{dC_{im,k}}{dt} + \frac{M}{J} \frac{dC_s}{dt} \quad (2.65)$$

où : M est la masse de solide dans la colonne (kg)

C_s la concentration du soluté sur le solide (en mol.kg⁻¹) ;

En introduisant le coefficient de distribution K_d (hypothèse de l'équilibre d'adsorption local instantané), on obtient, par regroupement sur les J mélangeurs, la relation :

$$G_c(s) = \frac{\overline{C_{m,J}}}{C_{m,0}} = \left[1 + \frac{st_m}{J} \left(1 + \left(K_{im} + \frac{M K_d}{\varepsilon_e V} \right) \frac{1}{1 + t_M s} \right) \right]^{-J} \quad (2.66)$$

Les relations (2.62) à (2.64) seront donc utilisables, en remplaçant K_{im} par K' , défini par :

$$K' = K_{im} + \frac{M K_d}{\varepsilon_e V} \quad (2.67)$$

Ces hypothèses nous permettent donc de modéliser une expérience en colonne avec échange entre le soluté et la phase stationnaire, et par comparaison avec le facteur de capacité α par rapport à un traceur adéquat non réactif, de déduire une valeur du coefficient K_d pour un soluté s'échangeant à la surface du solide.

Note :

Cet aspect K_d est aussi adaptable au modèle MC classique. On substitue alors le temps de séjour t_m par un temps t_r de rétention avec :

$$t_r = t_m \left(1 + \frac{M K_d}{\varepsilon_e V} \right) \quad (2.68)$$

Un modèle MC simple permet donc d'avoir un premier ordre de grandeur du K_d à partir du moment d'ordre 1. Mais cela ne pourra être dans la plupart des cas qu'une première estimation de la valeur réelle du K_d .

II.3.5 Le code ALICO : un ALgorIthme pour la modélisation du transport de plusieurs solutés en Colonne de laboratoire

a) Principe général de modélisation des expériences en colonne

La fonction de transfert global du système $G(s)$ est le produit de la contribution $G_I(s)$ de l'injection assimilable à un créneau unitaire de temps τ , de la contribution $G_{EC}(s)$ des volumes

extra-colonne (assimilable à une série de J_{EC} mélangeurs de temps de passage $t_{m,EC}$) et de la contribution de la colonne $G_C(s)$:

$$G_I(s) = \frac{1 - \exp(-\tau s)}{\tau s} \quad (2.69)$$

$$G_{EC}(s) = \left[1 + \frac{s t_{m,EC}}{J_{EC}} \right]^{-J_{EC}} \quad (2.70)$$

$$G(s) = G_I(s) \cdot G_{EC}(s) \cdot G_C(s) \quad (2.71)$$

La contribution des volumes extra-colonne déterminée, il va donc s'agir :

- d'optimiser l'écart entre les courbes de percée expérimentales et la fonction théorique $G(s)$;
- de calculer à partir des paramètres du modèle les paramètres propres au milieu poreux (α ; D_e).

Ce paragraphe a pour but de détailler les différents codes utilisés pour l'exploitation des résultats expérimentaux en colonne de laboratoire.

b) Les algorithmes Chromato et Pikaia

• L'algorithme Chromato

Le code Chromato, développé au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (Sardin et al., 1991) permet :

- de simuler les courbes de DTS connaissant les paramètres caractéristiques de la DTS (t_m , J , K' et 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 en connaissant la courbe $E(t)$ expérimentale.

Ce code présente l'avantage d'avoir été éprouvé dans de nombreux cas (Appert-Collin, 1999 ; Benhabib, 2005 ; Harmand, 1996 ; Tevissen, 1993), avec de nombreux modèles. Par contre, étant données ses limitations (temps de calcul, nombre de points multiple de 2, méthode d'optimisation) et le phénomène de vallée à fond plat couramment rencontré (Villermans, 1978), on obtient, suivant les valeurs d'initialisation, des solutions souvent différentes : on peut donc s'interroger sur la pertinence des minima de la fonction objectif obtenus.

Deux autres programmes ont donc été écrits en parallèle de ce premier avec un double but : préciser les solutions en essayant de minimiser le temps de calcul.

• L'algorithme Pikaia

Ce programme d'optimisation se base sur un algorithme génétique (Pikaia, site <http://whitedwarf.org/index.html?parallel/&0>), dont le but est de parcourir l'espace des solutions de manière exhaustive afin d'obtenir la solution optimale en un temps qui restera somme toute correct. Un programme a donc été écrit afin d'utiliser cet algorithme d'optimisation sur nos séries de points expérimentaux.

Par rapport à Chromato, ce programme présente l'avantage d'éviter les minimums locaux rencontrés en évitant par son algorithme le phénomène de vallée à fond plat. Néanmoins, le temps de calcul bien plus important rend ce code difficilement utilisable pour l'optimisation des données expérimentales.

Le détail des algorithmes Chromato et Pikaia est précisé dans l'Annexe II.6.

c) ALICO, un nouvel algorithme pour l'optimisation couplée du transport de deux solutés

Nous allons détailler rapidement le principe de ce dernier algorithme, qui a été écrit durant cette thèse dans le but d'améliorer la recherche des optimums, en travaillant de plus sur deux courbes de percée expérimentales.

Les courbes de percée expérimentales $E^*(t)$ sont tout d'abord normées puis converties numériquement dans l'espace de Laplace par intégration de la forme :

$$G^*(s) = \sum_{i=1}^{N \text{ points}} e^{-st} E^*(t_s) \Delta t_s \quad (2.72)$$

La fonction optimisée \mathfrak{J} , par gradients conjugués, représente un moindre carré entre la fonction calculée et la fonction modèle :

$$\mathfrak{J} = \sum_s [G^*(s) - G(s)]^2 \quad (2.73)$$

Cette fonction est calculée pour 1000 valeurs de s choisies dans l'intervalle $[10^{-2}; 10^{-1}]$. Ce nombre et cet intervalle représentent une fenêtre optimale pour les courbes envisagées. Ce critère d'optimisation est généralisé à plusieurs courbes par addition des fonctions objectifs.

Les paramètres caractérisant l'injection et les volumes morts étant connus, l'optimisation est effectuée par rapport aux 4 paramètres caractérisant la colonne : t_m , J , K_{im} et t_M .

Devant les difficultés pour optimiser le paramètre J (origine possible des problèmes rencontrés par Chromato), on choisit de ne plus optimiser directement ce paramètre mais plutôt de boucler des optimisations pour un certain nombre de valeurs discrètes de J .

Au final, pour une même expérience, les courbes de percée du traceur de l'eau et de l'anion seront modélisées conjointement : les paramètres t_m et J étant les mêmes pour ces deux courbes de percée, la sensibilité du modèle en sera également améliorée.

Le principe de cet algorithme est détaillé dans l'annexe II.6.

d) Performances comparées des différents algorithmes

Les performances comparées des différents codes sont détaillées en Annexe II.6.

L'algorithme génétique est intéressant car les paramètres obtenus sont proches de l'optimum global. Cependant, l'exécution du programme, particulièrement longue, ne permet pas une utilisation fréquente de cet algorithme.

Les résultats comparés des codes ALICO et Chromato montrent que le code ALICO est sensiblement plus rapide, moins aléatoire et permet d'obtenir, en règle générale, de meilleurs optimums. ALICO possède de plus l'avantage de pouvoir optimiser deux courbes de percée à la fois, un avantage conséquent étant donné notre système d'injection (cocktail HTO/Anion).

Ce code a donc été choisi pour exploiter les courbes de percée expérimentales.

II.3.6 Programme expérimental d'étude en colonne de laboratoire

Les colonnes de laboratoire vont avoir plusieurs avantages par rapport aux expériences en réacteur fermé et en cellules de diffusion :

- ces expériences sont rapides (moins de une journée) par rapport aux expériences en cellules de diffusion : elles sont donc particulièrement adaptées pour les études de sensibilité ;
- elles vont qualifier qualitativement le comportement relatif des différents traceurs, en mettant en valeur le couplage chimie-transport en milieu compact ;
- il est possible de mesurer des valeurs de constantes de réaction pour des sorptions faibles ;
- enfin, l'utilisation du Stop&Flow permettra de caractériser, sur différentes échelles de temps, les interactions entre les anions et les argilites du COx.

Néanmoins, si on peut attendre une bonne précision pour les valeurs de porosité accessible ε_i et de rapport de distribution R_d , la caractérisation des coefficients de diffusion D_e est par contre plus difficile avec cette méthode : il s'agira donc, par comparaison avec les résultats obtenus en cellules de diffusion, de vérifier sa fiabilité.

Dans un premier temps, la contribution des volumes extra-colonne doit être déterminée. Afin de vérifier la prédominance du temps de transfert interne, une étude sera ensuite effectuée sur les traceurs non réactifs (HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$), dans le but de vérifier que les valeurs du temps de transfert t_M sont indépendantes de celle du débit (entre 15 et 80 mL.h⁻¹). Après ces expériences préliminaires, les colonnes de laboratoire vont être utilisées pour caractériser le comportement relatif des différents traceurs afin de déterminer la part de chimie et de transport dans la migration des différents solutés.

Tableau II.17 : Programme expérimental en colonne de laboratoire.

Colonnes	K119(1)	K119(2)	K100	EST10425
Traceurs HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$				
Etudes préliminaires		Etude débit		
Force ionique	ANDRA ANDRA-2 ANDRA-3	ANDRA ANDRA-2 ANDRA-3 ANDRA-4	ANDRA ANDRA-2 ANDRA-3 ANDRA-4	ANDRA
Stop&Flow		42 j (Blanc)	42 j (Blanc)	
Traceurs HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$				
Force ionique	ANDRA ANDRA-2 ANDRA-3	ANDRA ANDRA-2 ANDRA-3 ANDRA-4	ANDRA ANDRA-2 ANDRA-3 ANDRA-4	
Etude [SO_4^{2-}]		[SO_4^{2-}] = [$1 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-5}$; $5 \cdot 10^{-7}$] mol.L ⁻¹		
Traceurs HTO/ $^{125}\text{I}^-$				
Force ionique	ANDRA ANDRA-2 ANDRA-3	ANDRA ANDRA-2 ANDRA-3 ANDRA-4	ANDRA ANDRA-2 ANDRA-3 ANDRA-4	ANDRA
Stop&Flow		3 j 28 j	3 j 27 j	22 j 33 j

Etant très adaptées aux études de sensibilité, des expériences vont donc être effectuées sur plusieurs échantillons, en faisant varier la valeur de la force ionique et donc l'importance du phénomène d'exclusion anionique. Excepté lors de cette étude, l'eau ANDRA sera utilisée.

Enfin, les interactions entre les anions faiblement réactifs ($^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $^{125}\text{I}^-$) et les argilites du COx seront déterminées pour plusieurs échantillons. Etant donné les différences de réactivité :

- l'interaction entre les ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et les argilites du COx sera étudiée en faisant varier la concentration en ions sulfates dans l'entraîneur ;
- l'interaction entre les ions $^{125}\text{I}^-$ et les argilites du COx sera plutôt caractérisée sur différentes échelles de temps, en utilisant les propriétés du Stop&Flow.

La colonne K119(1) s'étant rapidement colmatée, la colonne K119(2) a été la plus utilisée, particulièrement pour l'étude $^{35}\text{SO}_4^{2-}/[\text{SO}_4^{2-}]$.

La colonne EST10425 a par contre été préparée que très récemment. Du fait de l'excellent état de conservation de l'échantillon, des expériences de type Stop&Flow ont été privilégiées afin d'étudier la réactivité des ions $^{125}\text{I}^-$.

Le Tableau II.17 récapitule les différentes expériences effectuées.

II.4 Méthodologie d'étude de la migration des solutés en cellules de diffusion

Les expériences en cellules de diffusion sont le moyen de référence pour la quantification des paramètres de la diffusion de solutés utilisés pour les études de sûreté d'un stockage des déchets radioactifs en formation géologique profonde. Dans notre cas, ces expériences ont pour but de caractériser :

- l'effet de la variabilité minéralogique des échantillons sur la migration de $\text{HTO}/^{36}\text{Cl}^-$;
- l'effet d'une éventuelle rétention chimique de l'iode sur sa migration.

Le principe de ces expériences, le dispositif et les protocoles expérimentaux seront d'abord présentés. L'accès aux paramètres de la diffusion par modélisation du flux diffusif dans ces cellules sera décrit. Nous concluons alors sur le programme expérimental mis en œuvre pour atteindre les deux objectifs initiaux.

II.4.1 Principe des expériences de type « Through-diffusion »

Cette technique permet d'étudier la migration d'un radioélément dans un échantillon, préalablement conditionné (chimiquement et mécaniquement), sous l'effet d'un gradient de concentration entre le réservoir amont (concentration amont en radioélément maintenue proche d'une constante) et le réservoir aval (concentration aval proche de 0). La mesure en continu des concentrations en traceurs dans ces deux compartiments permet alors de calculer les flux diffusifs puis, par ajustement avec les modèles classiques de migration, de préciser les valeurs des paramètres de la diffusion (α ; D_e).

La Figure II.12 représente un exemple d'évolution du flux instantané au cours du temps. On accède au coefficient de diffusion effectif D_e par la partie stationnaire de la courbe, la partie transitoire étant quant à elle utilisée pour la détermination de la porosité apparente.

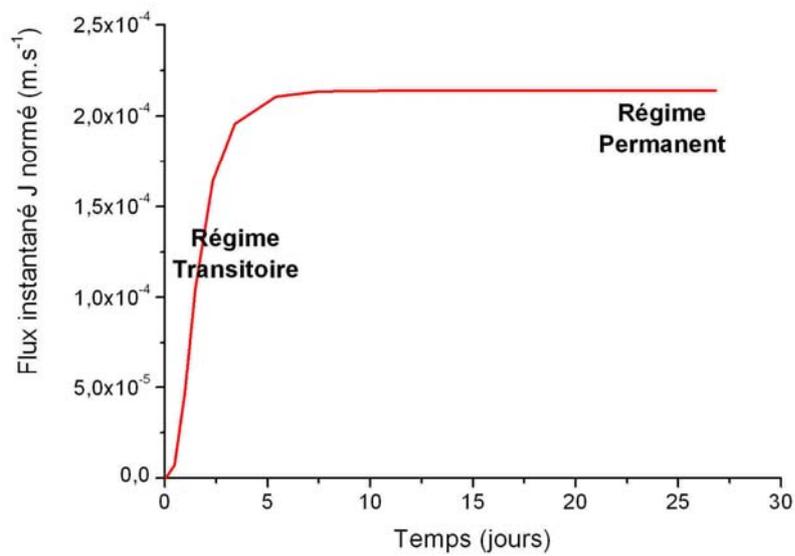


Figure II.12 : Evolution typique du flux instantané traversant une cellule de diffusion au cours du temps : régimes transitoire et permanent.

II.4.2 Dispositif et protocole expérimental

a) Dispositif expérimental

La cellule de type « Through-Diffusion » (Figure II.13 et Figure II.14) comporte deux réservoirs (amont et aval, 175 et 130 mL respectivement) en PPH (polypropylène), un porte-échantillon en inox, deux frittés en inox (environ 2 mm d'épaisseur) et deux ports de prélèvements.

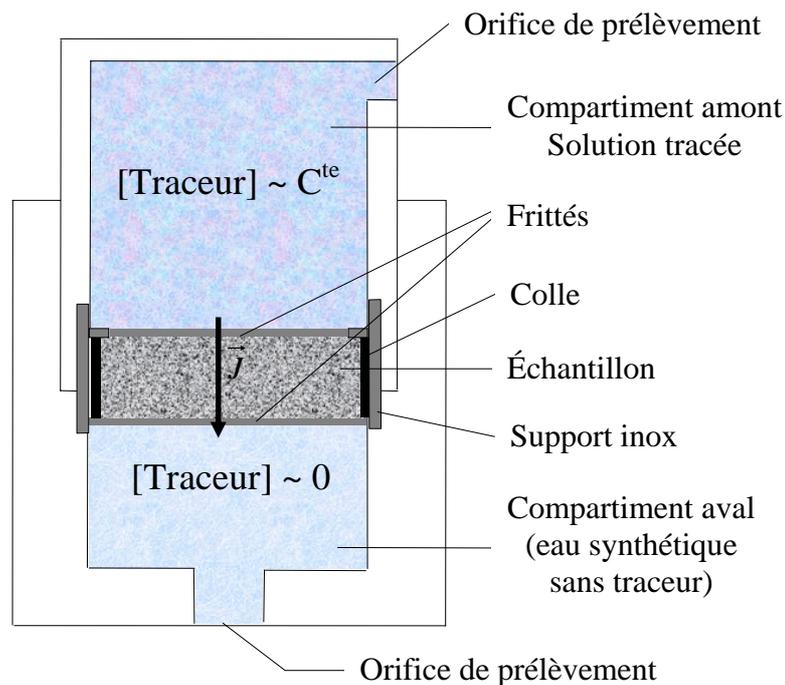


Figure II.13 : Schéma d'une cellule de diffusion.

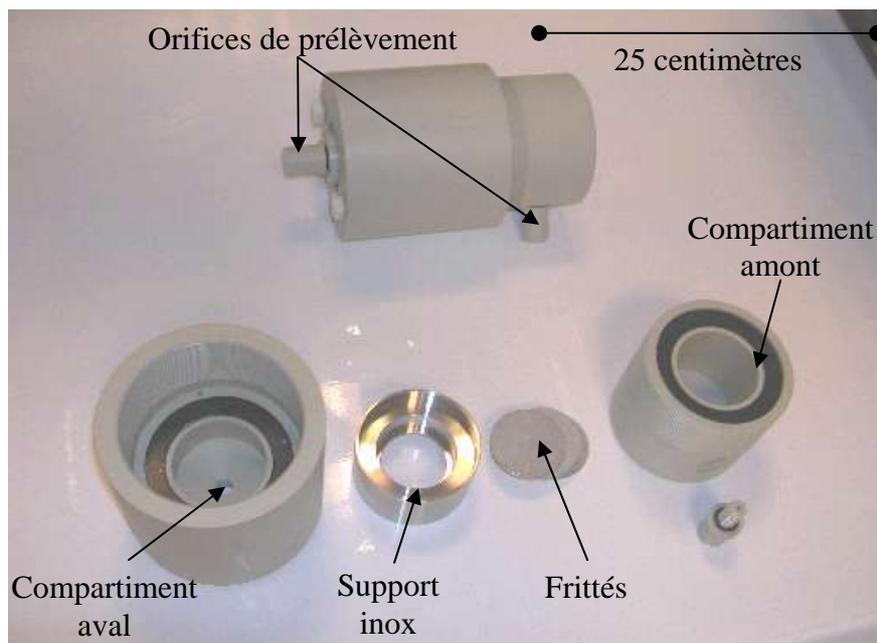


Figure II.14 : Photo d'une cellule de diffusion.

L'échantillon est maintenu entre les deux frittés puis collé. L'échantillon et les frittés sont alors placés dans le porte-échantillon. Deux joints séparent les réservoirs et le porte-échantillon. La cellule est maintenue par vissage.

b) Préparation des cellules de diffusion et phase d'équilibration chimique

• Préparation d'une cellule de diffusion

La préparation des cellules de diffusion a été effectuée en totale anoxie, de la découpe des échantillons à la mise en équilibration chimique. Ce paragraphe décrit cette préparation, les caractéristiques détaillées des différentes cellules utilisées étant précisées dans l'Annexe II.7.

Découpe des échantillons

Les échantillons ont tout d'abord été découpés à la scie à fil, dans une BAG spéciale préalablement inertée par balayage d'azote (Figure II.15), sous la forme de disque d'environ 35 mm de diamètre (ajusté par rapport au porte-échantillon) et de 10 mm de hauteur (longueur choisie afin d'atteindre le régime permanent pour HTO en une semaine). Ces disques sont sélectionnés, en minimisant la présence de fossiles ou d'hétérogénéités minéralogiques particulières.

Nettoyage des cellules

Avant toute manipulation, les cellules ont subi un nettoyage minutieux afin d'éviter toute pollution au cours des essais.

Les frittés et porte-échantillons en inox sont dégraissés au bac à ultrasons dans l'isopropanol (30 et 15 minutes respectivement) et nettoyés extérieurement avec de l'acétone et de l'eau

distillée. Les joints et les bouchons sont lavés au bac à ultrasons dans l'éthanol (20 minutes) puis dans l'eau. Les parties plastiques sont plongées dans un mélange eau distillée + HNO_3 1% à 40°C (15 minutes) et rincées à l'eau jusqu'à l'atteinte de la neutralité. Toutes les parties de la cellule sont enfin séchées avant transfert dans la BAG solide.

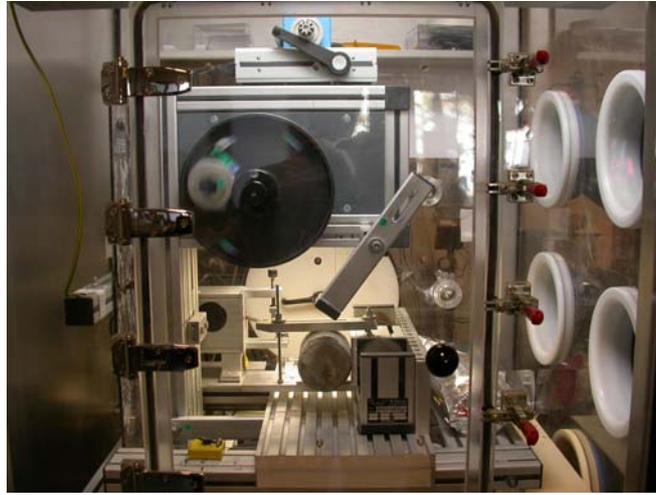


Figure II.15 : Photo de la découpe d'un échantillon en BAG Scie à fil.

Collage

Les échantillons sont transférés de la BAG scie vers la BAG solide (Figure II.16) grâce à un bocal (pot alimentaire en verre avec joint de caoutchouc) préalablement testé.

La cellule est collée par réaction entre une résine diépoxy et une diamine, formant un réseau réticulé sans autres produits de réaction (H_2O , O_2 ou CO_2).

Après séchage de la colle (48 heures minimum), les cellules sont alors transférées vers la BAG chimie, pour leur mise en équilibre.



Figure II.16 : Photo de la BAG solide (premier plan) et de la BAG chimie (second plan).

- **Mise en équilibre des cellules**

Les cellules de diffusion sont remplies avec des solutions de type ANDRA. Les potentiels pH/Eh et la composition chimique des solutions (chromatographie ionique) ont été contrôlés avant le transfert dans la BAG.

La mise en eau est faite :

- en pesant initialement la cellule vide d'eau contenant l'échantillon, le support inox et les frittés et en notant le poids total ;
- en remplissant les deux compartiments ;
- en notant le poids de solution introduit afin d'en déduire le volume des deux compartiments.

Les cellules sont ensuite placées en équilibration chimique dans cette BAG chimie pour une période minimale de quatre semaines avant l'injection des traceurs (période suffisante pour vérifier l'équilibre chimique (Descostes et *al.*, 2005)). Durant cette équilibration, les cellules sont régulièrement contrôlées pour vérifier l'absence de fuites.

c) Conduite des essais de diffusion

- **Préparation des solutions de marquage**

Une première phase de dimensionnement permet de déterminer les concentrations initiales en traceurs à injecter dans les cellules. La concentration en traceur dans le compartiment amont doit être suffisante afin de détecter sans encombre la quantité passée dans le compartiment aval au bout de quelques heures. Le retour d'expérience sur les premières cellules ainsi que la prise en compte des radioactivités maximales en sorbonne nous ont conduit à fixer des activités variant de 1 MBq par compartiment amont pour HTO à 2-2,5 MBq par compartiment amont pour les anions $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{125}\text{I}^-$ (caractéristiques des sources utilisées en Annexe II.7).

Ces traceurs ont été adjoints à une eau de type ANDRA, à laquelle a été ajoutée du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), avec pour les cellules marquées à l'iode un ajout variable d'entraîneur sous forme de NaI. L'addition de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à l'eau synthétique tracée (pour toutes les séries d'essais, afin de faciliter l'inter-comparaison des résultats) a été réalisée pour assurer la stabilité de l'iode sous la forme iodure à des fins scientifiques d'une part et pour des raisons de sécurité radiologique d'autre part. Les compositions chimiques de ces eaux de marquage ont été vérifiées par chromatographie ionique.

- **Injections des traceurs dans le compartiment amont**

A la fin de l'équilibration chimique, les cellules de diffusion ont été transférées en sorbonne pour le marquage des compartiments amont.

Ces compartiments ont été vidangés de leurs solutions d'équilibre, elles-mêmes contrôlées afin de vérifier l'équilibre chimique (atteint pour toutes les cellules), puis remplis immédiatement avec les solutions de marquage.

Les concentrations théoriques dans les compartiments au début des études de diffusion sont détaillées dans l'Annexe II.7.

- **Protocole de prélèvements**

Les deux compartiments sont périodiquement échantillonnés, avec une fréquence plus importante durant le régime transitoire, afin de mesurer en continu l'évolution du flux instantané en traceurs en sortie de cellule.

Des prélèvements de 1 mL sont réalisés sur les compartiments aval. Chaque prélèvement est analysé par scintillation liquide. Pour chacun des radioéléments, chaque fois que la radioactivité du compartiment aval devient trop élevée ($> 3\%$ de la radioactivité initiale injectée dans le compartiment amont), le compartiment aval est vidangé et rempli à nouveau par l'eau synthétique.

Des prélèvements de 100 μL sont réalisés sur les compartiments amont. Chaque prélèvement est analysé par scintillation liquide. Pour chacun des radioéléments, si la radioactivité dans le compartiment amont devient trop faible ($< 95\%$ de la radioactivité initiale injectée dans le compartiment amont), un dopage est réalisé par injection directe de sources en amont pour revenir à une radioactivité égale à 100-105% de l'activité initiale injectée.

Les radioactivités considérées sont évidemment corrigées de la décroissance radioactive.

Les volumes prélevés sont renouvelés, afin d'éviter de piéger de l'air dans les cavités, soit par la solution de traçage (compartiment amont), soit par la solution synthétique (compartiment aval). Tous ces prélèvements sont effectués sous un flux de mélange N_2/CO_2 au dessus de la cellule, afin de minimiser le transfert d'oxygène vers l'intérieur de la cellule.

- **Suivi de la température**

Lors de la première série expérimentale en cellules de diffusion, une variation notable de la température a été enregistrée en raison d'une déficience technique du système de régulation. Ces expériences ont été prolongées d'une vingtaine de jours supplémentaires afin d'obtenir une bonne précision sur la caractérisation du régime permanent de diffusion de cette série d'essais. Ce problème n'a plus été rencontré sur les autres séries d'expériences.

Un capteur permanent de température a par la suite été placé en zone active, afin d'expliquer les variations de flux instantané mesurées et d'en déduire une température moyenne. Cette valeur, proche de 21°C , doit nécessairement être précisée avec les paramètres de la diffusion, étant donné la dépendance du coefficient de diffusion effectif avec la température (Chapitre I.2.3).

- **Démantèlement des essais**

Démonter les cellules de diffusion en fin d'expérience permet de vérifier que les échantillons de roche ne se sont pas détériorés au contact de l'eau synthétique.

Pour certaines cellules, de la rouille est apparue en fin d'expérimentation sur le support inox des compartiments amont et/ou aval des cellules de diffusion : le maintien de concentrations constantes en traceurs dans le compartiment amont ainsi que la détection de la couleur roussâtre en toute fin de régime permanent nous montrent que son apparition n'a pas eu d'influence sur les résultats obtenus.

Aucune détérioration apparente des échantillons n'a été remarquée.

d) Détermination expérimentale de la radioactivité cumulée dans le compartiment aval et du flux instantané en sortie de cellule

- **Calcul de la radioactivité cumulée**

La radioactivité cumulée dans le compartiment aval au moment du prélèvement i $A_{av,i}$ (Bq) s'écrit :

$$A_{av,i} = A_i \frac{V_{av}}{V_{pav,i}} \quad (2.74)$$

où : A_i est la radioactivité mesurée à l'étape i dans le compartiment aval (Bq) ;
 V_{av} le volume du compartiment aval (mL) ;
 $V_{pav,i}$ le volume prélevé à l'étape i (mL).

Cette radioactivité est corrigée des radioactivités soutirées lors des prélèvements ou lors des vidanges du compartiment aval.

- **Calcul du flux instantané**

Le flux instantané F_i est calculé au milieu d'un intervalle de prélèvement. On définit t_b , temps moyen entre les temps de prélèvements $i-1$ et i , tel que :

$$t_b = \frac{t_i + t_{i-1}}{2} \quad (2.75)$$

Le flux instantané F_i , normé par rapport à la radioactivité volumique du compartiment amont ($\text{Bq.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{(Bq.m}^{-3})^{-1}$, soit m.s^{-1}), s'écrit entre le prélèvement i et $i-1$:

$$F_i(t_b) = \frac{(A_{av,i} - A_{av,i-1})V_{am}}{[t_i - t_{i-1}]S A_{am}(t_b)} \quad (2.76)$$

où : V_{am} est le volume du compartiment amont (mL) ;
 S la section de l'échantillon (m^2) ;
 $A_{am}(t_b)$ la moyenne de la radioactivité dans le compartiment amont (Bq).

Cette radioactivité moyenne $A_{am}(t_b)$ se calcule par :

$$A_{am}(t_b) = \frac{A_{am,i} + A_{am,i-1}}{2} = \frac{V_{am}}{2} \left[\frac{A_i}{V_{pam,i}} + \frac{A_{i-1}}{V_{pam,i-1}} \right] \quad (2.77)$$

où : A_i est la radioactivité mesurée à l'étape i dans le compartiment amont (Bq) ;
 $V_{pam,i}$ le volume prélevé dans le compartiment amont à l'étape i (mL).

Le calcul des incertitudes sur les valeurs mesurées pour la radioactivité cumulée dans le compartiment aval au moment du prélèvement i $A_{av,i}$ et le flux instantané F_i est précisé dans l'Annexe II.7.

II.4.3 Modélisation du transport diffusif dans les cellules

a) Résolution des équations de transport pour un milieu poreux homogène

On cherche à résoudre le bilan de transport diffusionnel pour un échantillon de milieu poreux d'épaisseur L , avec pour paramètres de transport (α ; D_e) :

$$\frac{\partial C}{\partial t}(x,t) = \frac{D_e}{\alpha} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.78)$$

Etant donné la relation de proportionnalité entre la concentration en traceurs et les radioactivités mesurées, l'équation (2.78) est réécrite en fonction de la radioactivité A dans le milieu poreux :

$$\frac{\partial A}{\partial t}(x,t) = \frac{D_e}{\alpha} \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} \quad (2.79)$$

Les conditions initiales et aux limites pour les radioactivités sont les suivantes :

$$\begin{cases} A = A_0, & x = 0, & t \geq 0 \\ A = 0, & x = L, & t \geq 0 \\ A(x) = 0, & 0 < x < L, & t = 0 \end{cases} \quad (2.80)$$

La résolution de l'équation de diffusion nous donne, d'après Crank (1956) :

$$F_i(t) = -D_e \frac{\partial A}{\partial x}(x,t) \Big|_{x=L} = D_e \frac{A_0}{L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-D_e n^2 \pi^2 t}{\alpha L^2}\right) \right] \quad (2.81)$$

Les détails de cette résolution sont présentées dans l'Annexe II.7.

b) Prise en compte des frittés

• De l'importance de la prise en compte des frittés

Put (1991) et Melkior (1999) ont montré qu'une non prise en compte des frittés dans les modèles de diffusion pouvait entraîner des erreurs importantes sur les coefficients de diffusion et les porosités mesurés, particulièrement pour l'eau tritiée HTO. Ceci est d'autant plus vrai si l'épaisseur cumulée des frittés est non négligeable par rapport à l'épaisseur de l'échantillon.

Des expériences ont donc été menées par Goutelard et Charles (2003) afin de déterminer les caractéristiques moyennes des frittés métalliques (Tableau II.18) : l'épaisseur moyenne des frittés, la porosité moyenne et le facteur géométrique des frittés G_f (Eq. 1.10). Une discussion sur cette valeur du facteur géométrique est proposée en Annexe II.8.

Tableau II.18 : Caractéristiques géométriques moyennes des frittés métalliques (Goutelard et Charles, 2003).

Epaisseur	(m)	0,00195
Porosité	(-)	0,37
Facteur géométrique G_f	(-)	8,19

• **Résolution des équations de transport en cellule de diffusion**

La prise en compte de l'influence des frittés sur les coefficients de diffusion a fait l'objet de plusieurs travaux (Melkior, 1999 ; Put, 1991 ; Radwan, 2004).

Les équations de diffusion dans les trois milieux en série sont résolues en utilisant la transformation de Laplace. Le flux diffusif F_i en sortie de cellule s'écrira, dans cet espace :

$$F_i(s) = \frac{1}{s} \frac{4 A_0 c d^2}{(c+d)^2 sh(a+2b) + (c-d)^2 sh(a-2b) + 2(d^2 - c^2) sh(a)} \quad (2.82)$$

avec :

$$a = L \sqrt{\frac{s}{D_a}} \quad (2.83)$$

$$b = f \sqrt{\frac{s}{D_{a,f}}} \quad (2.84)$$

$$c = \alpha \sqrt{D_a s} \quad (2.85)$$

$$d = \alpha_f \sqrt{D_{a,f} s} \quad (2.86)$$

où : D_a est le coefficient de diffusion apparent dans l'échantillon ($m^2.s^{-1}$) ;

$D_{a,f}$ le coefficient de diffusion apparent dans les frittés ($m^2.s^{-1}$) ;

f la longueur d'un fritté métallique (m) ;

α_f la facteur de capacité du fritté métallique.

Les détails de ce calcul sont présentés dans l'Annexe II.7.

c) Principe de modélisation du flux instantané dans les cellules de diffusion

L'inversion de la transformée présentée équation (2.82) va permettre d'accéder au flux instantané, pour un couple donné de paramètres de transport dans l'échantillon (α ; D_e).

Il s'agira donc :

- de calculer l'évolution du flux instantané expérimental F_i ;
- d'initialiser le couple (α ; D_e) afin de calculer le flux théorique, à partir de l'inversion de la transformée ;
- d'en déduire un critère de type moindre carré, entre ces deux flux ;
- d'optimiser le couple (α ; D_e) pour atteindre le minimum du critère.

Avec seulement deux variables à optimiser, ce minimum est atteint facilement, en utilisant par exemple un solveur de type Excel. Cet algorithme peut être complété en imposant des poids sur certains points expérimentaux. En insistant sur la période transitoire d'établissement du flux, on obtiendra, dans certains cas, une meilleure précision sur la facteur de capacité α .

II.4.4 Programme expérimental d'étude en cellules de diffusion

Deux séries d'essais de 5 échantillons provenant des carottes EST10425 (série 1) et EST10577 (série 3) ont pour but d'étudier l'effet d'une éventuelle rétention chimique sur la migration de l'iode dans les argilites. Pour ce faire, une gamme de concentration a été utilisée

sur 4 échantillons (avec $[I^-]$ variant de 10^{-7} à 10^{-3} mol.L⁻¹), le cinquième étant consacré au ³⁶Cl, traceur anionique non réactif de référence. Plusieurs réponses pourront ainsi être apportées :

- vérifier l'analogie de comportement diffusif entre les ions iodures (haute concentration) et les ions chlorures ;
- mettre en valeur la rétention chimique de l'iode et quantifier l'effet de la concentration sur cette rétention ;
- comparer cette éventuelle rétention dans un milieu compact avec les résultats obtenus en réacteur fermé et en colonne de laboratoire, l'accès aux sites de fixation pouvant être limité par le phénomène d'exclusion anionique.

La dernière série d'essais (série 2) a pour objet de mettre en évidence l'effet de la variabilité minéralogique des échantillons sur la migration de HTO/³⁶Cl⁻ : les relations entre propriétés lithologiques des roches et les paramètres de la diffusion des anions seront ainsi précisées.

Le Tableau II.19 résume les caractéristiques de ces différentes séries d'expériences.

Tableau II.19 : Programme expérimental d'étude en cellules de diffusion.

Numéro de cellule	Série expérimentale	Echantillon		Radionucléides Etudiés			
		Forage	Carotte	HTO	³⁶ Cl	¹²⁵ I	
49	1	EST312	EST10425	✓	✓		
50				✓		✓	$1,0 \cdot 10^{-3}$ M
51				✓		✓	$1,0 \cdot 10^{-4}$ M
52				✓		✓	$5,2 \cdot 10^{-6}$ M
53				✓		✓	$1,8 \cdot 10^{-7}$ M
54	2	EST212	EST12534	✓	✓		
55		EST212	EST12375	✓	✓		
56	3	EST322	EST10577	✓	✓		
57				✓		✓	$1,0 \cdot 10^{-3}$ M
58				✓		✓	$1,0 \cdot 10^{-4}$ M
59				✓		✓	$8,0 \cdot 10^{-6}$ M
60				✓		✓	$5,8 \cdot 10^{-7}$ M
61	2	EST212	EST12425	✓	✓		
62		EST312	EST10421	✓	✓		
63		EST212	EST12192	✓	✓		

Conclusion générale du chapitre II

Ce chapitre a donc permis de déterminer la stratégie expérimentale à mettre en œuvre pour remplir les objectifs de ce travail de thèse (Figure II.17).

Le réacteur fermé, moyen de référence pour l'étude de la phénoménologie de la réaction chimique, sera utilisé pour quantifier la réactivité des anions dans les argilites du COx, en déterminant les principaux paramètres d'influence.

Les expériences en colonnes de laboratoire nous donneront des premiers résultats pour le couplage chimie-transport des différents solutés. Cette méthode, particulièrement adaptée aux études de sensibilité, sera utilisée en conséquence.

Enfin, les expériences en cellules de diffusion, constitueront le cœur du dispositif expérimental car représentative des conditions *in situ*. En raison de la durée de ces expériences qui s'échelonnent sur plusieurs mois, deux études de sensibilité seront privilégiées :

- la quantification de l'effet de la concentration en iode sur sa rétention chimique au cours de la diffusion dans les argilites ;
- la poursuite de la caractérisation de la variabilité spatiale des paramètres de la diffusion dans les argilites du Callovo-Oxfordien.

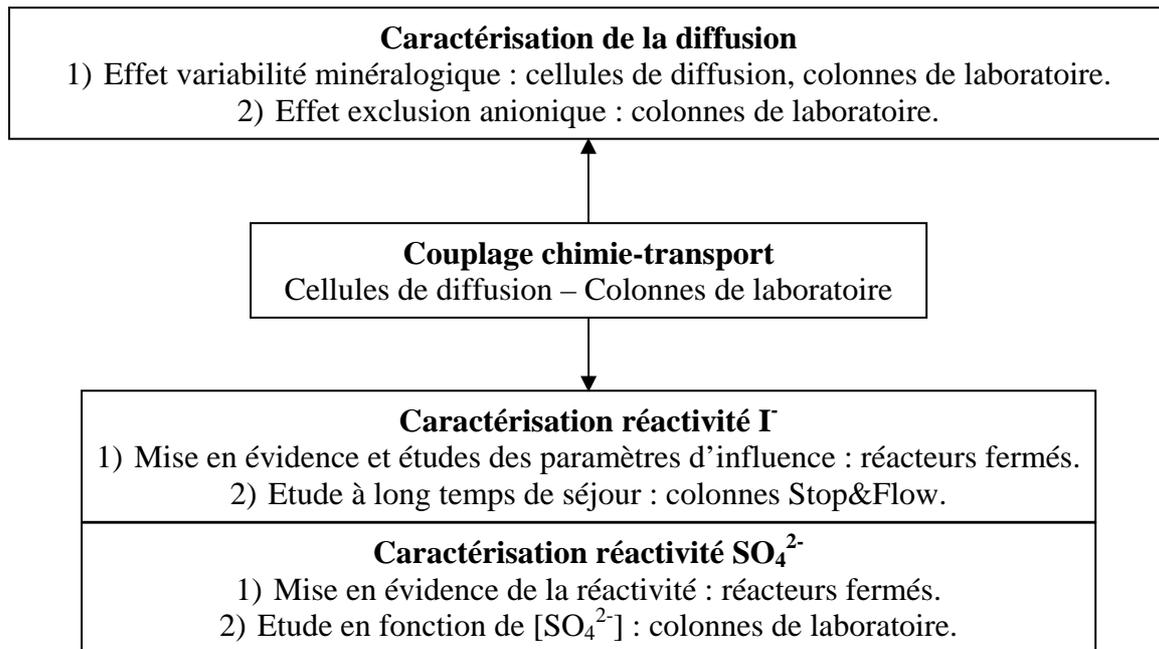


Figure II.17 : Récapitulatif du programme expérimental.

Chapitre III : Migration comparée de l'eau tritiée HTO et de l'anion référence $^{36}\text{Cl}^-$ dans les argilites du Callovo-Oxfordien

Résumé

Ce chapitre a pour but d'étudier précisément la migration de l'anion référence non réactif $^{36}\text{Cl}^-$ dans les argilites du Callovo-Oxfordien. Les manipulations en colonne de laboratoire nous ont permis de caractériser le comportement de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$, en mettant en évidence l'effet de la minéralogie des échantillons ainsi que celui de la force ionique de la solution synthétique d'éluion sur l'importance de l'exclusion anionique. Les valeurs des paramètres du transport (ε_i ; D_e) conservent l'ordre de grandeur attendu dans la formation du Callovo-Oxfordien, même si les coefficients de diffusion effectifs D_e sont légèrement supérieurs aux valeurs obtenues en cellules de diffusion en assimilant les agrégats à des billes sphériques. Une correction du modèle permet de remédier en partie à ce problème en considérant d'autres géométries pour ces agrégats.

Les expériences en cellules de diffusion précisent l'effet de la variabilité minéralogique de l'échantillon sur les paramètres de la diffusion. Si le transport de HTO est peu influencé par la composition minéralogique de la roche, celui de l'anion référence $^{36}\text{Cl}^-$ en dépend, par contre, fortement. Les données minéralogiques illustrent l'effet du faciès de l'échantillon sur la variabilité du phénomène d'exclusion anionique : ce point devra être précisé par des expériences complémentaires afin de déterminer d'autres relations entre la structure de l'échantillon et les propriétés de transport.

Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la migration de l'anion référence non réactif $^{36}\text{Cl}^-$ dans les argilites du Callovo-Oxfordien. Nous savons que le transport de cet anion est directement influencé par le phénomène d'exclusion anionique. Il faut donc caractériser ce processus, c'est-à-dire mesurer la porosité accessible à la diffusion ε_i et le coefficient de diffusion effectif D_e . Pour atteindre cet objectif, nous proposons de comparer la migration de $^{36}\text{Cl}^-$ à celle de l'eau tritiée HTO.

Deux techniques expérimentales sont à notre disposition pour remplir cet objectif : les colonnes de laboratoire et les cellules de diffusion.

Les colonnes de laboratoire, faciles à mettre en oeuvre, sont utilisées pour une première description qualitative et quantitative du comportement de HTO et de $^{36}\text{Cl}^-$, sur plusieurs échantillons caractéristiques de la formation, avec, de plus, une étude de sensibilité à la force ionique.

Etant donné leur meilleure précision pour caractériser les paramètres de la diffusion, les essais en cellules sont ensuite employés afin d'étudier l'effet de la variabilité minéralogique des échantillons. En vue de comprendre et prévoir leur transport dans toute la formation, on cherchera à établir une relation entre la structure de l'échantillon d'argilite et leurs propriétés de diffusion. Outre les données préalablement acquises (Descostes et *al.*, 2005), sept nouveaux échantillons, provenant de différents forages, sont utilisés à cet effet.

III.1 Analyse des expériences en colonne de laboratoire

Ce paragraphe présente les résultats obtenus lors de l'étude de la migration de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ en colonnes de laboratoire garnies de fragments d'argilite.

Dans un premier temps, le suivi des conditions physico-chimiques (pH, conductivité et concentration des ions majeurs) durant les expériences est décrit. Ces expériences seront ensuite analysées dans le but de caractériser le transport de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ et, au final, d'obtenir les paramètres de la diffusion (ε_i ; D_e).

III.1.1 Suivi des comportements dynamiques des colonnes lors de changements des conditions physico-chimiques

a) Suivi des comportements physico-chimiques lors de la mise en eau des colonnes et des changements d'eau synthétique

- Mise en eau des colonnes

La Figure III.1 représente la variation des valeurs de pH et de conductivité lors de la mise en eau de la colonne EST10425 initialement à sec. Le Tableau III.1 présente l'évolution des concentrations en ions majeurs au cours de cette expérience.

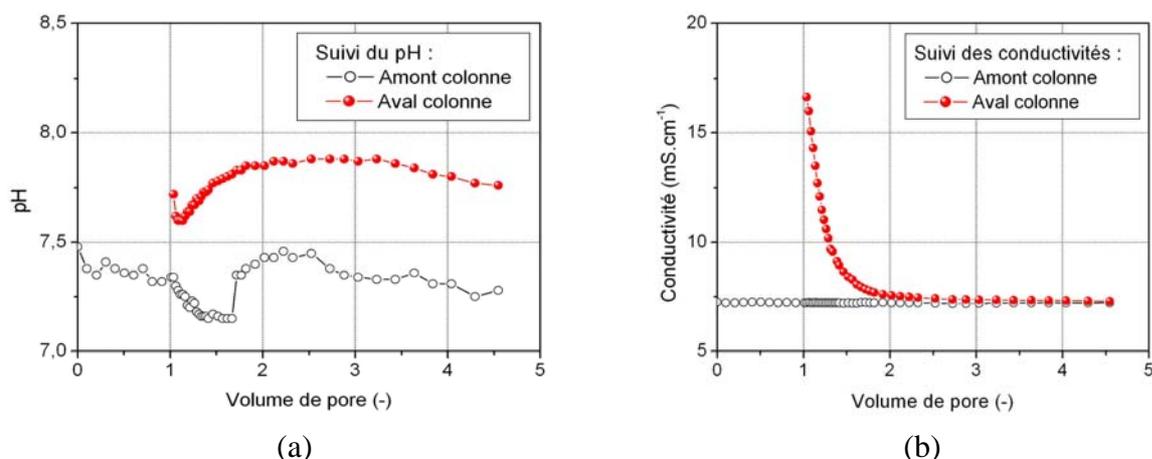


Figure III.1 : Suivi du pH (a) et de la conductivité (b) en amont et en aval de la colonne EST10425 lors de sa mise en eau.

Le pH est relativement stable lors de la mise en eau de la colonne, avec une différence entre l'amont et l'aval de la colonne de l'ordre de $\Delta\text{pH} = 0,5$. Cette différence, qui se retrouve pour toutes les colonnes ($0,1 < \Delta\text{pH} < 0,7$), peut s'expliquer par un léger déséquilibre entre la solution injectée et les phases solides de l'argilite.

Lors de la mise en eau, on observe une baisse rapide de conductivité de l'eau en sortie de colonne, due à la dissolution de sels d'évaporations provenant de la déshydratation des échantillons durant leur stockage. On retrouve en particulier des concentrations plus importantes en NaCl au début de l'élution, par rapport aux quantités injectées. La conductivité

se stabilise ensuite rapidement autour de la valeur attendue pour l'eau synthétique (entre 7,5 et 8 mS.cm⁻¹ selon la température).

L'évolution des concentrations en ions majeurs nous montre qu'au moins une dizaine de volumes de pore sont nécessaires avant d'égaliser les concentrations entre l'amont et l'aval de la colonne. Les légères différences observées entre la solution injectée et l'eau récupérée en sortie de colonne après 12 volumes de pore peuvent s'expliquer :

- par des incertitudes lors de la préparation de la solution injectée et lors du dosage des différents ions ;
- par une dissolution de la dolomite CaMg(CO₃)₂.

La durée des mises en eau a finalement été fixée à une journée, soit plus de 20 fois le volume de pore.

Tableau III.1 : Suivi des concentrations en ions majeurs de la solution éluée lors de la mise en eau de la colonne EST10425 (mol.L⁻¹).

Volumes de pore	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[Cl ⁻]	[SO ₄ ²⁻]
1	7,9.10 ⁻²	1,1.10 ⁻³	4,4.10 ⁻³	7,9.10 ⁻³	1,1.10 ⁻¹	6,5.10 ⁻³
1,75	6,5.10 ⁻²	4,9.10 ⁻⁴	2,4.10 ⁻³	4,1.10 ⁻³	7,9.10 ⁻²	4,9.10 ⁻³
2,5	6,7.10 ⁻²	5,3.10 ⁻⁴	2,7.10 ⁻³	5,2.10 ⁻³	7,9.10 ⁻²	4,4.10 ⁻³
3,25	4,8.10 ⁻²	4,7.10 ⁻⁴	3,2.10 ⁻³	5,8.10 ⁻³	8,0.10 ⁻²	4,4.10 ⁻³
4	5,5.10 ⁻²	9,9.10 ⁻⁴	5,3.10 ⁻³	8,5.10 ⁻³	7,8.10 ⁻²	4,1.10 ⁻³
5	4,7.10 ⁻²	1,2.10 ⁻³	6,8.10 ⁻³	1,1.10 ⁻²	8,1.10 ⁻²	4,3.10 ⁻³
6	4,6.10 ⁻²	1,7.10 ⁻³	8,1.10 ⁻³	1,2.10 ⁻²	8,2.10 ⁻²	4,8.10 ⁻³
12	4,2.10 ⁻²	4,0.10 ⁻³	8,7.10 ⁻³	1,1.10 ⁻²	7,9.10 ⁻²	4,3.10 ⁻³
Eau injectée	4,2.10 ⁻²	5,4.10 ⁻³	7,5.10 ⁻³	9,6.10 ⁻³	7,2.10 ⁻²	4,4.10 ⁻³

- **Changements d'eau synthétique**

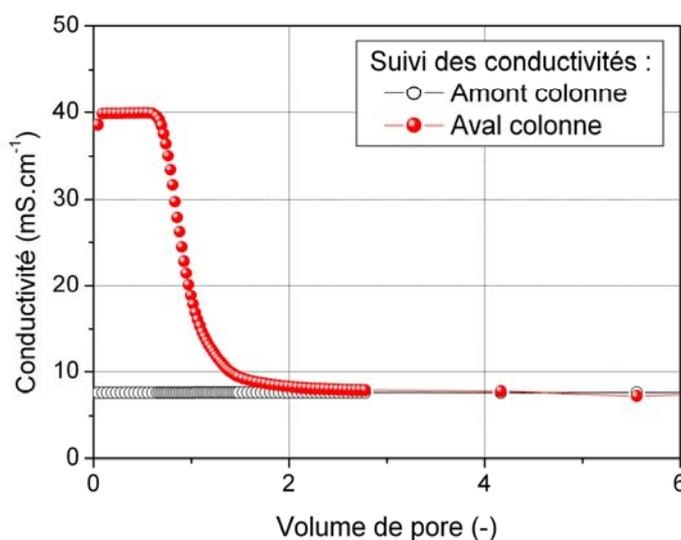


Figure III.2 : Suivi des conductivités en amont et en aval de la colonne K100 lors du changement d'eau ANDRA-3 → ANDRA.

Lors des changements d'eau synthétique, on s'intéresse essentiellement à l'évolution des conductivités en amont et en aval de la colonne (Figure III.2). L'étude du front de conductivité en aval de la colonne est un moyen supplémentaire pour déterminer le volume de pore des colonnes.

Comme lors de la mise en eau, et même si l'équilibration est rapide (Figure III.2), la durée observée lors d'un changement d'eau est fixée à une journée.

b) Suivi des comportements physico-chimiques lors des expériences colonne

Les valeurs de pH, conductivités et températures sont suivies en continu lors des expériences colonne (exemple Figure III.3). On retrouve toujours un pH légèrement plus élevé en aval qu'en amont de la colonne.

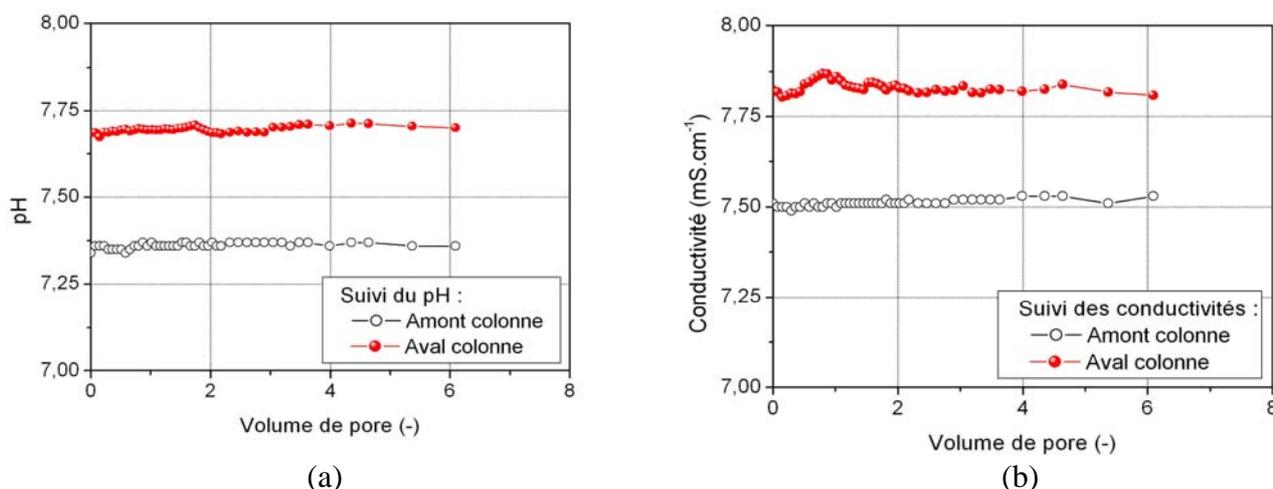


Figure III.3 : Suivi du pH (a) et de la conductivité (b) en amont et en aval de la colonne K119(2) lors de l'expérience HTO/³⁶Cl ANDRA Q = 80 mL.h⁻¹.

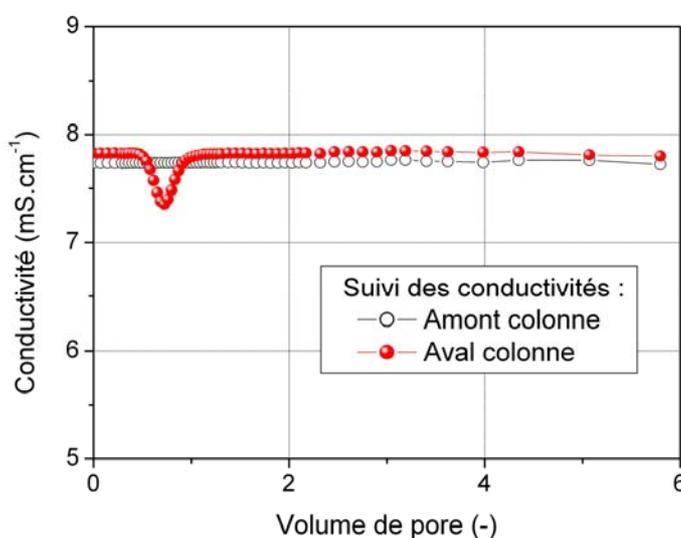


Figure III.4 : Suivi de la conductivité en amont et en aval de la colonne K119(2) lors de l'expérience HTO/³⁶Cl ANDRA Q = 30 mL.h⁻¹.

De même, la conductivité est généralement plus élevée en aval qu'en amont de la colonne. Cette différence s'explique :

- par les équilibres eau/roche dans la colonne ;
- par une température un peu plus élevée en sorbonne qu'hors sorbonne où sont préparées les solutions d'alimentation (presque 1°C au niveau des capteurs de température, soit une augmentation de la valeur des conductivités d'environ 2%).

Enfin, il faut noter que, lors des premières expériences en colonne (étude de l'effet de la force ionique pour les colonnes K119 et K100), la conductivité de la solution d'injection n'a pas toujours été bien ajustée sur la conductivité de la solution d'élution (Figure III.4). Cette légère différence de conductivité n'a aucune influence sur les paramètres de la diffusion mais pourra, par contre, influencer sur la mesure des interactions chimiques roche-soluté (voir Chapitre IV.1).

III.1.2 Expérience préliminaire : identification des paramètres hydrodynamiques des volumes extra-colonne

Avant toute expérience colonne, une expérience préliminaire est nécessaire pour déterminer l'influence des volumes extra-colonne sur le temps de séjour et la dispersion du signal. Cette expérience est menée en utilisant le court-circuit autour de la colonne.

La fonction de transfert $Y(s)$ du système sans colonne est assimilable à :

$$Y(s) = \frac{1 - \exp(-\tau s)}{\tau s} \cdot \left[1 + \frac{s t_{m,EC}}{J_{EC}} \right]^{-J_{EC}} \quad (3.1)$$

où : τ est la durée du créneau d'injection, calculée à partir du volume de la boucle (0,5 mL) (s) ;

J_{EC} le nombre de mélangeurs en série caractérisant la dispersion des volumes extra-colonne ;

$t_{m,EC}$ le temps de séjour dans les volumes extra-colonne (s).

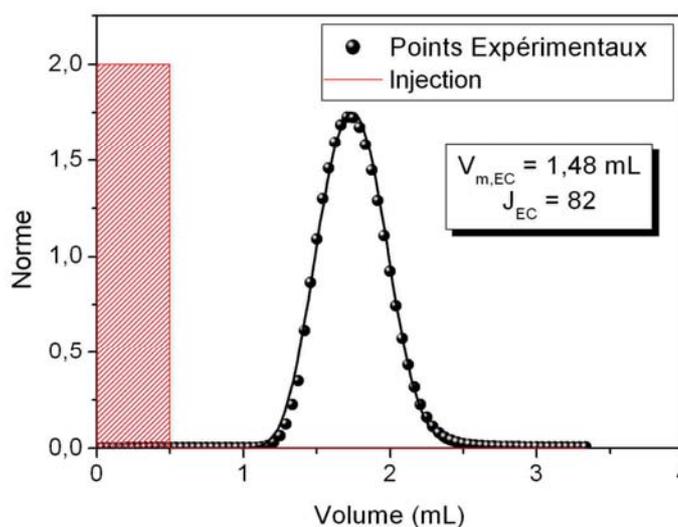


Figure III.5 : Identification des paramètres hydrodynamiques des volumes extra-colonne par modélisation du passage d'un créneau de conductivité dans un montage sans colonne.

Deux expériences ont été effectuées à partir d'un créneau de conductivité passant par le court-circuit, à 30 (exemple Figure III.5) et 60 mL.h⁻¹.

Pour les deux débits, les courbes de conductivité ont été modélisées avec succès avec le code ALICO, en utilisant un jeu unique de paramètres des volumes extra-colonne : $V_{m,EC} = 1,48$ mL et $J_{EC} = 82$.

L'effet sur la dispersion est faible alors qu'il est, au contraire, important sur le temps de séjour des solutés dans le montage expérimental (plus de 10 % du temps de séjour global pour certaines colonnes). Ce volume important s'explique par les volumes des différents tubes, des cellules de pH et de conductivité, des vannes, des raccords... entre la boucle d'injection et le collecteur de fractions.

Ces valeurs seront prises en compte lors des modélisations du transport de solutés.

III.1.3 Analyse des expériences colonne

Les résultats ont été interprétés en deux temps en faisant l'hypothèse d'un modèle de type Mélangeurs en Cascade avec Echange (MCE). Lors de la première étape, les moments d'ordre 1 et 2 de la distribution des temps de séjour ont été utilisés après soustraction des effets extra-colonne. Deux relations sont alors déduites du calcul des moments de la fonction de transfert de la colonne (voir Chapitre II.3.4) :

$$\mu_1 = \frac{\varepsilon_t V}{Q} \quad (2.54)$$

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 = \frac{\mu_1^2}{J} + \frac{2 K_{im} t_M}{1 + K_{im}} \mu_1 \quad (2.55)$$

On détermine ainsi la porosité totale ε_t et, en utilisant des expériences à différents débits sur une même colonne, le nombre de mélangeurs en série J .

La deuxième étape a consisté à expliciter directement le modèle MCE par ajustement des simulations sur les courbes expérimentales. Dans ce cas, l'identification a été menée sur les quatre paramètres du modèle MCE : t_m , J , K_{im} et t_M .

Finalement, l'obtention de ces paramètres permet de déterminer les valeurs des porosités externes ε_e et internes ε_i aux agrégats et des coefficients de diffusion effectifs D_e :

$$\varepsilon_e = \frac{t_m Q}{V} \quad (3.2)$$

$$\varepsilon_i = K_{im} \frac{\varepsilon_e}{1 - \varepsilon_e} \quad (3.3)$$

$$D_e = \frac{\varepsilon_i d_p^2}{60 t_M} \quad (3.4)$$

a) Première caractérisation du transport de HTO et ³⁶Cl⁻ par DTS

- Analyse générale

La Figure III.6 représente les courbes de percée caractéristiques rencontrées pour les radioéléments HTO et ³⁶Cl⁻ dans les colonnes K119, comportement que l'on retrouve dans la

colonne EST10425. La Figure III.7 est, quant à elle, caractéristique du comportement des radioéléments HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ dans l'argilite K100. Les autres courbes de percée obtenues lors des expériences colonne sont regroupées dans l'Annexe III.1.

Dans le cas des argilites K119 (Figure III.6) et EST10425, la courbe de percée de $^{36}\text{Cl}^-$ précède significativement la courbe de percée de HTO, illustrant ainsi le phénomène d'exclusion anionique. Pour l'argilite K100 (Figure III.7), les courbes de percée de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ sont très proches, mettant en évidence un comportement quasi-équivalent des deux solutés.

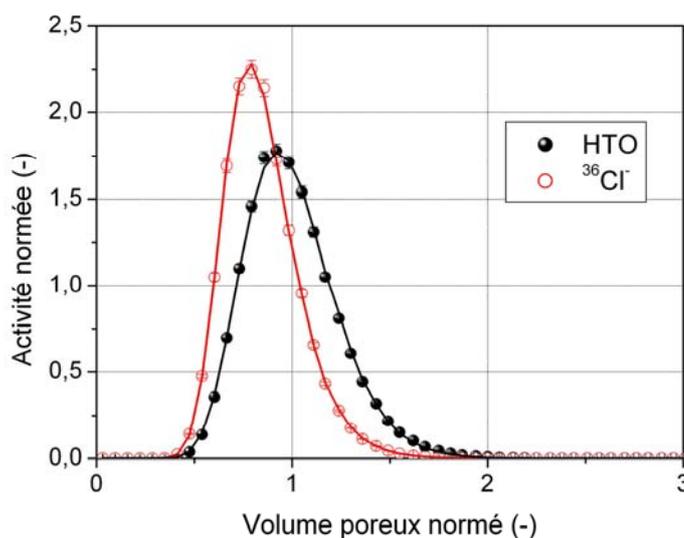


Figure III.6 : Courbes de percée expérimentales HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$ et courbes modélisées associées : solution synthétique ANDRA, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$, colonne K119.

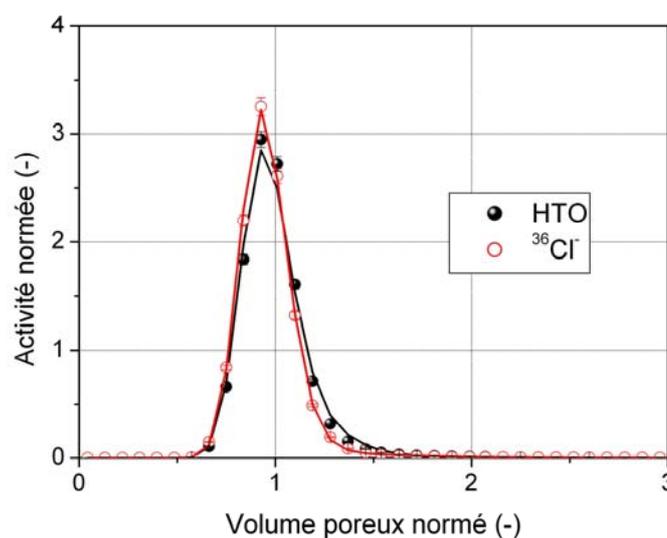


Figure III.7 : Courbes de percée caractéristiques HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$ et courbes modélisées associées : solution synthétique ANDRA, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$, colonne K100.

Les maxima des courbes de percée, tous situés avant le volume de pore unitaire, ainsi que leurs dissymétries, particulièrement pour HTO, sont la conséquence de l'échange entre les zones d'écoulement de l'eau et celles accessibles par diffusion.

Les valeurs des moments d'ordre 1 noté μ_1 et d'ordre 2 noté μ_2 des courbes de percée ont été calculées en intégrant la relation (2.6) par la méthode des trapèzes :

$$\mu_n = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{Points}}} v_i V_i^n A_i}{\sum_{i=1}^N v_i A_i} \quad (3.5)$$

où : A_i est la radioactivité volumique au point i (Bq.mL^{-1}) ;
 v_i le volume prélevé au point i (mL) ;
 V_i le volume total élué au point i (mL).

Les contributions de l'injection aux moments d'ordre 1 et 2 sont estimées à partir du volume de la boucle (0,5 mL, durée τ correspondante) :

$$\mu_1 = \frac{\tau}{2} \quad (3.6)$$

$$\sigma_1^2 = \frac{\tau^2}{12} \quad (3.7)$$

La contribution des volumes extra-colonne étant préalablement déterminée, les moments du système colonne ont pu être calculés. Le Tableau III.2 présente leurs valeurs pour les différentes expériences réalisées.

La porosité totale ε_t est finalement déterminée pour chaque soluté à partir du moment d'ordre 1, μ_1 :

$$\varepsilon_t = \varepsilon_e + (1 - \varepsilon_e) \varepsilon_i = \frac{\mu_1 Q}{V} \quad (3.8)$$

Les porosités totales accessibles à $^{36}\text{Cl}^-$ sont plus faibles que celles accessibles à HTO. Cet écart est important pour les argilites K119 et EST10425 ($9,2 \pm 1,9\%$ et 6% respectivement), mais non significatif pour l'argilite K100 (moins de 2%). Les valeurs des porosités de HTO sont constantes pour une même colonne et pour tous les débits, montrant à la fois leur bonne tenue au fur et à mesure de leur utilisation et la répétabilité expérimentale.

Ces porosités sont comparées aux porosités déterminées lors du remplissage de la colonne (Tableau III.3) : les valeurs de porosité s'accordent assez bien, les porosités expérimentales étant légèrement inférieures (précipitation d'un sel après la mise en eau ?). Seule la colonne K119(1) subit une baisse progressive de sa porosité totale avec un fort éloignement de la valeur initiale (environ 6%), ce qui peut expliquer son colmatage au bout de quelques expériences (Chapitre II.3.2).

Les porosités totales accessibles au $^{36}\text{Cl}^-$ sont sensiblement constantes suivant l'expérience et la force ionique utilisée. Seule l'expérience K119(2)/ANDRA4 peut laisser envisager l'influence d'une faible force ionique avec une baisse du volume accessible à $^{36}\text{Cl}^-$. La détermination des porosités internes accessibles ε_i à l'aide du code ALICO devrait permettre de préciser cet effet.

Tableau III.2 : Exploitation numérique des différentes courbes de percée expérimentales pour HTO et $^{36}\text{Cl}^-$: détermination du moment d'ordre 1 μ_1 , du moment d'ordre 2 μ_2 , de la porosité totale accessible ε_t et bilan sur les radioéléments.

Expérience	Moment ordre 1 système colonne (min)		Moment ordre 2 système colonne (min ²)		Porosité totale ε_t (%)		Bilans en soluté (%)	
	HTO	$^{36}\text{Cl}^-$	HTO	$^{36}\text{Cl}^-$	HTO	$^{36}\text{Cl}^-$	HTO	$^{36}\text{Cl}^-$
K119(1)								
ANDRA	18,1	15,5	348,1	254,2	63,6	54,3	91,2	92,8
ANDRA-2	17,4	14,8	323,7	237,5	61,0	51,9	85,4	84,2
ANDRA-3	16,9	14,6	317,4	228,1	59,1	51,2	77,8	66,1
K119(2)								
ANDRA 15 mL.h ⁻¹	13,4	11,0	190	129	52,0	42,8	94,9	95,1
30 mL.h ⁻¹	13,8	11,4	204	140	53,5	44,4	98,1	96,2
40 mL.h ⁻¹	13,5	11,2	202	137	52,6	43,4	97,9	98,8
60 mL.h ⁻¹	13,3	11,0	200	135	51,8	42,6	99,6	99,5
80 mL.h ⁻¹	13,6	11,3	211	144	52,9	43,7	95,8	97,9
ANDRA-3	13,4	11,2	201	138	52,1	43,4	102,3	99,3
ANDRA-4	13,7	10,9	203	127	53,4	42,3	98,1	98,0
K100								
ANDRA	9,9	9,5	102	104	37,7	36,5	94,2	94,2
ANDRA-2	10,0	9,7	105	106	38,4	37,2	91,8	92,5
ANDRA-3	10,2	9,7	113	115	38,9	37,2	86,6	96,2
ANDRA-4	10,9	10,5	126	127	41,6	40,2	90,4	91,1
EST10425								
ANDRA	18,9	15,8	387	272	37,1	31,1	83,3	86,7

Tableau III.3 : Comparaison des porosités totales ε_t de HTO déterminées lors du remplissage et par exploitation des courbes de percée.

Porosités colonne (%)	K119(1)	K119(2)	K100	EST10425
Expérience	59,1 – 63,6	51,8 – 53,5	37,7 – 41,6	37,1
Remplissage	67,2	53,6	41,2	38,9

Enfin, le Tableau III.2 présente les bilans en radiotraceurs entre l'entrée et la sortie de la colonne. Si les valeurs des bilans sont quasiment égales entre HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ pour chaque expérience, elles diffèrent pourtant significativement de 100%. Cet écart s'explique principalement, malgré les précautions employées, par un remplissage imparfait de la boucle d'injection : la présence d'une bulle de 30 μL équivaut par exemple à un bilan voisin des 94 %. A cela s'ajoutent des erreurs de quenching sur certains comptages (particulièrement avec la solution la plus saline ANDRA-3), toute l'activité n'étant alors pas mesurée. Ces résultats nous assurent une très bonne récupération des deux radiotraceurs non réactifs, l'erreur étant due au remplissage de la boucle. Le bilan en HTO est donc utilisé comme référence lors des expériences avec les traceurs réactifs $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $^{125}\text{I}^-$.

Les résultats obtenus lors des expériences de Stop&Flow (Tableau III.4) confirment ce fait ainsi que l'hypothèse de non réactivité du traceur $^{36}\text{Cl}^-$. Ils montrent, de plus, que la colonne reste bien étanche lors des 42 jours d'expérience. Lors des expériences HTO/ ^{125}I , le bilan en HTO donnera accès à une bonne estimation de la quantité d'ions $^{125}\text{I}^-$ réellement introduit par la boucle d'injection lors des expériences de type Stop&Flow.

Tableau III.4 : Bilan sur les radioéléments HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ lors des études Stop&Flow pour les colonnes K119(2) et K100 (42 jours – solution synthétique ANDRA).

Colonne	HTO (%)	$^{36}\text{Cl}^-$ (%)
K119(2)	90,4	90,9
K100	96,7	96,8

- **Analyse des expériences à différents débits sur la colonne K119(2)**

Nous avons vu au Chapitre II.3.4 que, dans le cas d'un transfert interne limitant, le temps de transfert t_M est indépendant du débit. Ainsi, la relation (2.55) se réécrit :

$$\frac{\mu_2}{\mu_1^2} = \frac{2 K_{im}}{1 + K_{im}} t_M \frac{1}{\mu_1} + \left(1 + \frac{1}{J}\right) \quad (3.9)$$

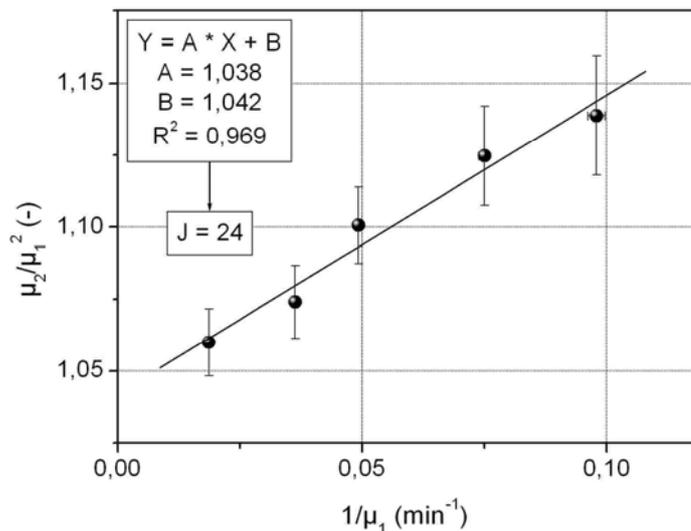


Figure III.8 : Détermination de l'importance du transfert interne par l'analyse des moments des courbes de percée de HTO des expériences à débit variable, pour la colonne K119(2).

Cette relation entre les moments d'ordre 1 et d'ordre 2 est linéaire dans le cas d'un transfert interne limitant. Pour savoir si cette relation est vérifiée, on a porté μ_2/μ_1^2 en fonction de $1/\mu_1$ (Figure III.8).

Les points expérimentaux sont effectivement répartis autour d'une droite. L'ordonnée à l'origine de la droite de régression permet d'estimer un premier ordre de grandeur du nombre de réacteurs parfaitement agités J (24) pour la colonne K119(2). Ce résultat confirme les estimations des temps de transfert présentés au Chapitre II.3.4. L'hypothèse d'un transfert

uniquement limité par la diffusion interne dans les particules, condition indispensable pour l'estimation des coefficients de diffusion D_e , est confirmée.

b) Détermination des paramètres du transport de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ par simulation à l'aide du code ALICO

• Détermination des paramètres du modèle MCE

Le code ALICO permet de déterminer les paramètres du modèle MCE à partir des courbes de percée expérimentales (Tableau III.5).

Tableau III.5 : Exploitation numérique des courbes de percée pour HTO et $^{36}\text{Cl}^-$: détermination des paramètres du modèle MCE.

Expérience	Q (mL.h ⁻¹)	t _m (min)	J (-)	K _{im} (-)		t _M (min)	
				HTO	$^{36}\text{Cl}^-$	HTO	$^{36}\text{Cl}^-$
K119(1)							
ANDRA	30	27,9	35	0,284	0,093	2,00	5,44
ANDRA-2		25,5	34	0,342	0,138	1,78	4,07
ANDRA-3		25,5	29	0,298	0,123	2,11	4,43
K119(2)							
ANDRA	15	41,6	27	0,310	0,083	1,86	5,50
	30	20,8	23	0,349	0,124	1,40	2,46
	40	15,6	19	0,320	0,096	1,43	4,10
	60	10,5	15	0,290	0,070	1,10	4,77
	80	7,9	15	0,309	0,092	1,10	3,50
ANDRA-3	60	10,6	15	0,288	0,081	1,14	3,26
ANDRA-4	30	20,9	20	0,337	0,065	1,12	2,87
K100							
ANDRA	30	18,0	45	0,060	0,027	3,02	9,19
ANDRA-2		18,5	49	0,057	0,023	2,69	7,47
ANDRA-3		18,7	31	0,038	0,004	1,42	34,71
ANDRA-4		19,8	47	0,069	0,033	3,40	8,95
EST10425							
ANDRA	60	13,0	31	0,456	0,241	1,01	2,00

La première étape de modélisation a consisté en un ajustement libre (pas de contraintes sur les paramètres) des différentes courbes de percée. On obtient des résultats qui définissent un ajustement absolu (voir détails des résultats dans l'Annexe III.1).

Ces résultats conduisent à une variation de la porosité externe ϵ_e , alors que la cohérence du modèle induit que cette porosité devrait être constante. Aussi, nous avons examiné lors des différentes optimisations l'ensemble des minimaux relatifs de la fonction objectif et des paramètres associés. On s'aperçoit que, pour une faible différence de la fonction objectif, on obtient des jeux de paramètres différents. Nous avons donc pris comme principe que les optimums recherchés étaient ceux pour lesquels la porosité externe était maintenue constante pour une même colonne de laboratoire.

Finalement, à titre de contrôle, les valeurs obtenues ont été retravaillées avec l'algorithme Chromato où il est possible de représenter la diffusion interne dans le grain par un modèle

Fickien : les différences minimales obtenues après comparaison des modélisations justifient notre choix du modèle MCE classique.

Les modèles obtenus s'ajustent aux courbes de percée expérimentales (Figure III.6 et Figure III.7). Le nombre de réacteurs J obtenu par modélisation est voisin ou supérieur à 20 : l'approche modèle étagé donne donc des résultats très proches de celle d'un modèle continu (Sardin *et al.*, 1991). Dans le cas de la colonne K119(2), le nombre de réacteurs ($J = 21 \pm 6$) est proche de celui déterminé par les expériences à débit variable ($J = 24$).

• **Détermination des paramètres de la diffusion (ε_i ; D_e) de HTO et du $^{36}\text{Cl}^-$**

Les paramètres t_m , K_{im} et t_M ont ensuite été utilisés pour calculer les paramètres diffusifs (ε_i ; D_e) de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ (Tableau III.6).

Tableau III.6 : Exploitation numérique des différentes courbes de percée expérimentales pour HTO et $^{36}\text{Cl}^-$: détermination des porosités externes ε_e , des porosités internes ε_i et des coefficients de diffusion effectifs D_e .

Expérience	Débit (mL.h ⁻¹)	ε_e (%)	ε_i (%)		D_e (10 ¹¹ m ² .s ⁻¹)	
			HTO	$^{36}\text{Cl}^-$	HTO	$^{36}\text{Cl}^-$
K119(1)						
ANDRA	30	48,9	27,2	8,9	5,2	0,63
ANDRA2		44,6	27,6	11,1	6,0	1,1
ANDRA3		44,7	24,1	9,9	4,4	0,87
K119(2)						
ANDRA	15	40,4	21,0	5,6	4,4	0,39
	30	40,4	23,6	8,4	6,5	1,3
	40	40,5	21,7	6,5	5,9	0,62
	60	40,7	19,9	4,8	7,0	0,39
	80	41,0	21,4	6,4	7,5	0,71
ANDRA3	60	41,1	20,1	5,6	6,8	0,67
ANDRA4	30	40,6	23,1	4,4	8,0	0,60
K100						
ANDRA	30	34,5	3,2	1,4	0,40	0,059
ANDRA2		35,4	3,1	1,3	0,45	0,066
ANDRA3		35,8	2,1	0,2	0,58	0,002
ANDRA4		37,8	4,2	2,0	0,47	0,087
EST10425						
ANDRA	60	25,5	15,6	8,3	6,0	1,6

Porosités accessibles ε_i

Les porosités externes ε_e restent constantes pour une même colonne. Une valeur faible de ε_e traduit un tassement plus important lors du remplissage de la colonne. La stabilité des valeurs de ε_e est la preuve de la bonne tenue mécanique des colonnes au cours du temps.

Les valeurs de porosité accessible à la diffusion ε_i soulignent la différence de comportement entre les colonnes K119 (forte porosité accessible à l'eau, forte exclusion anionique) et la

colonne K100 (faible porosité accessible à l'eau, exclusion anionique difficilement mesurable).

Ces données de porosité ε_i sont comparées à celles obtenues en cellules de diffusion avec une eau synthétique de type ANDRA (Tableau III.7 et Tableau III.8). Etant données les erreurs associées (erreurs expérimentales et numériques) ainsi que les variabilités minéralogiques rencontrées fréquemment pour des échantillons provenant d'une même carotte, les résultats obtenus par les deux méthodes sont en bon accord.

Tableau III.7 : Comparaison des paramètres de diffusion de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ obtenus à partir des expériences en colonnes de laboratoire à ceux obtenus en cellules de diffusion (Descostes *et al.*, 2005) pour l'échantillon K119 et une eau synthétique de type ANDRA.

Expériences	ε_i HTO (%)	ε_i $^{36}\text{Cl}^-$ (%)	ε_i ($^{36}\text{Cl}^-$) / ε_i (HTO)	D_e HTO ($10^{11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	D_e $^{36}\text{Cl}^-$ ($10^{12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	D_e ($^{36}\text{Cl}^-$) / D_e (HTO)
Colonne ^(‡)	21,5 ± 2,1	6,3 ± 2,1	0,29	6,3 ± 1,9	6,8 ± 6,2	0,11
Cellule	19,5	5,8	0,30	2,2	3,2	0,15

Tableau III.8 : Comparaison des paramètres de diffusion de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ obtenus à partir des expériences en colonnes de laboratoire à ceux obtenus en cellules de diffusion (Descostes *et al.*, 2005) pour l'échantillon K100 et une eau synthétique de type ANDRA.

Expériences	ε_i HTO (%)	ε_i $^{36}\text{Cl}^-$ (%)	ε_i ($^{36}\text{Cl}^-$) / ε_i (HTO)	D_e HTO ($10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	D_e $^{36}\text{Cl}^-$ ($10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	D_e ($^{36}\text{Cl}^-$) / D_e (HTO)
Colonne	3,2	1,4	0,44	4,0	5,9	0,15
Cellule	7,0 ± 7,0	4,9 ± 2,1	0,7	2,0 ± 1,0	5,0	0,25

Les porosités accessibles à HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ nous donnent une première information pour l'échantillon EST10425, qui a un comportement se situant entre les échantillons K119 et K100 (porosité accessible moyenne à l'eau, exclusion anionique notable).

La variation de la porosité accessible aux anions en fonction de la force ionique est finalement testée. Cette évolution n'est guère concluante pour l'échantillon K100, étant données les erreurs relatives à la détermination de faibles porosités. Cet échantillon étant, de plus, assez similaire à un échantillon de l'Oxfordien calcaire, une faible exclusion anionique était attendue.

L'échantillon K119, bien plus riche en minéraux argileux, apporte plus d'informations sur la variation caractéristique des porosités comparées de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ en fonction de la force ionique (Figure III.9).

L'effet de l'exclusion anionique est visiblement amplifié à faible force ionique, même si les barres d'erreurs expérimentales tempèrent cette conclusion. Le Tableau III.9 nous montre la variation de l'épaisseur de la longueur de Debye pour les trois forces ioniques utilisées (équation 1.19). La variation attendue est plus importante entre les eaux synthétiques ANDRA (I ~ 0,1 mol.L⁻¹) et ANDRA-4 (I ~ 0,02 mol.L⁻¹) qu'entre les eaux ANDRA et ANDRA-3 (I ~ 0,5 mol.L⁻¹), ce qui confirme les résultats des expériences colonne.

^(‡) Les valeurs des paramètres de diffusion de l'échantillon d'argilite K119 ont été préférentiellement estimés à partir de ceux obtenus avec la colonne K119(2), les expériences avec la colonne K119(1) ayant entraîné un colmatage suspect de celle-ci. Une modification de la structure même du milieu lors de la mise en eau des agrégats peut, pour cette colonne K119(1), expliquer la légère augmentation de la porosité interne accessible à l'eau mesurée.

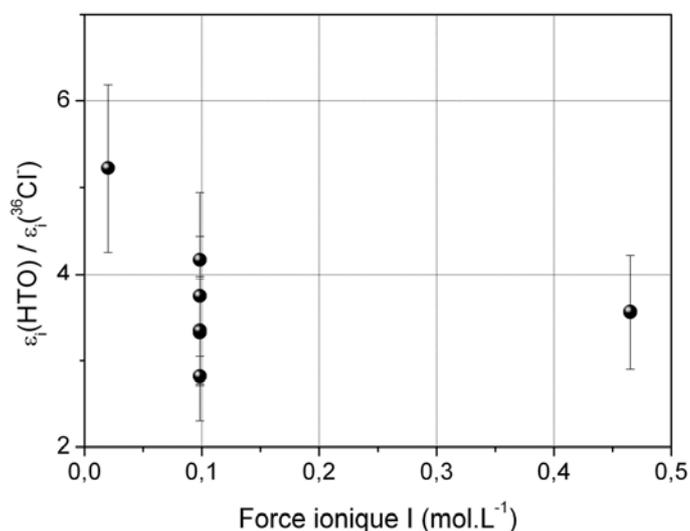


Figure III.9 : Evolution du rapport des porosités ε_i (HTO) et ε_i (³⁶Cl) en fonction de la force ionique des solutions synthétiques, pour la colonne K119(2).

Il aurait été idéal de se placer à plus faible force ionique pour amplifier ce phénomène mais la dissolution de la dolomite présente dans la roche ne permet pas de réaliser un tel essai (calculs effectués avec JCHESS, voir II.1.2).

Tableau III.9 : Variation de la longueur de Debye κ^{-1} en fonction de la force ionique, à 21°C.

Force ionique (mol.L ⁻¹)	Longueur de Debye κ^{-1} (nm)
0,0200	2,17
0,0983	0,98
0,465	0,45

Coefficients de diffusion effectifs D_e

Comme attendu, le coefficient de diffusion effectif de HTO est supérieur à celui de ³⁶Cl. Aucun effet de la force ionique sur la valeur des coefficients de diffusion D_e n'est mesuré. La comparaison des résultats obtenus en cellules de diffusion et en colonnes de laboratoire (Tableau III.7 et Tableau III.8) montre que ces derniers sont supérieurs aux valeurs attendues, particulièrement pour l'échantillon K119. La comparaison apparaît meilleure pour l'argillite K100 mais les erreurs relatives pour de si faibles valeurs de porosités accessibles nous incitent à atténuer ce résultat. Néanmoins, quelle que soit l'argillite étudiée, le rapport entre les coefficients de diffusion effectifs pour HTO et ³⁶Cl est conservé. La même observation est faite pour les porosités accessibles. Un résultat important ainsi acquis est que les expériences en colonnes de laboratoire permettent donc de comparer les différents traceurs entre eux.

Il reste néanmoins qu'un écart absolu existe entre la valeur des coefficients de diffusion D_e en colonne et celle en cellules de diffusion. Plusieurs raisons peuvent être invoquées pour l'expliquer :

- l'existence d'une macroporosité dans les grains due au broyage ;

- un gonflement différent des argilites en colonne et en cellule de diffusion ;
- une erreur systématique sur la mesure de la taille caractéristique de la particule : c'est sur ce dernier point que nous avons porté notre attention.

Les résultats présentés ont ainsi été obtenus en faisant l'hypothèse selon laquelle les fragments d'argilites garnissant la colonne peuvent être décrits par des sphères. Il s'agit là d'une simplification importante (Figure III.20). Une étude théorique a donc été menée en considérant des formes plus représentatives de la forme générale des fragments.

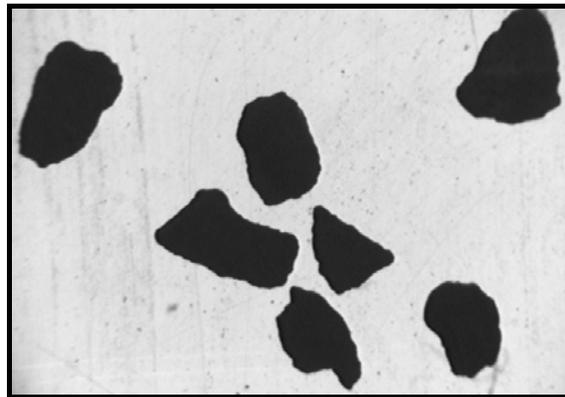


Figure III.20 : Exemple de particules d'argilite visualisées par imagerie 2D.

Les résultats de l'analyse 2D des particules d'argilite (Annexe II.4) ont été utilisés. La prise en compte de ces formes de particule est effectuée par un nouveau modèle dans le but de corriger la surestimation des coefficients de diffusion.

- **Amélioration du modèle billes sphériques**

Prise en compte des résultats de l'analyse 2D des particules d'argilite

L'étude des particules (résultats résumés à l'Annexe II.4) a montré que la distribution des formes de particules était hétérogène (Figure III.20), avec des formes s'éloignant fortement des billes sphériques. Pour ces formes irrégulières, la surface d'échange sera donc sous-estimée.

Dans un premier temps, il serait déjà plus correct de prendre le diamètre de particule mesuré par imagerie à partir de la surface projetée ($d_p \sim 1,70$ mm) plutôt que celui estimé suite au tamisage ($d_p \sim 1,18$ mm), qui ne rend compte que de la longueur minimale de la particule. Cette prise en compte en considérant des particules sphériques augmente notablement les valeurs des coefficients de diffusion mesurés (d'un facteur 2 environ), nous éloignant significativement des valeurs mesurées en cellules de diffusion.

Dans un second temps, il s'agit donc de prendre en compte ces formes en remplaçant les billes sphériques par des formes plus représentatives de la forme générale des particules (ellipsoïdes oblongs par exemple, type M&M's, Figure III.11, caractéristiques géométriques – a et c les deux longueurs, e l'ellipticité – dans l'Annexe III.1). Deux difficultés se présentent :

- déterminer l'ellipsoïde oblong se rapprochant au mieux de la forme moyenne des particules insérées dans la colonne ;
- améliorer le modèle, qui ne comprend à l'heure actuelle que 3 formes générales : les sphères, les cylindres infinis et les plaques infinies.

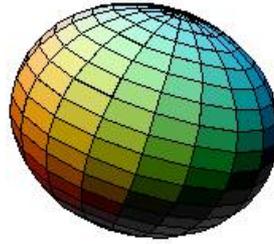


Figure III.11 : Exemple d'ellipsoïde oblong
[\(<http://mathworld.wolfram.com/OblateSpheroid.html>\)](http://mathworld.wolfram.com/OblateSpheroid.html).

Extension du modèle billes sphériques

La résolution des équations de diffusion dans une particule poreuse a fait l'objet de nombreux travaux, en particulier dans le domaine des catalyseurs où elle est appliquée à la détermination du facteur d'efficacité d'un catalyseur de forme quelconque.

Burghardt et Kubaczka (1996) ont relié, dans le cas d'un transfert externe négligeable, le facteur d'efficacité η et le module de Thiele ϕ pour toute forme de particule :

$$\eta = \frac{h+1}{\phi} \frac{I_{\frac{h+1}{2}}(\phi)}{I_{\frac{h-1}{2}}(\phi)} \quad (3.10)$$

où : I est une fonction de Bessel modifiée ;
 h un facteur de forme défini par :

$$h = \frac{S_p}{V_p} R - 1 \quad (3.11)$$

où : S_p est la surface externe de la particule (m^2) ;
 V_p le volume de la particule (m^3) ;
 R la longueur maximale de pénétration du soluté sur le chemin de diffusion le plus favorable (m).

Les valeurs de h pour la plaque infinie, le cylindre infini et la sphère sont respectivement égales à 0, 1 et 2.

Par analogie avec notre problème et en considérant un développement limité de l'équation (3.10), la relation entre $H(s)$, fonction de transfert du grain (Chapitre II.3.4), et x s'écrit :

$$H(s) = \frac{1 + \frac{1}{2(h+3)}x^2 + \frac{1}{8(h+3)(h+5)}x^4}{1 + \frac{1}{2(h+1)}x^2 + \frac{1}{8(h+1)(h+3)}x^4} \quad (3.12)$$

$$x = l \sqrt{\frac{s}{D_e}}$$

avec :

$$h = \frac{F_{\min}}{2l} - 1 \quad (3.13)$$

où : F_{\min} est le Ferret minimum (longueur minimale) de la particule (m) ;
 l la longueur caractéristique de l'agrégat (m).

Dans le cas d'un ellipsoïde oblong, il va s'agir de relier les paramètres du modèle l et F_{\min} aux données mesurées par imagerie.

Le F_{\min} moyen de la particule sera calculé à partir des valeurs mesurées par tamisage, en utilisant une moyenne inversée comme celle nous permettant de calculer le diamètre moyen de particule (Annexe II.4).

Tel qu'est défini l'ellipsoïde, nous aurons une relation directe entre le F_{\min} et c , la plus petite longueur de l'ellipsoïde :

$$c = \frac{F_{\min}}{2} \quad (3.14)$$

La plus grande longueur de l'ellipsoïde, a , sera déterminée à partir de la surface projetée moyenne S_{proj} mesurée par imagerie 2D, en considérant que l'ellipsoïde se pose sur sa face la plus stable :

$$a = \sqrt{\frac{S_{proj}}{4\pi}} \quad (3.15)$$

Enfin, la longueur caractéristique de l'agrégat, l , sera égale à :

$$l = \frac{V_p}{S_p} = \frac{\frac{4}{3} \pi a^2 c}{2 \pi a^2 + \pi \frac{c^2}{e} \ln\left(\frac{1+e}{1-e}\right)} \quad (3.16)$$

Application à la colonne K119(2)

Comme nous l'avons vu précédemment, le changement de modèle de billes sphériques en ellipsoïdes oblongs va intervenir dans le calcul de longueur caractéristique de l'agrégat, l , et dans la détermination du facteur de forme μ .

Le F_{\min} est estimée suite au tamisage (1,18 mm) tandis que la surface projetée moyenne est précisée par imagerie 2D. Par analogie entre l'équation et les expressions du Tableau II.14, on détermine finalement une nouvelle valeur moyenne des D_e pour HTO (Tableau III.10).

Notre modèle ellipsoïdes oblongs nous a donc permis de nous rapprocher des valeurs de D_e mesurées en cellules de diffusion, en diminuant la valeur moyenne d'environ 44 %. Toutefois, il est clair que ce modèle est encore trop peu précis par son assimilation des particules d'argilite à des ellipsoïdes oblongs.

Il sera nécessaire pour améliorer ce modèle d'assurer une mesure 3D de la surface moyenne de la particule en tenant compte de la rugosité de surface, afin de déterminer une valeur de la longueur caractéristique l plus proche de la réalité : la vérification de la faisabilité de ce modèle se heurte donc à la difficulté d'une telle caractérisation.

Tableau III.10 : Calcul des coefficients de diffusion D_e de HTO pour la colonne K119(2) à partir des modèles de billes sphériques et d'ellipsoïdes oblongs.

Modèle billes sphériques			
d_p choisi (mm)	l (mm)	μ (-)	D_e HTO moyen ($m^2.s^{-1}$)
1,18	0,197	0,60	$6,3.10^{-11}$
1,70	0,284		$1,3.10^{-10}$
Modèle ellipsoïdes oblongs			
d_p équivalent (m)	l (mm)	μ (-)	D_e HTO ($m^2.s^{-1}$)
1,70	0,245	0,45	$7,4.10^{-11}$
Cellules de diffusion : D_e HTO = $2,2. 10^{-11} m^2.s^{-1}$			

III.1.4 Conclusions

Les manipulations colonnes nous ont donc apporté des résultats qualitatifs intéressants concernant la comparaison de la migration de HTO et de l'anion $^{36}Cl^-$. La différence de vitesse de migration a été mise en évidence, sur trois échantillons d'argilite. Le phénomène d'exclusion anionique ralentit la migration des ions $^{36}Cl^-$ dans les agrégats d'argilite en limitant leur accès à une partie de la porosité seulement, surtout pour l'échantillon le plus argileux. La force ionique de la solution d'élution semble avoir une influence sur ce phénomène d'exclusion anionique, logiquement amplifié à faible force ionique comme le prévoit la théorie de la double couche.

Au niveau quantitatif, les porosités internes obtenues ε_i sont tout à fait cohérentes avec les valeurs observées en cellules de diffusion. Les coefficients de diffusion effectifs D_e sont quant à eux surestimés, tout en restant dans l'ordre de grandeur attendu.

La prise en compte de la forme des particules introduites dans la colonne devrait permettre de corriger la déviation observée sur les coefficients de diffusion. Une description affinée des particules introduites dans la colonne par l'intermédiaire d'une analyse d'images 2D et l'introduction d'un modèle ellipsoïde oblong permet une première correction des valeurs des coefficients de diffusion. Pour plus de précisions, il s'agira de poursuivre l'étude des formes de particules introduites dans la colonne par une étude 3D, en tenant compte également de la rugosité de surface.

Malgré cette incertitude sur la diffusivité effective, les expériences colonne menées nous permettent de comparer relativement la diffusion des différents solutés puisque l'on retrouve le même comportement relatif pour les différents traceurs en colonne et en cellules de diffusion. L'intérêt des manipulations colonne vis-à-vis des cellules de diffusion, tant au niveau du coût qu'au niveau du temps de travail, rend cette approche expérimentale très attractive pour les études de sensibilité (chimie de l'eau, température...).

III.2 Analyse des expériences en cellules de diffusion

Les expériences en colonne de laboratoire nous ont permis de déterminer le comportement caractéristique de HTO et du $^{36}\text{Cl}^-$ dans les argilites du Callovo-Oxfordien. Les expériences en cellules de diffusion ont été menées afin de compléter ce travail par des données quantitatives fiables sur plusieurs échantillons d'argilite. Le but final recherché est d'établir une relation entre la structure de l'échantillon d'argilite et les propriétés de diffusion de HTO et du $^{36}\text{Cl}^-$, afin de prévoir leur migration dans les argilites du Callovo-Oxfordien.

III.2.1 Analyse qualitative des courbes de flux de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ en cavité aval des cellules de diffusion

Les Figures III.12 et III.13 présentent l'évolution des flux instantanés en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour respectivement HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ dans les divers échantillons.

On remarque premièrement une assez bonne homogénéité des flux de HTO sur des résultats obtenus sur des disques d'argilite prélevés à des profondeurs différentes et des forages éloignés. Il n'y a donc pas d'effet notable du faciès (interstratifiés R0 ou R1) ni de variabilité horizontale sur les paramètres de la diffusion de HTO.

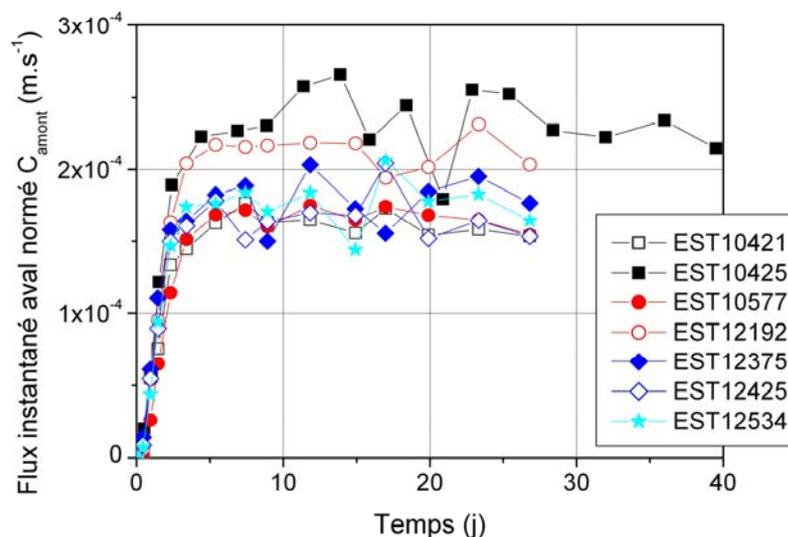


Figure III.12 : Flux instantanés d'HTO en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour les échantillons d'argilite étudiés.

Alors que les flux d'HTO étaient tous très proches, on note que pour le $^{36}\text{Cl}^-$, la variabilité est plus forte sur ces mêmes échantillons. La présence d'interstratifiés R1 semble avoir une influence sur les propriétés de diffusion des ions $^{36}\text{Cl}^-$. Leur présence dans les échantillons testés correspond en effet à des flux plus importants. Il s'agira de vérifier ceci par l'analyse quantitative des courbes de flux.

On remarque également qu'une courbe (échantillon EST12375) présente un comportement atypique, non remarqué préalablement pour la courbe de flux HTO. En effet, après un début assez lent, le flux augmente régulièrement et ne se stabilise pas complètement. Ce comportement inhabituel est *a priori* le résultat d'une lente dégradation de l'échantillon en

cours d'essai. Une autre explication consisterait à envisager une rétention chimique significative du ^{36}Cl dans cet échantillon d'argilite. Cette dernière explication nous semble cependant nettement moins plausible et ne sera pas retenue pour l'interprétation numérique des courbes de flux.

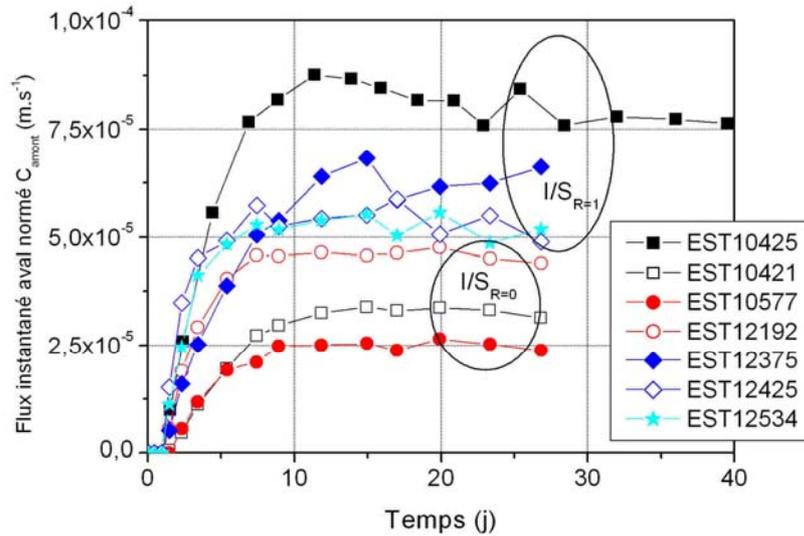


Figure III.13 : Flux instantanés de ^{36}Cl en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour les divers échantillons d'argilite étudiés.

Enfin, il faut noter la présence du maximum entre 8 et 22 jours pour l'expérience avec l'échantillon EST10425, qui a été menée séparément lors de la première série d'expériences. Ce maximum est dû à une augmentation de température en sorbonne consécutive à un défaut dans le système de régulation. En conséquence, l'expérience a été prolongée en attendant une stabilisation de la température vers 21°C , rendant nécessaire un dopage du compartiment amont et une vidange de la cavité aval (Figure III.14 et Figure III.15 respectivement). Les températures relevées après l'installation de la sonde sont répertoriées dans l'Annexe III.2.

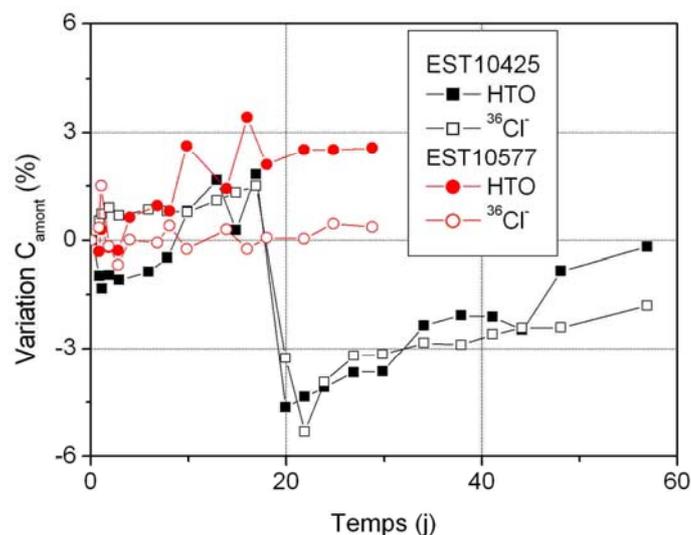


Figure III.14 : Evolution relative des activités en HTO et ^{36}Cl dans la cavité amont, au cours du temps, pour les échantillons d'argilite EST10425 et EST10577.

Excepté ce cas particulier, ni dopages ni vidanges ne se sont avérés nécessaires, les régimes de diffusion de $^{36}\text{Cl}^-$ et surtout de HTO étant rapidement établis.

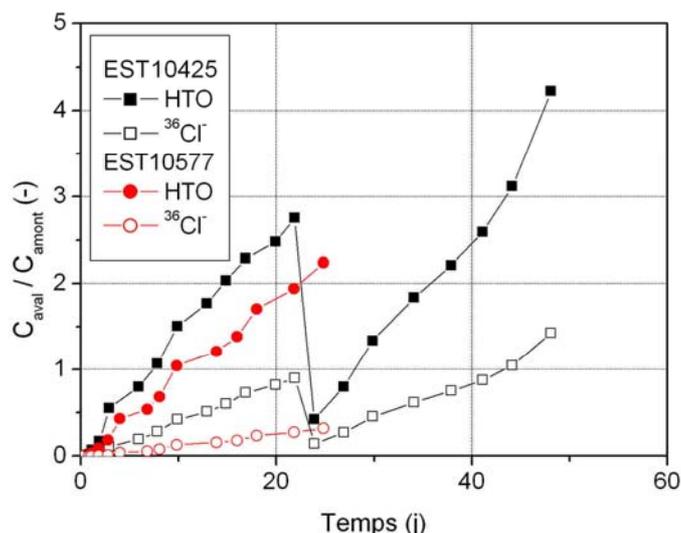


Figure III.15 : Evolution des activités en HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ dans la cavité aval, normées par l'activité dans la cavité amont, au cours du temps, pour les échantillons d'argilite EST10425 et EST10577.

III.2.2 Détermination des paramètres du transport de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ en cellules de diffusion et lien avec la structure des échantillons d'argilite

a) Principe d'acquisition des paramètres du transport

Les températures en zone active durant les expériences en cellules de diffusion sont, dans un premier temps, mesurées dans le but de déterminer une température moyenne de manipulation (Tableau III.11).

Tableau III.11 : Températures moyennes en zone active ($^{\circ}\text{C}$) et coefficients de diffusion moléculaires D_0 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ associés.

Expérience	Echantillon	Température ($^{\circ}\text{C}$)	D_0 HTO ($10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	D_0 ($^{36}\text{Cl}^-$) ($10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
Série 1	EST10425	20,8 (Fin d'expérience)	1,995	1,760
Série 2	EST12534 EST12375 EST10577 EST12425 EST10421 EST12192	20,7	1,990	1,756

Ces températures sont ensuite utilisées pour le calcul du coefficient de diffusion apparent D_a de HTO et de $^{36}\text{Cl}^-$ dans les frittés, à partir des coefficients de diffusion moléculaire D_0

(Tableau III.11, calculés à partir de la variation des D_0 en fonction de la température dans l'Annexe I.1) et des caractéristiques géométriques des frittés métalliques (Tableau II.18). Dans le cas de l'échantillon EST10425, la température mesurée en fin d'expérience sert de référence.

Ces précautions pourraient être considérées comme inutiles pour la modélisation du transport des anions, largement plus rapide dans les frittés que dans l'échantillon. Néanmoins, pour HTO, le temps de passage dans les frittés n'est plus négligeable : il s'agit donc de le modéliser avec précision, particulièrement si la température dévie significativement de la valeur habituelle (21°C).

Les courbes de flux expérimentaux sont optimisées suivant le modèle présenté au paragraphe II.4.3. Les courbes de flux et les modèles associés sont présentés en détail dans l'Annexe III.2.

A noter que, de par son comportement atypique entre 5 et 10 jours, la courbe $^{36}\text{Cl}^-$ de l'échantillon EST12375 a été modélisée en faisant intervenir un poids supplémentaire sur les premières valeurs expérimentales (Figure III.16, poids 10 dans la zone privilégiée pour l'optimisation). Enfin, dans le cas des courbes de flux de l'échantillon EST10425, les dernières valeurs expérimentales, obtenues à une température de 20,8°C, sont également privilégiées pour le calcul des coefficients de diffusion.

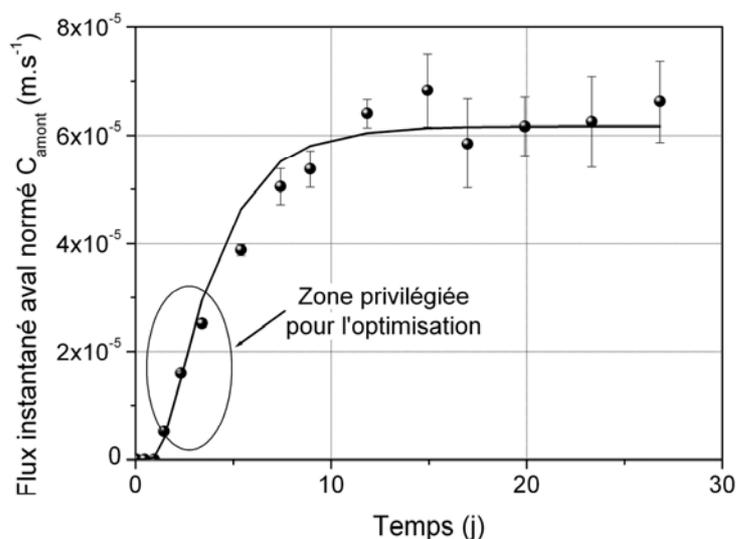


Figure III.16 : Flux instantanés de $^{36}\text{Cl}^-$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST12375.

b) Analyse quantitative de la diffusion de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ dans les argilites du Callovo-Oxfordien

Le Tableau III.12 présente les paramètres de transport (ε_i ; D_e) de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ obtenus par ajustement numérique des courbes de flux expérimentaux, pour les 7 échantillons d'argilite étudiés.

Les valeurs des paramètres diffusifs confirment l'interprétation qualitative des courbes de flux : variabilité plus forte pour $^{36}\text{Cl}^-$ que pour HTO et comportement atypique de l'échantillon EST12375 ($\varepsilon_i^{36}\text{Cl}^- > \varepsilon_i^{\text{HTO}}$). On notera, en outre, que les valeurs obtenues pour la formation du Callovo-Oxfordien sont dans les mêmes gammes que celles issues des études

précédentes (Descostes *et al.*, 2005), tant vis-à-vis des coefficients de diffusion effectifs que de la porosité accessible à la diffusion.

La Figure III.17 présente les valeurs de coefficients de diffusion effectifs en fonction de la porosité accessible à la diffusion des solutés supposés inertes HTO et $^{36}\text{Cl}^-$. De cette comparaison, on note tout d'abord une corrélation générale positive entre les données de porosité accessibles à la diffusion ε_i et les valeurs des coefficients de diffusion effectif D_e .

Tableau III.12 : Porosités accessibles à la diffusion ε_i et coefficients de diffusion effectifs D_e de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ pour les échantillons d'argilite étudiés.

Echantillon Forage	Profondeur Faciès	Porosités ε_i (%)		D_e ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)		ε_i ($^{36}\text{Cl}^-$) / ε_i (HTO)	D_e ($^{36}\text{Cl}^-$) / D_e (HTO)
		HTO	$^{36}\text{Cl}^-$	HTO	$^{36}\text{Cl}^-$		
EST12192 EST212	- 470 m R0	20,1	8,3	$2,7 \cdot 10^{-11}$	$5,7 \cdot 10^{-12}$	0,41	0,21
EST12375 EST212	- 499 m R1	14,7	15,7	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$6,9 \cdot 10^{-12}$	1,07	0,34
EST12425 EST212	- 511 m R1	15,0	7,9	$1,9 \cdot 10^{-11}$	$6,0 \cdot 10^{-12}$	0,52	0,32
EST12534 EST212	- 534 m R1	16,9	8,9	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$5,9 \cdot 10^{-12}$	0,53	0,29
EST10421 EST312	-410 m R0	15,3	10,7	$1,9 \cdot 10^{-11}$	$3,8 \cdot 10^{-12}$	0,70	0,20
EST10425 EST312	-454 m R1	22,7	16,8	$2,7 \cdot 10^{-11}$	$9,1 \cdot 10^{-12}$	0,74	0,33
EST10577 EST322	-539 m R0	19,3	6,4	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$2,9 \cdot 10^{-12}$	0,33	0,15

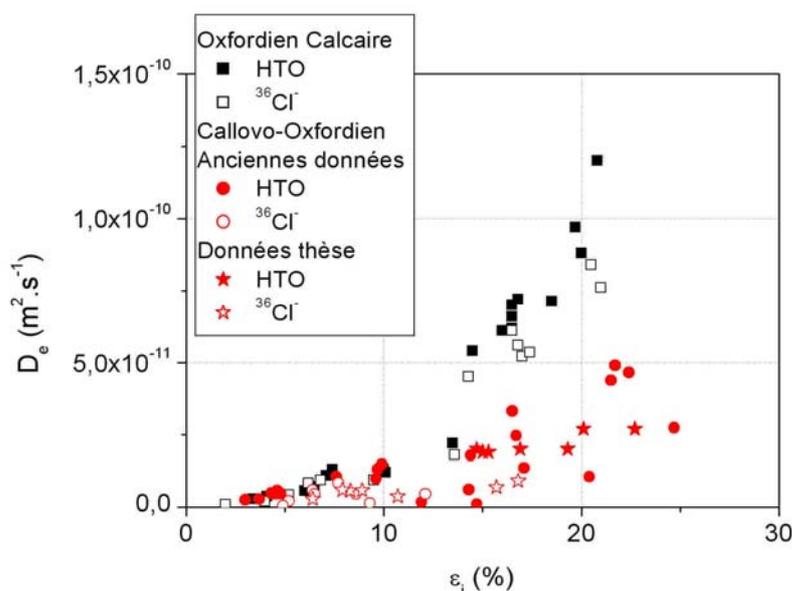


Figure III.17 : Coefficients de diffusion effectifs D_e en fonction de la porosité accessible à la diffusion ε_i de $^{36}\text{Cl}^-$ et de HTO pour cette étude, pour une ancienne étude dans le Callovo-Oxfordien (Descostes *et al.*, 2005) et une étude dans l'Oxfordien calcaire (Blin *et al.*, 2004).

Les échantillons de calcaire Oxfordien et d'argilites du Callovo-Oxfordien présentent un comportement différent vis-à-vis de la diffusion d'eau tritiée pour les échantillons de plus forte porosité (au delà de 12% environ) alors que pour les domaines de plus faible porosité, les données de coefficients de diffusion effectifs se situent toutes dans un canal peu dispersé. Ce point ne peut s'expliquer que par des valeurs de tortuosité supérieures et de constrictivité inférieures dans les échantillons d'argilites de forte porosité par rapport aux roches calcaires et aux argilites de porosité plus faible.

Les données relatives aux calcaires Oxfordiens sont situées dans une zone beaucoup plus resserrée que celle obtenues sur les argilites du Callovo-Oxfordien. Là encore, cette observation va dans le sens d'une plus grande complexité de la géométrie de l'espace poral vis-à-vis de la diffusion des solutés : les coefficients de diffusion effectifs ne peuvent donc pas être déduits simplement des données de porosité accessibles à la diffusion dans les argilites du Callovo-Oxfordien.

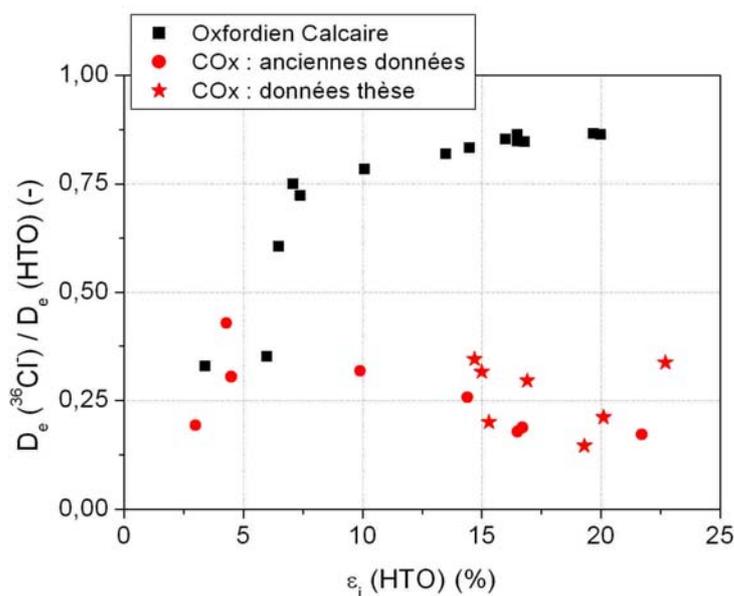


Figure III.18 : Rapport des coefficients de diffusion effectifs D_e de HTO et de $^{36}\text{Cl}^-$ en fonction de la porosité accessible à la diffusion ϵ_i de HTO pour cette étude, pour d'anciennes études dans le Callovo-Oxfordien (Descostes et al., 2005) et l'Oxfordien calcaire (Blin et al., 2004).

On note également que les données de coefficients de diffusion de $^{36}\text{Cl}^-$ dans les argilites du Callovo-Oxfordien se situent en moyenne en dessous des autres nuages de points ce qui indique que l'exclusion anionique dans ces roches argileuses a tendance à augmenter encore la tortuosité et/ou à abaisser la constrictivité de l'espace poral accessible à la diffusion de ce traceur.

Enfin, contrairement à ce qui avait été observé précédemment où l'intensité de l'exclusion anionique avait été reliée avec la porosité accessible à HTO (Descostes et al., 2005), les nouveaux points expérimentaux tendent à démontrer que le rapport entre les coefficients de diffusion de HTO et de $^{36}\text{Cl}^-$ reste compris dans un intervalle fixe tout le long de la formation du Callovo-Oxfordien : $D_e(^{36}\text{Cl}^-) / D_e(\text{HTO}) = 0,25 \pm 0,10$ (Figure III.18).

Un des derniers objectifs de cette étude était d'élargir les connaissances des propriétés de diffusion des argilites du Callovo-Oxfordien par rapport à la variabilité spatiale de la formation hôte. Les résultats disponibles ne mettent pas en évidence d'effet particulier vis-à-

vis de variabilité horizontale comme le montrent les résultats obtenus sur les échantillons issus des forages FSP.

Les relations entre la structure des argilites (faciès, rapport phases argileuses / calcite) et les propriétés de diffusion ont ensuite été testées (Figure III.19 et Figure III.20). Il n'y a pas de relation claire entre la minéralogie des échantillons (rapport phases argileuses / calcite) et les données de transport et ce d'autant plus que l'hétérogénéité des matériaux et l'incertitude sur les mesures sont importantes. Néanmoins, on remarque une relation entre les rapports de porosité et de diffusion et le faciès des échantillons d'argilite : le rapport des coefficients de diffusion et dans une moindre mesure les données de porosité tendent à montrer que l'exclusion anionique est plus importante pour un faciès $I/S_{R=0}$ que pour un faciès $I/S_{R=1}$.

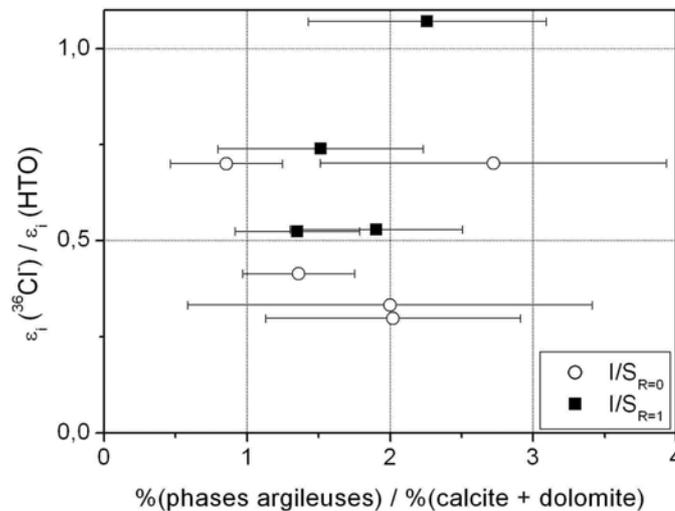


Figure III.19 : Rapport des porosités accessibles ε_i de HTO et de $^{36}\text{Cl}^-$ en fonction du rapport minéralogique argile/calcite et du faciès, pour les échantillons étudiés et les échantillons K100/K119 (Descostes et al., 2005).

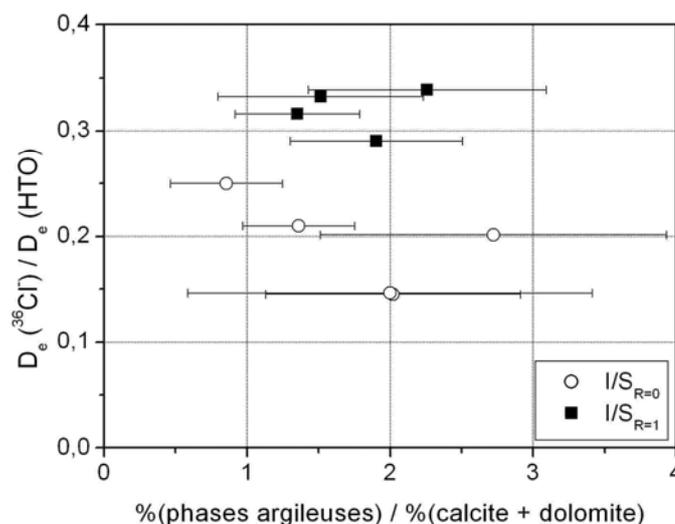


Figure III.20 : Rapport des coefficients de diffusion effectifs D_e de HTO et de $^{36}\text{Cl}^-$ en fonction du rapport minéralogique argile/calcite et du faciès, pour les échantillons étudiés et les échantillons K100/K119 (Descostes et al., 2005).

Ceci est d'autant mieux vérifié que les 2 points faciès R0 dont le comportement est proche de celui des échantillons faciès R1 ont des particularités minéralogiques qui expliquent les hautes valeurs du rapport $\varepsilon_i (^{36}\text{Cl}^-) / \varepsilon_i (\text{HTO})$:

- l'échantillon K100 dont la minéralogie est très proche de celle de l'Oxfordien calcaire et est donc caractérisé par un rapport $\varepsilon_i (^{36}\text{Cl}^-) / \varepsilon_i (\text{HTO})$ élevé ;
- l'échantillon EST10421 possède une teneur importante en illite.

Dans un échantillon du Callovo-Oxfordien, l'ordonnement des interstratifiés semble donc diminuer l'effet de l'exclusion anionique.

Une première explication serait de considérer l'évolution des charges surfaciques pour les interstratifiés $I/S_{R=0}$ et $I/S_{R=1}$. L'illite possède une charge surfacique élevée mais compensée par le cation interfoliaire. Les smectites ont des charges permanentes plus faibles, également compensées par des cations échangeables dans l'interfoliaire. Il est donc difficile de relier les charges des interstratifiés avec l'importance de l'exclusion anionique dans les interstratifiés $I/S_{R=0}$. L'espace interfoliaire est peut-être plus accessible à l'eau pour une smectite, au contraire des anions : une augmentation de la part de smectite pourrait ainsi accroître l'importance de l'exclusion anionique.

Une deuxième hypothèse serait un pourcentage de microporosités plus important dans les interstratifiés $I/S_{R=0}$. De récentes mesures de microporosité pour les échantillons étudiés n'ont pas montré de corrélation entre le type de faciès et la teneur en micropores (Tableau III.13). Les valeurs obtenues n'expliquent d'ailleurs pas l'importante porosité inaccessible à $^{36}\text{Cl}^-$ dans les cas des argilites $I/S_{R=0}$.

Tableau III.13 : Porosités inférieures à 3 nm pour les échantillons d'argilite étudiés (Klein, 2005).

Echantillon Forage	Profondeur Faciès	Porosité HTO (%)	Porosité < 3nm (%)
EST205 K119	- 477 m R0	19,5	2,60
EST12192 EST212	- 470 m R0	20,1	3,74
EST12375 EST212	- 499 m R1	14,7	2,77
EST12425 EST212	- 511 m R1	15,0	2,72
EST12534 EST212	- 534 m R1	16,9	2,87
EST10421 EST312	-410 m R0	15,3	2,55
EST10425 EST312	-454 m R1	22,7	3,25
EST10577 EST322	-539 m R0	19,3	3,77

Une dernière hypothèse serait de considérer une modification de la structure de l'espace poral à partir de la transition zone désordonnée – zone ordonnée, avec en particulier des valeurs de tortuosité et de constrictivité différentes.

Une caractérisation précise des échantillons est donc indispensable afin d'affiner ces interprétations.

III.2.3 Conclusions

Les expériences en cellules de diffusion ont permis d'étudier précisément la diffusion de HTO et du $^{36}\text{Cl}^-$ dans les argilites du Callovo-Oxfordien à partir de données quantitatives obtenues pour plusieurs échantillons d'argilite.

On note une assez bonne homogénéité des paramètres du transport de HTO sur des échantillons pourtant prélevés à des profondeurs différentes et correspondant à des forages éloignés. Pour le $^{36}\text{Cl}^-$, la variabilité est au contraire plus forte, montrant une exclusion anionique variable suivant les échantillons. Les valeurs obtenues restent dans les mêmes gammes que celles issues des autres études menées sur la formation du Callovo-Oxfordien.

Ces données ont été corrélées avec la minéralogie des échantillons. Les résultats disponibles ne mettent pas en évidence d'effet particulier vis-à-vis de la variabilité horizontale comme l'ont montré les résultats obtenus sur les échantillons issus des différents forages. Etant donné l'hétérogénéité rencontrée dans la formation et l'incertitude sur les données minéralogiques, il est difficile d'obtenir une relation claire entre les propriétés minéralogiques des échantillons d'argilite et les propriétés de diffusion. On relève quand même une relation entre le faciès de l'échantillon et le phénomène d'exclusion anionique : les rapports $\varepsilon_i (^{36}\text{Cl}^-) / \varepsilon_i (\text{HTO})$ et $D_e (^{36}\text{Cl}^-) / D_e (\text{HTO})$ sont, en général, plus élevés dans le cas d'échantillons ayant un faciès type I/S R=0. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ceci mais une caractérisation précise de la minéralogie et de la structure des échantillons serait nécessaire pour les valider. Des expériences complémentaires sur de nouveaux échantillons de différents faciès sont également à envisager.

Conclusion générale du chapitre III

L'objectif initial de ce chapitre était de déterminer qualitativement et quantitativement le comportement général de l'anion référence $^{36}\text{Cl}^-$ dans les argilites du Callovo-Oxfordien par des expériences en colonne de laboratoire et en cellules de diffusion.

Dans un premier temps, les manipulations en colonne de laboratoire ont permis de caractériser qualitativement le transport des solutés HTO et $^{36}\text{Cl}^-$, en mettant en évidence l'effet de la minéralogie des échantillons sur la diffusion ainsi que l'exclusion anionique. On a montré que la force ionique de l'eau avait une influence notable : sa diminution amplifie le phénomène d'exclusion anionique, conformément à la théorie de la double couche.

Quantitativement, on a pu mesurer les porosités accessibles pour les différents échantillons. Ceci permet d'envisager la mesure d'un K_d (ou R_d) à partir des expériences colonne, pour les anions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $^{125}\text{I}^-$. La détermination des coefficients de diffusion est, par contre, plus imprécise, en raison des incertitudes associées aux formes variées d'agrégats dans la colonne. Les coefficients de diffusion effectifs obtenus en considérant des agrégats sphériques et monodisperses maximisent les valeurs attendues. Une correction de modèle est apportée en prenant en compte la morphologie moyenne des grains d'argilite, sans distribution de forme et de taille : la quantification des coefficients de diffusion est ainsi améliorée. Au final, ces expériences nous permettent une description quantitative du comportement relatif des différents traceurs.

Les expériences en cellules de diffusion ont été mises en œuvre pour préciser les relations entre variabilité minéralogique et texturale et propriétés de diffusion des différents traceurs. Les résultats obtenus nous montrent une bonne homogénéité du transport de HTO sur toute la formation, alors que celui de $^{36}\text{Cl}^-$ montre une variabilité du phénomène d'exclusion anionique plus marquée.

Ainsi, les données obtenues illustrent l'importance du faciès de l'échantillon sur ce phénomène, plutôt que celui de la variabilité horizontale. L'incertitude sur les caractéristiques minéralogiques des échantillons ne nous permet pas de préciser davantage cette variabilité.

Le transport des solutés HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ est donc pleinement caractérisé sur tous les échantillons étudiés, par deux méthodes expérimentales, qualitativement et quantitativement.

Il est, par contre, encore difficile de prévoir précisément le transport de $^{36}\text{Cl}^-$ en fonction de la minéralogie des échantillons. Des expériences complémentaires sur de nouveaux échantillons ainsi que des données minéralogiques plus précises seront nécessaires pour compléter les relations mises en évidence entre la structure d'un échantillon et les paramètres diffusifs.

Chapitre IV : Effet de la rétention chimique sur la migration des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $^{125}\text{I}^-$ dans les argilites du Callovo-Oxfordien

Résumé

Ce chapitre a pour but de caractériser la migration des anions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $^{125}\text{I}^-$ par l'étude du couplage des processus de réactivité chimique et de transport en milieu poreux. Des expériences en réacteur fermé, en colonnes de laboratoire et en cellules de diffusion ont été mises en œuvre afin d'atteindre cet objectif. Une rétention rapide, faible et réversible des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ sur l'argilite est mise en évidence par les expériences en réacteur fermé et en colonnes de laboratoire. L'isotherme de sorption est bien représentée par un modèle empirique de type Langmuir. Pour l'anion $^{125}\text{I}^-$, une rétention faible, lente et partiellement réversible, fortement dépendante des conditions oxiques ou anoxiques, est illustrée par ces essais. Des expériences en colonne de laboratoire et en cellule de diffusion ont, dans un deuxième temps, été menées afin de confirmer cette rétention lorsque les deux anions sont soumis à un transport diffusif dans un échantillon compact. Les ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et les ions $^{125}\text{I}^-$ ont un comportement diffusif globalement équivalent à celui des ions $^{36}\text{Cl}^-$. Ces expériences confirment surtout la rétention de ces anions en milieux compacts, mais les quantités fixées sont inférieures à celles déterminées en réacteur fermé. Malgré l'hétérogénéité de la formation argileuse et les erreurs inhérentes, les résultats obtenus montrent clairement que l'exclusion anionique limite la rétention chimique des espèces anioniques dans les argilites du Callovo-Oxfordien.

Introduction

Même si le chapitre précédent a montré qu'il était difficile de prédire les propriétés de transport de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ à partir de la connaissance des propriétés minéralogiques des argilites, les expériences menées ont néanmoins permis de quantifier la diffusion de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$, pour tous les échantillons étudiés.

La construction d'un modèle général de transport a été envisagée, pour les deux anions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $^{125}\text{I}^-$, en couplant les processus de réactivité chimique et un transport diffusif des anions basé sur celui de l'anion référence $^{36}\text{Cl}^-$.

Des expériences en réacteur fermé, moyen de référence pour l'étude de la phénoménologie de la réaction chimique, vont, tout d'abord, nous permettre de caractériser la rétention de ces deux anions, dont le comportement réactionnel est *a priori* différent, sur les argilites du Callovo-Oxfordien. Par la suite, des expériences en colonne de laboratoire et en cellules de diffusion nous permettront de tester la faisabilité de ce modèle général de transport.

IV.1 Influence de la rétention chimique sur la migration des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ dans les argilites du Callovo-Oxfordien

Le premier chapitre a présenté les nombreuses possibilités d'interactions entre les ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et certaines phases minéralogiques contenues dans les argilites du Callovo-Oxfordien (oxydes et sulfures métalliques, kaolinite, illite...). Des expériences en réacteur fermé ont donc été effectuées, dans un premier temps, afin de caractériser cette rétention (force et cinétique de réaction) sur un des échantillons d'argilite du forage EST205 (argilite K119). Des expériences en colonnes de laboratoire et en cellules de diffusion ont par la suite été menées afin de quantifier la migration des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$. Les résultats de ces études seront ensuite comparés.

IV.1.1 Première caractérisation de la migration des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ dans les argilites du Callovo-Oxfordien par des expériences en réacteurs fermés et en colonnes de laboratoire

a) Caractérisation de la rétention des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ par des expériences en réacteur fermé

- Expériences de sorption

Cinq expériences ont été menées en parallèle afin d'étudier l'évolution de la concentration relative en ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, mis en contact dans les conditions physico-chimiques du milieu avec l'argilite K119 (eau synthétique de type ANDRA, équilibrage hors boîte à gants anoxique). Seul le rapport Eau/Roche est variable : sa valeur varie entre 5 et 50 mL.g^{-1} , un tube sans solide étant également étudié en tant qu'expérience témoin.

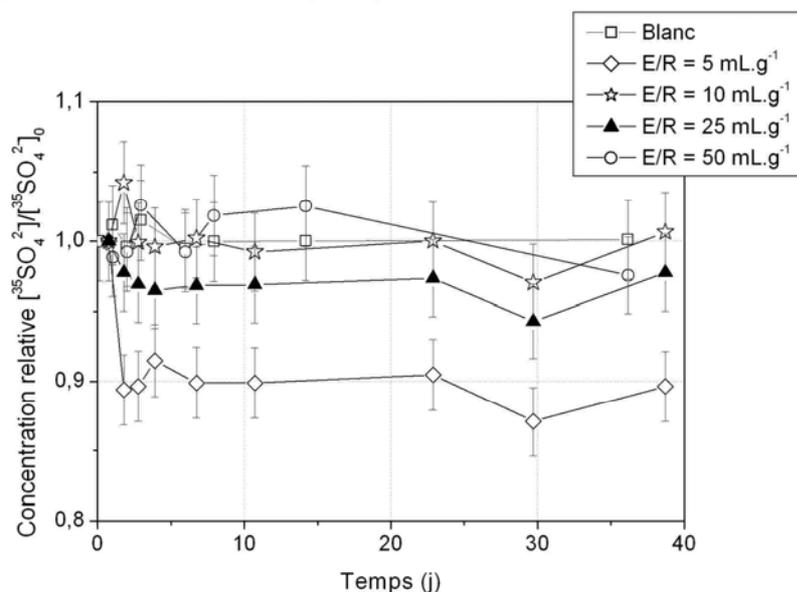


Figure IV.1 : Evolution de la concentration relative en ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ en réacteur fermé, en présence de l'argilite K119, dans une eau synthétique de type ANDRA et pour différents rapports Eau/Roche.

La Figure IV.1 présente l'évolution de la concentration relative en ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ pour ces cinq tubes. Le tube témoin ne révèle pas de sorption ni de volatilisation des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$. Une légère évaporation de la solution synthétique est remarquée en cours de manipulation, mais reste négligeable étant donné que l'équilibre est atteint au bout d'une journée.

Pour les tubes d'argilite, aucune sorption significative des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ est remarquée, excepté pour le rapport $E/R = 5 \text{ mL.g}^{-1}$. Dans ces conditions, la fraction d'ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ sorbés reste faible (environ 10 %), la cinétique de réaction étant suffisamment rapide pour atteindre l'équilibre en moins de 1-2 jours.

A partir des données expérimentales, la fraction relative F d'ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ restant en solution et le rapport de distribution R_d ont respectivement été mesurés : $F = 89,4 \pm 2,6 \%$ et $R_d = 0,57 \pm 0,16 \text{ mL.g}^{-1}$ (Tableau IV.1).

Cette valeur du rapport de distribution R_d a été utilisée *a posteriori* pour calculer la fraction relative d'ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ fixés sur l'argilite K119, dans le cas des autres rapports E/R (Tableau IV.2). Les fractions déterminées sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus, dans la limite des incertitudes expérimentales.

Tableau IV.1 : Calcul de la fraction relative F d'ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ en solution après contact avec l'argilite K119 et du rapport de distribution R_d correspondant, pour un rapport $E/R = 5 \text{ mL.g}^{-1}$.

$[^{35}\text{SO}_4^{2-}]_0$	(Bq.mL^{-1})	$1225,7 \pm 24,5$
$(E/R)_e$	(mL.g^{-1})	4,83
Masse argilite	(g)	$1,39 \pm 0,03$
$[^{35}\text{SO}_4^{2-}]_e$	(Bq.mL^{-1})	$1095,6 \pm 21,9$
F	(%)	$89,4 \pm 2,6$
R_d	(mL.g^{-1})	$0,57 \pm 0,16$

Tableau IV.2 : Estimation de la fraction relative F d'ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ en solution après contact avec l'argilite K119 pour les rapports Eau/Roche $E/R = [10 ; 25 ; 50] \text{ mL.g}^{-1}$.

Rapport E/R (mL.g^{-1})	F (%)
9,68 (10)	$94,4 \pm 1,4$
24,1 (25)	$97,6 \pm 0,6$
50,5 (50)	$98,9 \pm 0,4$

• Expériences de désorption

Des expériences de désorption des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, par vidange de la solution synthétique et remplacement par une eau synthétique ANDRA sans radioélément, ont été menées sur chacun des tubes batch. La Figure IV.2 présente l'évolution de la concentration en ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ après désorption, pour chacun des tubes étudiés.

De ces courbes expérimentales, il ressort que :

- pour chaque tube, des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ sont transférés en solution : la sorption des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ est donc au moins partiellement réversible ;
- les désorptions n'ont pas été complètes, la concentration en ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ au début de la désorption étant différente de 0 (Figure IV.2) : cette opération est en effet complexe, les prélèvements par pipetage ne permettant pas de récupérer la totalité de la solution synthétique sans prélever de solide.

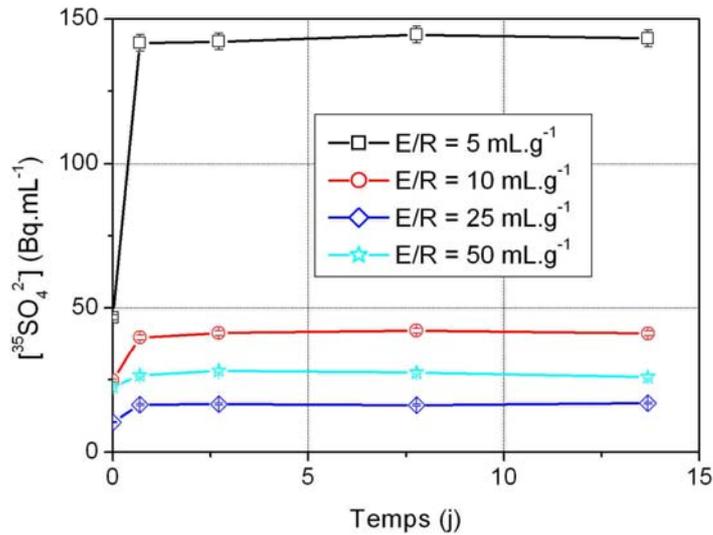


Figure IV.2 : Désorption des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, en présence de l'argilite K119 et pour différents rapports Eau/Roche, après vidange de la solution synthétique et remplacement par une solution exempte de radioélément.

Un rapport de distribution de désorption (appelé $R_{d,d}$) peut être calculé à partir du bilan de matière sur le tube. Soit Q_0 (Bq.g^{-1}) la radioactivité mesurée au début de la désorption dans le tube par masse d'argilite : cette quantité est proportionnelle au nombre de moles d'ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ fixés sur le solide en fin de sorption et au nombre de moles d'ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ non vidangés :

$$Q_0 = \left(\frac{E}{R}\right)_e \left([SO_4^{2-}]_0 - [SO_4^{2-}]_e\right) + \left(\frac{E}{R}\right)_{d,e} [SO_4^{2-}]_{d,0} \quad (4.1)$$

où : $\left(\frac{E}{R}\right)_e$ est le rapport Eau/Roche en fin de sorption, i. e. avant le premier prélèvement

(mL.g^{-1}) ;

$\left(\frac{E}{R}\right)_{d,e}$ le rapport Eau/Roche au cours de la désorption (mL.g^{-1}) ;

$[SO_4^{2-}]_0$ la concentration radioactive initiale en ions sulfates au début de la sorption (Bq.mL^{-1}) ;

$[SO_4^{2-}]_e$ la concentration radioactive initiale en ions sulfates en fin de sorption (Bq.mL^{-1}) ;

$[SO_4^{2-}]_{d,0}$ la concentration radioactive initiale en ions sulfates au début de la désorption (Bq.mL^{-1}).

Cette radioactivité Q_0 est proportionnelle au nombre de moles d'ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ restés sur le solide après désorption et au nombre de moles d'ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ présents en solution :

$$Q_0 = \left(\frac{E}{R}\right)_{d,e} [SO_4^{2-}]_{d,e} + [SO_4^{2-}]_{d,se} \quad (4.2)$$

où : $[\text{SO}_4^{2-}]_{d,e}$ est la concentration radioactive finale en ions sulfates en solution (Bq.mL^{-1}) ;
 $[\text{SO}_4^{2-}]_{d,se}$ la concentration radioactive finale en ions sulfates sur le solide (Bq.g^{-1}).

Ces bilans permettent de calculer la concentration radioactive finale en ions sulfates sur le solide $[\text{SO}_4^{2-}]_{d,se}$ (soit F_d , la fraction relative d'ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ en solution après désorption) et d'en déduire le rapport de distribution de désorption $R_{d,d}$. Ce calcul a été appliqué dans le cas du tube batch $E/R = 5 \text{ mL.g}^{-1}$ (Tableau IV.3).

Tableau IV.3 : Calcul de la fraction relative d'ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ $\tau_{d,d}$ en solution, pour un rapport $E/R = 5 \text{ mL.g}^{-1}$, après contact avec l'argilite K119 et désorption, ainsi que du rapport de distribution $R_{d,d}$ de désorption correspondant.

Variable	Unité	Valeur
$[\text{SO}_4^{2-}]_0$	(Bq.mL^{-1})	$1225,7 \pm 24,5$
$[\text{SO}_4^{2-}]_e$	(Bq.mL^{-1})	$1095,6 \pm 21,9$
R	(g)	$1,39 \pm 0,03$
$(E/R)_e$	(mL.g^{-1})	4,83
R_d	(mL.g^{-1})	$0,57 \pm 0,16$
$(E/R)_{d,0}$	(mL.g^{-1})	4,47
$[\text{SO}_4^{2-}]_{d,0}$	(Bq.mL^{-1})	$46,7 \pm 0,9$
$[\text{SO}_4^{2-}]_{d,e}$	(Bq.mL^{-1})	$141,7 \pm 2,8$
F_d	(%)	$65,3 \pm 24,7$
$R_{d,d}$	(mL.g^{-1})	$2,38 \pm 1,71$

On obtient une quantité supérieure d'ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ fixés sur l'échantillon d'argilite après l'expérience de désorption. Cela peut en partie s'expliquer par le fait que l'on a, malgré les précautions, probablement retiré une partie du solide lors la vidange de la solution. On note surtout une incertitude très importante sur les valeurs de F_d et $R_{d,d}$. Cette incertitude peut paraître surprenante de prime abord mais elle est directement liée à la propagation d'erreurs au cours des expériences, en particulier pour la différence $[\text{SO}_4^{2-}]_0 - [\text{SO}_4^{2-}]_e$: la quantité adsorbée sur le solide au début de la désorption est ainsi de $874 \pm 215 \text{ Bq}$... On peut donc considérer, au final, R_d et $R_{d,d}$ comme n'étant pas significativement différents.

En conclusion, cette désorption confirme :

- une sorption des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ sur l'argilite, avec une quantité absolue proportionnelle à la quantité de solide en solution ;
- qu'aux incertitudes expérimentales près, cette sorption peut être décrite comme rapide et réversible.

La quantification de cette réaction est néanmoins difficile en réacteur fermé pour une sorption si faible. Etant donnée la faible fraction d'ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ fixés sur l'argilite, la valeur de R_d déterminée ($0,57 \pm 0,16 \text{ mL.g}^{-1}$) devra donc être considérée avec précautions. Des expériences en colonne de laboratoire, plus adaptées pour les faibles valeurs de R_d , ont donc été menées sur ce même argilite et sur l'argilite K100.

b) Première caractérisation de la migration des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ par des expériences en colonne de laboratoire

Plusieurs expériences en colonne de laboratoire ont été menées sur les colonnes K119(1) et K119(2) ainsi que sur la colonne K100. Une première série d'expériences a été effectuée en faisant varier, pour les 3 colonnes, la composition générale de la solution synthétique

(ANDRA, ANDRA-2, ANDRA-3 et ANDRA-4). Une deuxième série a eu pour but de caractériser l'effet de la concentration en ions SO_4^{2-} .

Les courbes de percée $\text{HTO}/^{35}\text{SO}_4^{2-}$ obtenues ont été comparées aux courbes caractéristiques $\text{HTO}/^{36}\text{Cl}^-$: chaque courbe, avec les simulations et les paramètres des modèles associés, est présentée dans l'Annexe IV.1.

Nous représentons ici un exemple des courbes de percée caractéristiques des trois solutés $\text{HTO}/^{36}\text{Cl}^-/^{35}\text{SO}_4^{2-}$ (Figure IV.3). On constate que le maximum de pic de $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ coïncide avec celui du $^{36}\text{Cl}^-$, ce qui nous induit à conclure que $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ est, comme $^{36}\text{Cl}^-$, sujet à l'exclusion anionique. La courbe de percée des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ présente ensuite une traînée qui caractérise la rétention chimique des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ sur les argilites du Callovo-Oxfordien.

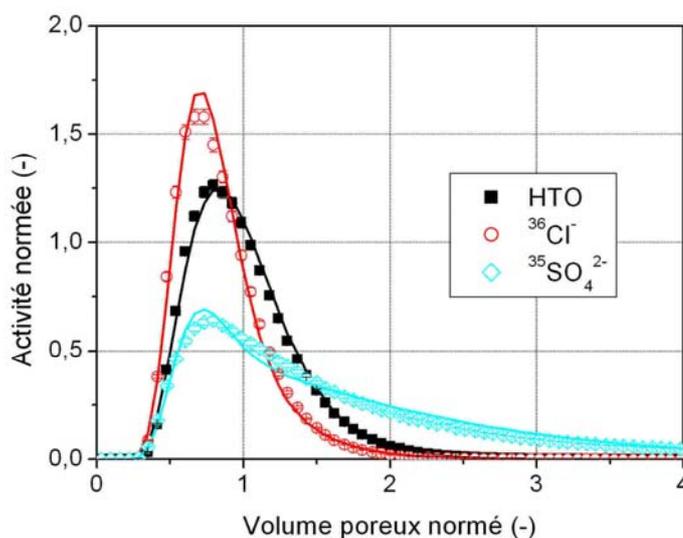


Figure IV.3 : Courbes de percée caractéristiques expérimentales et calculées de $\text{HTO}/^{36}\text{Cl}^-/^{35}\text{SO}_4^{2-}$: eau synthétique ANDRA, $[\text{SO}_4^{2-}] = 5.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, $Q = 60 \text{ mL.h}^{-1}$, colonne K119(2).

Les bilans de matière obtenus lors des expériences nous permettent d'évaluer la réversibilité de la rétention (Tableau IV.4 et Tableau IV.5). Lors de la première série pour la colonne K119(1), on observe certaines différences significatives entre le taux de restitution de HTO et $^{35}\text{SO}_4^{2-}$. Mais ces différences s'expliquent par des problèmes de comptage survenus lors des premières expériences. Pour les autres résultats, les taux de restitution de HTO et $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ sont pratiquement égaux : la réversibilité de la rétention des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ est donc totale. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus en réacteur fermé et avec l'étude de Rajan (1979), qui avait observé une réversibilité équivalente sur plusieurs sols riches en argile.

Toutes les courbes expérimentales ont ensuite été modélisées avec le modèle MCE, grâce au code de calcul ALICO. La Figure IV.3 confirme, dans le cas d'une forte rétention des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, le bon accord entre les courbes de percée expérimentales et les modèles numériques.

En considérant que la porosité accessible à la diffusion de ces ions est la même que celle des ions $^{36}\text{Cl}^-$, ces modèles numériques permettent de déterminer pour chacun des solutés le facteur de capacité α et d'en déduire, pour les ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, la valeur du rapport de distribution R_d . Les modélisations des courbes de percée de $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, en comparaison avec celles de HTO et de $^{36}\text{Cl}^-$, ont été effectuées dans le but d'égaliser, dans la mesure du possible, les porosités externes ε_e accessibles à HTO (voir Annexe IV.1). Ces modélisations ont été plus difficiles à

effectuer que celles présentées au Chapitre III, ce qui explique les légères différences pour le paramètre α (HTO) suivant les expériences.

Néanmoins, les variations relatives du paramètre α ($^{35}\text{SO}_4^{2-}$) se sont avérées assez faibles (entre 5 et 10 %) lors du choix entre diverses optimisations. L'estimation du rapport de distribution R_d est donc assez fiable. Le détail de ces modélisations est donné dans l'Annexe IV.1. Nous allons maintenant traiter les résultats obtenus pour chaque série d'expériences.

- **Première série d'expériences HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$**

Le Tableau IV.4 présente les résultats du calcul des facteurs de capacité α et des rapports de distribution R_d pour la première série d'expériences HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$.

Tableau IV.4 : Facteurs de capacité α , taux de restitution pour les solutés HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$ / $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et rapport de distribution R_d ($^{35}\text{SO}_4^{2-}$) calculés pour la première série d'expériences HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$ / $^{35}\text{SO}_4^{2-}$.

Colonne	Eau synthétique	Facteur de capacité α (%)			Taux de restitution (%)			R_d ($^{35}\text{SO}_4^{2-}$) (mL.g ⁻¹)
		HTO	$^{36}\text{Cl}^-$	$^{35}\text{SO}_4^{2-}$	HTO	$^{36}\text{Cl}^-$	$^{35}\text{SO}_4^{2-}$	
K119(1)	ANDRA	27,2	8,9	-	91,2	92,8	-	-
		28,7	-	40,8	100,8	-	95,7	0,204
	ANDRA-2	27,6	11,1	-	85,4	84,3	-	-
		23,0	-	177,4	94,3	-	84,4	0,835
	ANDRA-3	24,1	9,9	-	77,8	66,1	-	-
		26,2	-	38,4	71,3	-	42,8	0,158
K119(2)	ANDRA	23,6	8,4	-	96,6	96,2	-	-
		18,8	-	36,3	91,9	-	90,7	0,248
	ANDRA-4	23,1	4,4	-	98,1	98,0	-	-
		23,6	-	38,2	99,7	-	97,8	0,305
	ANDRA-3	20,1	5,6	-	102,3	99,3	-	-
		22,3	-	30,4	96,4	-	92,8	0,111
K100	ANDRA	3,2	1,4	-	94,2	94,2	-	-
		1,2	-	9,5	91,2	-	90,5	0,067
	ANDRA-2	3,1	1,3	-	91,8	92,5	-	-
		1,1	-	26,7	96,6	-	92,8	0,214
	ANDRA-4	4,2	2,0	-	90,4	91,1	-	-
		1,8	-	7,4	94,2	-	93,2	0,044
	ANDRA-3	2,1	0,2	-	86,6	80,1	-	-
		2,0	-	4,3	95,1	-	93,3	0,037

Le facteur de capacité des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ est toujours supérieur à celui des ions $^{36}\text{Cl}^-$ et même à celui de HTO : cela montre l'existence d'une rétention des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, quelles que soient les conditions expérimentales employées. On remarque que :

- Les facteurs de capacité et les rapports de distribution des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ sont largement supérieurs pour l'argilite K119 que pour l'argilite K100 : ceci est en accord avec les résultats de la littérature (Inskeep, 1989 ; Rajan, 1979 ; Rao et Sridharan, 1984) qui prévoient une rétention sur les phases argileuses, plus importantes dans l'argilite K119 que dans l'argilite K100 (Annexe II.1) ;

ii) Pour l'argilite K119, les rapports de distribution R_d se classent, suivant les conditions expérimentales, dans l'ordre suivant :

$$R_d (\text{ANDRA-2}) \gg R_d (\text{ANDRA-4}) > R_d (\text{ANDRA}) > R_d (\text{ANDRA-3}).$$

Cet ordre est légèrement différent pour l'argilite K100 :

$$R_d (\text{ANDRA-2}) \gg R_d (\text{ANDRA}) > R_d (\text{ANDRA-4}) > R_d (\text{ANDRA-3}).$$

Comme attendu, les valeurs de R_d sont largement supérieures pour l'eau synthétique ANDRA-2, dans laquelle la concentration en ions $[\text{SO}_4^{2-}]$ est la plus faible (Charlet et al., 1993 ; Gebhardt et Coleman, 1974 ; Inskip, 1989 ; Kamprath et al., 1956). Ces valeurs sont inférieures pour la solution ANDRA-3, qui est, à concentration égale en ions $[\text{SO}_4^{2-}]$, la solution synthétique avec la plus forte force ionique : ce résultat est également en accord avec la littérature (Charlet et al., 1993). Enfin, on aurait pu s'attendre à des R_d plus élevés pour l'eau ANDRA-4 que pour l'eau ANDRA en raison de la concentration plus faible en ions $[\text{SO}_4^{2-}]$. C'est vrai pour l'argilite K119. Pour l'argilite K100, les valeurs sont très proches et, étant données les incertitudes pour de si faibles valeurs de R_d , il est difficile de faire la différence entre les deux expériences.

Les résultats obtenus sont donc en accord avec ceux de la littérature : on retrouve l'effet de la minéralogie de l'échantillon étudié, de la concentration en ions $[\text{SO}_4^{2-}]$ et de la force ionique. Toutefois, au cours des expériences, la composition globale dans la boucle d'injection n'a pas été contrôlée : les traceurs ont été injectés sans vérifier la stricte égalité des concentrations en ions majeurs (particulièrement $[\text{SO}_4^{2-}]$) entre la solution d'élution et la solution composant le cocktail d'injection (Figure III.4). Le temps que le volume de boucle d'injection se mélange avec la solution, cette différence de concentration entraîne une diminution de la concentration en sulfates et donc une augmentation du R_d .

Une deuxième série d'expériences a donc été lancée, en s'assurant que la composition de la solution de fond était égale entre la solution tracée dans la boucle d'injection et la solution d'élution.

- **Seconde série d'expériences HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$**

Lors de cette série d'expériences, deux expériences témoins ont été effectuées sur les colonnes K100 et K119(2) afin de comparer les valeurs de α et de R_d avec celles de la première série. Une étude de sensibilité a ensuite été lancée par rapport à la concentration en ions SO_4^{2-} dans une solution synthétique de type ANDRA, pour l'argilite K119.

Le Tableau IV.5 présente les résultats du calcul des facteurs de capacité α et des rapports de distribution R_d pour cette seconde série. Les valeurs des rapports de distribution R_d sont comparées avec celles de la première série à la Figure IV.4.

Pour les deux expériences tests, on trouve effectivement des valeurs de facteur de capacité α et de rapport de distribution R_d inférieures à celles de la première série, confirmant l'effet d'une différence de composition entre les solutions d'injection et d'élution. Ce résultat ne remet pas en cause les principales conclusions de la première série, mais précise les valeurs des R_d .

On retrouve les mêmes tendances pour la deuxième série :

- les facteurs de capacité α et les rapports de distribution R_d des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ sont plus élevés pour l'argilite K119 que pour l'argilite K100 ;
- une diminution de la concentration totale en ions SO_4^{2-} entraîne une augmentation de α et R_d .

Tableau IV.5 : Facteurs de capacité α , taux de restitution pour les solutés HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$ / $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et rapport de distribution R_d ($^{35}\text{SO}_4^{2-}$) calculés pour la seconde série d'expériences HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$ / $^{35}\text{SO}_4^{2-}$.

Colonne	$[\text{SO}_4^{2-}]$ (mol.L ⁻¹)	Facteur de capacité α (%)			Taux de restitution (%)			R_d ($^{35}\text{SO}_4^{2-}$) (mL.g ⁻¹)
		HTO	$^{36}\text{Cl}^-$	$^{35}\text{SO}_4^{2-}$	HTO	$^{36}\text{Cl}^-$	$^{35}\text{SO}_4^{2-}$	
K100	$4,4 \cdot 10^{-3}$	5,1	3,0	-	91,3	92,1	-	-
		4,2	-	7,6	90,9	-	91,3	0,018
K119(2)	$4,4 \cdot 10^{-3}$	25,6	9,2	-	93,4	95,4	-	-
		29,3	-	46,8	62,1	-	60,2	0,149
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	22,9	7,8	-	85,4	87,8	-	-
		25,3	-	59,0	85,1	-	84,1	0,249
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	21,8	7,4	-	107,8	96,4	-	-
		21,1	-	84,8	88,3	-	87,1	0,340
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	26,4	11,3	-	72,3	73,2	-	-
		19,1	-	99,2	88,6	-	87,3	0,356
	$5,0 \cdot 10^{-7}$	23,3	8,8	-	57,3	56,9	-	-
		18,6	-	98,3	94,1	-	91,6	0,374

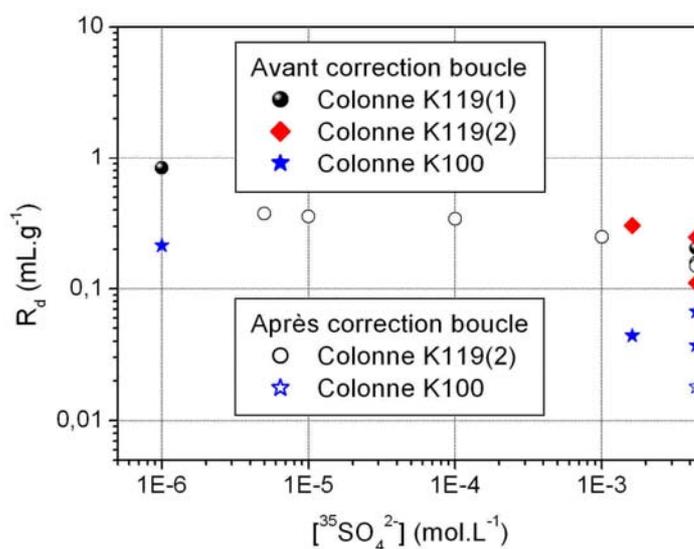


Figure IV.4 : Comparaison des rapports de distribution R_d ($^{35}\text{SO}_4^{2-}$) calculés pour les deux séries d'expériences en colonne de laboratoire.

L'isotherme de sorption résultant de l'étude de la variation du rapport de distribution en fonction de la concentration $[\text{SO}_4^{2-}]$ est tracée à la Figure IV.5. Pour les faibles concentrations ($[\text{SO}_4^{2-}] < 1 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹), la valeur du rapport de distribution est constante et égale à environ 0,37 mL.g⁻¹. Pour des concentrations supérieures, un comportement non linéaire est observé, la valeur du R_d décroissant avec une augmentation de la concentration totale en ions $[\text{SO}_4^{2-}]$. Cette isotherme est représentée par une isotherme de type Langmuir, que l'on peut écrire sous la forme :

$$R_d = \frac{K_L S_{\max}}{1 + K_L [\text{SO}_4^{2-}]} \quad (4.3)$$

où : S_{\max} est la capacité de sorption de l'argilite K119 (mol.kg^{-1}) ;
 K_L la constante de Langmuir (L.mol^{-1}).

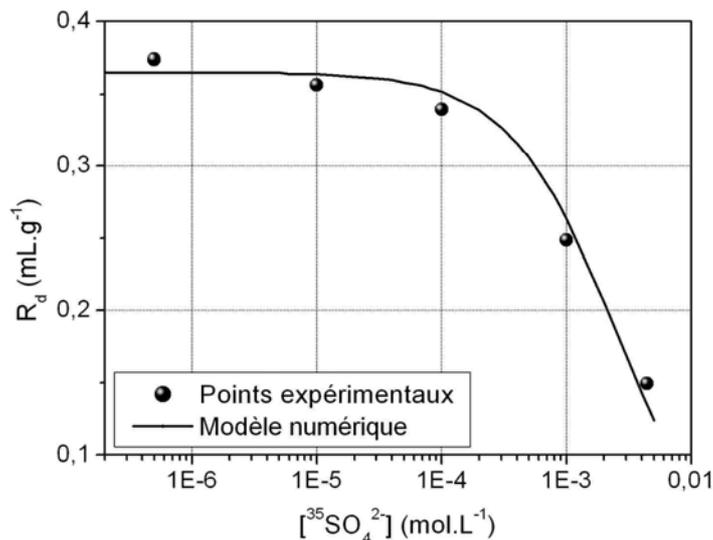


Figure IV.5 : Variation en fonction de la concentration [SO_4^{2-}] des R_d calculés pour la seconde série d'expériences et comparaison par rapport au modèle de Langmuir associé.

S_{\max} et K_L ont été déterminées par une régression de type moindres carrés entre le modèle et les points expérimentaux :

$$S_{\max} = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1} \text{ et } K_L = 390 \text{ L.mol}^{-1}.$$

La valeur de S_{\max} montre qu'il existe un nombre limité de sites de sorption pour les ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$.

Si la rétention des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ est rapide et réversible, l'équilibre n'est par contre pas linéaire : la notation rapport de distribution R_d est donc privilégiée par rapport à la notation K_d .

Dans les conditions caractéristiques du milieu ($[\text{SO}_4^{2-}] = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), la valeur du R_d mesuré en colonne est d'environ $0,15 \text{ mL.g}^{-1}$ pour la colonne K119, alors qu'en batch nous avons mesuré un R_d d'environ $0,57 \pm 0,16 \text{ mL.g}^{-1}$. Cette différence, outre les incertitudes sur les mesures, peut s'expliquer par :

- le phénomène d'exclusion anionique, non observé en réacteur de batch, qui peut limiter l'accès des anions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ aux sites sur les argiles ;
- éventuellement, le mode de mise en contact des particules (granulométrie inférieure à $63 \mu\text{m}$) et de la solution qui tend à mettre en contact les anions avec des sites qui seraient restés inaccessibles dans une roche sous forme d'agrégats (colonne de laboratoire) ou intacte (cellules de diffusion) ;
- l'hypothèse selon laquelle, pour calculer les R_d , nous égalons la porosité accessible à la diffusion des ions Cl^- et SO_4^{2-} alors que ces anions n'ont pas le même rayon hydraté (Tableau IV.6) et surtout pas la même charge.

Ces différentes hypothèses vont être confrontées grâce aux expériences en cellules de diffusion, où l'utilisation d'un échantillon sous sa forme intacte devrait accentuer l'écart sur les valeurs des rapports de distribution R_d .

Tableau IV.6 : Rayons de Stokes et rayons hydratés mesurés pour les anions Cl⁻, I⁻ et SO₄²⁻ (Nightingale, 1959).

Ions	r_s (Å)	r_h (Å)
Cl ⁻	1,21	3,52
I ⁻	1,19	3,31
SO ₄ ²⁻	2,30	3,79

IV.1.2 Etude de la migration des ions ³⁵SO₄²⁻ en cellules de diffusion

Dans cette partie, nous allons comparer les résultats obtenus en réacteur fermé et en colonnes de laboratoire avec les expériences effectuées sur ces mêmes échantillons en cellules de diffusion. Ces expériences ont été menées au Laboratoire de Mesures et de Modélisation des Radioéléments (CEA/L3MR), dans le cadre d'une action réalisée parallèlement à ce doctorat (Descostes et *al.*, 2005).

Ces expériences ont représenté un effort expérimental important (130 jours pour l'argilite K119 et 400 jours pour l'argilite K100). Malheureusement, sur des durées si longues, le système expérimental est soumis à de nombreuses perturbations et, en particulier, aux changements de température en zone nucléaire contrôlée. La Figure IV.6 représente un exemple typique d'un effet de température sur la valeur du flux diffusif : au bout de 60 jours d'expérience, la température a brusquement chuté en zone active (début de l'automne), entraînant une forte baisse du flux diffusif.

En conséquence, pour cet exemple, un choix de modélisation a été nécessaire :

- une modélisation sur tous les points expérimentaux, qui rend compte imparfaitement de tous les points du régime transitoire et, donc, va entraîner une erreur sur le facteur de capacité des ions sulfates ;
- une modélisation sur la première partie du système expérimental, en supposant que le régime permanent est atteint à 60 jours pour l'argilite K119 : cette deuxième solution a été privilégiée.

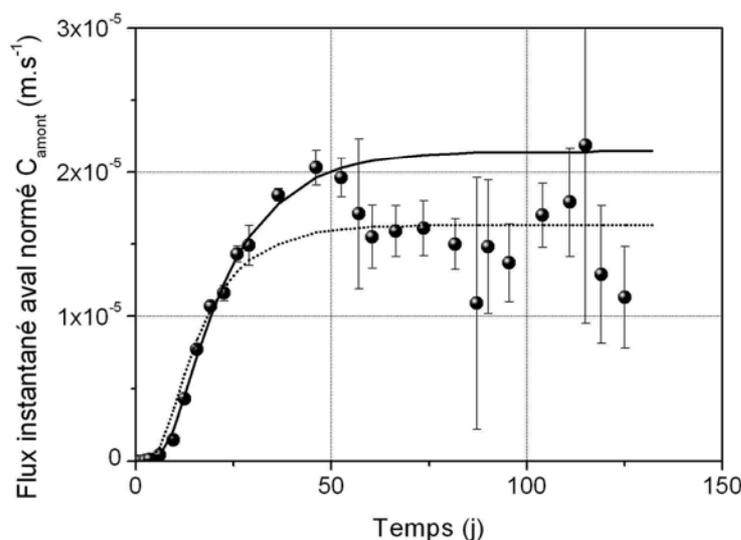


Figure IV.6 : Flux instantanés de ³⁵SO₄²⁻ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon K119, avec deux courbes modélisées associées (modèle choisi à traits continus).

Le problème est le même pour l'argilite K100, les incertitudes expérimentales étant encore plus importantes du fait du très faible flux diffusif (Figure IV.7). La modélisation a été faite en adoptant la même démarche que pour l'échantillon K119.

Le Tableau IV.7 présente les résultats obtenus pour les paramètres de la diffusion (α ; D_e) dans l'échantillon K119. Le Tableau IV.8 récapitule les valeurs des paramètres de la diffusion (α ; D_e) pour l'échantillon K100. Dans les deux cas, le calcul des R_d est établi à partir de la densité moyenne des échantillons (2,23 pour l'argilite K119 et 2,71 pour l'argilite K100).

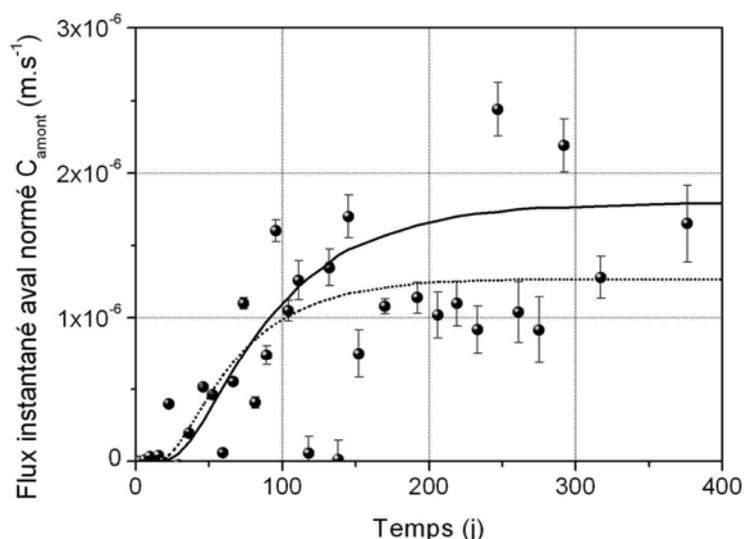


Figure IV.7 : Flux instantanés de $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon K100, avec deux courbes modélisées associées (modèle choisi à traits continus) ^(§).

On note, comme en colonne de laboratoire, que :

- le facteur de capacité α des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ est toujours supérieur à celui des ions $^{36}\text{Cl}^-$ et même à celui de HTO ;
- les facteurs de capacité α et les rapports de distribution R_d des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ sont plus élevés pour l'argilite K119 que pour l'argilite K100.

Tableau IV.7 : Facteur de capacité α et coefficients de diffusion effectifs D_e de HTO, $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, pour l'échantillon d'argilite K119.

Radioélément	α (%)	D_e ($10^{12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	R_d ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
HTO	16,7 / 24,7	24,6 / 27,4	-
$^{36}\text{Cl}^-$	6,5	4,6	-
$^{35}\text{SO}_4^{2-}$	30,7	1,9	0,11

^(§) Dans le cadre de cette courbe de diffusion K100 $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, les barres d'erreurs ne rendent probablement compte des difficultés de comptage dues à la mesure de si faibles flux diffusifs : le choix de 2% d'erreur sur les valeurs de comptage sous-estime la réelle difficulté des mesures.

Tableau IV.8 : Facteur de capacité α et coefficients de diffusion effectifs D_e de HTO, $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, pour l'échantillon d'argilite K100.

Radioélément	α (%)	D_e ($10^{12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	R_d ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
HTO	3,0/3,7	2,6/2,8	-
$^{36}\text{Cl}^-$	4,9	0,48	-
$^{35}\text{SO}_4^{2-}$	10,7	0,21	0,021

Par rapport aux expériences en colonne, les valeurs de R_d obtenues sont plus faibles pour l'argilite K119 et du même ordre de grandeur pour l'argilite K100. Outre les incertitudes sur les flux diffusifs, les mêmes hypothèses sont envisagées pour expliquer la différence par rapport aux résultats en colonne de laboratoire et en réacteur fermé : roche intacte donc moins de sites accessibles, exclusion anionique et comportement diffusif différents des ions sulfates et des ions chlorures. En particulier, l'hypothèse d'une exclusion anionique plus forte pour l'argilite K119 peut expliquer les valeurs de R_d plus faibles pour cet échantillon en cellules de diffusion alors qu'elles sont proches pour l'argilite K100. Enfin, le faible écart observé rend également envisageable l'effet d'une variabilité minéralogique entre différents échantillons provenant de la carotte K119.

L'hypothèse sur le comportement diffusif différent entre les ions sulfate et chlorure, qui est nécessaire pour l'estimation des R_d , peut être contrôlée à partir des données expérimentales. Le rapport entre les coefficients de diffusion effectif D_e peut s'écrire :

$$\frac{(D_e)_{^{35}\text{SO}_4^{2-}}}{(D_e)_{^{36}\text{Cl}^-}} = \frac{(D_0)_{^{35}\text{SO}_4^{2-}}}{(D_0)_{^{36}\text{Cl}^-}} \frac{\left(\varepsilon_i \frac{\delta}{\tau^2}\right)_{^{35}\text{SO}_4^{2-}}}{\left(\varepsilon_i \frac{\delta}{\tau^2}\right)_{^{36}\text{Cl}^-}} \quad (4.4)$$

Si le chemin diffusionnel est le même pour les ions chlorures et sulfates, le rapport des coefficients de diffusion effectif doit être le même que celui des coefficients de diffusion moléculaire. Le Tableau IV.9 présente le calcul des deux rapports pour les deux échantillons d'argilite.

Tableau IV.9 : Comparaison des valeurs des facteurs de capacité α et des coefficients de diffusion effectifs D_e entre les ions $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, pour les deux échantillons d'argilite K119 et K100.

Radioélément	D_0 (25°C) ($10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	K119		K100	
		α (%)	D_e ($10^{12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	α (%)	D_e ($10^{12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
$^{36}\text{Cl}^-$	1,771	6,5	4,6	4,9	0,48
$^{35}\text{SO}_4^{2-}$	0,920	30,7	1,9	10,7	0,21
$^{35}\text{SO}_4^{2-} / ^{36}\text{Cl}^-$	0,52	-	0,41	-	0,44

Pour les deux échantillons, nous avons :

$$\frac{(D_e)_{^{35}\text{SO}_4^{2-}}}{(D_e)_{^{36}\text{Cl}^-}} < \frac{(D_0)_{^{35}\text{SO}_4^{2-}}}{(D_0)_{^{36}\text{Cl}^-}} \quad (4.5)$$

soit :

$$\left(\varepsilon_i \frac{\delta}{\tau^2} \right)_{^{35}\text{SO}_4^{2-}} < \left(\varepsilon_i \frac{\delta}{\tau^2} \right)_{^{36}\text{Cl}^-} \quad (4.6)$$

Ce résultat va bien dans le sens d'une configuration de diffusion différente pour les ions SO_4^{2-} , avec une plus grande complexité de l'espace poral (porosité accessible à la diffusion et constrictivité plus faible, tortuosité plus élevée).

Les valeurs des R_d ne sont pas remises en cause, l'écart estimé sur la porosité accessible à la diffusion ε_i des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ étant probablement plus faible d'un ordre de grandeur que la valeur du facteur de capacité α .

Néanmoins, cette discussion nous montre la difficulté de prédire simplement le comportement d'un anion réactif, avec pourtant une rétention décrite simplement par un équilibre rapide et réversible. La migration des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ dépend en effet :

- de son chemin diffusif, légèrement différent de celui des ions chlorure ;
- ce chemin diffusif et le phénomène d'exclusion anionique empêchent l'accès à la totalité des sites de sorption, ce qui explique le résultat général : R_d (réacteur fermé) $\gg R_d$ (colonne) $\geq R_d$ (cellules).

IV.1.3 Conclusions

La rétention et la migration de l'anion $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ ont été étudiées à partir d'expériences en réacteur fermé, en colonnes de laboratoire et en cellules de diffusion.

Ces systèmes expérimentaux sont en total accord d'un point de vue qualitatif : une rétention faible, rapide et réversible des ions sulfates.

En cohérence avec la littérature, les expériences en colonnes de laboratoire nous permettent, grâce à une étude de sensibilité, de préciser que :

- cette rétention dépend de la composition minéralogique de l'échantillon étudié (résultat retrouvé en cellules de diffusion) ;
- une forte concentration en ions sulfates et une forte force ionique défavorisent cette rétention ;
- l'isotherme de sorption est bien représentée par un modèle empirique non linéaire de type Langmuir.

Au niveau quantitatif, pour de mêmes conditions physico-chimiques, nous obtenons des valeurs de rapport de distribution qui varient pour les différents systèmes expérimentaux, tels que : R_d (réacteur fermé) $\gg R_d$ (colonne) $\geq R_d$ (cellules).

Caractériser quantitativement la rétention des ions sulfates à partir des réacteurs fermés avant de transposer la valeur de R_d dans un modèle général de migration n'est donc pas une solution pleinement satisfaisante. L'explication principale est que ce système expérimental, pour lequel le solide est dispersé en phase aqueuse, est fortement éloigné des conditions *in situ* :

- le phénomène d'exclusion anionique limite l'accès aux sites de rétention dans un échantillon compact ;

- à un degré moindre, la dispersion des particules d'argilite tend également à mettre en contact les sulfates avec des sites qui seraient restés inaccessibles dans une roche intacte.

Les valeurs de R_d sont par contre beaucoup plus proches entre les colonnes de laboratoire et les cellules de diffusion. Pour l'échantillon le plus argileux, la valeur de R_d est légèrement plus faible en cellules de diffusion, ce qu'on peut encore relier à une exclusion anionique plus prononcée dans un échantillon intact.

Pour ces deux systèmes expérimentaux, il est nécessaire de faire l'hypothèse d'un comportement diffusif des ions sulfates équivalent à celui des ions chlorures. En comparant les coefficients de diffusion, on constate que cette hypothèse n'est pas tout à fait vérifiée, mais ceci a peu d'influence sur la valeur des R_d .

On obtiendra donc, au final, un très bon modèle de comportement des ions sulfates à partir des données de R_d en colonnes de laboratoire et en assimilant le chemin diffusif des ions $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{35}\text{SO}_4^{2-}$.

IV.2 Influence de la rétention chimique sur la migration des ions $^{125}\text{I}^-$ dans les argilites du Callovo-Oxfordien

Le travail bibliographique mené au premier chapitre nous a montré que la rétention de l'iode sur les argilites du Callovo-Oxfordien pouvait résulter de deux processus : un premier processus de sorption en surface des minéraux à cinétique rapide et un second processus lent d'interaction avec la matière organique.

Dans le but de caractériser et de déterminer les facteurs expérimentaux influençant ces deux processus, une première série d'expériences a été menée en réacteur fermé.

Des manipulations en colonne de laboratoire, par utilisation des techniques classiques et de Stop&Flow, ont ensuite été utilisées afin de préciser l'effet de l'interaction entre les ions $^{125}\text{I}^-$ et l'argilite sur leur migration, à différentes échelles de temps.

Finalement, deux séries d'expériences en cellules de diffusion nous permettent d'établir un premier modèle de migration de l'iode dans les argilites du Callovo-Oxfordien.

IV.2.1 Caractérisation de la rétention des ions $^{125}\text{I}^-$ sur les argilites du Callovo-Oxfordien par des expériences en réacteur fermé

a) Suivi des expériences préliminaires : analyse des expériences témoins et premières expériences de sorption et désorption sur l'argilite K119

Avant de quantifier l'importance des divers paramètres expérimentaux, il a été nécessaire :

- de vérifier l'absence d'une rétention sur les tubes, d'une volatilisation de l'iode ou d'une évaporation de la solution synthétique, par le contrôle de l'évolution de la concentration en ions $^{125}\text{I}^-$ dans des tubes témoins sans argilite ;
- de mettre en évidence une rétention des ions $^{125}\text{I}^-$ sur les argilites ;
- de choisir le rapport Eau/Roche idéal pour les études de sorption des ions $^{125}\text{I}^-$ sur les argilites du Callovo-Oxfordien ;
- enfin, d'étudier la faisabilité d'une expérience de désorption des ions $^{125}\text{I}^-$.

Ces expériences préliminaires ont été menées avec le seul échantillon qui était disponible, l'argilite K119 (forage EST205), bien qu'il soit partiellement oxydé.

- **Analyse des expériences témoins sans argilite**

Les expériences sur les tubes témoins sans argilite ont été conduites en parallèle des expériences de sorption, dans différentes conditions opératoires : équilibration de ces tubes en BAG anoxique ou en turbula, différentes concentrations en ions $^{125}\text{I}^-$ et en ions thiosulfates $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

La Figure IV.8 présente l'évolution de la concentration relative en ions $^{125}\text{I}^-$, pour les cinq tubes témoins étudiés.

Pour toutes les conditions opératoires, on retrouve une concentration en solution en ions $^{125}\text{I}^-$ qui augmente lentement, au point de devenir significativement différente de la concentration initiale au bout d'environ 100 jours d'expérience. Cet effet n'avait pas pu être complètement mis en évidence lors des expériences en réacteur fermé sur les ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, avec des durées expérimentales plus courtes.

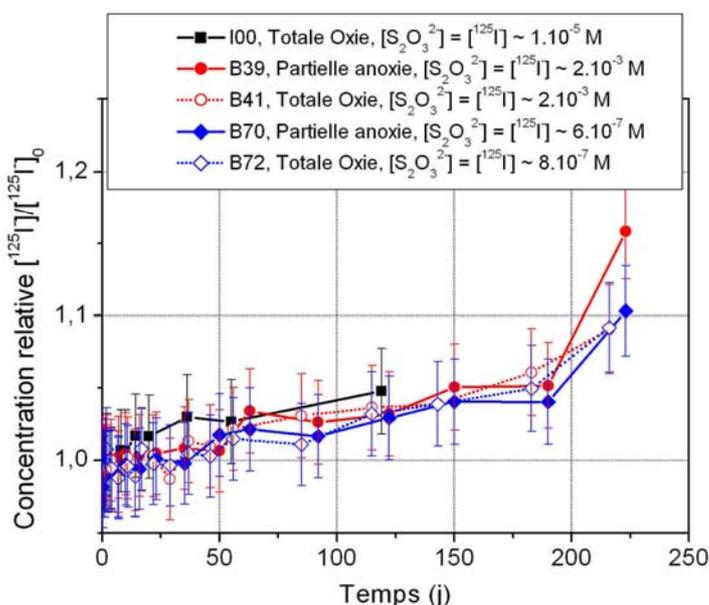


Figure IV.8 : Evolution de la concentration relative en ions $^{125}\text{I}^-$ pour les cinq tubes témoins sans argilite.

La rétention des ions $^{125}\text{I}^-$ sur les tubes batch et une volatilisation de l'iode sous forme $^{125}\text{I}_2$ ou $\text{CH}_3^{125}\text{I}$ sont, de toute évidence, en désaccord avec le phénomène observé. Cette évolution de la concentration en solution en ions $^{125}\text{I}^-$ s'explique par une lente évaporation de l'eau du tube batch, en accord avec la perte de masse des tubes entre deux prélèvements (Figure IV.9). Cette perte de masse a été plus faible lors des expériences préliminaires : une vitesse de mélange plus élevée, choisie pour éviter l'agglomération des particules d'argilite, peut expliquer cette différence.

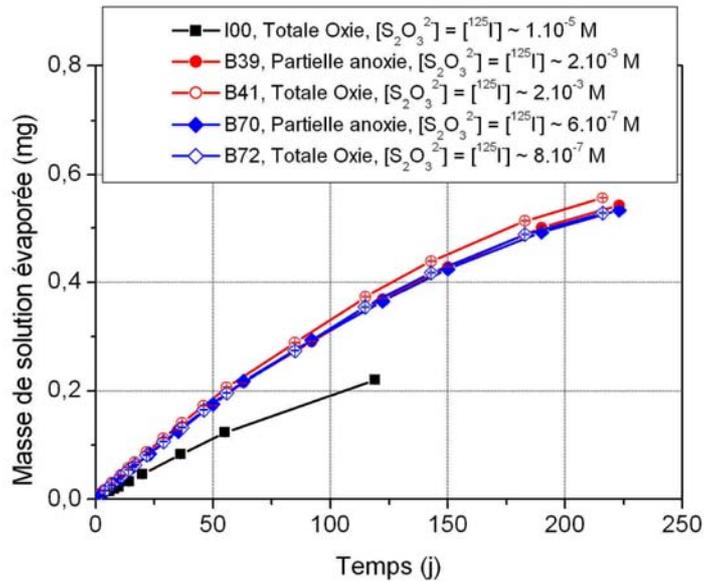


Figure IV.9 : Mesure de la perte de masse des tubes témoins, en réacteur fermé, due à l'évaporation de la solution au cours du temps.

Cette homogénéité des pertes de masse des différents tubes, en fonction de la série d'expériences, se retrouve pour les tubes avec ou sans argilite (voir Annexe IV.2) : les tubes témoins sont donc représentatifs de la perte de masse généralement observée. L'évolution du volume en solution dépendra donc à la fois de la fréquence des prélèvements et de l'évaporation (Figure IV.10).

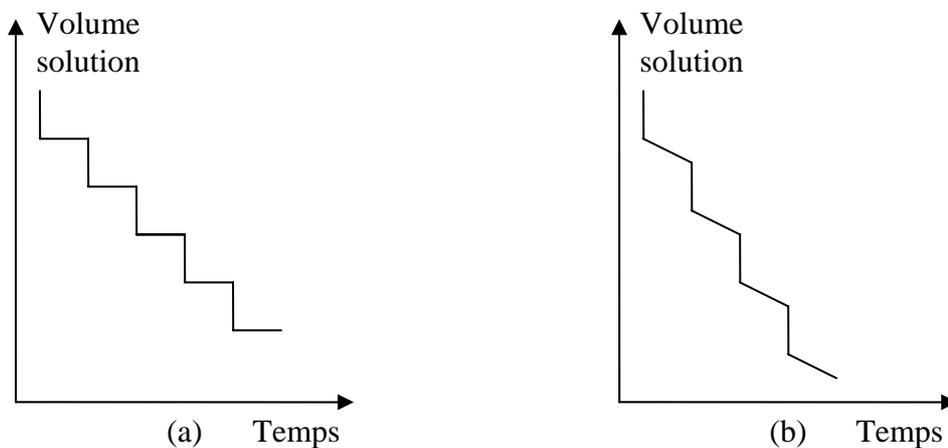


Figure IV.10 : Evolution du volume de solution : (a) modèle sans évaporation, (b) modèle avec évaporation.

Cette perte de masse des tubes batch n'est pas constante : sa vitesse décroît légèrement au fur et à mesure de l'expérience (Figure IV.9). Ceci s'explique par le fait que l'évaporation est favorisée lorsque le tube est plus rempli, même si la surface d'évaporation (section du tube) reste la même. En effet, l'évaporation dépend aussi du gradient de concentration en vapeur en phase gazeuse : celui-ci est plus élevé lorsque la surface liquide est proche du haut du tube où

la pression gazeuse en eau est minimale (Figure IV.11). L'évolution de perte de masse observée est donc celle attendue.

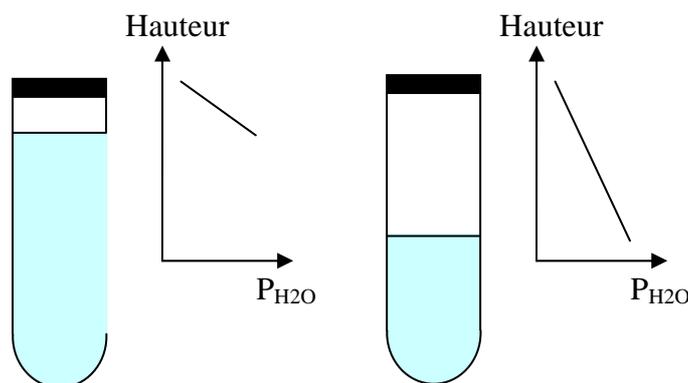


Figure IV.11 : Gradient de pression d'eau en phase gazeuse suivant le remplissage des tubes.

Il s'agit donc, lors de notre étude cinétique de sorption et de désorption des ions $^{125}\text{I}^-$, de prendre en compte l'évolution de cette vitesse de perte de masse.

Le bilan volumique sur le tube batch, au moment du prélèvement, s'écrit :

$$V_{i-1} = V_i + v_{ev,i} + v_i \quad (4.7)$$

où : V_i est le volume après le prélèvement i (mL) ;

v_i le volume du prélèvement i (mL) ;

$v_{ev,i}$ le volume de solution perdu entre le prélèvement i et le prélèvement $i-1$ (mL).

Un bilan équivalent peut être fait sur l'ion $^{125}\text{I}^-$, en faisant l'hypothèse qu'il n'y a ni volatilisation ni rétention de l'iode sur les tubes :

$$C_{i-1} V_{i-1} = C_i V_i + C_i v_i \quad (4.8)$$

où C_i est la radioactivité en soluté lors du prélèvement i (Bq.mL $^{-1}$), reliée directement à la concentration totale en ions iodures.

En utilisant les équations (4.7) et (4.8), nous obtenons la relation entre les radioactivités en ions $^{125}\text{I}^-$ pour 2 prélèvements successifs, et donc, par multiplications successives, la radioactivité théorique au prélèvement i en fonction de la radioactivité au début de l'expérimentation C_0 :

$$C_i = C_{i-1} \left[1 + \frac{v_{ev,i}}{V_i + v_i} \right] \quad (4.9)$$

$$C_i = C_0 \prod_{j=1}^i \left(1 + \frac{v_{ev,j}}{V_j + v_j} \right) \quad (4.10)$$

Ce modèle d'évolution de la concentration en ions $^{125}\text{I}^-$ a été testé et comparé pour les cinq tubes témoins (Figure IV.12). D'autres comparaisons sont présentées dans l'Annexe IV.2.

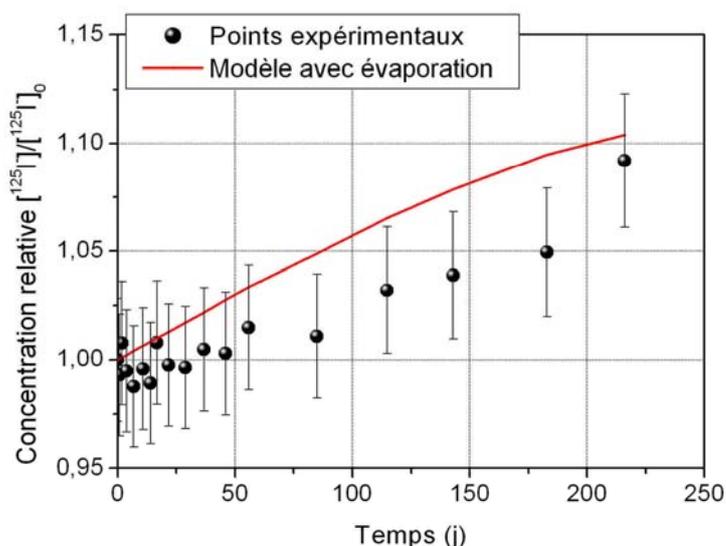


Figure IV.12 : Evolution expérimentale et calculée de la concentration relative en ions ^{125}I en réacteur fermé, pour le tube témoin B72 ($[\text{I}] = 5,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$).

Le modèle est en assez bon accord avec l'évolution des concentrations observées, aux erreurs expérimentales près. Il sera utilisé comme référence pour les études cinétiques : le calcul de la radioactivité en solution de l'ion ^{125}I sera donc corrigé de la perte de masse des tubes, assimilée à une évaporation de la solution synthétique.

• Etude préliminaire de la sorption et de la désorption des ions ^{125}I sur l'argilite K119

Expériences de sorption

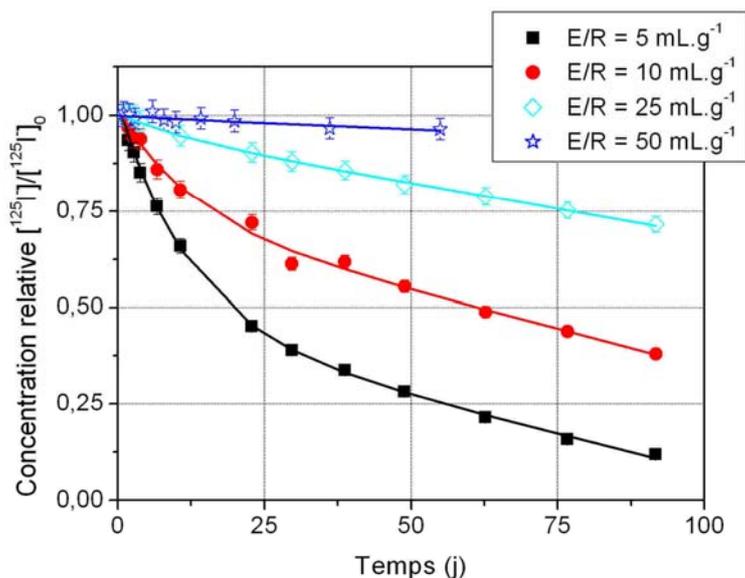


Figure IV.13 : Evolution de la concentration relative en ions ^{125}I en réacteur fermé, en présence de l'argilite K119, dans une eau synthétique de type ANDRA, pour différents rapports Eau/Roche ($[\text{I}] \sim [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$), et comparaison avec le modèle à deux réactions.

La Figure IV.13 présente l'évolution de la concentration relative en ions $^{125}\text{I}^-$, en présence de l'argilite K119, pour différents rapports Eau/Roche.

Cette évolution nous montre une rétention lente des ions $^{125}\text{I}^-$ sur l'argilite K119, la fraction relative fixée étant directement liée au rapport Eau/Roche. Ce résultat est confirmé par le Tableau IV.10, dans lequel on donne le rapport de distribution R_d calculé ainsi que la fraction d'ions $^{125}\text{I}^-$ sorbés par masse de solide en fin d'expérience : cette fraction est effectivement proche pour les 3 principaux tubes, surtout si l'on considère les incertitudes expérimentales associées.

Tableau IV.10 : Calcul du rapport de distribution R_d et des quantités fixées sur l'argilite K119, pour les ions $^{125}\text{I}^-$ après réaction sur l'argilite K119, pour différents rapports Eau/Roche, au bout de 3 mois d'expérience.

Rapport E/R initial (mL.g ⁻¹)	Rapport E/R final (mL.g ⁻¹)	Rapport de distribution R_d (mL.g ⁻¹)	Fraction sorbée (Bq)	Fraction sorbée par masse de solide (Bq.g ⁻¹)
5	3,7	26,1	11600 ± 900	8350 ± 650
10	7,8	11,3	8400 ± 1100	10500 ± 1350
25	19,0	6,4	3900 ± 1300	12200 ± 4200
50	42,5	1,9	-	-

Ces résultats montrent que la vitesse de rétention est plus élevée en début d'expérience, pour ensuite devenir quasiment constante pour tout les tubes au bout de 25 jours d'expérience. Ceci va dans le sens d'une rétention due à deux processus différents, avec des cinétiques lentes et très lentes.

Plusieurs modèles cinétiques ont été testés, dans le but de modéliser cette évolution. Un premier modèle empirique, prenant en compte ces deux processus, représente cette évolution de concentration sous la forme :

$$\frac{[I^-]}{[I^-]_0} = 1 - k_1 \exp(-k_2 t) - k_3 t \quad (4.11)$$

Ce modèle avait déjà été proposé par Sheppard et *al.* (1995) lors de l'étude de la sorption des ions iodures sur des sédiments canadiens.

Tableau IV.11 : Paramètres du modèle à deux sites pour les ions $^{125}\text{I}^-$ après réaction sur l'argilite K119, pour différents rapports Eau/Roche, à 21°C.

Rapport E/R initial (mL.g ⁻¹)	Rapport E/R final (mL.g ⁻¹)	k_1 (-)	k_2 (j ⁻¹)	k_3 (j ⁻¹)
5	3,7	0,546	0,085	0,00379
10	7,8	0,260		0,00397
25	19,0	0,045		0,00266
50	42,5	0,004		0,00063

La Figure IV.13 nous montre un très bon accord entre les résultats expérimentaux et les résultats du modèle, le Tableau IV.11 présentant les différentes variables optimisées pour chacune des expériences. La variation des valeurs de k_3 et surtout de k_1 en fonction du rapport

Eau/Roche est logique : leurs valeurs augmentent avec une augmentation de la quantité de solide dans le tube.

Deux autres modèles cinétiques, prenant en compte l'effet de la concentration en argilite dans le tube, ont également été testés :

- un modèle cinétique classique du type :

$$r(\text{mol.L}^{-1}.\text{j}^{-1}) = \left(\frac{dC}{dt} \right)_i = k [I^-]^{n_1} [\text{Solide}]^{n_2} \quad (4.12)$$

- un modèle prenant en compte une limitation de la concentration en site :

$$r(\text{mol.L}^{-1}.\text{j}^{-1}) = \left(\frac{dC}{dt} \right)_i = k_1 (k_2 m_{\text{solide}} - [I^-]_{\text{solide}}) \quad (4.13)$$

Chacun des modèles a été testé à partir des vitesses de réaction mesurées pour les tubes E/R = 5 et 10 mL.g⁻¹, les incertitudes expérimentales étant bien trop importantes pour les autres tubes.

La Figure IV.14 présente l'évolution de la vitesse de réaction $r(^{125}\text{I})$ pour ces deux tubes, en fonction de la concentration totale en $[I^-]$. A partir de ces données, un modèle de cinétique classique a été adapté, les valeurs des variables de ce modèle étant : $n_1 = 2,5$; $n_2 = 1,2$ et $k = 28.10^3$ (SI), à 21°C.

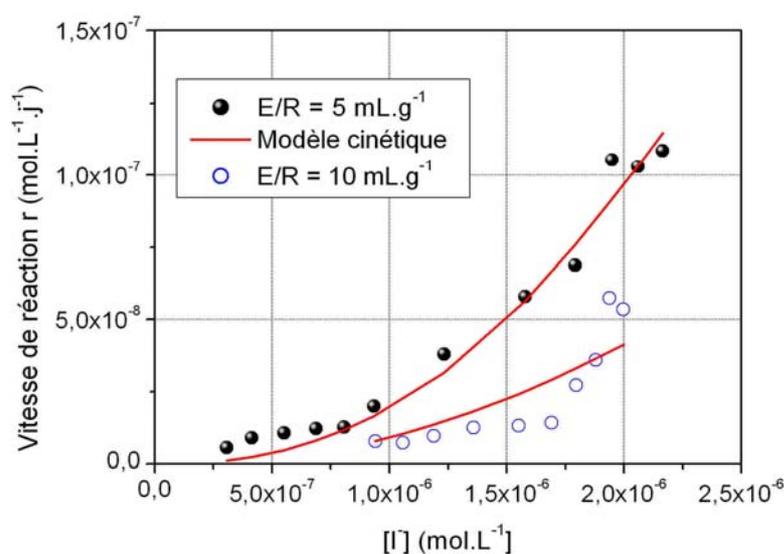


Figure IV.14 : Variation de la vitesse de réaction $r(^{125}\text{I})$ en réacteur fermé, en présence de l'argilite K119, en fonction de la concentration totale en $[I^-]$, dans une eau synthétique de type ANDRA pour deux rapports Eau/Roche (5 et 10 mL.g⁻¹).

Ce modèle s'adapte assez bien à l'évolution de la concentration relative en ions $^{125}\text{I}^-$ (Figure IV.15), quoique moins bien que le modèle empirique.

Le modèle prenant en compte une limitation de la concentration en site a été testé en vérifiant la linéarité de la relation entre la vitesse de réaction rapportée à la masse de solide $r(^{125}\text{I})/m_{\text{solide}}$ et le nombre de moles d'iode fixé par gramme de solide $[I^-]_{\text{solide}}/m_{\text{solide}}$ (Figure

IV.16). Ce modèle ne représente pas correctement l'évolution observée : la vitesse de réaction de ^{125}I sur l'argilite K119 ne semble donc pas être liée directement à une limitation due au nombre de sites de sorption.

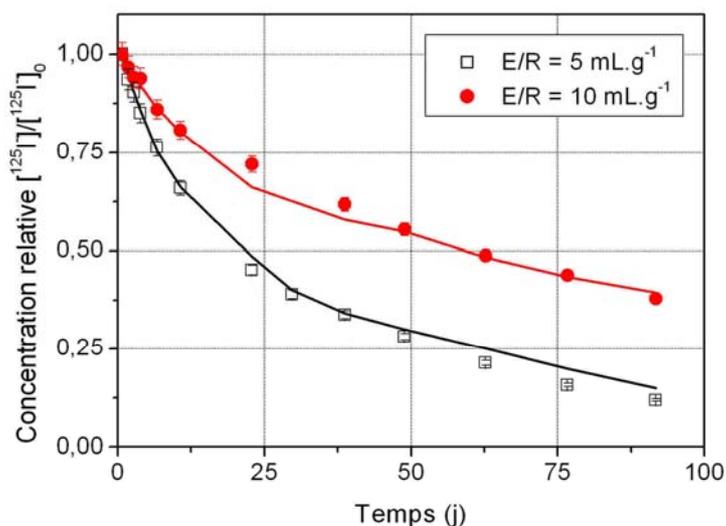


Figure IV.15 : Evolution de la concentration relative en ions ^{125}I en réacteur fermé, en présence de l'argilite K119, dans une eau synthétique de type ANDRA pour différents rapports Eau/Roche ($[\text{I}^-] \sim [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \sim 2.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$), avec le modèle cinétique classique.

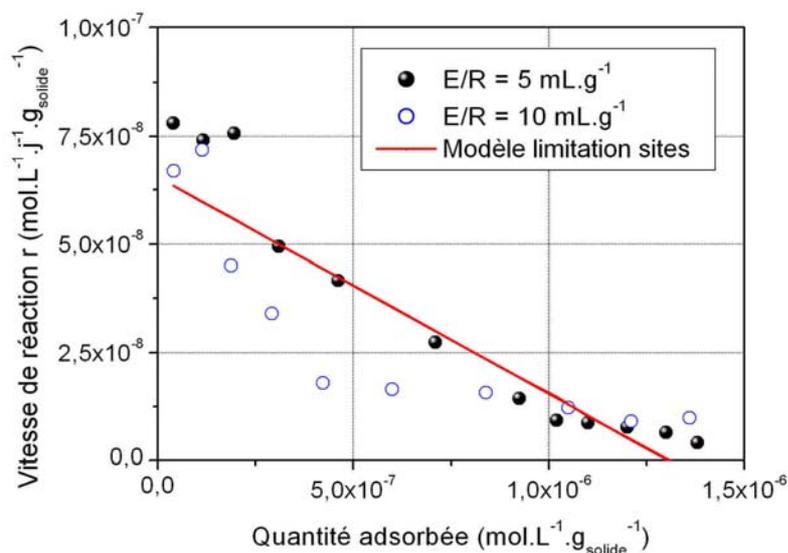


Figure IV.16 : Comparaison de la vitesse de réaction $r(^{125}\text{I})$ par masse de solide avec la quantité sorbée en ^{125}I par masse de solide et comparaison avec le modèle prenant en compte un nombre limité des sites de sorption.

Cette série préliminaire d'expériences nous a donc permis de mettre en évidence une rétention lente des ions ^{125}I sur l'argilite K119. Un modèle cinétique classique et surtout un modèle empirique à deux sites de réaction représente bien l'évolution de la concentration en solution. Etant donné les résultats obtenus et particulièrement la non-agglomération des particules d'argilite, il semble judicieux de choisir, par la suite, un rapport Eau/Roche proche de 5

mL.g⁻¹, afin de maximiser la quantité relative d'iode fixé. La préparation des tubes batch des autres séries d'expériences a donc été adaptée en conséquence.

Expériences de désorption

Des expériences de désorption des ions ¹²⁵I, toujours par vidange de la solution synthétique et remplacement par une eau synthétique classique sans radioélément, ont été menées sur chacun des tubes batch.

La Figure IV.17 présente l'évolution de quantité d'ions ¹²⁵I en solution après vidange, pour les rapports Eau/Roche de 5, 10 et 25 mL.g⁻¹. Les faibles radioactivités mesurées ont donné lieu à de fortes incertitudes expérimentales. Pour cette raison, les expériences ont été arrêtées au bout de quinze jours.

Une augmentation de la quantité d'iode en solution a été remarquée pour chacun des tubes, même si cette quantité restait nettement inférieure à la quantité fixée lors de la sorption (moins de 5%).

La sorption des ions ¹²⁵I est donc réversible, au moins partiellement. Cette désorption est lente : il faudra donc prévoir un temps de désorption le plus important possible afin de mesurer la totalité de la désorption. Etant données les faibles quantités sorbées et désorbées ainsi que la décroissance rapide de l'isotope ¹²⁵I, la concentration en traceur a été augmentée lors de la seconde série d'expériences. En outre, les expériences de sorption ont été arrêtés au bout de 60-70 jours au lieu de 90 jours.

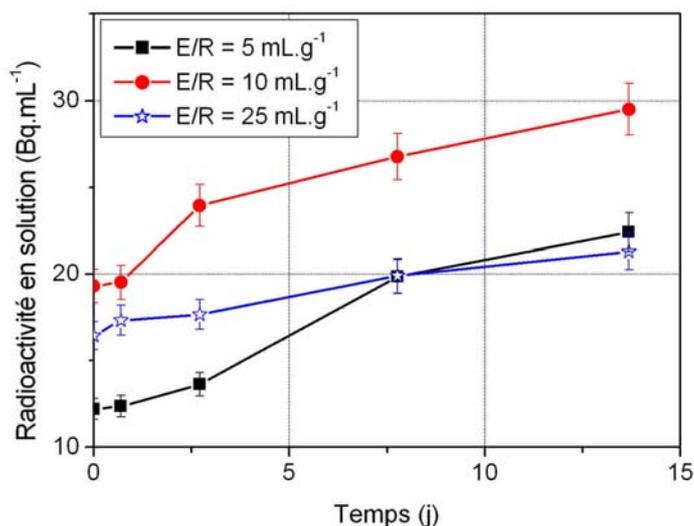


Figure IV.17 : Evolution de quantité relative désorbée d'ions ¹²⁵I au cours du temps pour l'argilite K119, après remplacement de l'eau synthétique par une eau sans traceur, en fonction du rapport Eau/Roche.

b) Etude de la sorption des ions ¹²⁵I sur les argilites du Callovo-Oxfordien

Contrairement à l'échantillon K119 provenant d'une carotte visiblement oxydée, les échantillons EST10425 et EST10577 ont été récupéré en BAG anoxique dans un état chimique proche de leur état *in situ* : c'est sur ces échantillons qu'ont été menées la plupart des études en réacteur fermé et, en particulier, la caractérisation de l'importance des différents paramètres expérimentaux.

Les résultats obtenus vont être présentés, dans un premier temps, suivant les conditions expérimentales oxydiques ou anoxydiques : les expériences ont ainsi été effectuées en anoxie partielle (équilibration en BAG), sans anoxie et en anoxie totale (équilibration et sorption en BAG). Dans un deuxième temps, ces résultats seront analysés quantitativement et modélisés à partir des modèles de sorption présentés au paragraphe précédent.

- **Analyse qualitative des résultats expérimentaux en réacteur fermé**

Expériences en anoxie partielle

Les Figures IV.18 et IV.19 présentent l'évolution de la concentration relative en ions $^{125}\text{I}^-$ pour différentes conditions expérimentales utilisées (concentration en iode, rapport Eau/Roche, présence de glucose et d'ions thiosulfates en excès), respectivement en présence de l'argilite EST10425 et de l'argilite EST10577.

Une rétention lente des ions $^{125}\text{I}^-$ sur les deux argilites est mise en évidence, avec une vitesse de réaction plus élevée en début d'expérience. Les fractions d'iode fixé sont par contre bien plus faibles que pour l'argilite K119, ce qui peut être dû à l'état de conservation des différentes carottes.

Plusieurs rapports Eau/Roche ont été utilisés (3,5, 5 et 10 mL.g⁻¹), mais les conclusions sont bien moins évidentes que lors des études préliminaires :

- pour des conditions opératoires identiques, la concentration en $^{125}\text{I}^-$ a plus diminué pour les rapports Eau/Roche de 5 mL.g⁻¹ que pour le rapport Eau/Roche de 3,5 mL.g⁻¹ ;
- de plus, durant les 50 premiers jours, pour l'échantillon EST10425, une des baisses les plus importantes correspond au rapport Eau/Roche de 10 mL.g⁻¹.

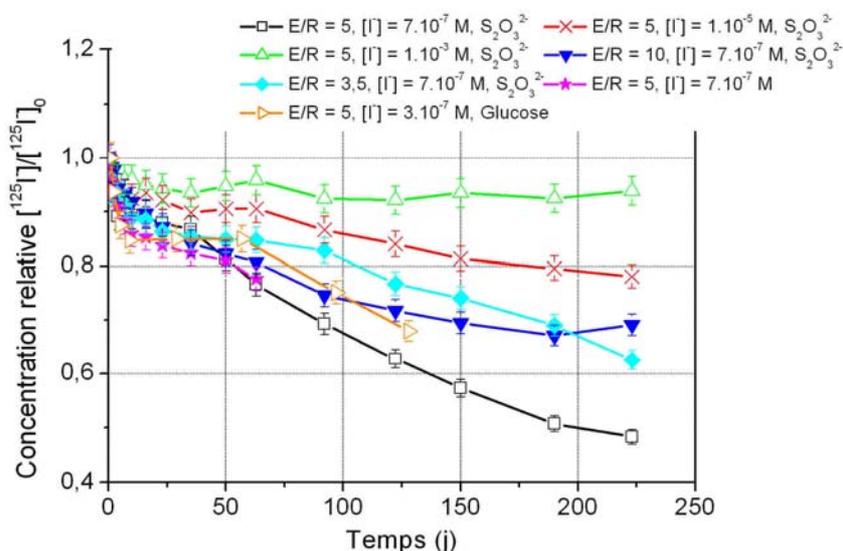


Figure IV.18 : Evolution de la concentration relative en ions $^{125}\text{I}^-$ en réacteur fermé, en présence de l'argilite EST10425 en anoxie partielle, pour différentes conditions expérimentales (Eau/Roche, $[I^-]$, $[S_2O_3^{2-}]$ et [Glucose]).

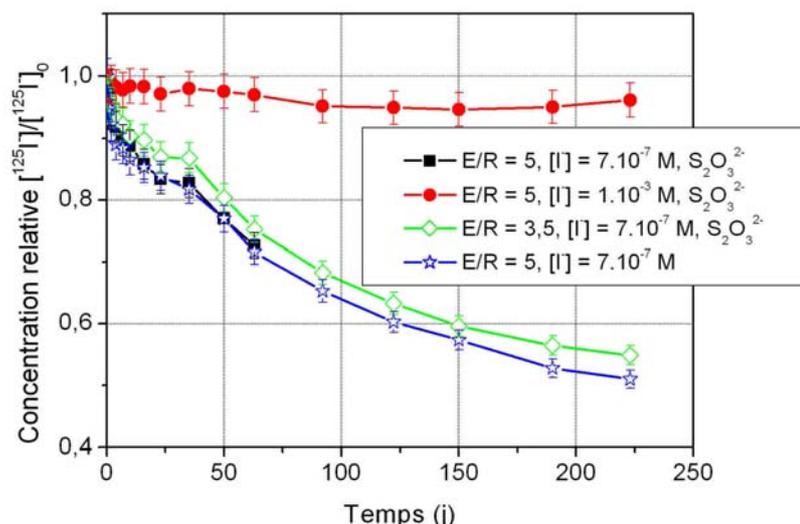


Figure IV.19 : Evolution de la concentration relative en ions $^{125}\text{I}^-$ en réacteur fermé, en présence de l'argilite EST10577 en anoxie partielle, pour différentes conditions expérimentales (Eau/Roche, $[\text{I}^-]$ et $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$).

Ces faits s'expliquent par une agglomération des particules d'argilite pour $E/R = 3,5 \text{ mL.g}^{-1}$ et même pour $E/R = 5 \text{ mL.g}^{-1}$, ce qui n'avait pas été observé pour l'argilite K119. Cette agglomération a persisté pour le rapport $E/R = 3,5 \text{ mL.g}^{-1}$, malgré une plus grande vitesse au niveau du turbula. En conséquence, les données obtenues avec $E/R = 3,5 \text{ mL.g}^{-1}$ sont inutilisables. Elles sous-estiment également la baisse de concentration attendue pour le rapport Eau/Roche de 5 mL.g^{-1} , surtout en début d'expérience.

Néanmoins, la comparaison des différentes évolutions de concentration, pour le rapport $E/R = 5 \text{ mL.g}^{-1}$, va permettre de caractériser l'effet des autres paramètres expérimentaux.

Si l'on compare la Figure IV.18 et la Figure IV.19, on remarque que les quantités sorbées sur les deux échantillons sont équivalentes.

Il n'y a également pas d'effet d'une surconcentration en ions thiosulfates : les conditions physico-chimiques rencontrées et la présence d'ions thiosulfates dans la solution de marquage suffisent donc à maintenir l'iode sous sa forme iodure.

L'ajout de glucose, censé entraîner une augmentation de la population bactérienne, ne provoque pas de baisse plus importante de la concentration en ions $^{125}\text{I}^-$. Il semble donc que la population de microorganismes contenue dans les tubes ne participe pas à la fixation d'ions iodures ou qu'elle n'accepte pas le glucose comme substrat.

Enfin, l'effet le plus remarquable est celui mis en évidence par l'utilisation de différentes concentrations en ions iodures. La Figure IV.20 représente clairement cet effet pour l'échantillon EST10425.

Une baisse de la concentration en ions iodures entraîne donc une augmentation de la quantité relative d'iode sorbé. Ce résultat, ainsi que l'effet du rapport Eau/Roche mis en évidence lors des expériences préliminaires, va dans le sens d'une quantité d'iode fixé dépendante du rapport $[\text{I}^-]_{\text{totale}}/m_{\text{solide}}$.

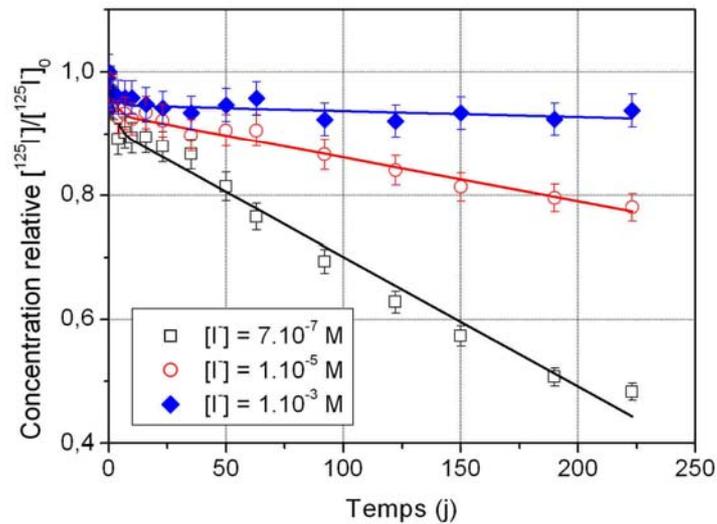


Figure IV.20 : Evolution de la concentration relative en ions $^{125}\text{I}^-$ en réacteur fermé, en présence de l'argilite EST10425 et en anoxie partielle, en fonction de la concentration totale en ions $[\text{I}]$. L'ajustement est réalisé avec le modèle à deux réactions.

Expériences sans anoxie

Contrairement aux expériences menées en anoxie partielle, les tubes batch de cette série d'expériences ont été équilibrés en turbula : la roche en suspension a donc été mise en contact avec l'oxygène de l'air avant l'ajout des radiotraceurs.

Les Figures IV.21 et IV.22 présentent les évolutions des concentrations relatives en ions $^{125}\text{I}^-$, obtenues pour ces conditions d'équilibrations, respectivement avec l'argilite EST10425 et l'argilite EST10577.

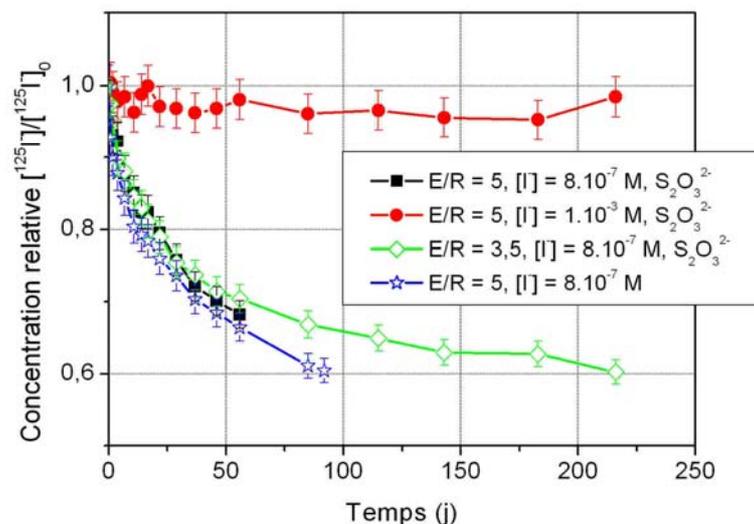


Figure IV.21 : Evolution de la concentration relative en ions $^{125}\text{I}^-$ en réacteur fermé, en présence de l'argilite EST10425 et sans anoxie, pour différentes conditions expérimentales (Eau/Roche, $[\text{I}]$ et $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$).

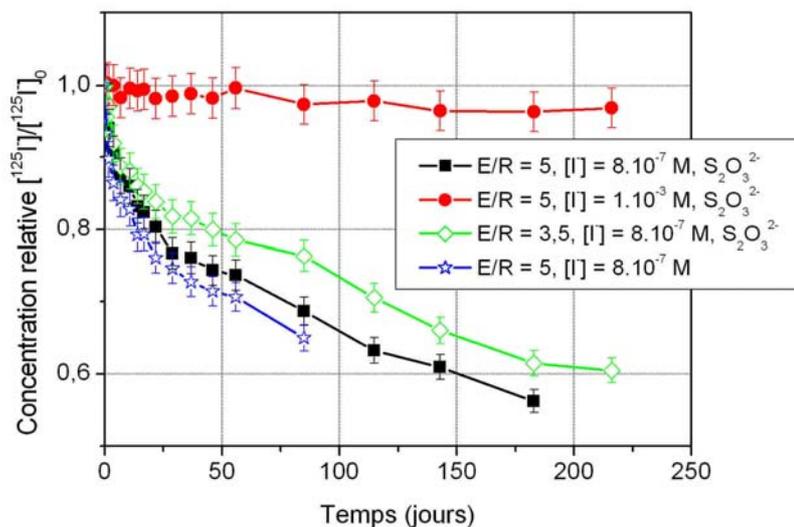


Figure IV.22 : Evolution de la concentration relative en ions ^{125}I en réacteur fermé, en présence de l'argilite EST10577 et sans anoxie, pour différentes conditions expérimentales (Eau/Roche, $[\text{I}]$ et $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$).

Les conclusions sur les différents effets expérimentaux sont équivalentes à celles de la première série : une augmentation de la fraction d'iode fixé est observé pour une baisse de la concentration totale en iode, l'effet du rapport Eau/Roche est inverse de celui attendu et il n'y a pas d'effet d'une présence accrue d'ions thiosulfates en solution.

Cependant, pour des conditions opératoires équivalentes, les quantités relatives sorbées sont plus importantes pour cette série d'expériences, particulièrement en début d'expérience (comparaison à la Figure IV.23). Il semblerait donc que l'iode ait pu se fixer sur certains minéraux sensibles à l'oxydation. On peut, par exemple, citer la pyrite, qui ne sorbe pas d'iode dans des conditions strictement réductrices (Furhmann et *al.*, 1998) alors que pour des conditions physico-chimiques moins contraignantes une sorption de l'iode a été démontrée (Strickert et *al.*, 1980 ; Zhuang et *al.*, 1988). Les vitesses de réaction semblent par contre moins importantes après 25 jours que lors de la première série d'expériences. Ceci peut s'expliquer par un rapprochement progressif des conditions entre les deux séries, particulièrement de l'état d'oxydation de la surface des argilites, au fur et à mesure de l'expérience.

Expériences en anoxie totale

Dans le but de compléter l'étude sur l'effet des conditions oxydées ou anoxiques, une dernière série d'expériences a été menée sur les deux échantillons dans des conditions d'anoxie totale. Les tubes batch étant centrifugés hors BAG, un seul prélèvement a été effectué pour chaque tube. La Figure IV.23 compare les concentrations relatives obtenues pour cette série par rapport aux autres séries d'expériences.

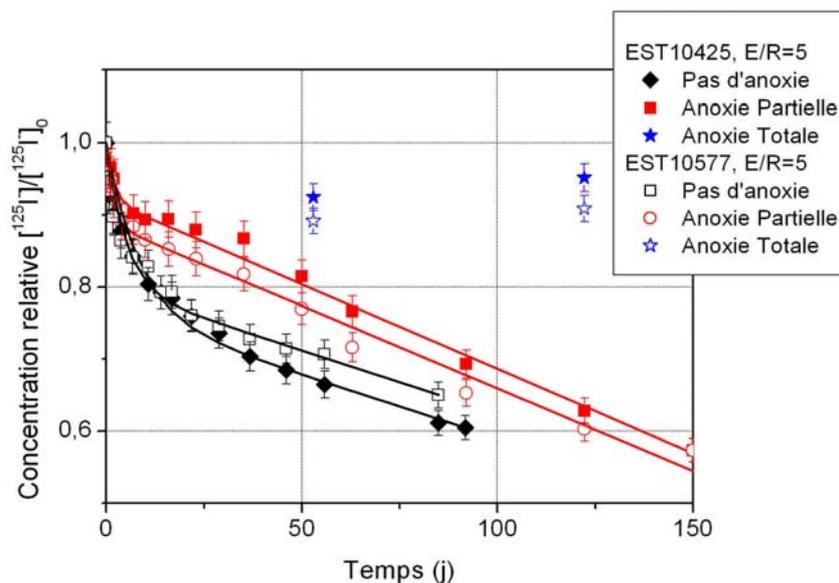


Figure IV.23 : Evolution de la concentration relative en ions ^{125}I en réacteur fermé, en fonction des conditions expérimentales d'anoxie, pour $[\text{I}] \sim 7.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{E/R} = 5 \text{ mL.g}^{-1}$ et pour les deux échantillons d'argilite, avec le modèle à deux réactions.

Les quantités sorbées, significativement différentes de zéro, sont bien moins importantes en anoxie totale et ne dépendent pas du temps d'expérience. Ces quantités sont également globalement équivalentes à celles fixées lors de la première phase de la série d'expériences en anoxie partielle^(**).

Le premier processus de rétention « rapide » (moins d'une semaine) des ions iodures semble donc indépendant des conditions oxiques ou anoxiques. Ce processus correspond *a priori* à une rétention sur certaines phases de l'argilite, dont probablement les phases organiques, la cinétique de sorption n'excédant pas une semaine.

Le second processus de rétention nécessite par contre le contact de la solution et/ou de la roche avec l'oxygène atmosphérique. Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer ceci : une oxydation de la roche et/ou une transformation des ions iodures en ions iodates.

Outre le rapport $[\text{I}]_{\text{totale}}/m_{\text{solide}}$, la fraction fixée d'ions iodures sera donc fortement dépendante d'une mise en contact entre la roche, la solution et l'oxygène atmosphérique.

• Analyse quantitative des résultats expérimentaux en réacteur fermé

Par rapport à la série d'expériences préliminaires (décrite au paragraphe IV.2.1.a), les vitesses de réaction relevées sont plus faibles, rendant difficiles leur mesure et donc leur modélisation par un modèle cinétique.

En conséquence, seul le modèle à deux sites de rétention a été retenu : les Figures IV.20 et IV.23 nous montrent que ce modèle empirique a très bien représenté les évolutions de concentrations, pour les différents cas expérimentaux étudiés. Les différents paramètres caractérisant le modèle à deux sites pour ces deux figures sont récapitulés en Annexe IV.2.

Néanmoins, cette modélisation n'a pas été poursuivie, les conditions de ces essais n'étant en aucun cas représentatives des conditions *in situ*. Nous utiliserons donc par la suite les valeurs

^(**) Etant donné la mise en évidence d'agglomération des particules d'argilites lors de deux séries précédentes, une très forte agitation a été maintenue par une table d'agitation, pour cette étude anoxie.

obtenues lors de l'expérience en anoxie totale, valeurs caractérisées par les rapports de distribution R_d du Tableau IV.12.

Ces valeurs, significativement différentes de zéro et équivalentes pour les deux échantillons aux incertitudes expérimentales près, quantifient la rétention des ions $^{125}\text{I}^-$, pour deux échantillons d'argilites aux propriétés minéralogiques différentes.

Tableau IV.12 : Calcul du rapport de distribution R_d pour les ions $^{125}\text{I}^-$ au plus proche des conditions *in situ*, pour les échantillons d'argilite EST10425 et EST10577 et une concentration totale en ions iodures de $3.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

Echantillon	R_d (52 jours) (mL.g^{-1})	R_d (122 jours) (mL.g^{-1})
EST10425	$0,40 \pm 0,15$	$0,24 \pm 0,14$
EST10577	$0,57 \pm 0,15$	$0,47 \pm 0,15$

c) Etude de la désorption des ions $^{125}\text{I}^-$ après leur sorption sur les argilites du Callovo-Oxfordien

Nous allons maintenant nous intéresser aux études de désorption conduites sur plusieurs tubes provenant des séries d'expérience en anoxie partielle et sans anoxie. Ces expériences de désorption n'ont pas pu être menées sur les tubes provenant de la série en totale anoxie compte tenu des très faibles quantités fixées.

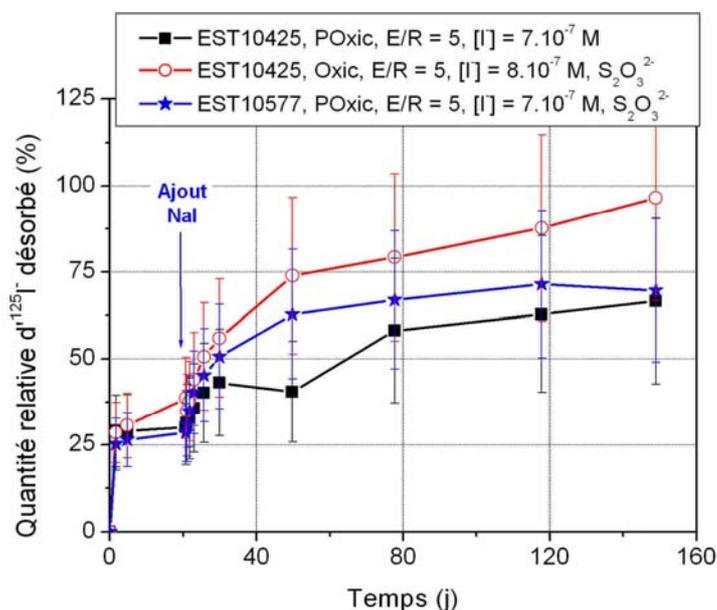


Figure IV.24 : Evolution de quantité relative désorbée d'ions $^{125}\text{I}^-$ au cours du temps après remplacement de l'eau synthétique par une eau sans traceur puis ajout, 30 jours plus tard, de NaI ($1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

La Figure IV.24 présente la mesure de la quantité d'ions iodures récupérés lors des expériences de désorption à l'aide d'une désorption à l'eau ANDRA (30 premiers jours) puis après ajout d'une concentration importante en NaI ($1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Dans un premier temps, la désorption mesurée est faible avant d'atteindre un palier (environ 25 % de l'iode sorbé). Dans un deuxième temps, l'ajout de NaI permet de désorber une autre partie de l'iode sorbé. La

désorption des ions ^{125}I est donc au moins partiellement réversible, particulièrement si on met ces ions en compétition avec les ions ^{127}I . Ces mesures de désorption montrent ainsi l'existence de plusieurs types de site, dont certains spécifiques aux ions iodures.

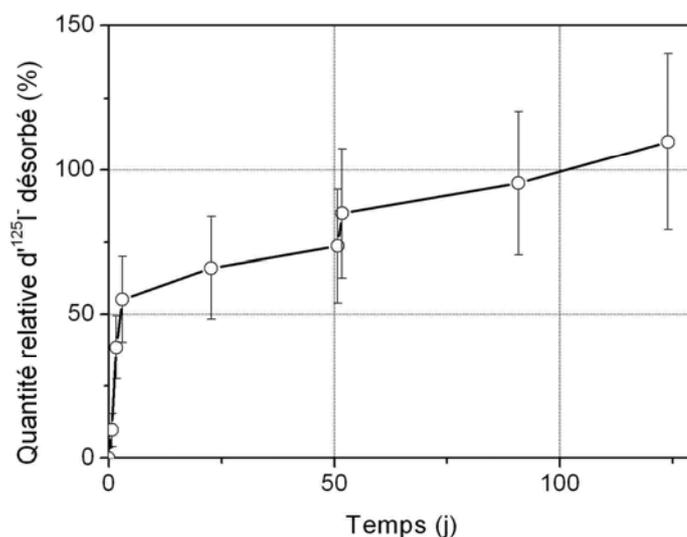


Figure IV.25 : Evolution de la fraction d'ions ^{125}I désorbés après remplacement de l'eau synthétique par une eau sans traceur avec un ajout de soude $[\text{NaOH}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ à chaud (50°C).

Deux autres expériences de désorption ont été réalisées, cette fois-ci avec de la soude et de l'eau oxygénée dans le but de détruire par attaque chimique l'iode potentiellement lié par liaison covalente avec la matière organique. La Figure IV.25 présente l'évolution de quantité relative désorbée d'ions ^{125}I après remplacement de la solution synthétique par une solution synthétique à laquelle de la soude a été ajoutée à chaud (1 mol.L^{-1} à 50°C).

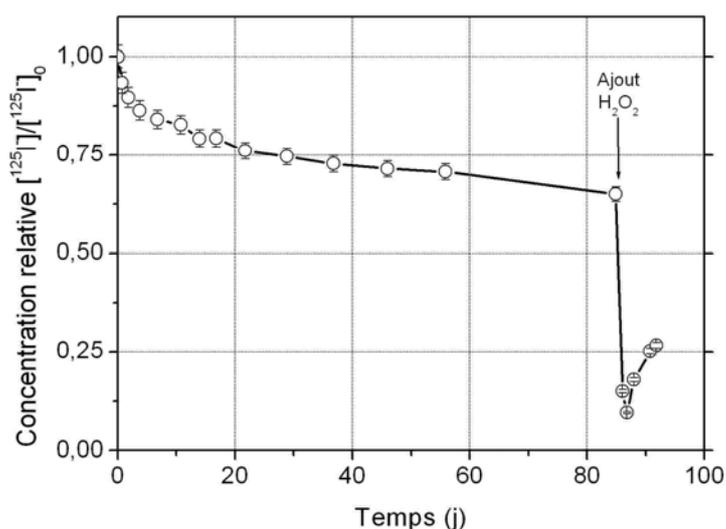


Figure IV.26 : Evolution de la concentration relative en ions ^{125}I en réacteur fermé avant et après ajout d' H_2O_2 , pour l'échantillon EST10425 dans des conditions sans anoxie.

L'ajout de soude à chaud a nécessité le changement du tube en polycarbonate par un tube en polysulfone, avec par conséquent une petite perte de la quantité de solide. Dans ces conditions, la quantité désorbée, très proche de 100 %, nous montre l'efficacité de cette attaque à la soude, même si les incertitudes sur les quantités initialement fixées sur le solide ne nous permettent pas de différencier avec certitude cette quantité désorbée des quantités désorbées par l'ajout de NaI.

Enfin, un essai a été mené par ajout d' H_2O_2 , dans le but d'attaquer la matière organique. La Figure IV.26 présente l'évolution de la concentration relative en ions $^{125}\text{I}^-$ dans le tube batch avant et après ajout d' H_2O_2 . Après ajout, la concentration en ions $^{125}\text{I}^-$ diminue fortement, ceci étant probablement dû au pouvoir oxydant de H_2O_2 (volatilisation de l'iode et/ou oxydation des sites de surface).

d) Conclusions

Les expériences en réacteur fermé nous ont donc permis de caractériser macroscopiquement la rétention des ions $^{125}\text{I}^-$ sur les argilites du Callovo-Oxfordien. Deux types de réaction ont été mises en évidence :

- une rétention « rapide », dont le temps caractéristique est inférieur à 7 jours, indépendante des conditions oxydantes ou anoxiques ;
- une rétention lente et qui se poursuit dans le temps, probablement due à l'interaction entre l'oxygène, la solution et la roche.

Un modèle empirique à deux sites, adapté du modèle proposé par Sheppard et *al.* (1995), permet de représenter cette rétention. Néanmoins, dans les conditions *in situ*, seul le premier processus a une réelle importance, avec un R_d moyen sur les deux échantillons d'environ $0,42 \pm 0,08 \text{ mL.g}^{-1}$.

Outre les conditions oxydantes ou anoxiques, le rapport $[\text{I}]_{\text{totale}}/m_{\text{solide}}$ a une importance prépondérante sur la fraction relative d'iode fixé : l'augmentation de ce rapport entraîne une diminution de la fraction relative sorbée. Les autres facteurs expérimentaux testés, comme l'ajout de glucose ou la surconcentration en ions thiosulfates, n'ont pas d'influence.

Plusieurs expériences de désorption conduites sur certains tubes en conditions oxydantes montrent que la désorption des ions iodures est possible, particulièrement après ajout de NaI et de soude NaOH à chaud. Cette désorption indique qu'une partie des sites de fixation des ions iodures est spécifique à ces ions.

La rétention des ions $^{125}\text{I}^-$ sur l'argilite du Callovo-Oxfordien est donc bien décrite qualitativement et quantitativement en réacteur fermé. Néanmoins, les sites de fixation des ions $^{125}\text{I}^-$ sont encore mal connus.

Pour compléter ces résultats, une étude par spectroscopie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) a été réalisée dans le but de caractériser la nature et l'hétérogénéité de la spéciation de l'iode dans les argilites. Malheureusement, l'iode n'a pas été détecté sur les échantillons naturels d'argilite du Callovo-Oxfordien, la quantité d'iode fixé étant inférieure au seuil de détection de ce dispositif. En conséquence, les spectres XANES n'ont pas pu être mesurés et l'hypothèse de la présence d'iode majoritairement lié à la matière organique par liaison covalente n'a pu être vérifiée. Les résultats détaillés de cette étude sont présentés dans l'Annexe IV.3.

IV.2.2 Etude de la migration des ions $^{125}\text{I}^-$ en colonnes de laboratoire et en cellules de diffusion

Les expériences en réacteur fermé ont montré une rétention lente et partiellement réversible des ions $^{125}\text{I}^-$ sur l'argilite du Callovo-Oxfordien. Néanmoins, la faiblesse de cette fixation et sa lente cinétique ne permettent pas de prédire précisément son influence sur la migration de l'iode.

Dans un premier temps, des expériences en colonne de laboratoire, à différentes échelles de temps, vont compléter les résultats obtenus en réacteur fermé et indiquer la possibilité d'une rétention des ions iodures lorsque ceux-ci sont soumis à un flux convectif et/ou diffusif.

Dans un deuxième temps, des expériences en cellules de diffusion, menées au plus proche des conditions *in situ* et à différentes concentrations en ions iodures, nous permettront de tester un modèle de migration des ions iodures prenant en compte les résultats obtenus en réacteur fermé et en colonne de laboratoire.

a) Expériences en colonne de laboratoire : première caractérisation du transport de $^{125}\text{I}^-$

• Analyse des courbes de percée obtenues par les expériences classique en colonnes de laboratoire

Les Figures IV.27 et IV.28 présentent les courbes de percée caractéristiques de l'ion $^{125}\text{I}^-$ comparées à celles de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$, pour respectivement les échantillons K119/EST10425 et K100.

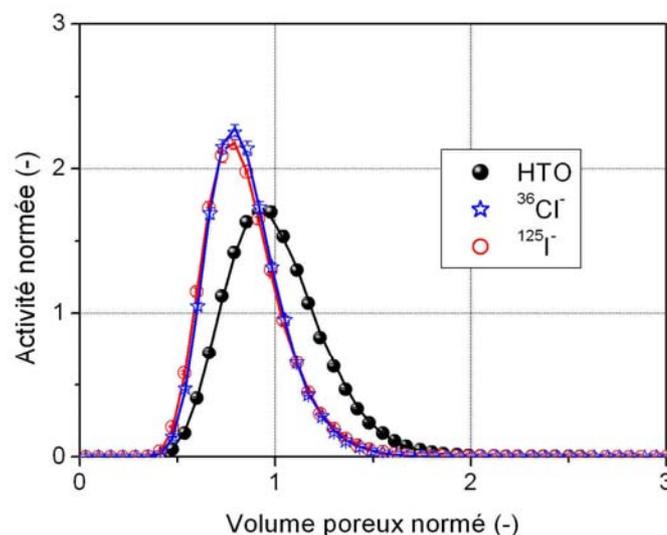


Figure IV.27 : Courbes de percée caractéristiques expérimentales et calculées de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$ / $^{125}\text{I}^-$: eau synthétique ANDRA, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$, colonne K119(2).

Ces figures montrent clairement une analogie entre les courbes de percée des anions $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{125}\text{I}^-$. Elle s'explique par :

- des coefficients de diffusion moléculaire très proches (Tableau I.1) ;
- des tailles d'anions hydratés équivalentes (Tableau IV.6) ;
- la même charge de l'anion, entraînant la même amplitude du phénomène d'exclusion anionique ;

- enfin, on n'observe aucune rétention réversible des ions iodures (pas de retard visible des courbes de percée des ions ^{125}I par rapport aux anions $^{36}\text{Cl}^-$) ni irréversible (Tableau IV.13, bilans en radiotraceurs équivalents pour HTO et ^{125}I).

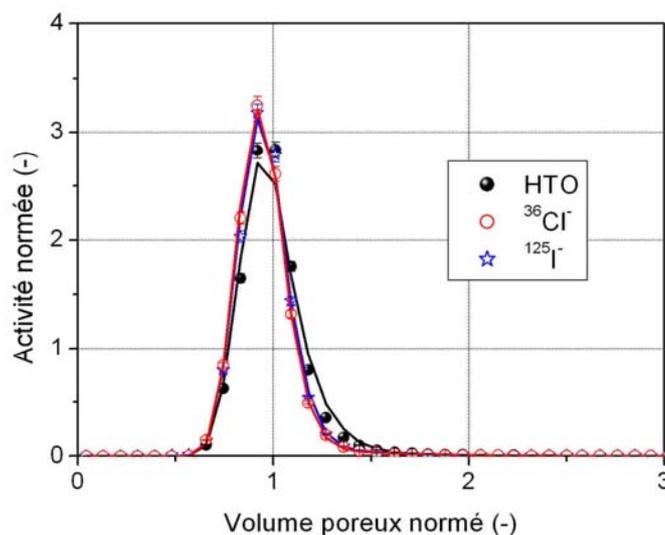


Figure IV.28 : Courbes de percée caractéristiques expérimentales et calculées de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$ / $^{125}\text{I}^-$: eau synthétique ANDRA, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$, colonne K100.

L'absence de rétention des ions iodures est en accord avec les résultats des expériences en réacteur fermé étant donné les faibles temps de séjour dans la colonne (maximum une heure) : pour ces temps caractéristiques, aucune rétention des ions iodures n'avait effectivement été remarquée.

En conséquence, les conclusions sur le comportement du $^{36}\text{Cl}^-$ seront aussi valables pour les ions $^{125}\text{I}^-$:

- l'exclusion anionique va ralentir la migration des ions $^{125}\text{I}^-$ dans le solide en limitant leur accès à une partie de la porosité totale, particulièrement pour les échantillons K119 et EST10425 ;
- ce phénomène est amplifié à plus faible force ionique, comme le prévoit la théorie de la double couche (expérience ANDRA-4, colonne K119(2)).

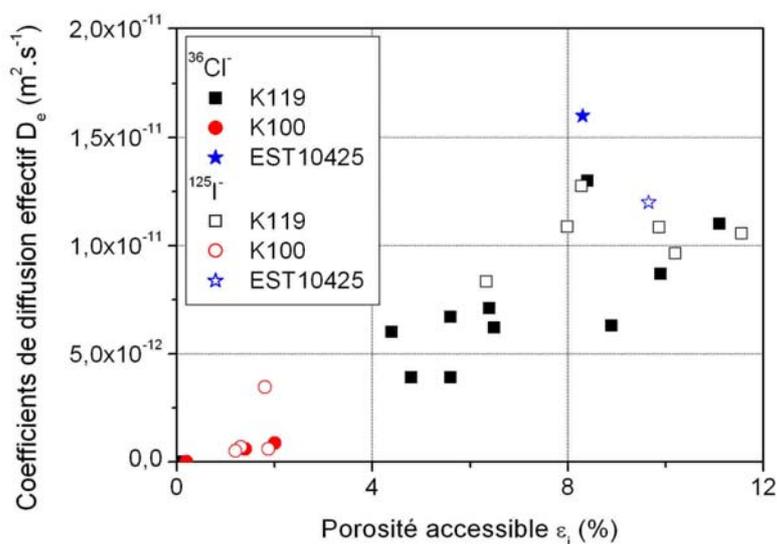
Pour chaque expérience en colonne, les courbes de percée expérimentales ont été modélisées à l'aide du code ALICO, afin de déterminer les paramètres de la diffusion de HTO et $^{125}\text{I}^-$. L'ensemble des courbes de percée expérimentales et calculées sont présentées dans l'Annexe IV.2. Comme sur les Figures IV.27 et IV.28, les modèles discontinus s'ajustent parfaitement aux courbes de percée expérimentales.

Le Tableau IV.13 présente les paramètres diffusifs (ϵ_i ; D_e) calculés pour HTO et $^{125}\text{I}^-$, pour chacune des manipulations. On retrouve pour $^{125}\text{I}^-$, comme c'était le cas pour $^{36}\text{Cl}^-$, des porosités internes tout à fait satisfaisantes et des coefficients de diffusion effectifs toujours supérieurs à l'ordre de grandeur attendu : les commentaires exposés au Chapitre III.1 pour $^{36}\text{Cl}^-$ sont également valables pour $^{125}\text{I}^-$.

La Figure IV.29 compare finalement les paramètres de la diffusion (ϵ_i ; D_e) obtenus à partir des différentes expériences colonne, pour $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{125}\text{I}^-$ et confirme, au niveau quantitatif, l'analogie de comportement en colonne classique entre les anions $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{125}\text{I}^-$.

Tableau IV.13 : Exploitation numérique des différentes courbes de percée expérimentales pour HTO et ^{125}I : taux de restitution et paramètres de la diffusion.

Expérience	Taux de restitution (%)		ε_e (%)	ε_i (%)		D_e ($10^{11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	
	HTO	^{125}I		HTO	^{125}I	HTO	^{125}I
K119(1)							
ANDRA	96,8	93,3	44,9	26,7	10,2	6,5	1,0
ANDRA2	94,5	90,1	44,8	27,7	11,6	6,3	1,1
ANDRA3	67,5	57,4	44,6	26,8	9,9	6,2	1,1
K119(2)							
ANDRA	92,8	92,2	40,5	23,9	8,0	7,0	1,1
ANDRA3	92,4	93,5	40,9	22,2	8,3	6,9	1,3
ANDRA4	56,5	55,3	40,5	24,2	6,3	7,3	0,8
K100							
ANDRA	95,2	94,9	34,8	3,4	1,3	0,54	0,07
ANDRA2	95,0	95,2	36,1	3,2	1,2	0,40	0,05
ANDRA3	89,2	83,5	34,7	4,7	1,8	0,58	0,35
ANDRA4	92,7	92,6	37,1	3,6	1,9	0,47	0,06
EST10425							
ANDRA	91,8	94,2	27,2	15,4	9,6	5,0	1,2

**Figure IV.29 : Comparaison des paramètres de la diffusion (ε_i ; D_e) obtenus à partir des différentes expériences colonne, pour $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{125}\text{I}^-$.**

- **Analyse des courbes de percée obtenues par les expériences de type Stop&Flow**

Dans le cadre des expériences de type Stop&Flow, les anions $^{125}\text{I}^-$ sont injectés dans la colonne puis diffusent dans celle-ci durant des temps caractéristiques variant de 3 jours à plusieurs semaines.

Tableau IV.14 : Taux de restitution des solutés HTO et ^{125}I après les expériences de type Stop&Flow, pour les colonnes K119(2), K100 et EST10425.

Expérience (jours)	Taux de restitution (%)		Rapport ^{125}I /HTO (%)
	HTO	^{125}I	
K119(2)			
3	96,6	79,6	82,4
28	78,6	43,2	54,9
K100			
3	92,7	76,4	82,4
27	100,5	65,2	64,8
EST10425			
8	89,3	79,6	89,2
22	102,4	87,6	85,6
28	94,5	88,3	93,5
61		94,5	100,0

Le Tableau IV.14 présente les taux de restitution des solutés HTO et ^{125}I pour toutes les expériences de type Stop&Flow effectuées. Le rapport des taux de restitution de HTO et ^{125}I met clairement en évidence une rétention irréversible de l'iode sur l'argilite du Callovo-Oxfordien. La Figure IV.30 montre également cette irréversibilité, en comparant la courbe de percée attendue en sortie de colonne à celle réellement obtenue pour l'expérience K119(2)/ 28 jours : l'aire hachurée en rouge correspond dans ce cas à la fraction d'iode fixé par la colonne.

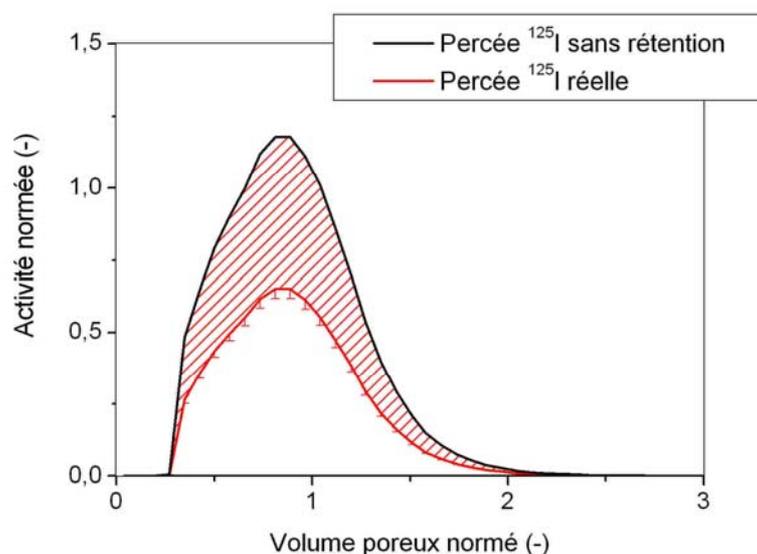


Figure IV.30 : Courbes de percée Stop&Flow de HTO/ ^{125}I et courbes de percée attendue sans rétention de ^{125}I : expérience eau synthétique ANDRA, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$, colonne K119(2), 28 jours.

La Figure IV.31 fait le bilan des quantités fixées par les trois colonnes, en fonction de la durée de l'arrêt. Comme prévu, les colonnes K119(2) et K100 sont bien plus réactives que la colonne EST10425 : on peut relier ce résultat à l'état de conservation plus incertain des deux premiers échantillons. Pour les colonnes K119(2) et K100, la fraction sorbée augmente logiquement avec la durée de l'arrêt, cette fraction sorbée étant totalement irréversible.

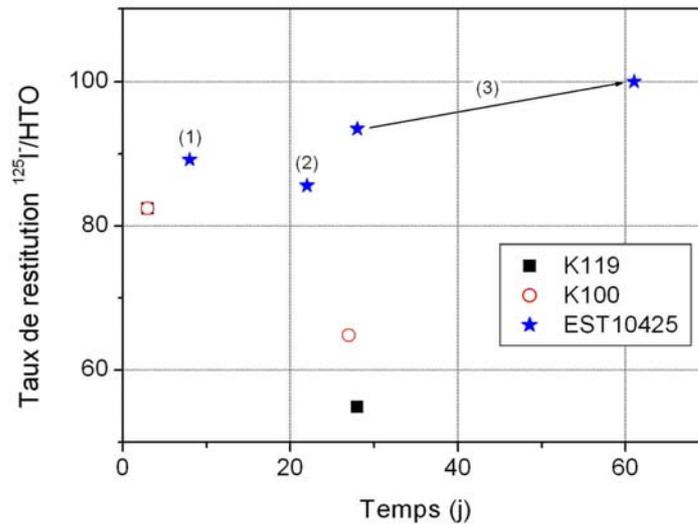


Figure IV.31 : Bilan des expériences de type Stop&Flow : présentation des taux de restitution comparés de HTO et ^{125}I en fonction des colonnes utilisées et du temps d'expérimentation.

Pour la colonne EST10425, la fraction fixée est moindre (entre 10 et 15 % de la quantité injectée) et n'augmente pas avec la durée des arrêts. L'ordre de grandeur de la quantité d'iode sorbé est le même qu'en réacteur batch, même si ces valeurs sont difficilement comparables (quelle est la quantité d'argilite dans la colonne responsable de cette rétention ?).

De plus, dans le cadre du dernier arrêt (1 mois), la totalité de l'iode initialement sorbé a été récupérée 1 mois plus tard nous montrant une lente réversibilité de cette sorption (Figure IV.32). Ce résultat, seulement mis en évidence lors de ce dernier arrêt, nous montre qu'il n'existe pour un échantillon non oxydé qu'un nombre limité de sites irréversibles fixant l'iode.

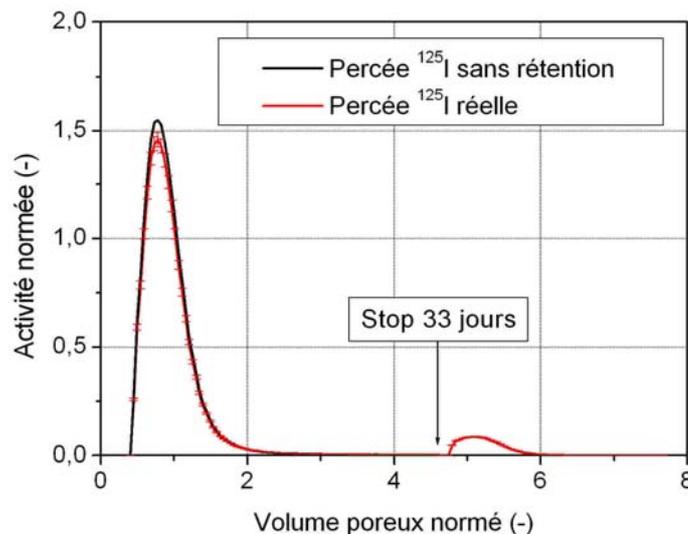


Figure IV.32 : Courbes de percée Stop&Flow de HTO/ ^{125}I et courbes de percée attendues sans rétention de ^{125}I : expérience eau synthétique ANDRA, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$, colonne EST10425, 28 jours et nouvelle récupération au bout de 33 jours supplémentaires.

Les expériences en colonne de type Stop&Flow ont donc montré la possibilité de la rétention des ions $^{125}\text{I}^-$ à l'intérieur des fragments d'argilites lorsque le temps de contact permet l'expression de sa rétention. Cette rétention, partiellement réversible, semble limitée par le nombre de sites (faible quantité d'iode sorbé).

Les résultats obtenus en colonne de laboratoire sont donc en total accord avec les expériences en réacteur fermé :

- la rétention des ions iodures n'est possible que lorsque le temps caractéristique de migration est suffisamment long (plusieurs journées) ;
- cette rétention existe mais est fortement limitée lorsque l'on se rapproche au plus des conditions anoxiques rencontrées *in situ*.

On pourra donc s'attendre, lors des expériences en cellules de diffusion, à une rétention des ions iodures à faible concentration. Il s'agit maintenant de vérifier si cette rétention est équivalente à celle déterminée en réacteur fermé ou si, comme pour les ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, l'exclusion anionique limite cette rétention pour un échantillon de roche intact.

b) Expériences en cellules de diffusion

Les courbes de flux de HTO et $^{125}\text{I}^-$ vont tout d'abord être comparées avec celles obtenues pour HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ sur les mêmes échantillons EST10425 et EST10577. Cette comparaison permettra une première analyse qualitative du comportement de $^{125}\text{I}^-$ dans une roche intacte. Les courbes de flux ont ensuite été modélisées pour déterminer les paramètres de la diffusion (α ; D_e) et les comparer aux valeurs obtenues en réacteur fermé et en colonne de laboratoire.

• Analyse qualitative des courbes de flux de HTO et $^{125}\text{I}^-$ en cavité aval des cellules de diffusion : comparaison avec le comportement de $^{36}\text{Cl}^-$

Les Figures IV.33 et IV.34 présentent respectivement les flux instantanés d'HTO en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour les échantillons EST10425 et EST10577.

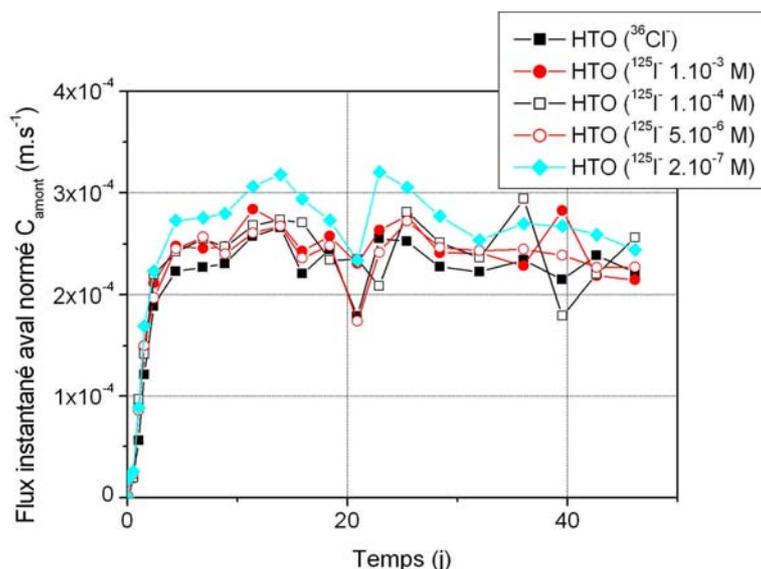


Figure IV.33 : Flux instantanés d'HTO en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST10425.

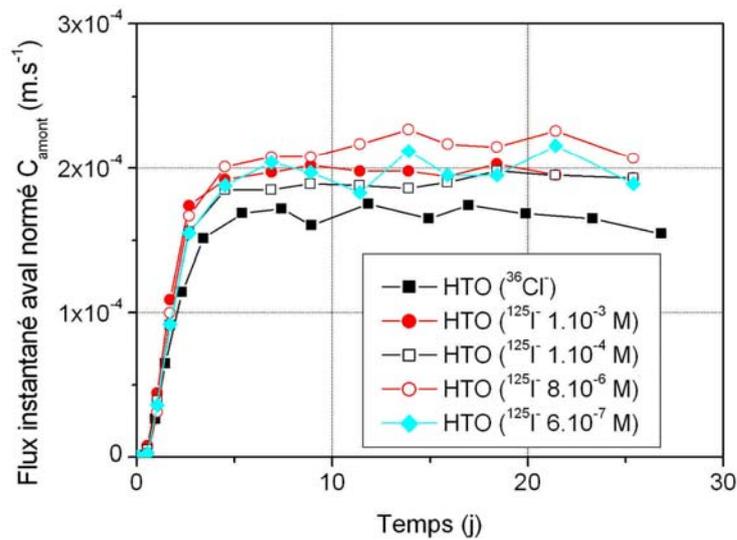


Figure IV.34 : Flux instantanés d'HTO en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST10577.

On remarque en règle générale une assez bonne homogénéité des flux de HTO, même si deux expériences s'éloignent sensiblement des autres flux diffusifs (expérience EST10425 HTO/ $^{125}\text{I}^-$ 2.10^{-7} mol.L $^{-1}$ et expérience EST10577 HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$). On retiendra donc que certaines hétérogénéités sont mises en évidence même à l'échelle de l'échantillon carotté (20 cm). Enfin, comme attendu, la concentration en iode n'a pas d'effet sur la diffusion de l'eau tritiée.

Les Figures IV.35 et IV.36 présentent respectivement les flux instantanés de $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{125}\text{I}^-$ (toutes concentrations) en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour les échantillons EST10425 et EST10577.

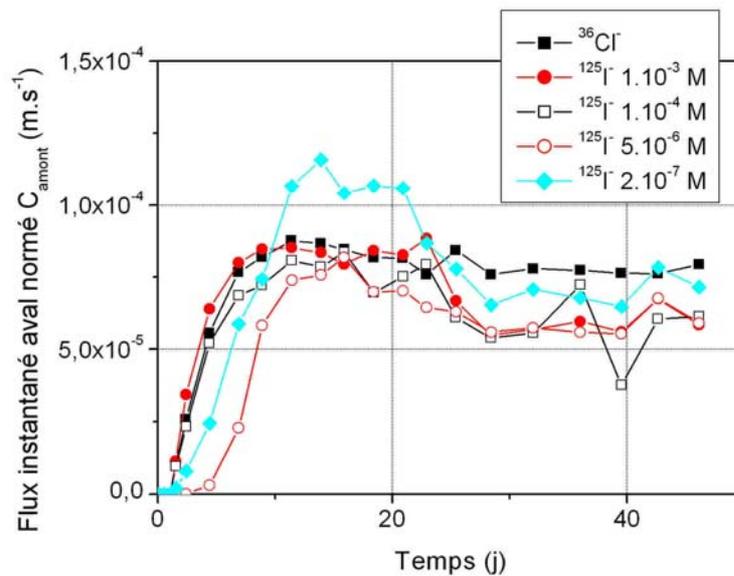


Figure IV.35 : Flux instantanés de $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{125}\text{I}^-$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST10425.

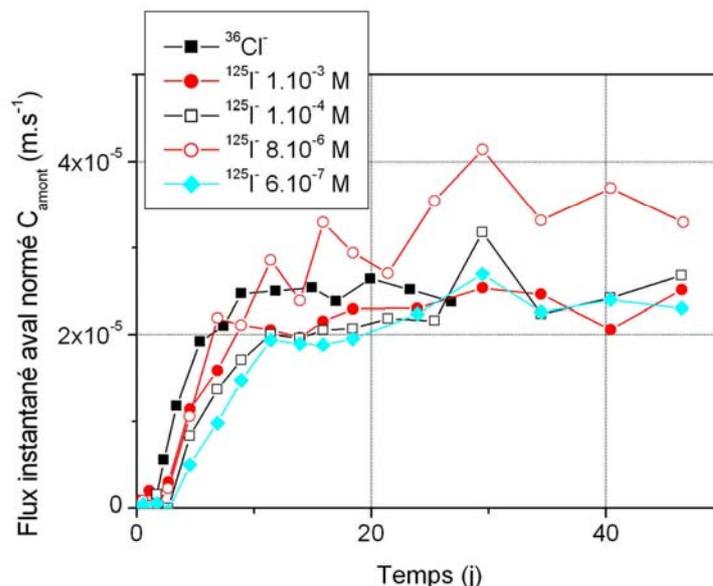


Figure IV.36 : Flux instantanés de $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{125}\text{I}^-$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST10577.

Pour la première série sur l'échantillon EST10425, on note un comportement particulier à partir du 20-25^{ème} jour, pour toutes les cellules. Cet effet, déjà rencontré au Chapitre III.2, s'explique par une nette diminution de la température en zone active, les expériences ayant été lancés durant l'été : une fois la température stabilisée autour de sa valeur objectif (21°C), les flux diminuent pour se stabiliser à leur valeur représentative du régime permanent de diffusion.

Les expériences menées sur les deux échantillons sont ensuite comparées aux expériences conduites avec le traceur anionique de référence $^{36}\text{Cl}^-$.

Une première interprétation qualitative amène à souligner les points suivants :

- pour les concentrations élevées en iode ($10^{-4}/10^{-3}$ mol.L⁻¹), les flux d' $^{125}\text{I}^-$ ne sont pas significativement différents de celui du $^{36}\text{Cl}^-$;
- pour les concentrations les plus faibles en iode ($10^{-7}/10^{-6}$ mol.L⁻¹), le flux d' $^{125}\text{I}^-$ présente un retard significatif sur celui de $^{36}\text{Cl}^-$, ce qui témoigne d'une rétention chimique significative au cours de leur diffusion dans les deux échantillons d'argilite ;
- le retard à la diffusion est particulièrement important pour l'échantillon EST10425, alors que les deux échantillons présentent pourtant une réactivité équivalente en réacteur fermé ;
- les parties horizontales des courbes, représentatives du régime permanent en $^{36}\text{Cl}^-$ et en $^{125}\text{I}^-$, restent assez proches malgré de légères hétérogénéités ainsi mises en évidence : ce point permet à nouveau de souligner la bonne analogie entre les ions $^{125}\text{I}^-$ et des $^{36}\text{Cl}^-$ vis-à-vis du processus physique de diffusion.

Ces légères hétérogénéités, valables à la fois pour HTO et les solutés anioniques alors que l'on teste cette fois-ci des disques provenant de mêmes carottes, annoncent des difficultés pour estimer les porosités accessibles à la diffusion ε_i des ions iodures : ce point est détaillé dans le prochain paragraphe.

- **Détermination des paramètres du transport de HTO et ^{125}I en cellules de diffusion**

Principe d'estimation des paramètres du transport

Pour les expériences sur l'échantillon EST10577, où aucun comportement anormal n'a été relevé, la modélisation des flux diffusifs s'effectue simplement, en considérant des températures moyennes au cours de l'expérience de $20,7^\circ\text{C}$ pour l'expérience HTO/ ^{36}Cl (seconde série d'expériences) et de $21,3^\circ\text{C}$ pour les autres expériences (troisième série d'expériences). Les coefficients de diffusion moléculaires de HTO, ^{36}Cl et ^{125}I , nécessaires pour la prise en compte du rôle des frittés, sont corrigés en conséquence.

Pour les expériences menées sur l'échantillon EST10425, nous avons vu au précédent paragraphe qu'une soudaine chute de la température en fin d'été avait considérablement perturbé la valeur des flux diffusifs de HTO, ^{36}Cl et ^{125}I . Plusieurs optimisations des courbes de flux ont été proposées pour prendre en compte cette perturbation (Figure IV.37).

La solution d'une optimisation sur la totalité des points expérimentaux n'a évidemment pas été retenue.

Initialement, une solution intermédiaire a été privilégiée en modélisant les courbes de flux sans prendre en compte les points intermédiaires (Bazer-Bachi et Grenut, 2005). Dans ce cas là, la valeur du flux diffusif est déterminée par les derniers points, les premiers points permettant ensuite de déterminer le facteur de capacité α . Cette solution n'est néanmoins pas idéale vu qu'elle considère lors du régime transitoire un coefficient de diffusion D_e inférieur au coefficient de diffusion D_e réel du début d'expérience : cette approximation ayant un fort impact sur les valeurs des facteurs de capacité α (Tableau IV.15), elle n'a donc finalement pas été retenue.

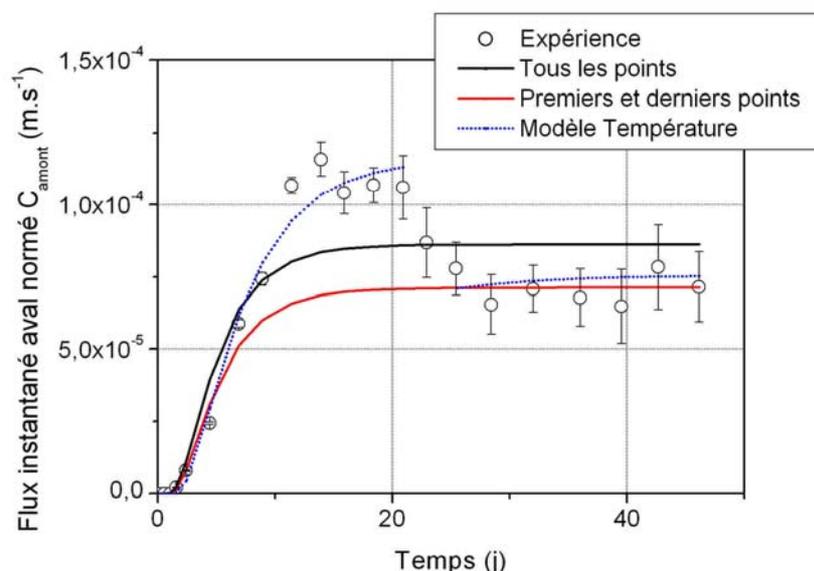


Figure IV.37 : Flux instantanés de ^{125}I en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST10425 et pour une concentration de $2.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, avec différents modèles de diffusion appliqués.

Finalement, le flux diffusif a été, dans un premier temps, optimisé sur les premières valeurs ($t < 20$ jours) afin de caractériser le facteur de capacité α . Puis, dans un deuxième temps, ce

facteur a été utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion effectif D_e , en fin d'expérience, où la température est connue (20,8°C).

Le Tableau IV.15 montre l'impact sensible de ce raisonnement sur les valeurs des facteurs de capacité α par rapport aux valeurs déterminées par les autres solutions.

Tableau IV.15 : Facteurs de capacité α et coefficients de diffusion effectifs D_e de $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{125}\text{I}^-$ ($2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) pour l'échantillon EST10425, suivant le mode d'optimisation envisagé.

Optimisation	Tous les points		Premiers et derniers points		Séparation des points Effet température	
	α (-)	D_e ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	α (-)	D_e ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	α (-)	D_e ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
Cellule 49 $^{36}\text{Cl}^-$	17,4	$9,3 \cdot 10^{-12}$	16,8	$9,1 \cdot 10^{-12}$	20,3	$9,1 \cdot 10^{-12}$
Cellule 53 $^{125}\text{I}^- 2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$	30,2	$9,3 \cdot 10^{-12}$	26,1	$7,7 \cdot 10^{-12}$	57,7	$8,2 \cdot 10^{-12}$

Analyse quantitative de la diffusion de HTO et $^{125}\text{I}^-$ dans les argilites du Callovo-Oxfordien : mise en évidence de l'influence de la rétention chimique de $^{125}\text{I}^-$

Les Tableaux IV.16 et IV.17 présentent les paramètres de transport (α ; D_e) de HTO, $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{125}\text{I}^-$ obtenus par ajustement des modèles numériques sur les courbes de flux expérimentaux, pour les échantillons EST10425 et EST10577. Les courbes de flux ainsi que les courbes modélisées associées aux paramètres diffusifs de ces tableaux sont présentées dans l'Annexe IV.2.

Il apparaît nettement en consultant les Tableaux IV.16 et IV.17, ainsi que la Figure IV.38, que les valeurs correspondants aux essais réalisés à $^{125}\text{I}^-$ avec une faible concentration en iode stable présentent un facteur de capacité significatif, particulièrement pour l'échantillon EST10425. Par contre, pour les concentrations élevées en iode stable, les valeurs de α ne sont pas significativement différentes entre $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{125}\text{I}^-$.

Tableau IV.16 : Facteurs de capacité α et coefficients de diffusion effectifs D_e de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$ / $^{125}\text{I}^-$ pour l'échantillon d'argilite EST10425. Estimation du rapport de distribution R_d pour $^{125}\text{I}^-$.

Cas Expérimental	Facteurs de capacité α (%)		D_e ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)		Rapport $D_e^{\text{Anion}}/D_e^{\text{HTO}}$	R_d ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
	HTO	Anion	HTO	Anion		
Cellule 49 $^{36}\text{Cl}^-$	23,2	20,3	$2,8 \cdot 10^{-11}$	$9,1 \cdot 10^{-12}$	0,33	0
Cellule 50 $^{125}\text{I}^- 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	21,8	16,6	$3,0 \cdot 10^{-11}$	$6,9 \cdot 10^{-12}$	0,23	0
Cellule 51 $^{125}\text{I}^- 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	21,4	17,9	$2,9 \cdot 10^{-11}$	$6,8 \cdot 10^{-12}$	0,23	0,005
Cellule 52 $^{125}\text{I}^- 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	22,3	70,5	$2,7 \cdot 10^{-11}$	$7,5 \cdot 10^{-12}$	0,28	0,235
Cellule 53 $^{125}\text{I}^- 2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$	26,9	57,7	$3,1 \cdot 10^{-11}$	$8,2 \cdot 10^{-12}$	0,26	0,179

Tableau IV.17 : Facteurs de capacité α et coefficients de diffusion effectifs D_e de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$ / $^{125}\text{I}^-$ pour l'échantillon d'argilite EST10577. Estimation du rapport de distribution R_d pour $^{125}\text{I}^-$.

Cas Expérimental	Facteurs de capacité α (%)		D_e ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)		Rapport $D_e^{\text{Anion}}/D_e^{\text{HTO}}$	R_d ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
	HTO	Anion	HTO	Anion		
Cellule 56 $^{36}\text{Cl}^-$	19,3	6,4	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$2,9 \cdot 10^{-12}$	0,15	0
Cellule 57 $^{125}\text{I}^-$ $1 \cdot 10^{-3}$ M	21,5	8,3	$2,3 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-12}$	0,11	0
Cellule 58 $^{125}\text{I}^-$ $1 \cdot 10^{-4}$ M	21,1	10,8	$2,2 \cdot 10^{-11}$	$2,7 \cdot 10^{-12}$	0,12	0,011
Cellule 59 $^{125}\text{I}^-$ $8 \cdot 10^{-6}$ M	24,7	14,8	$2,7 \cdot 10^{-11}$	$4,1 \cdot 10^{-12}$	0,15	0,029
Cellule 60 $^{125}\text{I}^-$ $5 \cdot 10^{-7}$ M	22,2	12	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$2,9 \cdot 10^{-12}$	0,12	0,016

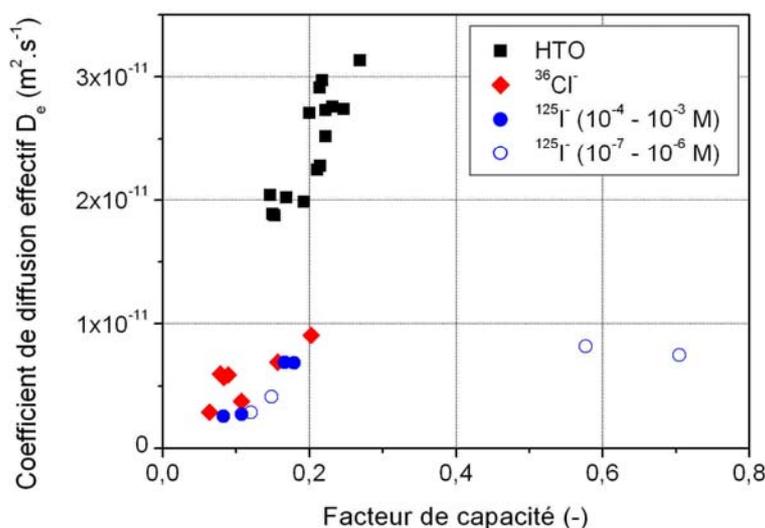


Figure IV.38 : Comparaison des facteurs de capacité α et des coefficients de diffusion effectifs D_e de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$ / $^{125}\text{I}^-$, pour les échantillons étudiés dans ce mémoire.

Les facteurs de capacité α de HTO (ou porosité accessible à la diffusion ε_i) ainsi que les valeurs des coefficients de diffusion effectifs D_e confirment la présence d'hétérogénéités à l'échelle de l'échantillon carotté. Pour déterminer les valeurs de R_d de l'iode, il s'agit, pour chaque échantillon, de choisir un échantillon de référence dont les propriétés de diffusion et de porosité accessible à HTO soient au plus proche des autres échantillons. Les propriétés de diffusion de $^{36}\text{Cl}^-$ et de $^{125}\text{I}^-$ pour des concentrations élevées en iode stable étant sensiblement les mêmes, ce choix s'effectue entre les valeurs de $\alpha(^{36}\text{Cl}^-)$ et $\alpha(^{125}\text{I}^-, 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$. Pour les deux échantillons, ce sont les cellules 50 et 57 qui ont, en conséquence, été choisies comme référence. Une autre solution, non retenue ici, aurait pu être d'estimer la valeur de α par interpolation.

A noter que ce choix n'influence que légèrement les valeurs de R_d , particulièrement pour l'échantillon EST10425, l'impact étant dans ce cas là largement inférieur à l'influence du mode de prise en compte des variations de température.

Ces calculs permettent donc de fournir des estimations de R_d pour $^{125}\text{I}^-$ en fonction de la concentration en iode stable. On note effectivement une différence nette entre les valeurs relevées à forte concentration ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) et à faible concentration (environ $10^{-7}/10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$). Pour les deux échantillons, les valeurs ne suivent néanmoins pas strictement la gamme de concentrations, les R_d obtenus à environ $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ étant, dans chaque cas, inférieures à celles obtenues à environ $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Ce résultat peut être expliqué par l'effet de l'hétérogénéité des échantillons sur la rétention des ions $^{125}\text{I}^-$.

Alors que les expériences menées en réacteur fermé avaient montré une rétention équivalente de l'iode sur chacun des échantillons, les facteurs de capacités plus élevés pour l'échantillon EST10425 montrent que la rétention dans les deux échantillons intacts est significativement différente. Une accessibilité différente des sites réactionnels est l'explication privilégiée, l'échantillon EST10577 moins réactif étant celui qui présente l'exclusion anionique la plus importante (valeur des rapports $D_e^{\text{Anion}}/D_e^{\text{HTO}}$, Tableaux AIV.16 et AIV.17). Le fait que les valeurs des rapports de distribution R_d soient inférieures, même pour l'échantillon EST10425, à celles obtenues en réacteur fermé, confirme cette hypothèse.

IV.2.3 Conclusions

Des expériences en réacteur fermé, en colonnes de laboratoire et en cellules de diffusion ont été menées dans le but de décrire la migration de l'anion $^{125}\text{I}^-$, *i. e.* le couplage des processus diffusifs et de réactivité chimique, dans les argilites du Callovo-Oxfordien.

Les expériences en réacteur fermé, moyen de référence pour l'étude de la phénoménologie de la réaction chimique, ont été conduites afin de quantifier la réactivité des ions $^{125}\text{I}^-$ dans les argilites. Les résultats mettent en évidence une rétention des ions $^{125}\text{I}^-$ faible et lente, suivant deux processus réactionnels. Parmi les paramètres d'influence, le rapport entre la concentration en iode et la masse d'argilite $[\text{I}]_{\text{total}}/m_{\text{solide}}$ et les conditions oxygènes ou anoxiques jouent un rôle prépondérant. Les expériences de désorption font apparaître différents niveaux de réversibilité, certains sites de sorption semblant spécifiques aux ions iodures.

Ces sites de fixation de l'iode sont mal connus, comme l'ont montré les conclusions du travail bibliographique (Chapitre I.4). Une étude par spectroscopie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) a été réalisée dans le but de caractériser la nature et la force des liaisons entre l'iode et l'argilite. Mais, du fait de la faible quantité d'iode fixé sur l'argilite, aucun résultat probant n'a pu être obtenu.

Dans un deuxième temps, des expériences en colonne de laboratoire ont été effectuées dans le but de caractériser la rétention des ions $^{125}\text{I}^-$ dans des fragments d'argilite, à différentes échelles de temps. Les résultats obtenus sont en accord avec les conclusions précédentes : une faible rétention, partiellement réversible, n'est possible que si le temps caractéristique de migration dans la colonne est suffisamment long. Le rôle des conditions oxygènes ou anoxiques, plus particulièrement l'état de conservation des échantillons, est une nouvelle fois établi. Par contre, pour un temps de migration faible, on retrouve une analogie des propriétés de transport entre les ions $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{125}\text{I}^-$, ce qui est en accord avec les propriétés très proches de ces deux anions.

Finalement, deux séries d'essais en cellules de diffusion, dédiées à l'étude de la rétention chimique de l'iode sur l'argilite lors de sa diffusion dans la roche intacte, ont confirmé, sans aucune ambiguïté, cette rétention et ont abouti à sa quantification qui varie significativement suivant l'échantillon considéré. L'hétérogénéité de la formation argileuse à petite échelle et surtout l'importance du phénomène d'exclusion anionique sont des facteurs qui, outre les variations de concentration en iode, vont fortement influencer les valeurs des rapports de distribution R_d .

En conséquence, la construction d'un modèle couplant un modèle simple de rétention des ions iodures (R_d obtenus en réacteurs fermés) avec un transport diffusif des ions $^{125}\text{I}^-$ équivalent à celui de l'anion référence $^{36}\text{Cl}^-$ pourra, dans certains cas, fortement s'éloigner de la réalité de la migration de l'iode dans les échantillons compacts d'argilite.

Conclusion générale du chapitre IV

La rétention et la migration des anions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $^{125}\text{I}^-$ ont été étudiées à partir d'expériences en réacteur fermé, en colonnes de laboratoire et en cellules de diffusion.

Les expériences en réacteur fermé ont permis de caractériser la rétention de ces deux anions sur les argilites du Callovo-Oxfordien. Ces réactions ont été quantifiées ($0,57 \pm 0,16 \text{ mL.g}^{-1}$ pour $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $0,42 \pm 0,08 \text{ mL.g}^{-1}$ pour $^{125}\text{I}^-$) même si, dans les deux cas, les sites de fixation n'ont pas été clairement spécifiés.

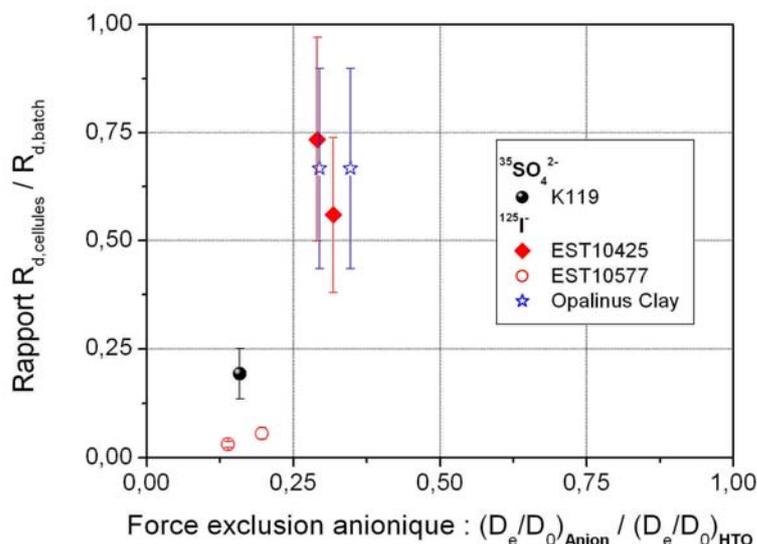


Figure IV.39 : Comparaison de l'intensité du phénomène d'exclusion anionique (rapport entre les facteurs géométriques des anions et de HTO) et du rapport des R_d en cellules de diffusion et en réacteur fermé, pour $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $^{125}\text{I}^-$ et les échantillons étudiés dans ce mémoire ainsi que pour $^{125}\text{I}^-$ et deux échantillons de l'Opalinus Clay (Lauber et al., 2000 ; Van Loon et al., 2003).

Les expériences en colonnes de laboratoire et en cellules de diffusion ont confirmé et complété ces résultats. Néanmoins, les valeurs des rapports de distribution R_d ont toujours été en deçà des valeurs obtenues en batch montrant que, pour les anions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $^{125}\text{I}^-$, les

expériences en réacteur fermé (système avec des particules d'argilite fortement dispersées) ne permettent pas de prévoir les quantités réellement fixées au cours de la migration de ces anions dans les échantillons compacts.

Les principales explications de ces écarts sont :

- l'hétérogénéité à l'échelle centimétrique de la formation argileuse qui joue un rôle déterminant sur la rétention de ces anions ;
- l'exclusion anionique qui limite l'accès de ces deux anions aux sites de fixation.

Ainsi, un modèle chimie-transport, construit à partir des données générales de transport diffusif (obtenues pour l'anion référence $^{36}\text{Cl}^-$) et des données de rétention mesurées en réacteur fermé, ne représentera donc pas le transport réel des anions faiblement réactifs $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $^{125}\text{I}^-$. A notre connaissance, ce résultat, qui a des conséquences très importantes pour les calculs de sûreté, n'avait jusqu'alors jamais été mis en évidence.

Pour améliorer la modélisation prédictive du transport diffusif de ces anions, nous proposons d'inclure dans ces modèles une corrélation permettant de prendre en compte l'intensité de l'exclusion anionique. Cette correction est établie entre le rapport des R_d mesurés en cellules de diffusion et en réacteurs fermés ($R_{d, \text{cellules}}/R_{d, \text{batch}}$) et le rapport des facteurs géométriques G (D_e/D_0) des anions et de HTO qui représente une mesure de l'intensité de l'exclusion anionique. Cette comparaison a été représentée, pour les deux anions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $^{125}\text{I}^-$, sur la Figure IV.39 (données du présent mémoire et données pour deux échantillons d'Opalinus Clay).

Les conditions physico-chimiques et thermodynamiques au sein d'une matrice de diffusion sont éloignées des conditions en réacteur fermé qui, dans beaucoup de cas, ne seront pas représentatives des conditions *in situ*. Dans le cas d'une exclusion anionique très forte ($G_{\text{Anion}}/G_{\text{HTO}} \rightarrow 0$), les anions réactifs ne pourront ainsi plus accéder aux sites de fixation ($R_{d, \text{cellules}} \rightarrow 0$). Dans le cas inverse, sans exclusion anionique, on peut par contre s'attendre à des valeurs de R_d qui coïncident pour les deux systèmes expérimentaux.

La loi intermédiaire reste à déterminer, même si une tendance générale semble se dégager, avec une diminution du rapport $R_{d, \text{cellules}}/R_{d, \text{batch}}$ pour une plus forte intensité d'exclusion anionique. Etant donné le nombre limité de points, l'extrapolation de cette tendance à une loi générale nécessitera d'être validée par des expériences complémentaires sur de nouveaux échantillons et/ou avec d'autres anions.

Elle offre en tout cas une perspective d'avancée significative pour les modèles de transport diffusif permettant de prédire la migration des anions dans les milieux argileux compacts.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse avait pour objectif de tester la faisabilité d'un modèle de **migration** couplant les processus de réactivité chimique et de transport en milieu poreux dans le but de décrire la migration des solutés anioniques ($^{36}\text{Cl}^-$, traceur anionique de référence, et $^{35}\text{SO}_4^{2-}/^{125}\text{I}^-$, deux anions d'intérêt potentiellement réactifs) dans les milieux argileux compacts. L'application visée concerne les études de sûreté destinées à prévoir la migration des radionucléides dans les argilites du Callovo-Oxfordien (COx), roche hôte du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne.

Cet objectif a nécessité une méthodologie adaptée afin de caractériser et mesurer les différents processus gouvernant la migration. L'étude bibliographique a, tout d'abord, permis de mettre en évidence :

- 1) l'importance du phénomène d'**exclusion anionique** qui limite la diffusion des anions vis-à-vis de celle de l'eau ;
- 2) la possibilité d'interactions chimiques, *a priori* significativement différentes, entre les anions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $^{125}\text{I}^-$ et les argilites du COx.

Le choix d'un modèle chimie-transport, construit à partir des données générales de transport diffusif (obtenues pour l'anion référence $^{36}\text{Cl}^-$) et d'une description des interactions physico-chimiques à partir d'un modèle simple, a initialement été retenue. Une stratégie expérimentale a alors été définie pour étudier séparément les processus de **diffusion** et de **réétention**, avant d'étudier leur **couplage**. Les expériences en **réacteur fermé** ont été privilégiées car elles sont traditionnellement la référence pour quantifier la réactivité des anions dans les argilites du COx, en déterminant les principaux paramètres d'influence. Les expériences en **colonnes de laboratoire** et en **cellules de diffusion** ont ensuite été utilisées, avec différentes échelles de temps et niveaux de précision, pour :

- caractériser le processus de diffusion par l'étude de la migration du traceur non réactif $^{36}\text{Cl}^-$, sur plusieurs échantillons de la formation argileuse ;
- quantifier le couplage des processus de diffusion et de réétention pour les anions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $^{125}\text{I}^-$.

Les expériences en colonne de laboratoire ont confirmé la différence de comportement diffusif de l'anion référence $^{36}\text{Cl}^-$ et du traceur de l'eau HTO (eau tritiée), en mettant en évidence l'effet important de l'exclusion anionique. L'intensité de cette exclusion varie fortement suivant la minéralogie des échantillons d'argilite et la force ionique des solutions d'élué.

La modélisation de l'écoulement en colonnes de laboratoire par une approche "modèle étagé discret" a par la suite permis de déterminer une première série de paramètres de transport (ε_i , porosité accessible à la diffusion, et D_e , coefficient de diffusion effectif) pour les deux solutés. Cette détermination a été affinée par la création d'un nouveau code de calcul, ALICO, dont le but est de modéliser conjointement le transport de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$. Néanmoins, malgré ces améliorations numériques, les valeurs des coefficients de diffusion effectif D_e sont surestimés par rapport aux mesures attendues. Cet écart montre les limites de la modélisation du transport dans des grains d'argilite considérés comme parfaitement sphériques.

Une étude théorique a donc été menée en considérant des formes plus représentatives de la forme réelle des fragments : les coefficients de diffusion effectif D_e obtenus se rapprochent

des valeurs attendues, même si la caractérisation géométrique expérimentale des particules d'argilite ne permet pas leur réelle quantification. Enfin, malgré les écarts, cette approche expérimentale reste très attractive, le comportement relatif des différents traceurs étant conservé. Les expériences en colonne de laboratoire, moins longues et moins coûteuses que les expériences en cellules de diffusion, offrent donc une alternative intéressante pour la mesure du transport diffusif.

La relation entre l'intensité de l'exclusion anionique et les caractéristiques minéralogiques des échantillons a ensuite été précisée par une série d'expériences en cellules de diffusion, moyen de référence pour la quantification des paramètres de la diffusion des solutés. Les résultats de ces expériences nous montrent la très grande variabilité du phénomène d'exclusion anionique : les paramètres de transport de $^{36}\text{Cl}^-$ sont donc beaucoup plus variables que ceux de HTO. L'incertitude sur les caractéristiques minéralogiques des échantillons ne nous autorise malheureusement pas à prédire cette variabilité : seul le faciès de l'échantillon semble avoir une influence, sans toutefois expliquer à lui seul les différences observées.

Cette série d'expériences permet néanmoins de décrire avec succès le transport diffusif de l'anion référence $^{36}\text{Cl}^-$ dans tous les échantillons d'argilite utilisés, condition *sine qua non* pour la construction d'un modèle chimie-transport.

La rétention des anions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $^{125}\text{I}^-$ sur les argilites du COx a par la suite été caractérisée et quantifiée par des expérimentations menées en réacteur fermé. Une rétention rapide, faible et réversible pour l'anion $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ a été mise en évidence. L'utilisation des colonnes de laboratoire, particulièrement adaptées pour l'étude de ce type d'interactions, permet de représenter cette rétention par une isotherme de type Langmuir. La rétention est également faible pour l'anion $^{125}\text{I}^-$, mais elle est beaucoup plus lente et partiellement réversible dans des conditions oxydiques. Les expériences en réacteur fermé soulignent également l'effet de la concentration en ions iodures et surtout l'importance de la maîtrise des conditions oxydiques/anoxiques. Ces deux observations ont été confirmées par les expériences en colonne de laboratoire, à différentes échelles de temps. Pour les deux anions, les sites de fixation n'ont pu être clairement spécifiés.

La migration de ces deux anions a ensuite été étudiée en cellules de diffusion. La migration des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et des ions $^{125}\text{I}^-$ à faible concentration est, dans les deux cas, retardée par rapport au traceur anionique $^{36}\text{Cl}^-$. Cependant, ce retard est moindre que celui prévu par un modèle chimie-transport construit à partir des données générales de transport diffusif (obtenues pour l'anion référence $^{36}\text{Cl}^-$) et des données de rétention mesurées en réacteur fermé. Outre l'effet de l'hétérogénéité de la formation à petite échelle, cette déviation s'explique principalement par des intensités différentes du phénomène d'exclusion anionique qui, suivant les échantillons d'argilite, limite plus ou moins l'accessibilité des différents sites de fixation. Ce résultat est, à notre connaissance, la première mise en évidence de l'influence de ce phénomène sur les processus de rétention chimique. La prise en compte de l'intensité de l'exclusion anionique est indispensable pour le développement d'un modèle de migration des solutés anioniques dans les milieux argileux compacts.

Le développement d'un modèle prédictif de migration pour les solutés anioniques repose donc essentiellement sur la quantification de l'influence du phénomène d'exclusion anionique. Cette quantification nécessitera des études complémentaires, sur de nouveaux échantillons de la formation et/ou anions réactifs. Ces études et la construction du modèle associé représentent la principale perspective de ce travail de thèse.

D'autres champs d'investigation s'offrent à la suite de ce travail. Il serait tout d'abord intéressant de compléter, à partir d'une caractérisation plus précise des échantillons, les relations entre l'intensité du phénomène d'exclusion anionique et la minéralogie/texture des échantillons d'argilite.

La rétention des ions iodures sur les argilites du COx mérite également d'être caractérisée au niveau microscopique. Des études microscopiques et/ou par microablation laser pourraient permettre d'identifier les modes de fixation de l'iode sur les argilites et/ou leurs composants par la connaissance de son environnement chimique et de son état d'oxydation. Une grande attention devra être portée au choix de la méthode expérimentale, en considérant particulièrement les seuils de détection des différents dispositifs.

La rétention des ions iodures a également mis en évidence l'effet de certaines hétérogénéités, probablement d'ordre minéralogique. La technique de microablation laser pourrait être utilisée dans le but de mettre en évidence ces effets et d'étudier la faisabilité d'un modèle général de transport intégrant ces hétérogénéités. Ces considérations rejoignent les problèmes de changements d'échelle, qui visent à transposer les données mesurées en laboratoire (échelle : centimètre) sur toute une formation rocheuse (échelle : hectomètre).

Enfin, les résultats intéressants obtenus en colonne de laboratoire nous laissent envisager la possibilité d'une précision encore meilleure sur la valeur des coefficients de diffusion effectifs. Cet objectif pourra être atteint grâce à une caractérisation plus précise de la géométrie des particules d'argilite.

L'ensemble de ces travaux devrait permettre d'améliorer notablement le pouvoir prédictif des modèles de migration des solutés anioniques dans les roches argileuses compactes.

Tables des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Schéma du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne.	10
Figure I.2 : Position des différents forages scientifiques lointains.	11
Figure I.3 : Composition minéralogique moyenne de la formation du Callovo-Oxfordien.	11
Figure I.4 : Variation de la composition minéralogique du Callovo-Oxfordien (entre -422 à -504 mètres) le long du forage EST205 (Caillaud et <i>al.</i> , 2001).	12
Figure I.5 : Classification des argiles selon la combinaison des feuillets (Stumm et Morgan, 1981).	13
Figure I.6 : Origine des charges non permanentes à la surface des argiles : exemple de la kaolinite (d'après Roussel, 2001).	14
Figure I.7 : Structure de la kaolinite (d'après Roussel, 2001).	14
Figure I.8 : Structures comparées de la smectite et de l'illite (d'après Roussel, 2001).	15
Figure I.9 : Structure de la chlorite (d'après Roussel, 2001).	16
Figure I.10 : Structure de l'interface électriifiée pour le modèle à capacité constante (CCM), le modèle de la double couche diffuse (DLM) et le modèle à trois couches (TLM) (d'après Tiffreau, 1996).	17
Figure I.11 : Forme des isothermes linéaires (a), de Langmuir (a) et de Freundlich (b).	19
Figure I.12 : Définition des différentes porosités.	21
Figure I.13 : Images de la tortuosité (a) et la constrictivité (b).	22
Figure I.14 : Volume élémentaire de milieu poreux.	23
Figure I.15 : Relation entre le coefficient de diffusion D_e et la porosité accessible à la diffusion ε_i d'HTO pour différentes formations argileuses compactes.	25
Figure I.16 : Relation entre le coefficient de diffusion D_e et la porosité accessible à la diffusion ε_i d'HTO dans le Callovo-Oxfordien (Blin et <i>al.</i> , 2004 ; Descostes et <i>al.</i> , 2005). ...	25
Figure I.17 : Rapport des couples (ε_i ; D_e) entre l'ion $^{36}\text{Cl}^-$ et HTO (Blin et <i>al.</i> , 2004 ; Descostes et <i>al.</i> , 2005).	26
Figure I.18 : Effet de la force ionique sur la valeur de la longueur de Debye κ^{-1} (nm) à 25°C.	27
Figure I.19 : Diagramme de spéciation des espèces sulfurées à 25°C (d'après Eglizaud, 2004).	29
Figure I.20 : Concentrations d'ions sulfates sorbés sur plusieurs sols en fonction de leur charge surfacique (Marsh et <i>al.</i> , 1987).	30
Figure I.21 : Effet du pH sur la concentration de sulfates sorbés par différents sols (Guadalix et Pardo, 1991).	31
Figure I.22 : Pourcentage d'ions sulfates adsorbés sur un sol en fonction de la concentration en ions compétitifs inorganiques et organiques (Chao et <i>al.</i> , 1964b)	32
Figure I.23 : Diagramme de prédominance des espèces en solution de l'iode, pour $[\text{I}]_{\text{total}} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (—) et $[\text{I}]_{\text{total}} = 1.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (—). Limite de domaine de stabilité de l'eau (···) (d'après Faure, 1997).	33
Figure I.24 : Spéciation de l'iode dans le système eau/sol organique (d'après Behrens, 1985).	34
Figure I.25 : Sorption de l'iode sur différents composés en fonction du pH : sol (○), compost (●), oxydes de fer (△) et oxydes d'aluminium (▲) (Whitehead, 1974).	36

Figure I.26 : Coefficients de distribution pour l'ion iodure I sur différentes fractions de sol (Alvarado-Quiroz et <i>al.</i> , 2002).....	38
Figure I.27 : Valeurs des K_d pour I et IO_3^- lors d'un ajout de 50 mL.g ⁻¹ de différentes molécules organiques solubles (Fukui et <i>al.</i> , 1996).....	39
Figure I.28 : Variation du R_d pour un sol organique en fonction du temps (Assemi et Erten, 1994).....	40
Figure I.29 : Quantité d'iode adsorbé par la bactérie <i>B. Subtilis</i> en fonction du pH et de la concentration bactérienne (MacLean et <i>al.</i> , 2004).....	41
Figure I.30 : Effet d'un chauffage à différentes températures sur la sorption des ions iodures I pour un sol : témoin (\square), air sec (\circ), chauffage à 100°C (\diamond), à 150°C (\blacktriangle), à 200°C (\blacksquare) et à 300°C (\blacktriangledown) (Muramatsu et <i>al.</i> , 1990).....	43
Figure I.31 : Effet de la population bactérienne et de la concentration en ions iodures I sur la capacité de rétention d'un sol de type Chernozem (Bors et <i>al.</i> , 1991).....	43
Figure I.32 : Effet de l'incubation sur la capacité de sorption en ions iodures I d'un mélange sol frais/sol autoclavé (Muramatsu et <i>al.</i> , 2004).....	44
Figure I.33 : Profils d'activités en ions ^{125}I dans une colonne de sol pour (a) 3 mois, (b) 6 mois, (c) 9 mois et (d) 12 mois de manipulation (Ashworth et <i>al.</i> , 2003).....	47
Figure I.34 : Courbes de percée de 3H et ^{129}I dans une colonne de sédiments de Hanford, avec modèles associés (Um et Serne, 2005).....	47
Figure I.35 : Modélisation du transport de l'ion ^{125}I (flux cumulé \square et flux instantané \circ) dans l'Opalinus Clay (Van Loon et <i>al.</i> , 2003) par un modèle de transport incluant un échange isotopique avec une partie de l'iode contenu dans la formation (Tournassat et <i>al.</i> , 2005).....	49

Chapitre II

Figure II.1 : Photo de la carotte EST10425 (forage EST312) lors de sa réception au laboratoire.....	53
Figure II.2 : Processus se déroulant lors de l'injection d'un soluté réactif dans une colonne remplie d'un milieu poreux (selon Roussel, 2001).....	62
Figure II.3 : Schéma du dispositif expérimental colonne.....	64
Figure II.4 : Photo de la partie amont du dispositif expérimental (solutions d'alimentation et pompe à double piston).....	64
Figure II.5 : Photo du cœur du dispositif expérimental (détecteurs, colonnes et collecteur)...	65
Figure II.6 : Réponse $y(t)$ à une injection quelconque $x(t)$	69
Figure II.7 : Modèle des mélangeurs en cascade (MC).....	70
Figure II.8 : Description de l'agrégat d'argilite (d'après Sardin et <i>al.</i> (1991)).....	73
Figure II.9 : Modélisation du transfert externe – Modèle du film.....	74
Figure II.10 : Détermination du facteur de forme μ dans le cas d'un agrégat sphérique à partir de l'expression du Tableau II.14.....	77
Figure II.11 : Unité de mélangeur en cascade avec échange.....	80
Figure II.12 : Evolution typique du flux instantané traversant une cellule de diffusion au cours du temps : régimes transitoire et permanent.....	86
Figure II.13 : Schéma d'une cellule de diffusion.....	86
Figure II.14 : Photo d'une cellule de diffusion.....	87
Figure II.15 : Photo de la découpe d'un échantillon en BAG Scie à fil.....	88
Figure II.16 : Photo de la BAG solide (premier plan) et de la BAG chimie (second plan).....	88
Figure II.17 : Récapitulatif du programme expérimental.....	95

Chapitre III

Figure III.1 : Suivi du pH (a) et de la conductivité (b) en amont et en aval de la colonne EST10425 lors de sa mise en eau.....	97
Figure III.2 : Suivi des conductivités en amont et en aval de la colonne K100 lors du changement d'eau ANDRA-3 → ANDRA.....	98
Figure III.3 : Suivi du pH (a) et de la conductivité (b) en amont et en aval de la colonne K119(2) lors de l'expérience HTO/ ³⁶ Cl ⁻ ANDRA Q = 80 mL.h ⁻¹	99
Figure III.4 : Suivi de la conductivité en amont et en aval de la colonne K119(2) lors de l'expérience HTO/ ³⁶ Cl ⁻ ANDRA Q = 30 mL.h ⁻¹	99
Figure III.5 : Identification des paramètres hydrodynamiques des volumes extra-colonne par modélisation du passage d'un créneau de conductivité dans un montage sans colonne.....	100
Figure III.6 : Courbes de percée expérimentales HTO/ ³⁶ Cl ⁻ et courbes modélisées associées : solution synthétique ANDRA, Q = 30 mL.h ⁻¹ , colonne K119.....	102
Figure III.7 : Courbes de percée caractéristiques HTO/ ³⁶ Cl ⁻ et courbes modélisées associées : solution synthétique ANDRA, Q = 30 mL.h ⁻¹ , colonne K100.....	102
Figure III.8 : Détermination de l'importance du transfert interne par l'analyse des moments des courbes de percée de HTO des expériences à débit variable, pour la colonne K119(2)..	105
Figure III.9 : Evolution du rapport des porosités ϵ_i (HTO) et ϵ_i (³⁶ Cl ⁻) en fonction de la force ionique des solutions synthétiques, pour la colonne K119(2).....	109
Figure III.10 : Exemple de particules d'argilite visualisées par imagerie 2D.....	110
Figure III.11 : Exemple d'ellipsoïde oblong.....	111
Figure III.12 : Flux instantanés d'HTO en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour les échantillons d'argilite étudiés.....	114
Figure III.13 : Flux instantanés de ³⁶ Cl ⁻ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour les divers échantillons d'argilite étudiés.....	115
Figure III.14 : Evolution relative des activités en HTO et ³⁶ Cl ⁻ dans la cavité amont, au cours du temps, pour les échantillons d'argilite EST10425 et EST10577.....	115
Figure III.15 : Evolution des activités en HTO et ³⁶ Cl ⁻ dans la cavité aval, normées par l'activité dans la cavité amont, au cours du temps, pour les échantillons d'argilite EST10425 et EST10577.....	116
Figure III.16 : Flux instantanés de ³⁶ Cl ⁻ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST12375.....	117
Figure III.17 : Coefficients de diffusion effectifs D_e en fonction de la porosité accessible à la diffusion ϵ_i de ³⁶ Cl ⁻ et de HTO pour cette étude, pour une ancienne étude dans le Callovo-Oxfordien (Descostes et <i>al.</i> , 2005) et une étude dans l'Oxfordien calcaire (Blin et <i>al.</i> , 2004).	118
Figure III.18 : Rapport des coefficients de diffusion effectifs D_e de HTO et de ³⁶ Cl ⁻ en fonction de la porosité accessible à la diffusion ϵ_i de HTO pour cette étude, pour d'anciennes études dans le Callovo-Oxfordien (Descostes et <i>al.</i> , 2005) et l'Oxfordien calcaire (Blin et <i>al.</i> , 2004).....	119
Figure III.19 : Rapport des porosités accessibles ϵ_i de HTO et de ³⁶ Cl ⁻ en fonction du rapport minéralogique argile/calcite et du faciès, pour les échantillons étudiés et les échantillons K100/K119 (Descostes et <i>al.</i> , 2005).	120
Figure III.20 : Rapport des coefficients de diffusion effectifs D_e de HTO et de ³⁶ Cl ⁻ en fonction du rapport minéralogique argile/calcite et du faciès, pour les échantillons étudiés et les échantillons K100/K119 (Descostes et <i>al.</i> , 2005).....	120

Chapitre IV

Figure IV.1 : Evolution de la concentration relative en ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ en réacteur fermé, en présence de l'argilite K119, dans une eau synthétique de type ANDRA et pour différents rapports Eau/Roche.	125
Figure IV.2 : Désorption des ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, en présence de l'argilite K119 et pour différents rapports Eau/Roche, après vidange de la solution synthétique et remplacement par une solution exempte de radioélément.	127
Figure IV.3 : Courbes de percée caractéristiques expérimentales et calculées de $\text{HTO}/^{36}\text{Cl}/^{35}\text{SO}_4^{2-}$: eau synthétique ANDRA, $[\text{SO}_4^{2-}] = 5.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$,	129
Figure IV.4 : Comparaison des rapports de distribution R_d ($^{35}\text{SO}_4^{2-}$) calculés pour les deux séries d'expériences en colonne de laboratoire.	132
Figure IV.5 : Variation en fonction de la concentration $[\text{SO}_4^{2-}]$ du R_d calculé d'après les expériences et à partir du modèle de Langmuir associé.	133
Figure IV.6 : Flux instantanés de $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon K119, avec deux courbes modélisées associées (modèle choisi à traits continus).	134
Figure IV.7 : Flux instantanés de $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon K100, avec deux courbes modélisées associées (modèle choisi à traits continus) ⁽⁰⁾	135
Figure IV.8 : Evolution de la concentration relative en ions ^{125}I pour les cinq tubes	139
Figure IV.9 : Mesure de la perte de masse des tubes témoins, en réacteur fermé, due à l'évaporation de la solution au cours du temps.	140
Figure IV.10 : Evolution du volume de solution :	140
Figure IV.11 : Gradient de pression d'eau en phase gazeuse suivant le remplissage des tubes.	141
Figure IV.12 : Evolution expérimentale et calculée de la concentration relative en ions ^{125}I en réacteur fermé, pour le tube témoin B72 ($[\text{I}^-] = 5,9.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 5,6.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$).	142
Figure IV.13 : Evolution de la concentration relative en ions ^{125}I en réacteur fermé, en présence de l'argilite K119, dans une eau synthétique de type ANDRA, pour différents rapports Eau/Roche ($[\text{I}^-] \sim [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \sim 2.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$), et comparaison avec le modèle à deux réactions.	142
Figure IV.14 : Variation de la vitesse de réaction $r(^{125}\text{I})$ en réacteur fermé, en présence de l'argilite K119, en fonction de la concentration totale en $[\text{I}^-]$, dans une eau synthétique de type ANDRA pour deux rapports Eau/Roche (5 et 10 mL.g^{-1}).	144
Figure IV.15 : Evolution de la concentration relative en ions ^{125}I en réacteur fermé, en présence de l'argilite K119, dans une eau synthétique de type ANDRA pour différents rapports Eau/Roche ($[\text{I}^-] \sim [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \sim 2.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$), avec le modèle cinétique classique. ..	145
Figure IV.16 : Comparaison de la vitesse de réaction $r(^{125}\text{I})$ par masse de solide avec la quantité sorbée en ^{125}I par masse de solide et comparaison avec le modèle prenant en compte un nombre limité des sites de sorption.	145
Figure IV.17 : Evolution de quantité relative désorbée d'ions ^{125}I au cours du temps pour l'argilite K119, après remplacement de l'eau synthétique par une eau sans traceur,.....	146
Figure IV.18 : Evolution de la concentration relative en ions ^{125}I en réacteur fermé, en présence de l'argilite EST10425 en anoxie partielle, pour différentes conditions expérimentales (Eau/Roche, $[\text{I}^-]$, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ et $[\text{Glucose}]$).	147
Figure IV.19 : Evolution de la concentration relative en ions ^{125}I en réacteur fermé, en présence de l'argilite EST10577 en anoxie partielle, pour différentes conditions expérimentales (Eau/Roche, $[\text{I}^-]$ et $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$).	148

Figure IV.20 : Evolution de la concentration relative en ions $^{125}\text{I}^-$ en réacteur fermé, en présence de l'argilite EST10425 et en anoxie partielle, en fonction de la concentration totale en ions $[\text{I}]$. L'ajustement est réalisé avec le modèle à deux réactions.....	149
Figure IV.21 : Evolution de la concentration relative en ions $^{125}\text{I}^-$ en réacteur fermé, en présence de l'argilite EST10425 et sans anoxie, pour différentes conditions expérimentales	149
Figure IV.22 : Evolution de la concentration relative en ions $^{125}\text{I}^-$ en réacteur fermé, en présence de l'argilite EST10577 et sans anoxie, pour différentes conditions expérimentales	150
Figure IV.23 : Evolution de la concentration relative en ions $^{125}\text{I}^-$ en réacteur fermé, en fonction des conditions expérimentales d'anoxie, pour $[\text{I}] \sim 7.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, $E/R = 5 \text{ mL.g}^{-1}$ et pour les deux échantillons d'argilite, avec le modèle à deux réactions.	151
Figure IV.24 : Evolution de quantité relative désorbée d'ions $^{125}\text{I}^-$ au cours du temps après remplacement de l'eau synthétique par une eau sans traceur puis ajout, 30 jours plus tard, .	152
Figure IV.25 : Evolution de fraction relative d'ions $^{125}\text{I}^-$ désorbés après remplacement de l'eau synthétique par une eau sans traceur avec un ajout de soude $[\text{NaOH}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ à chaud (50°C).....	153
Figure IV.26 : Evolution de la concentration relative en ions $^{125}\text{I}^-$ en réacteur fermé avant et après ajout d' H_2O_2 , pour l'échantillon EST10425 dans des conditions sans anoxie.	153
Figure IV.27 : Courbes de percée caractéristiques expérimentales et calculées de $\text{HTO}/^{36}\text{Cl}^- / ^{125}\text{I}^-$: eau synthétique ANDRA, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$, colonne K119(2).	155
Figure IV.28 : Courbes de percée caractéristiques expérimentales et calculées de $\text{HTO}/^{36}\text{Cl}^- / ^{125}\text{I}^-$: eau synthétique ANDRA, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$, colonne K100.....	156
Figure IV.29 : Comparaison des paramètres de la diffusion (ε_i ; D_e) obtenus à partir des différentes expériences colonne, pour $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{125}\text{I}^-$	157
Figure IV.30 : Courbes de percée Stop&Flow de $\text{HTO}/^{125}\text{I}^-$ et courbes de percée attendue sans rétention de $^{125}\text{I}^-$: expérience eau synthétique ANDRA, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$, colonne K119(2), 28 jours.....	158
Figure IV.31 : Bilan des expériences de type Stop&Flow : présentation des taux de restitution comparés de HTO et $^{125}\text{I}^-$ en fonction des colonnes utilisées et du temps d'expérimentation.	159
Figure IV.32 : Courbes de percée Stop&Flow de $\text{HTO}/^{125}\text{I}^-$ et courbes de percée attendues sans rétention de $^{125}\text{I}^-$: expérience eau synthétique ANDRA, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$, colonne EST10425, 28 jours et nouvelle récupération au bout de 33 jours supplémentaires.	159
Figure IV.33 : Flux instantanés d'HTO en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST10425.....	160
Figure IV.34 : Flux instantanés d'HTO en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST10577.....	161
Figure IV.35 : Flux instantanés de $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{125}\text{I}^-$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST10425.	161
Figure IV.36 : Flux instantanés de $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{125}\text{I}^-$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST10577.	162
Figure IV.37 : Flux instantanés de $^{125}\text{I}^-$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST10425 et pour une concentration de $2.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, avec différents modèles de diffusion appliqués.....	163
Figure IV.38 : Comparaison des facteurs de capacité α et des coefficients de diffusion effectifs D_e de $\text{HTO}/^{36}\text{Cl}^- / ^{125}\text{I}^-$, pour les échantillons étudiés dans ce mémoire.	165
Figure IV.39 : Comparaison de l'intensité du phénomène d'exclusion anionique (rapport entre les facteurs géométriques des anions et de HTO) et du rapport des R_d en cellules de diffusion et en réacteur fermé, pour $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et $^{125}\text{I}^-$ et les échantillons étudiés dans ce mémoire.	167

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Valeurs des coefficients de diffusion à dilution infinie à 25°C (Mills et Lobo, 1989).....	20
Tableau I.2 : Modèles géométriques de diffusion en milieu solide imperméable.....	23
Tableau I.3 : Energies d'activation E_A pour HTO et ^{36}Cl dans les argilites du Callovo-Oxfordien et les argiles à Opalinum (Goutelard et Charles, 2004 ; Van Loon et <i>al.</i> , 2005)....	28
Tableau I.4 : Sorption des ions iodures par les minéraux argileux.	35
Tableau I.5 : Sorption des ions iodures par certains minéraux sulfurés.....	37
Tableau I.6 : Groupements fonctionnels oxygénés pour une série d'acides humiques et fulviques (Choppin, 1988).....	38
Tableau I.7 : Rapports de distribution R_d des ions iodures I^- pour deux sols suivant leur procédure d'incubation (Bors et <i>al.</i> , 1991).	42
Tableau I.8 : Influence de divers traitements sur la valeur du coefficient de distribution K_d (mL.g^{-1}) d'un sol sédimentaire (Bird et Schwartz, 1996).	42
Tableau I.9 : Influence de la concentration en ions Cl^- sur la rétention des ions I^- pour 5 sédiments différents (Lieser et Steinkopff, 1989).	45
Tableau I.10 : Valeurs mesurées des couples (ϵ_i ; D_e) pour HTO et $^{125/131}\text{I}$ dans les formations argileuses du Boom Clay et du London Clay.....	48
Tableau I.11 : Valeurs mesurées des couples (ϵ_i ; D_e) pour HTO, ^{36}Cl et ^{125}I dans la formation argileuse de l'Opalinus Clay, mesures effectuées en laboratoire et <i>in situ</i> ⁽⁺⁾	48

Chapitre II

Tableau II.1 : Origine des échantillons d'argilite testés lors des différentes séries d'expériences.....	53
Tableau II.2 : Composition chimique, pH et Eh de l'eau synthétique représentative de la formation du Callovo-Oxfordien.....	54
Tableau II.3 : Quantités de sels ajoutés en tant que variable d'entrée lors de la modélisation géochimique de l'eau ANDRA à l'aide du logiciel CHESS (mol.kg^{-1}).....	55
Tableau II.4 : Composition de l'eau synthétique réellement préparée après détermination des concentrations en ions par modélisation géochimique (Descostes et <i>al.</i> , 2003).....	55
Tableau II.5 : Composition des eaux synthétiques ANDRA-2, ANDRA-3 et ANDRA-4.	55
Tableau II.6 : Expériences préliminaires : programme expérimental des tubes ^{125}I	59
Tableau II.7 : Expériences préliminaires : programme expérimental des tubes ^{35}S	59
Tableau II.8 : Expériences de sorption : programme expérimental pour les tubes ^{125}I /série 1.60	
Tableau II.9 : Expériences de sorption : programme expérimental pour les tubes ^{125}I /série 2.60	
Tableau II.10 : Expériences de sorption : programme expérimental pour les tubes ^{125}I /série 3.	61
Tableau II.11 : Expériences de désorption : programme expérimental pour les tubes $^{35}\text{SO}_4^{2-}$.61	
Tableau II.12 : Expériences de désorption : programme expérimental pour les tubes ^{125}I /séries confondues.	61
Tableau II.13 : Caractéristiques des différentes colonnes utilisées après leur mise en eau.	66
Tableau II.14 : Expression de H(s) pour différentes géométries classiques.	76

Tableau II.15 : Mise en évidence de l'étape de transfert limitante par variation des conditions opératoires.	78
Tableau II.16 : Calcul des temps de transfert caractéristiques.	79
Tableau II.17 : Programme expérimental en colonne de laboratoire.	84
Tableau II.18 : Caractéristiques géométriques moyennes des frittés métalliques (Goutelard et Charles, 2003).	92
Tableau II.19 : Programme expérimental d'étude en cellules de diffusion.	94

Chapitre III

Tableau III.1 : Suivi des concentrations en ions majeurs de la solution éluée lors de la mise en eau de la colonne EST10425 (mol.L ⁻¹).	98
Tableau III.2 : Exploitation numérique des différentes courbes de percée expérimentales pour HTO et ³⁶ Cl ⁻ : détermination du moment d'ordre 1 μ_1 , du moment d'ordre 2 μ_2 , de la porosité totale accessible ε_t et bilan sur les radioéléments.....	104
Tableau III.3 : Comparaison des porosités totales ε_t de HTO déterminées lors du remplissage et par exploitation des courbes de percée.....	104
Tableau III.4 : Bilan sur les radioéléments HTO et ³⁶ Cl ⁻ lors des études Stop&Flow pour les colonnes K119(2) et K100 (42 jours – solution synthétique ANDRA).	105
Tableau III.5 : Exploitation numérique des courbes de percée pour HTO et ³⁶ Cl ⁻ : détermination des paramètres du modèle MCE.	106
Tableau III.6 : Exploitation numérique des différentes courbes de percée expérimentales pour HTO et ³⁶ Cl ⁻ : détermination des porosités externes ε_e , des porosités internes ε_i et des coefficients de diffusion effectifs D_e	107
Tableau III.7 : Comparaison des paramètres de diffusion de HTO et ³⁶ Cl ⁻ obtenus à partir des expériences en colonnes de laboratoire à ceux obtenus en cellules de diffusion (Descostes et <i>al.</i> , 2005) pour l'échantillon K119 et une eau synthétique de type ANDRA.	108
Tableau III.8 : Comparaison des paramètres de diffusion de HTO et ³⁶ Cl ⁻ obtenus à partir des expériences en colonnes de laboratoire à ceux obtenus en cellules de diffusion (Descostes et <i>al.</i> , 2005) pour l'échantillon K100 et une eau synthétique de type ANDRA.	108
Tableau III.9 : Variation de la longueur de Debye κ^{-1} en fonction de la force ionique, à 21°C.	109
Tableau III.10 : Calcul des coefficients de diffusion D_e de HTO pour la colonne K119(2) à partir des modèles de billes sphériques et d'ellipsoïdes oblongs.	113
Tableau III.11 : Températures moyennes en zone active (°C) et coefficients de diffusion moléculaires D_0 (m ² .s ⁻¹) de HTO et ³⁶ Cl ⁻ associés.....	116
Tableau III.12 : Porosités accessibles à la diffusion ε_i et coefficients de diffusion effectifs D_e de HTO et ³⁶ Cl ⁻ pour les échantillons d'argilite étudiés.....	118
Tableau III.13 : Porosités inférieures à 3 nm pour les échantillons d'argilite étudiés (Klein, 2005).....	121

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Calcul de la fraction relative F d'ions ³⁵ SO ₄ ²⁻ en solution après contact avec l'argilite K119 et du rapport de distribution R_d correspondant, pour un rapport E/R = 5 mL.g ⁻¹	126
Tableau IV.2 : Estimation de la fraction relative F d'ions ³⁵ SO ₄ ²⁻ en solution après contact avec l'argilite K119 pour les rapports Eau/Roche E/R = [10 ; 25 ; 50] mL.g ⁻¹	126

Tableau IV.3 : Calcul de la fraction relative d'ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ $\tau_{d,d}$ en solution, pour un rapport E/R = 5 mL.g ⁻¹ , après contact avec l'argilite K119 et désorption, ainsi que du rapport de distribution $R_{d,d}$ de désorption correspondant.	128
Tableau IV.4 : Facteurs de capacité α , taux de restitution pour les solutés HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$ / $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et rapport de distribution R_d ($^{35}\text{SO}_4^{2-}$) calculés pour la première série d'expériences HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$ / $^{35}\text{SO}_4^{2-}$	130
Tableau IV.5 : Facteurs de capacité α , taux de restitution pour les solutés HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$ / $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ et rapport de distribution R_d ($^{35}\text{SO}_4^{2-}$) calculés pour la seconde série d'expériences HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$ / $^{35}\text{SO}_4^{2-}$	132
Tableau IV.6 : Rayons de Stokes et rayons hydratés mesurés pour les anions Cl^- , I^- et SO_4^{2-} (Nightingale, 1959).	134
Tableau IV.7 : Facteur de capacité α et coefficients de diffusion effectifs D_e de HTO, $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, pour l'échantillon d'argilite K119.	135
Tableau IV.8 : Facteur de capacité α et coefficients de diffusion effectifs D_e de HTO, $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, pour l'échantillon d'argilite K100.	136
Tableau IV.9 : Comparaison des valeurs des facteurs de capacité α et des coefficients de diffusion effectifs D_e entre les ions $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, pour les deux échantillons d'argilite K119 et K100.	136
Tableau IV.10 : Calcul du rapport de distribution R_d et des quantités fixées sur l'argilite K119, pour les ions $^{125}\text{I}^-$ après réaction sur l'argilite K119, pour différents rapports Eau/Roche, au bout de 3 mois d'expérience.	143
Tableau IV.11 : Paramètres du modèle à deux sites pour les ions $^{125}\text{I}^-$ après réaction sur l'argilite K119, pour différents rapports Eau/Roche, à 21°C.	143
Tableau IV.12 : Calcul du rapport de distribution R_d pour les ions $^{125}\text{I}^-$ au plus proche des conditions <i>in situ</i> , pour les échantillons d'argilite EST10425 et EST10577 et une concentration totale en ions iodures de 3.10^{-7} mol.L ⁻¹	152
Tableau IV.13 : Exploitation numérique des différentes courbes de percée expérimentales pour HTO et $^{125}\text{I}^-$: taux de restitution et paramètres de la diffusion.	157
Tableau IV.14 : Taux de restitution des solutés HTO et $^{125}\text{I}^-$ après les expériences de type Stop&Flow, pour les colonnes K119(2), K100 et EST10425.	158
Tableau IV.15 : Facteurs de capacité α et coefficients de diffusion effectifs D_e de $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{125}\text{I}^-$ (2.10^{-7} mol.L ⁻¹) pour l'échantillon EST10425, suivant le mode d'optimisation envisagé.	164
Tableau IV.16 : Facteurs de capacité α et coefficients de diffusion effectifs D_e de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$ / $^{125}\text{I}^-$ pour l'échantillon d'argilite EST10425. Estimation du rapport de distribution R_d pour $^{125}\text{I}^-$	164
Tableau IV.17 : Facteurs de capacité α et coefficients de diffusion effectifs D_e de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$ / $^{125}\text{I}^-$ pour l'échantillon d'argilite EST10577. Estimation du rapport de distribution R_d pour $^{125}\text{I}^-$	165

Nomenclature

• Lettres grecques :

α	facteur de capacité	
α_f	facteur de capacité du fritté	
δ	épaisseur de la couche visqueuse	m
	facteur de constrictivité	
ε	permittivité diélectrique de la solution	$C.V.m^{-1}$
ε_0	permittivité diélectrique du vide	$C.V.m^{-1}$
ε_e	porosité externe aux agrégats	
ε_f	porosité fermée	
ε_i	porosité accessible à la diffusion (ou interne aux agrégats)	
ε_r	porosité résiduelle	
ε_t	porosité totale	
ϕ	module de Thiele	
η	viscosité dynamique de la solution	$kg.m^{-1}.s$
	critère de Thiele	
φ	densité de flux de transfert du soluté	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
κ	longueur réciproque de la double couche	$m^{-1} (nm^{-1})$
λ	constante radioactive	s^{-1}
λ_i	conductivité limite équivalente de la solution	$S.m^{-2}.mol^{-1}$
μ	facteur de forme	
μ_l	viscosité dynamique du liquide	$kg.m^{-1}.s$
μ_n	moment d'ordre n	
ρ_a	masse volumique apparente de l'échantillon	$kg.m^{-3}$
ρ_l	masse volumique du liquide	$kg.m^{-3}$
ρ_s	masse volumique sèche de l'échantillon	$kg.m^{-3}$
σ	variance de la distribution	s^2
τ	temps de créneau	s
	facteur de tortuosité	

• Lettres latines :

A	radioactivité volumique	$Bq.m^{-3} (Bq.mL^{-1})$
	facteur pré-exponentiel d'Arrhenius	$m^2.s^{-1}$
A_{am}	moyenne de la radioactivité dans le compartiment amont	Bq
A_{av}	radioactivité cumulée dans le compartiment aval	Bq
C	concentration du soluté en solution	$mol.m^{-3} (mol.L^{-1})$
C_{im}	concentration du soluté en phase immobile	$mol.m^{-3} (mol.L^{-1})$
C_m	concentration du soluté en phase mobile	$mol.m^{-3} (mol.L^{-1})$
C_p	concentration du soluté dans l'agrégat	$mol.m^{-3} (mol.L^{-1})$
D_0	coefficient de diffusion moléculaire du soluté diffusant	$m^2.s^{-1}$
D_A	coefficient de dispersion hydrodynamique	$m^2.s^{-1}$
D_a	coefficient de diffusion apparent du soluté diffusant	$m^2.s^{-1}$
D_e	coefficient de diffusion effectif du soluté diffusant	$m^2.s^{-1}$

D_p	coefficient de diffusion de pore du soluté diffusant	$m^2.s^{-1}$
d_p	diamètre de particule	m
E/R	rapport eau-roche	$m^3.kg^{-1} (mL.g^{-1})$
$E(t_s)$	fonction de distribution des temps de séjour	s^{-1}
$E^*(t_s)$	fonction de distribution numérique des temps de séjour	s^{-1}
E_A	énergie d'activation	$J.mol^{-1}$
F	fraction relative de radioélément restant en solution	
F_i	flux instantané en cellule de diffusion normé radioactivité amont	$m.s^{-1}$
F_{min}	Ferret minimum	m
f	longueur du fritté	m
\mathfrak{Z}	fonction objectif d'optimisation	
G	facteur géométrique D_e/D_0	
$G^*(s)$	fonction de transfert numérique du montage expérimental colonne	
$G_C(s)$	fonction de transfert de la colonne	
$G_{EC}(s)$	fonction de transfert des volumes extra-colonne	
$H(s)$	fonction de transfert de l'agrégat	
h	facteur de forme de particule du modèle de Burghardt	
I	force ionique	$eq.m^{-3} (eq.L^{-1})$
J	nombre de mélangeurs en série	
K_d	coefficient de distribution	$m^3.kg^{-1} (mL.g^{-1})$
K_F	constante de Freundlich	$mol^{1-n}.m^{3n}.kg^{n-1}$
K_h	perméabilité de la roche	$m^2.s^{-1}$
K_{im}/K'	rapport de distribution du fluide entre les phases mobile et immobile	
K_L	constante de Langmuir	$m^3.mol^{-1}$
k, k_i	constantes des modèles cinétiques	
k_a	constante de réaction d'adsorption	s^{-1}
k_h	constante de transfert de matière	$m.s^{-1}$
L	longueur de l'échantillon (cellules de diffusion) ou de la colonne	m
l	longueur caractéristique de l'agrégat	m
M	masse de roche	kg
m	paramètre empirique de la loi d'Archie	
n_0	nombre de molécules de traceur	mol
n_1, n_2	constantes des modèles cinétiques	
Q	débit volumique	$m^3.s^{-1} (mL.min^{-1})$
Q_0	quantité de radioélément par masse de solide	$Bq.kg^{-1} (Bq.g^{-1})$
R	longueur maximale de pénétration	m
R_d	rapport de distribution	$m^3.kg^{-1} (mL.g^{-1})$
r	rayon de l'agrégat ou d'un ion	m
	vitesse de réaction	$mole.m^{-3}.s^{-1}$
r_a	vitesse d'adsorption	$mole.m^{-3}.s^{-1}$
S	surface du disque d'échantillon	m^2
S_{max}	concentration totale en site modèle de Langmuir	$mol.kg^{-1}$
S_p	surface externe de l'agrégat	m^2
S_{proj}	surface projetée de l'agrégat	m^2
t_a	temps caractéristique de la cinétique du processus d'adsorption	s
t_b	temps moyen entre deux prélèvements en cellule de diffusion	s
t_e	temps caractéristique de transfert externe	s
t_i	temps caractéristique de transfert interne	s
t_M	temps caractéristique de transfert global	s
t_m	temps de séjour dans la phase mobile	s

t_r	temps de séjour avec rétention	s
t_s	temps de séjour	s
U	vitesse de Darcy	$m.s^{-1}$
u	vitesse intersticielle du fluide	$m.s^{-1}$
V	volume total colonne ou solution	$m^3 (mL)$
V_a	volume poreux accessible au fluide	$m^3 (mL)$
V_{am}	volume du compartiment amont (cellule de diffusion)	$m^3 (mL)$
V_{av}	volume du compartiment aval (cellule de diffusion)	$m^3 (mL)$
V_{pam}	volume moyen prélèvement amont (cellule de diffusion)	$m^3 (mL)$
V_{pav}	volume moyen prélèvement aval (cellule de diffusion)	$m^3 (mL)$
V_p	volume de l'agrégat	m^3
v	volume de prélèvement	$m^3 (mL)$
z	valence d'une espèce ionique	

- **Indices :**

0	temps initial
d	désorption
EC	extra-colonne
e	équilibre
f	fritté
I	injection
i	ordre de numérotation
s	solide

- **Nombres adimensionnels :**

Pe	nombre de Peclet
Re	nombre de Reynolds
Sc	nombre de Schmidt
Sh	nombre de Sherwood

Références

A

Aertsens M., Put M., Dierckx A. (2003). "An analytical model for the interpretation of pulse injection experiments performed for testing the spatial variability of clay formations." *Journal of Contaminant Hydrology* 61: 423-436.

Allard B., Torstenfelt B., Andersson K., Rydberg J. (1980). "Possible retention of iodine in the ground." *Scientific Basis for Nuclear Waste Management* 2: 673-680.

Alvarado-Quiroz N. G., Kotzer T. G., Milton G. M., Clark I. D., Bottomley D. (2002). "Partitioning of ^{127}I and ^{129}I in an unconfined glaciofluvial aquifer on the Canadian Shield." *Radiochimica Acta* 90: 469-478.

Amachi S., Muramatsu Y., Kamagata Y. (2000). "Radioanalytical determination of biogenic volatile iodine emitted from aqueous environmental samples." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 246(2): 337-341.

Amachi S., Kasahara M., Hanada S., Kamagata Y., Shinoyama H., Fujii T., Muramatsu Y. (2003). "Microbial participation in iodine volatilization from soils." *Environmental Science and Technology* 37: 3885-3890.

ANDRA, Rapport Collectif (2005). "Les recherches de l'ANDRA sur le stockage géologique des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue : Dossier 2005 Argile".

Appert-Collin J.-C. (1999). "Contribution à l'analyse des risques liés au transport d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans les milieux poreux naturels : du système modèle à l'échantillon de sol pollué." Thèse INPL (Nancy).

Aris R. (1957). "On shape factors for irregular particles - I. The steady state problem. Diffusion and reaction." *Chemical Engineering Science* 6: 262-268.

Ashworth D. J., Shaw G., Butler A. P., Ciciani L. (2003). "Soil transport and plant uptake of radio-iodine from near-surface groundwater." *Journal of Environmental Radioactivity* 70: 99-114.

Assemi S., Erten H. N. (1994). "Sorption of radioiodine on organic rich soil, clay minerals and alumina." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 178(1): 193-204.

Atkins M., Kindness A., Glasser F. P., Gibson I. (1990). "The use of silver as a selective precipitant for ^{129}I in radioactive waste management." *Nuclear and Chemical Waste Management* 10: 303-308.

Aylmore L. A. G., Karim M., Quirk J. P. (1967). "Adsorption and desorption of sulfate ions by soil constituents." *Soil Science* 103: 10-15.

B

Balsley S. D., Brady P. V., Krumhansl J. L., Anderson H. L. (1996). "Iodide retention by metal sulfide surfaces: cinnabar and chalcocite." *Environmental Science Technology* 30: 3025-3027.

Barrow N. J. (1970). "Comparison of the adsorption of molybdate, sulfate and phosphate by soil." *Soil Science* 109: 282-288.

Barthes V., Brouard C., Berne P., Rudloff D., Thoby D., Yahiaoui S., Melkior T. (2001). "Rétention d'iode dans les argilites du Callovo-Oxfordien." Rapport CEA NT CEA/SAT 01-003.

Bazer-Bachi F., Grenut B. (2005). "Etude du comportement diffusif des solutés anioniques dans les argilites du Callovo-Oxfordien du site de Bure. Rapport d'avancement n°1 de la FT G.4.014." Rapport CEA NT DPC/SECR 04-050 Indice A.

Behrens H. (1985). "Speciation of radioiodine in aquatic and terrestrial systems under the influence of biogeochemical processes." In. Speciation of fission and activation products in the environment, Elsevier applied Science publishers, London and New York: 223-230.

Benhabib K. (2005). "Transport dans les sols de cokerie de HAP issus de particules de goudron de houille." Thèse INPL (Nancy).

Berry J. A., Bond K. A. (1992). "Studies of the extent of surface diffusion in the migration of radionuclides through geological materials." *Radiochimica Acta* 58/59: 329-335.

Bird G. A., Sshwartz W. (1996). "Distribution coefficients, K_d s, for iodide in Canadian Shield Lake sediments under oxic and anoxic conditions." *Journal of Environmental Radioactivity* 35(3): 261-279.

Blin V., Grenut B., Meier P., Pin M., Pointeau I. (2004). "Etude des propriétés de diffusion des roches calcaires - Application aux calcaires de l'Oxfordien du site de Bure. Rapport final." Rapport CEA NT CEA/SECR 04-025.

Boisson J. Y., Bertrand L., Heitz J. F., Moreau - Le Golvan Y. (2001). "In situ and laboratory investigations of fluid flow through an argillaceous formation at different scales of space and time, Tournemire tunnel, southern France." *Hydrogeology Journal* 9(1): 108-123.

Bolt G. H. (1976). "Soil chemistry." Ed. : Bolt G. H., Bruggenwert M. G. M., Elsevier Scientific Publishing Company.

Bors J., Martens R., Kuhn W. (1988). "Studies on the role of natural and anthropogenic organic substances in the mobility of radioiodine in soils." *Radiochimica Acta* 44/45: 201-206.

Bors J. (1990). "Sorption of radioiodine in organo-clays and -soils." *Radiochimica Acta* 51: 139-143.

Bors J., Erten H., Martens R. (1991). "Sorption studies of radioiodine on soils with special references to soil microbial biomass." *Radiochimica Acta* 52/53: 317-325.

Boving T. B., Grathwohl P. (2001). "Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks: correlation to porosity and hydraulic conductivity." *Journal of Contaminant Hydrology* 53: 85-100.

Burghardt A., Kubaczka A. (1996). "Generalization of the effectiveness factor for any shape of a catalyst pellet." *Chemical Engineering and Processing* 35: 65-74.

C

Caillaud J., Bouchet A., Cassagnabère A., Marchand D., Parneix J.-C., Rassineux F., Sammartino S. (2001). "Laboratoire de recherche souterrain de Meuse/Haute-Marne. Analyses minéralogiques et géochimiques du forage EST205. Rapport final d'opération." Rapport ANDRA B RP 0ERM 01-001/A.

Chao T. T., Harwood M. E., Fang S. C. (1962a). "Soil constituents and properties in the adsorption of sulfate ions." *Soil Science* 94: 276-283.

Chao T. T., Harward M. E., Fang S. C. (1962b). "Adsorption and desorption phenomena of sulphate ions in soils." *Soil Science Society of America Proceedings* 26: 234-237.

Chao T. T., Harward M. E., Fang S. C. (1962c). "Movement of S35 tagged sulfate through soil columns." *Soil Science Society of America Proceedings* 26: 27-32.

Chao T. T., Harward M. E., Fang S. C. (1963). "Cationic effects on sulfate adsorption by soils." *Soil Science Society of America Proceedings* 27: 35-38.

Chao T. T., Haward M. E., Fang S. C. (1964a). "Iron or aluminium coatings in relation to sulfate adsorption characteristics of soils." *Soil Science Society of America Proceedings* 28: 632-635.

Chao T. T., Haward M. E., Fang S. C. (1964b). "Anionic effects on sulfate adsorption by soils." *Soil Science Society of America Proceedings* 28: 581-583.

Chapman D. L. (1913). "A contribution to the theory of electrocapillarity." *Philosophical Magazine* 25(6): 475-481.

Charlet L., Dise N., Stumm W. (1993). "Sulfate adsorption on variable charge soil and reference minerals." *Agriculture, Ecosystems and Environment* 47: 87-102.

Choppin G. R. (1988). "Humics and radionuclide migration." *Radiochimica Acta* 44/45: 23-28.

Christiansen J. V., Carlsen L. (1991). "Enzymatically controlled iodination reactions in the terrestrial environment." *Radiochimica Acta* 52/53: 327-333.

Coats K. H., Smith B. D. (1964). "Dead-end pore volume and dispersion in porous media." *Soc. Petrol. Engr. Jour.* 4: 73-84.

Comfort S. D., Dick R. P., Baham J. (1992). "Modeling soil sulfate sorption characteristics." *Journal of Environmental Quality* 21: 426-432.

Couture R. A., Seitz M. G. (1983). "Sorption of anions of iodine by iron oxides and kaolinite." *Nuclear and Chemical Waste Management* 4: 301-306.

Crank J. (1956). "The Mathematics of diffusion." 2nd Edition, Clarendon Press, Oxford.

Cussler E. L., Hughes S. E., Ward W. J., Rutherford A. (1988). "Barrier membranes." *Journal of Membrane Science* 38: 161-174.

D

Danckwerts P. V. (1953). "Continuous flow systems. Distribution of residence times." *Chemical Engineering Science* 2(1): 1-13.

De S. K., Rao N. S. S., Tripathi C. M., Rai C. (1971). "Retention of iodide by soil clays." *Indian Journal of Agricultural Chemistry* 4(1): 43-49.

Descostes M., Grenut B., Bazer-Bachi F., Meier P. (2003). "Etude des propriétés de diffusion des solutés anioniques dans les argilites. FT G.2.010 : rapport d'avancement." Rapport CEA NT CEA/SECR 03-29 indice A.

Descostes M., Tevissen E. (2004). "Definition of an equilibration protocol for batch experiments on Callovo-Oxfordian argillite." *Physics and Chemistry of the Earth* 29(79-90).

Descostes M., Bazer-Bachi F., Grenut B., Meier P., Radwan J., Schlegel M. (2005). "Etude des propriétés de diffusion des solutés anioniques dans les argilites. FT G.2.010 : rapport final." Rapport CEA NT CEA/SECR 04-026.

Devivier K., Devol-Brown I., Savoye S. (2004). "Study of iodide sorption to the argillite of Tournemire in alkaline media." *Applied Clay Science* 26: 171-179.

E

Eglizaud N. (2004). "Uranium (VI) sorption on pyrite surface. Part I: thermodynamic approach and bibliographic study." Rapport CEA NT DPC/SECR 04-022 Indice A.

F

Faure M. H. (1997). "Bibliographie sur les données géochimiques de l'iode." Rapport CEA NT CEA/SESD 97-66.

Fuge R., Johnson C. C. (1986). "The geochemistry of iodine - a review." *Environmental Geochemistry and Health* 8(2): 31-54.

Fuhrmann M., Bajt S., Schoonen M. A. A. (1998). "Sorption of iodine on minerals investigated by X-ray absorption near edge structure (XANES) and ¹²⁵I tracer sorption experiment." *Applied Geochemistry* 13: 127-141.

Fukui M., Fujikawa Y., Satta N. (1996). "Factors affecting interaction of radioiodide and iodate species with soil." *Journal of Environmental Radioactivity* 31(2): 199-216.

G

Gaucher E., Robelin C., Matray J. M., Négrel G., Gros Y., Heitz J. F., Vinsot A., Rebours H., Cassagnabère A., Bouchet A. (2004). "ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovo-Oxfordian formation by investigate drilling." *Physics and Chemistry of the Earth* 29: 55-77.

Gebhardt H., Coleman N. T. (1974). "Anion adsorption by allophonic tropical soils: II. Sulphate adsorption." *Soil Science Society of America Proceedings* 38: 259-262.

Goutelard F., Charles Y. (2003). "Détermination des coefficients de diffusion effectifs dans des frittés métalliques." Rapport CEA NT DPC/SECR 03-041.

Goutelard F., Charles Y. (2004). "Etude de l'effet de la température et de la viscosité de l'eau sur les paramètres de la diffusion dans les argilites du Callovo-Oxfordien et la bentonite." Rapport CEA NT CEA/SECR 03-042.

Gouy G. (1910). "Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte." *Journal de Physique Théorique et Appliqué* 9: 457-468.

Guadalix M. E., Pardo M. R. (1991). "Sulphate sorption by variable charge soils." *Journal of Soil Science* 42: 607-614.

H

Hakem N., Fourest B., Guillaumont R., Marmier R. (1996). "Sorption of iodine and cesium on some mineral oxide colloids." *Radiochimica Acta* 74: 225-230.

Hamid A., Warkentin B. P. (1967). "Retention of I-131 used as a tracer in water-movement studies." *Soil Science* 104(4): 279-282.

Harmand B. (1996). "Contribution à la compréhension des processus de transport de colloïdes en milieu naturel poreux ou fracturé. Application à la rétention des particules de latex dans un sable." Thèse INPL (Nancy).

von Helmholtz H. (1853). "Über einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern, mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche." *Annals of Physics and Chemistry* 89: 211-233.

Houle D., Carignan R., Roberge J. (2004). "The transit of ³⁵SO₄²⁻ and ³H₂O added in situ to soil in a boreal coniferous forest." *Water, Air, and Soil Pollution* 4: 501-516.

I

Ikeda Y., Sazarashi M. (1994). "Adsorption of I⁻ ions on cinnabar for ¹²⁹I waste management." *Radiochimica Acta* 65: 195-198.

Inskip W. P. (1989). "Adsorption of sulfate by kaolinite and amorphous iron oxide in the presence of organic ligands." *Journal of Environmental Quality* 18: 379-385.

J

Jacquot E. (2002). "Composition des eaux interstitielles des argilites du Callovo-Oxfordien non perturbées: état de la modélisation en juillet 2002." Rapport ANDRA D NT ASTR 02-041.

Jee R. C., De S. K. (1967). "The effect of humic acid on iodide adsorption by soils." *Indian Journal of Applied Chemistry* 30(3-4): 80-83.

Johnson D. W., Hornbeck J. W., Kelly J. M., Swankill S. T., Todd D. E. (1980). "Regional patterns of soil sulfate accumulation: relevance to ecosystem sulfur budgets." In D. C. Shriener *et al.* (ed.) *Atmospheric sulfur deposition: environmental impact and health effects*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI.: 507-520.

Jost W. (1952). "Diffusion in solids, liquids and gases." Academic Press, New York.

K

Kaiser K., Zech W. (1996). "Nitrate, sulfate and bisulfate retention in acid forest soils affected by natural dissolved organic carbon." *Journal of Environmental Quality* 25: 1325-1331.

Kamprath E.J., Nelson W.L., Fitts J.W. (1956). "The effect of pH, sulfate and phosphate concentrations on the adsorption of sulfate by soils." *Soil Science Society of America Proceedings* 20: 463-466.

Kaplan D. I., Serne R. J., Parker K. E., Kutnyakov I. V. (2000). "Iodide sorption to subsurface sediments and illitic minerals." *Environmental Science and Technology* 34: 399-405.

Karlton E., Gustafsson J. P. (1993). "Interference by organic complexation of Fe and Al on the SO₄²⁻ adsorption in Spodic B horizons in Sweden." *Journal of Soil Science* 44: 625-632.

Keppler F., Eiden R., Niedan V., Pracht J., Scholer H. F. (2000). "Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter." *Nature* 403: 298-301.

Klein J. (2005). "Mesures de porosité de matériaux d'intérêt retenus dans le cadre du stockage de déchets nucléaires." Rapport CEA Stage master génie de l'environnement de l'industrie.

Koch J. T., Rachar D. B., Kay B. D. (1989). "Microbial participation in iodide removal from solution by organic soils." *Canadian Journal of Soil Science* 69: 127-135.

Kunii D., Levenspiel O. (1969). "Fluidization engineering." John Wiley and Sons, New York.

L

Lasoski S. W., Cobbs W. H. (1959). "Moisture permeability of polymers. I. Role of crystallinity and orientation." *Journal of Polymer Science* 36: 21-33.

Lauber M., Baeyens B., Bradbury M. H. (2000). "Physico-chemical characterisation and sorption measurements of Cs, Sr, Ni, Eu, Th, Sn and Se on opalinus clay from Mont Terri". PSI Bericht Nr. 00-10.

Lefevre G., Bessiere J., Ehrhardt J. J., Walcarius A. (2003). "Immobilization of iodide on copper(I) sulfide minerals." *Journal of Environmental Radioactivity* 70: 73-83.

Li Y., Gregory S. (1974). "Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38: 703-714.

Lieser K. H., Steinkopff T. (1989). "Chemistry of radioactive iodine in the hydrosphere and in the geosphere." *Radiochimica Acta* 46: 49-55.

Liu F., He J., Colombo C, Violante A. (1999). "Competitive adsorption of sulfate and oxalate on goethite in the absence or presence of phosphate." *Soil Science* 164: 180-189.

M

MacDonald N. W., Hart J. B. (1990). "Relating sulfate adsorption to soil properties in Michigan forest soils." *Soil Science Society of America Journal* 54: 238-245.

Mackie J. S., Meares P. (1955). "The diffusion of electrolytes in a cation-exchange resin membrane. I. Theoretical." *Proceedings of the Royal Society of London* 232: 498-509.

MacLean L. C. W., Martinez R. E., Fowle D. A. (2004). "Experimental studies of bacteria-iodide adsorption interactions." 212 3-4(229-238).

Marsh K. B., Tillman R. W., Syers J. K. (1987). "Charge relationships of sulphate sorption by soils." *Soil Science Society of America Journal* 51: 318-323.

Maxwell J. C. (1873). "A treatise on electricity and magnetism." Clarendon Press, London.

Melkior T. (1999). "Etude méthodologique de la diffusion de cations interagissants dans des argiles." Thèse Ecole Centrale Paris.

Mills R. L., Lobo V. M. M., (1989). "Self-diffusion coefficients in electrolyte solutions - a critical examination of data compiled from the literature." Elsevier Publishing Company, Amsterdam.

Milton G. M., Cornett R. J., Kramer S. J., Vezina A. (1992). "The transfer of iodine and technetium from surface waters to sediments." *Radiochimica Acta* 58/59: 291-296.

Muramatsu Y., Uchida S., Sriyotha P., Sriyotha K. (1990). "Some considerations on the sorption and desorption phenomena of iodide and iodate on soil." *Water, Air, and Soil Pollution* 49: 125-138.

Muramatsu Y., Yoshida S., Uchida S. (1996). "Iodine desorption from rice paddy soil." *Water, Air and Soil Pollution* 86: 359-371.

Muramatsu Y., Yoshida S., Fehn U., Amachi S., Ohmomo Y. (2004). "Studies with natural and anthropogenic iodine isotopes: iodine distribution and cycling in the global environment." *Journal of Environmental Radioactivity* 74: 221-232.

N

Neale G. H., Nader W. K. (1973). "Prediction of transport processes within porous media: diffusive flow processes within an homogeneous swarm of spherical particles." *AIChE Journal* 19(1): 112-119.

Nelson P. A., Galloway T. R. (1975). "Particle to fluid heat and mass transfer in dense system to fine particles." *Chemical Engineering Science* 30: 1-6.

Nightingale E. R. Jr (1959). "Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions." *Journal of Physical Chemistry* 63: 1381-1387.

Nodvin S. C., Driscoll C. T., Likens G. E. (1986). "The effect of pH on sulfate adsorption by a forest soil." *Soil Science* 142: 69-75.

P

Parfitt R. L. (1978). "Anion adsorption by soils and soil materials." *Advances in Agronomy* 30: 1-50.

Put M.J. (1991). "An improved mathematical model for the interpretation of the flow-through type diffusion test with influence of filterplates." *Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle* 16(1): 69-81.

Put M. J., De Canniere P. (1994). "Migration behaviour of ^{14}C labelled bicarbonate, HTO and ^{131}I in Boom Clay." *Radiochimica Acta* 66/67: 385-388.

R

Radlinger G., Heumann K. G. (2000). "Transformation of iodide in natural and wastewater systems by fixation on humic substances." *Environmental Science and Technology* 34: 3932-3936.

Radwan J. (2004). Rapport CEA. Non publié.

Rajan S. S. S. (1978). "Sulfate adsorbed on hydrous alumina, ligands displaced, and changes in surface charge." *Soil Science Society of America Journal* 42: 39-44.

Rajan S. S. S. (1979). "Adsorption and desorption of sulfate and charge relationships in allophanic clays." *Soil Science Society of America Journal* 43: 65-69.

Rançon D. (1988). "Comparative study of radioactive iodine behavior in soils under various experimental and natural conditions." *Radiochimica Acta* 44-45(1): 187-193.

Rao S. M., Sridharan A. (1984). "Mechanism of sulphate adsorption by kaolinite." *Clays and Clay Minerals* 32: 414-418.

Robinson R.A., Stokes R. H. (1959). "Electrolyte solutions." 2nd edition, Butterworths.

Roussel T. (2001). "Etude expérimentale et modélisation de la propagation d'une onde de concentration alcaline issue d'une matrice cimentière à travers l'argilite du site du laboratoire de Meuse Haute-Marne." Thèse INPL (Nancy).

S

Sardin M., Schweich D., Leij F. J., Van Genuchten M. T. (1991). "Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: a review." *Water Resources Research* 27(9): 2287-2307.

Sazarashi M., Ikeda Y. (1994). "Adsorption of Γ ions on minerals for ^{129}I waste management." *Journal of Nuclear Science and Technology* 31(6): 620-622.

Schlegel M. L., Mercier F., Barré N., Reiller P. (2004). "Iodine speciation in iodine-rich humic substances by X-ray absorption spectroscopy." *Geochimica and Cosmochimica Acta* 68: 11S - A362.

Sheppard M. I., Thibault D. H. (1992). "Chemical behaviour of iodine in organic and mineral soils." *Applied Geochemistry* 7: 265-272.

Sheppard M. I., Hawkins J. L. (1995). "Iodine and microbial interactions in an organic soil." *Journal of Environmental Radioactivity* 29(2): 91-109.

Sheppard M. I., Thibault D. H., McMurry J., Smith P. A. (1995). "Factors affecting the soil sorption of iodine." *Water, Air, and Soil Pollution* 83: 51-67.

Sheppard M. I., Hawkins J. L., Smith P. A. (1996). "Linearity of iodine sorption and sorption capacities for seven soils." *Journal of Environmental Quality* 25: 1261-1267.

Stephenson M., Motycka M. (1995). "Volatility of ^{125}I in fresh water." *Journal of Environmental Radioactivity* 28(3): 295-311.

Strickert R., Friedman A. M., Fried S. (1980). "The sorption of technetium and iodine radioisotopes by various minerals." *Nuclear Technology* 49: 253-266.

Stumm W., Morgan J. J. (1981). "Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters." Wiley interscience publication, 2nd edition, New York.

T

Tao Z., Dong W., Du J., Guo Z. (1996). "Sorption and desorption of radioiodine on calcareous soil and its solid components." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 214(2): 147-157.

Tevissen E. (1993). "Méthodologie d'étude et modélisation du transport de solutés en milieux poreux naturels. Application à la migration du chrome dans nappe alluviale du Drac (Isère)." Thèse INPL (Nancy).

Tevissen E., Descostes M., Goutelard F., Brisset P., Chambellan D., Legoupil S., Montarnal P., Blin V. (2003). "Premier rapport d'étude et de conception REC1. Expérience DIR Lot L04 : analyses en actif et conception associée à DIR." Rapport ANDRA D RP 17 CEA 02-002.

Tevissen E., Soler J. M., Montarnal P., Gautschi A., Van Loon L. R. (2004). "Comparison between *in situ* and laboratory diffusion studies of HTO and halides in Opalinus Clay from Mont Terri." *Radiochimica Acta* 92: 781-786.

Ticknor K. V., Cho Y. H. (1990). "Interaction of iodide and iodate with granitic fracture filling minerals." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 140(1): 75-90.

Tiffreau C. (1996). "Sorption du mercure(II) à l'interface eau/solide : étude expérimentale et modélisation." Thèse Université Louis Pasteur (Strasbourg).

Tikhomirov F. A., Kasparov S. V., Prister B. S., Salnikov V. G. (1980). "Role of organic matter in iodine fixation in soils." *Soviet Soil Science* 2: 54-62.

Tournassat C., Gaucher E. C., Fattahi M., Grambow B. (2005). "On the mobility and potential reduction of iodine in the Callovo-Oxfordian formation." *Applied Clay Science* Submitted.

U

Um W., Serne R. J., Krupka K. M. (2004). "Linearity and reversibility of iodide adsorption on sediments from Hanford, Washington under water saturated conditions." *Water Research* 38: 2009-2016.

Um W., Serne R. J. (2005). "Sorption and transport behavior of radionuclides in the proposed low-level radioactive waste disposal facility at the Hanford site, Washington." *Radiochimica Acta* 93: 57-63.

V

Van Brakel J., Heertjes P. M. (1974). "Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 17: 1093-1103.

Van Der Lee J., De Windt L. (2000). "CHESS Tutorial and Cookbook. User's Guide." Nr. LHM/RD/99/05, CIG-École des Mines de Paris, Fontainebleau, France.

Van Loon L. R., Soler J. M., Bradbury M. H. (2003). "Diffusion of HTO, $^{36}\text{Cl}^-$ and $^{125}\text{I}^-$ in Opalinus clay. Effect of confining pressure." *Journal of Contaminant Hydrology* 61: 73-83.

Van Loon L. R., Soler J. M. (2004). "Diffusion of HTO, $^{36}\text{Cl}^-$, $^{125}\text{I}^-$ and Na^+ in Opalinus clay: effect of confining pressure, sample orientation, sample depth and temperature." PSI Report 04-03.

Van Loon L. R., Muller W., Iijima K. (2005). "Activation energies of the self-diffusion of HTO, $^{22}\text{Na}^+$ and ^{36}Cl in a highly compacted argillaceous rock (Opalinus clay)." *Applied Geochemistry* 20: 961-972.

Villiermaux J. (1978). "Construction et ajustement des modèles mathématiques : une science ou un art ?" *Bulletin BRGM Section 111(4)*: 327-339.

Villiermaux J., in Rodrigues A. E. and Tondeur D. (Editors) (1981). "Theory of linear chromatography." *Percolation processes: theory and applications* Sijthoff and Noordhoff, Alphen aan de Rijn: 83-140.

Villiermaux J. (1987). "Chemical engineering approach to dynamic modelling of linear chromatography. A flexible method for representing complex phenomena from simple concepts." *Journal of Chromatography* 406: 11-26.

Villiermaux J. (1993). "Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs." Lavoisier, 2nd édition.

W

Wakao N., Smith J. M. (1962). "Diffusion in catalysts pellets." *Chemical Engineering Science* 17: 825-834.

Wakao N., Funazkri T. (1978). "Effect of fluid dispersion coefficients on particle to fluid mass transfer coefficient in packed beds." *Chemical Engineering Science* 33(10): 1375-1384.

Warwick P., Zhao A., Higgs J. J. W., Smith B., Williams G. M. (1993). "The mobility and stability of iodine-humic and iodine-fulvic complexes through sand." *The Science of the Total Environment* 130/131: 459-465.

Wersin P., Van Loon L. R., Soler J. M., Yllera A., Eikenberg J., Gimmi T., Hernán P., Boisson J.-Y. (2004). "Long-term diffusion experiment at Mont Terri: first results from field and laboratory data." *Applied Clay Science* 26: 123-135.

Whitehead D. C. (1973). "Studies on iodine in British soils." *Journal of Soil Science* 24(2): 260-270.

Whitehead D. C. (1974). "The sorption of iodide by soil components." *Journal of the Science of Food and Agriculture* 25: 73-79.

Wildung R. E., Cataldo D. A., Garland T. R. (1985). "Volatilization of iodine from soils and plants." *Proceedings of the speciation - 1985*: 243-249.

Wilson E. J., Geankoplis C. J. (1966). "Liquid and mass transfer at very low Reynolds number in packed beds." *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 5(1): 9-14.

Y

Yoshida S., Muramatsu Y., Uchida S. (1998). "Soil solution distribution coefficients, K_dS , of iodide and iodate for 68 Japanese soils." *Radiochimica Acta* 82: 293-297.

Z

Zhuang H. E., Zeng J. S., Zhu L. Y. (1988). "Sorption of radionuclide technetium and iodine on minerals." *Radiochimica Acta* 44/45: 143-145.

Annexe I.1 : Variation des valeurs des coefficients de diffusion de l'eau et des anions en fonction de la température et de la concentration en NaCl

Le Tableau AI.1 recense les variations des coefficients de diffusion D_0 de H_2O , Cl^- et I^- avec la température.

Tableau AI.1 : Variation des coefficients de diffusion moléculaire D_0 de H_2O , Cl^- et I^- en fonction de la température (Mills et Lobo, 1989).

Température (°C)	0	1	4	5	15	18	25	35	45	50	55
$D_0 H_2O$ ($10^9 m^2.s^{-1}$)		1,113	1,236	1,272	1,724		2,236	2,838	3,474	3,844	
$D_0 Cl^-$ ($10^9 m^2.s^{-1}$)	1			1,18	1,58	1,716	2,033	2,538	3,095		3,705
$D_0 I^-$ ($10^9 m^2.s^{-1}$)	1,01			1,207	1,6	1,729	2,045	2,543	3,087		3,676

Le Tableau AI.2, le Tableau AI.3 et le Tableau AI.4 récapitulent respectivement les variations des coefficients de diffusion moléculaire D_0 de H_2O , Cl^- et I^- avec la concentration en NaCl, sel majeur rencontré de l'eau synthétique utilisée lors des expériences.

Tableau AI.2 : Variation des coefficients de diffusion moléculaire D_0 de H_2O en fonction de la concentration en NaCl (Mills et Lobo, 1989).

[NaCl] (mol.L ⁻¹)	0	0,22	0,44	0,87	1,75
$D_0 H_2O$ (23°C) ($10^9 m^2.s^{-1}$)	2,47	2,36	2,4	2,29	2,14

Tableau AI.3 : Variation des coefficients de diffusion moléculaire D_0 de Cl^- en fonction de la concentration en NaCl (Mills et Lobo, 1989).

[NaCl] (mol.L ⁻¹)	0	0,0105	0,0497	0,1000	0,1719	0,3123	0,447
$D_0 Cl^-$ (25°C) ($10^9 m^2.s^{-1}$)	2,032	1,993	1,959	1,949	1,931	1,894	1,864

Tableau AI.4 : Variation des coefficients de diffusion moléculaire D_0 de I^- en fonction de la concentration en NaCl (Mills et Lobo, 1989).

[NaCl] (mol.L ⁻¹)	0	0,001	0,005	0,01	0,1	0,5
$D_0 I^-$ (23°C) ($10^9 m^2.s^{-1}$)	2,045	20,25	2,006	2,004	1,958	1,855

Si on assimile l'eau synthétique à une solution aqueuse de NaCl de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (vrai à 70 %) et que l'on considère une température moyenne en zone active de 21°C , il est possible par interpolation des valeurs citées dans cette annexe d'avoir une valeur approché des coefficients D_0 pour nos conditions expérimentales (Tableau AI.5).

Tableau AI.5 : Valeurs des coefficients de diffusion D_0 de H_2O , Cl^- et I^- à 21°C et pour une concentration en NaCl de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Espèce diffusante	$D_0 (10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
H_2O	2,008
Cl^-	1,771
I^-	1,785

Ces valeurs seront éventuellement corrigées au cas par cas mais l'ordre de grandeur ne sera que très peu modifié. On retrouve des coefficients de diffusion D_0 quasi égaux entre les ions Cl^- et I^- .

Annexe I.2 : Introduction à la radioactivité et différents radioéléments utilisés

• Généralités sur la radioactivité

Dans la nature, la plupart des noyaux d'atomes sont stables. Cependant, certains atomes ont des noyaux instables, ce qui est dû à un excès soit de protons et/ou de neutrons. Ces atomes sont dits radioactifs. Un élément chimique pourra donc avoir à la fois des isotopes radioactifs et des isotopes non radioactifs.

Les noyaux d'atomes radioactifs se transforment spontanément en d'autres noyaux d'atomes, radioactifs ou non. Cette transformation est appelée désintégration et s'accompagne par une émission de différents types de rayonnements (Figure AI.1) : alpha (α), bêta (β) et gamma (γ). Les désintégrations α , β , et γ font intervenir les forces fortes, faibles et électromagnétiques présentes dans le noyau : le noyau évolue vers un état plus stable en émettant un rayonnement. Les deux principales causes d'instabilité sont un trop grand nombre de nucléons ou un déséquilibre entre les nombres de protons et de neutrons. Dans le premier cas, le noyau recherche la stabilité en émettant un noyau d'hélium ou particule alpha. C'est le cas des atomes trop chargés en protons et en neutrons. Dans le second cas, un proton se transforme en un neutron (ou l'inverse), avec émission d'un électron (radioactivité bêta moins, atomes trop chargés en neutron) ou un positon (radioactivité bêta plus, atomes trop chargés en protons), c'est la radioactivité β . La radioactivité γ est une simple désexcitation du noyau, de même nature que l'émission de lumière ou de rayons X par les atomes. Les désintégrations γ sont généralement instantanées et suivent de très près l'émission de particules alpha ou bêta. En effet, ces émissions laissent presque toujours le noyau dans un état excité.

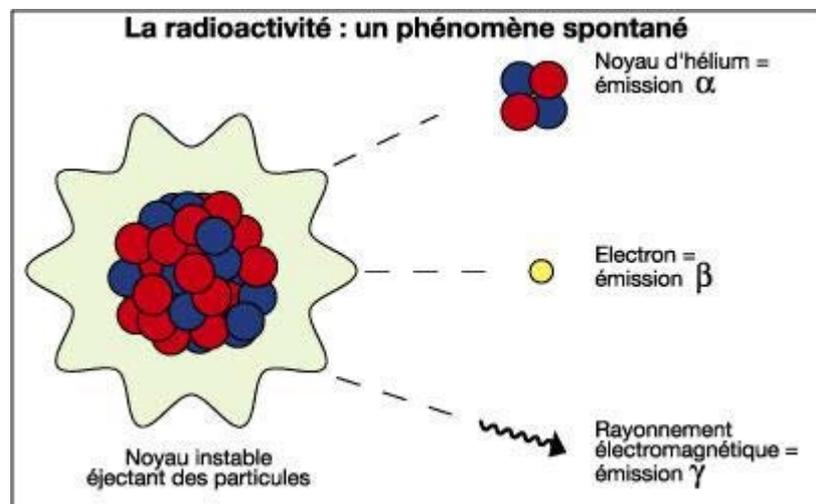


Figure AI.1 : Exemples de désintégrations alpha (α), bêta (β) et gamma (γ).

• Mesures de la radioactivité

Un échantillon radioactif se caractérise par son activité qui est le nombre de désintégrations de noyaux radioactifs par seconde qui se produisent en son sein. L'unité d'activité est le Becquerel, de symbole Bq. D'autres unités sont couramment utilisées (Figure AI.2) :

- le Gray (Gy) qui mesure la quantité de rayonnements adsorbés (ou dose adsorbée) ;

- le Sievert (Sv) qui mesure les effets biologiques des rayonnements sur un organisme exposé (selon sa nature et les organes exposés) ;
- le Curie (Ci), ancienne unité de mesure, qui est défini comme l'activité de 1 gramme de radium.

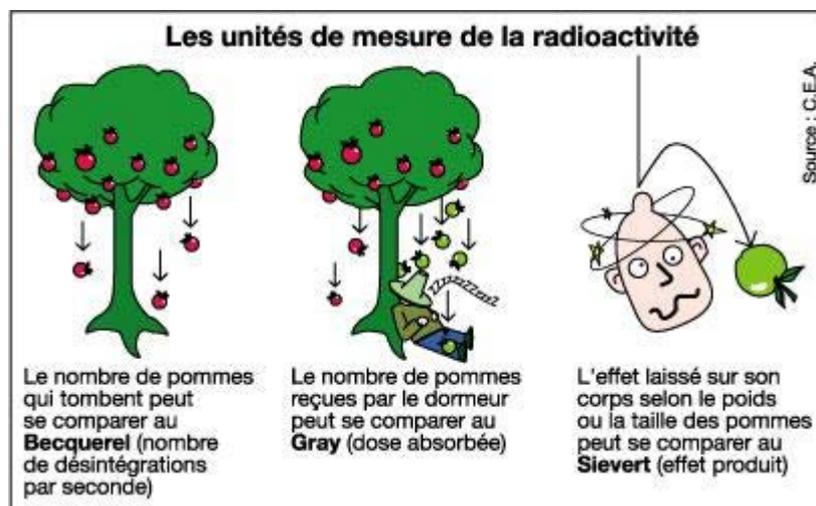


Figure AI.2 : Principe des différentes unités de mesure de la radioactivité.

- **La décroissance radioactive**

L'activité d'un échantillon radioactif diminue avec le temps du fait de la disparition progressive des noyaux instables qu'il contient. La désintégration radioactive d'un noyau donné est un phénomène aléatoire. On définit pour chaque isotope radioactif une période radioactive ou demi-vie qui est le temps au bout duquel la moitié des atomes radioactifs initialement présents a disparu par transformation spontanée.

L'expérience montre, qu'à un instant donné, l'activité d'un échantillon contenant un élément radioactif est proportionnelle à la masse de cet élément, c'est à dire au nombre de noyaux non désintégrés et à l'inverse de la période radioactive de l'élément.

- **Traceurs radioactifs**

Les propriétés chimiques d'un isotope radioactif sont identiques à celles d'un isotope stable, à la seule différence qu'un radio-isotope est instable. Il suffit alors de disposer d'outils appropriés pour suivre à la trace ces radioisotopes : ils pourront donc servir comme traceurs de leurs isotopes naturels.

Tableau AI.6 : Propriétés des radioéléments utilisés.

Radioélément	3_1H	${}^{35}_{16}S$	${}^{36}_{17}Cl$	${}^{125}_{53}I$
Période radioactive	12,3 ans	87,5 jours	$3,0 \cdot 10^5$ ans	59,9 jours
Radiotoxicité	Faible	Faible	Modérée	Forte
Emission Bêta (E max)	19 keV	168 keV	710 keV	
Emission Electron				4 - 23 - 31 keV
Emission Gamma ou X				27 - 31 - 36 keV
Activité maximale manipulable en sorbonne (MBq)	300	800	20	20

Dans nos travaux, nous utilisons successivement :

- HTO, l'eau tritiée, qui est un traceur de l'eau ;
- $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{125}\text{I}^-$ qui sont respectivement les traceurs des ions sulfates, chlorures et iodures.

Le Tableau AI.6 résume les propriétés des différents isotopes radioactifs utilisés.

L'isotope radioactif ^{125}I est préféré à l'isotope radioactif ^{129}I du fait de sa période de vie (60 jours contre 16 millions d'années), suffisamment courte pour permettre son élimination naturelle par décroissance radioactive tout en restant assez longue pour autoriser son utilisation sur des expériences de plusieurs mois.

Annexe II.1 : Résultats complets des analyses des échantillons d'argilite

Les caractéristiques de ces échantillons proviennent des fiches de caractérisation ANTEA/BRGM. La quantification des minéraux a été réalisée au laboratoire ERM, à Poitiers. Les porosités Hg des échantillons K100 et K119 ont été menées au LECBA (Laboratoire d'Etude du Comportement des Bétons et Argiles), au CEA Saclay. Les mesures de teneur en eau pondérale ont été effectuées au L3MR (Laboratoire de Mesures et de Modélisation de la Migration des Radionucléides), au CEA Saclay (Klein, 2005).

Tableau AII.1 : Caractérisation des échantillons provenant du forage EST205.

Echantillon	K100	K119
Composition minéralogique de l'échantillon (% massique)		
Mica, illite, I/S 90% illite, glauconite	2-11	5-20
Kaolinite	0	0-3
Chlorite	> 0-2	>0-5
I/S _{R=0}	14-25	25-35
Fraction argileuse totale	16-38	30-63
Calcite	17-25	15-22
Dolomite / Ankérite	8-13	2-7
Fraction calcite totale	25-38	17-29
Quartz	25-35	25-35
Feldspaths potassiques	> 0-2	> 0-4
Plagioclases	> 0-2	> 0-3
Pyrite	> 0-2	> 0-2
TiO ₂	> 0-0.5	> 0-1
Phosphates de calcium	> 0-0.5	> 0-0.5
Sidérite	> 0-2	> 0-2
Autres propriétés		
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	24,7	38,2
C _{tot} (% mass)	4,97	3,50
I (mg.kg ⁻¹)	< 1	3
Porosité Hg (%)	12,3	17,2
Porosité par teneur en eau (%)	14,6	39,3

L'analyse de la carotte K100 montre une évolution de minéralogie, avec une variation spatiale importante de la calci-dolométrie. La carotte K119 reste au contraire relativement homogène. La mesure de teneur en eau pondérale pour l'échantillon K119, largement supérieure à la valeur attendue, est due à un délitement de l'échantillon, conséquence de la teneur importante en matériau argileux : cette valeur est donc largement surestimée.

Pour les nouveaux échantillons de Callovo-Oxfordien, les mesures de BET et de porosité Hg ont été effectuées au L3MR (Tableau AII.2).

La caractérisation minéralogique des échantillons est par contre problématique, les échantillons n'ayant pas été analysés quantitativement. Les fractions minéralogiques ont par contre été obtenues pour des carottes adjacentes (Tableau AII.3 à Tableau AII.5) : en

supposant une faible variabilité minéralogique sur un mètre de formation, nous avons choisi de nous baser sur ces valeurs.

Tableau AII.2 : Surfaces spécifiques et données de porosité Hg pour les nouveaux échantillons du Callovo-Oxfordien (Klein, 2005).

Echantillon	Surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Porosité Hg (%)
EST12192	31,6	16,0
EST12375	24,7	14 ;1
EST12425	27,6	15,1
EST12534	26,9	13,0
EST10421	23,3	14,8
EST10425	34,4	19,3
EST10577	34,3	18,2

Tableau AII.3 : Caractérisation des échantillons provenant du forage EST212.

Echantillon	EST12197	EST12394	EST12436	EST12540
Côté toit (m)	-470	-500	-512	-533
Composition minéralogique de l'échantillon (% massique)				
Mica + illite	16-20	18-25	13-19	13-20
Kaolinite	0-1	3-11	5-11	1-8
Chlorite	0-6	>0-5	>0-7	>0-7
$I/S_{R=0}$	19-32	0	0	0
$I/S_{R=1}$	0	22-29	19-26	22-30
Fraction argileuse totale	35-59	43-70	37-63	36-65
Calcite	30-35	15-22	28-35	23-27
Dolomite / Ankérite	0-4	3-10	2-9	0-3
Fraction calcite totale	30-39	18-32	30-44	23-30
Quartz	19-25	18-25	13-21	22-30
Feldspaths potassiques	0-3	0-3	0-3	0-3
Plagioclases	0-3	0-3	0-3	0-3
Pyrite	>0-2	>0-1,5	>0-1,5	>0-2,5
TiO ₂	0-0,5	0-0,8	0-0,7	0-0,7
Sidérite/Hématite	0-3	0-5	0-4	0-3

Tableau AII.4 : Caractérisation des échantillons provenant du forage EST312.

Echantillon	EST10033	EST10261	EST10274
Côté toit (m)	-410	-453	-455
Composition minéralogique de l'échantillon (% massique)			
Mica + illite	10-25	16-22	15-24
Kaolinite	0-3	0-7	0-7
Chlorite	>0-3	>0-7	>0-7
I/S _{R=0}	22-35	0	0
I/S _{R=1}	0	21-30	15-28
Fraction argileuse totale	32-66	37-66	30-66
Calcite	11-17	18-24	22-28
Dolomite / Ankérite	2-6	5-9	9-13
Fraction calcite totale	13-23	23-35	31-41
Quartz	27-31	19-23	13-17
Feldspaths potassiques	>0-4	>0-3	>0-3
Plagioclases	>0-4	>0-3	>0-2
Pyrite	0-1,5	0-2	0-1,5
TiO ₂	0-0,7	0-0,7	0-0,7
Sidérite	0-4	0-5	0-5

Tableau AII.5 : Caractérisation de l'échantillon provenant du forage EST322.

Echantillon	EST10581
Côté toit (m)	-539
Composition minéralogique de l'échantillon (% massique)	
Mica + illite + argiles	15-55
Kaolinite + Chlorite	0-5
Fraction argileuse totale	20-60
Calcite	10-20
Dolomite / Ankérite	0-10
Fraction calcite totale	10-30
Quartz	20-30
Feldspaths potassiques	0-10
Pyrite	0-5
Quartz	20-30

Annexe II.2 : La mesure par scintillation liquide

Le rayonnement émis par les émetteurs β^- a pour particularité d'avoir un très faible parcours dans la matière. La détection ne peut donc se faire qu'après introduction d'une source radioactive à l'intérieur du détecteur, sous la forme d'un liquide qui possède des propriétés de fluorescence : c'est la détection par scintillation.

Le principe de la scintillation liquide

Lorsque les particules β^- traversent la matière, elle cèdent leur énergie cinétique en produisant des ionisations, des excitations et de la chaleur.

Quand une particule β^- excite les molécules fluorescentes qui constituent le scintillateur, le retour à l'état fondamental de celles-ci est accompagné par l'émission de photons de fluorescence qui seront détectables par le moyen d'une photocatode.

A partir de cette scintillation, on peut tirer deux informations :

- l'intensité lumineuse de la scintillation est proportionnelle à l'énergie de la particule β^- absorbée : c'est la mesure qualitative des radioéléments présents ;
- le nombre de scintillations est proportionnel à la radioactivité de l'échantillon : c'est la mesure quantitative de leur concentration.

L'affaiblissement lumineux ou « quenching »

Ces termes désignent un phénomène qui, lors des mesures de scintillation liquide, entraîne une sous-estimation de la radioactivité des échantillons mesurés. Pour des échantillons d'un même radionucléide mesurés dans de mêmes conditions, un quenching variable pourra entraîner des résultats de comptage différents. Ce phénomène est dû à l'intervention de composés du milieu (eau, ions, substances organiques....) qui interfèrent sur le transfert d'énergie entre le rayonnement β^- et le liquide de scintillation.

Des courbes de corrections de quenching, valables pour un radioélément dans certaines conditions de comptage, devront donc être effectuées.

Mesure à double marquage

Les compteurs à scintillation liquide permettent, après des réglages convenables, de mesurer les radioactivités d'échantillons qui renferment plusieurs radionucléides. Cependant, il est nécessaire que les énergies maxima des rayonnement β^- émis soient suffisamment différentes, afin d'avoir deux spectres de comptage qui ne se chevauchent pas entièrement.

Le double marquage HTO/Anion ($^{35}\text{SO}_4^{2-}$, $^{36}\text{Cl}^-$ ou $^{125}\text{I}^-$) est ainsi possible au contraire de la mesure couplée des spectres de $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{125}\text{I}^-$. Les corrections de quenching devront évidemment être adaptées à ce double marquage.

Annexe II.3 : Expériences en réacteur batch : compléments

Cette annexe complète le paragraphe traitant de la méthodologie d'étude des comportements réactionnels en réacteur fermé (ou batch).

Trois parties vont successivement préciser :

- les conditions initiales des différents tubes avant l'équilibration ;
- les conditions initiales des différents tubes au début de l'étude de sorption, avec en particulier les concentrations en anions et en radioéléments ;
- le calcul des erreurs associées à cette méthode expérimentale.

Préparation des tubes

Les tableaux AII.6 à AII.10 précisent la date de début d'équilibration et l'état des différents tubes à cette date (en particulier le rapport Eau/Roche).

Tableau AII.6 : Caractéristiques des tubes $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ /série préliminaire au début de l'équilibration.

Nom tube	Masse tube (g)	Volume solution (mL)	Masse roche (g)	Rapport E/R (mL.g ⁻¹)	Date début équilibration
FTG2.010.S00	6,04	8,04	0	-	04/12/03 9:45
FTG2.010.S01	5,90	6,98	1,39	5,02	04/12/03 10:00
FTG2.010.S03	6,06	8,03	0,80	10,04	04/12/03 14:54
FTG2.010.S05	6,07	8,02	0,32	25,06	04/12/03 15:11
FTG2.010.S08	6,05	8,00	0,16	50,00	04/12/03 15:36

Tableau AII.7 : Caractéristiques des tubes ^{125}I /série préliminaire au début de l'équilibration.

Nom tube	Masse tube (g)	Volume solution (mL)	Masse roche (g)	Rapport E/R (mL.g ⁻¹)	Date début équilibration
FTG2.010.I00	6,05	8,01	0	-	04/12/03 15:42
FTG2.010.I01	6,06	6,99	1,39	5,03	05/12/03 10:34
FTG2.010.I03	6,05	8,01	0,80	10,01	05/12/03 9:18
FTG2.010.I05	5,88	7,99	0,32	24,97	05/12/03 9:35
FTG2.010.I08	6,04	8,01	0,16	50,06	05/12/03 9:58

Tableau AII.8 : Caractéristiques des tubes ^{125}I /série 1 au début de l'équilibration.

Nom tube	Masse tube (g)	Volume solution (mL)	Masse roche (g)	Rapport E/R (mL.g ⁻¹)	Date début équilibration
FTG4.014.B01	5,92	7,00	1,39	5,04	15/12/04 8:45
FTG4.014.B03	5,92	6,97	1,40	4,98	15/12/04 9:15
FTG4.014.B05	6,06	6,98	1,39	5,02	15/12/04 9:45
FTG4.014.B07	5,94	7,00	0,70	10,00	15/12/04 10:15
FTG4.014.B09	5,92	7,00	1,99	3,52	15/12/04 10:30
FTG4.014.B11	5,90	6,95	1,39	5,00	15/12/04 10:45
FTG4.014.B16	5,94	7,00	1,40	5,00	15/12/04 14:15
FTG4.014.B39	6,10	6,99	0	-	15/12/04 13:15
FTG4.014.B42	6,09	6,9	1,37	5,04	16/12/04 8:00
FTG4.014.B44	5,92	7,01	1,40	5,01	16/12/04 8:30
FTG4.014.B46	5,89	6,99	1,99	3,51	16/12/04 9:00
FTG4.014.B48	5,91	6,95	1,38	5,04	16/12/04 9:15
FTG4.014.B70	6,06	7,01	0	-	16/12/04 10:15

Tableau AII.9 : Caractéristiques des tubes ^{125}I /série 2 au début de l'équilibration.

Nom tube	Masse tube (g)	Volume solution (mL)	Masse roche (g)	Rapport E/R (mL.g ⁻¹)	Date début équilibration
FTG4.014.B21	5,91	7,01	1,40	5,01	15/12/04 15:30
FTG4.014.B23	5,92	7,04	1,40	5,03	15/12/04 15:45
FTG4.014.B25	5,91	7,05	1,99	3,54	15/12/04 16:00
FTG4.014.B27	5,90	6,95	1,38	5,04	15/12/04 16:15
FTG4.014.B41	5,89	7,01	0	-	15/12/04 16:45
FTG4.014.B54	6,04	6,96	1,38	5,04	16/12/04 11:45
FTG4.014.B56	6,03	6,96	1,39	5,01	16/12/04 12:00
FTG4.014.B58	6,05	7,03	2,02	3,48	16/12/04 12:15
FTG4.014.B60	5,88	6,94	1,38	5,03	16/12/04 12:30
FTG4.014.B72	6,06	6,99	0	-	16/12/04 12:45

Tableau AII.10 : Caractéristiques des tubes ^{125}I /série 3 au début de l'équilibration.

Nom tube	Masse tube (g)	Volume solution (mL)	Masse roche (g)	Rapport E/R (mL.g ⁻¹)	Date début équilibration
FTG4.014.B04	6,10	6,98	1,39	5,02	15/12/04 9:30
FTG4.014.B06	6,09	6,94	1,39	4,99	15/12/04 10:00
FTG4.014.B43	5,91	6,95	1,39	5,00	16/12/04 8:15
FTG4.014.B45	6,09	6,96	1,39	5,01	16/12/04 8:45

Ajout de radioéléments

Le Tableau AII.11 récapitule les caractéristiques des sources utilisées lors des marquages des différentes séries de tubes.

Tableau AII.11 : Caractéristiques des sources utilisées pour les marquages en réacteur fermé.

Nom Source	Type Source	Série	Date	Activité massique (MBq.mL ⁻¹)	Composition Entraîneur
n°72101/1	S35ELSB45	Préliminaire	25/04/2003	1,088	Na ₂ SO ₄ 50 (µg.g _{eau} ⁻¹)
n°723312/2	I125ELSB50	Préliminaire	30/05/2003	10,335	NaI
n°73041		Diff1/2	30/07/2004	9,23	50 (µg.g _{eau} ⁻¹)
n°73311/7		Diff3 Tube B16	21/01/2005	10,18	Na ₂ S ₂ O ₃ 50 (µg.g _{eau} ⁻¹)

Les tableaux AII.12 à AII.16 recensent le nouveau rapport Eau/Roche et les concentrations en anions d'intérêt (qui peuvent être amenés par la solution de fond et par la solution de marquage).

Tableau AII.12 : Caractéristiques des tubes ³⁵SO₄²⁻/série préliminaire au début de l'étude de sorption.

Nom tube	Date ajout	Rapport E/R après ajout (mL.g ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻] (mol.L ⁻¹)
FTG2.010.S00	24/2/04 11:10	-	4,26.10 ⁻³
FTG2.010.S01	22/3/04 16:05	4,83	4,34.10 ⁻³
FTG2.010.S03	22/3/04 16:05	9,69	4,35.10 ⁻³
FTG2.010.S05	22/3/04 16:05	24,2	4,35.10 ⁻³
FTG2.010.S08	24/2/04 11:10	48,8	4,26.10 ⁻³

Tableau AII.13 : Caractéristiques des tubes ¹²⁵I/série préliminaire au début de l'étude de sorption.

Nom tube	Date ajout	Rapport E/R après ajout mL.g ⁻¹)	[I] (mol.L ⁻¹)	[³⁵ S ₂ O ₃ ²⁻] (mol.L ⁻¹)
FTG2.010.I00	24/2/04 11:10	-	1,02.10 ⁻⁵	9,71.10 ⁻⁶
FTG2.010.I01	22/3/04 16:10	4,81	2,22.10 ⁻⁶	2,10.10 ⁻⁶
FTG2.010.I03	22/3/04 16:10	9,66	2,03.10 ⁻⁶	1,93.10 ⁻⁶
FTG2.010.I05	22/3/04 16:10	24,0	2,14.10 ⁻⁶	2,03.10 ⁻⁶
FTG2.010.I08	24/2/04 11:10	50,3	1,03.10 ⁻⁵	9,76.10 ⁻⁶

Tableau AII.14 : Caractéristiques des tubes ^{125}I /série 1 au début de l'étude de sorption.

Nom tube	Date ajout	Rapport E/R après ajout (mL.g ⁻¹)	[I] (mol.L ⁻¹)	[³⁵ S ₂ O ₃ ²⁻] (mol.L ⁻¹)
FTG4.014.B01	17/1/05 10:28	5,08	7,52.10 ⁻⁷	1,94.10 ⁻³
FTG4.014.B03	17/1/05 10:24	5,02	1,01.10 ⁻⁵	1,94.10 ⁻³
FTG4.014.B05	17/1/05 10:25	5,10	1,01.10 ⁻³	1,94.10 ⁻³
FTG4.014.B07	17/1/05 10:31	10,1	7,52.10 ⁻⁷	1,94.10 ⁻³
FTG4.014.B09	17/1/05 10:32	3,54	7,52.10 ⁻⁷	1,94.10 ⁻³
FTG4.014.B11	17/1/05 10:33	5,00	7,65.10 ⁻⁷	7,25.10 ⁻⁷
FTG4.014.B16	20/4/05 11:06	4,74	3,02E-07	2,87E-07
FTG4.014.B39	17/1/05 10:34	-	7,53.10 ⁻⁷	1,95.10 ⁻³
FTG4.014.B42	17/1/05 10:35	4,99	7,62.10 ⁻⁷	1,97.10 ⁻³
FTG4.014.B44	17/1/05 10:36	5,07	1,01.10 ⁻³	1,93.10 ⁻³
FTG4.014.B46	17/1/05 10:37	3,54	7,53.10 ⁻⁷	1,95.10 ⁻³
FTG4.014.B48	17/1/05 10:38	5,03	7,65.10 ⁻⁷	7,25.10 ⁻⁷
FTG4.014.B70	17/1/05 10:39	-	7,58.10 ⁻⁷	7,19.10 ⁻⁷

Tableau AII.15 : Caractéristiques des tubes ^{125}I /série 2 au début de l'étude de sorption.

Nom tube	Date ajout	Rapport E/R après ajout (mL.g ⁻¹)	[I] (mol.L ⁻¹)	[³⁵ S ₂ O ₃ ²⁻] (mol.L ⁻¹)
FTG4.014.B21	24/1/05 14:45	4,99	7,92.10 ⁻⁷	2,08.10 ⁻³
FTG4.014.B23	24/1/05 14:46	5,02	9,91.10 ⁻⁴	2,05.10 ⁻³
FTG4.014.B25	24/1/05 14:47	3,53	7,76.10 ⁻⁷	2,06.10 ⁻³
FTG4.014.B27	24/1/05 14:48	4,95	8,36.10 ⁻⁷	7,92.10 ⁻⁷
FTG4.014.B41	24/1/05 14:49	-	7,88.10 ⁻⁷	2,03.10 ⁻³
FTG4.014.B54	24/1/05 14:50	5,00	7,97.10 ⁻⁷	1,98.10 ⁻³
FTG4.014.B56	24/1/05 14:51	5,01	1,02.10 ⁻³	2,05.10 ⁻³
FTG4.014.B58	24/1/05 14:52	3,47	7,83.10 ⁻⁷	2,04.10 ⁻³
FTG4.014.B60	24/1/05 14:53	4,95	8,36.10 ⁻⁷	7,93.10 ⁻⁷
FTG4.014.B72	24/1/05 14:54	-	5,91.10 ⁻⁷	5,60.10 ⁻⁷

Tableau AII.16 : Caractéristiques des tubes ^{125}I /série 3 au début de l'étude de sorption.

Nom tube	Date ajout	Rapport E/R après ajout (mL.g ⁻¹)	[I] (mol.L ⁻¹)	[³⁵ S ₂ O ₃ ²⁻] (mol.L ⁻¹)
FTG4.014.B04	25/4/05 11:06	4,90	3,03.10 ⁻⁷	2,87.10 ⁻⁷
FTG4.014.B06	25/4/05 11:08	4,74	2,85.10 ⁻⁷	2,70.10 ⁻⁷
FTG4.014.B43	25/4/05 11:10	4,74	2,85.10 ⁻⁷	2,70.10 ⁻⁷
FTG4.014.B45	25/4/05 11:12	4,76	3,19.10 ⁻⁷	3,02.10 ⁻⁷

Dans le cas de la série 3, la source a été préalablement diluée avant son entrée dans la BAG zone active. En effet, dans cette boîte, la précision de la balance est moindre (0,2 mg contre 0,02 mg hors BAG) et donc l'ajout se fait, pour plus de précisions, avec une source

initialement diluée. Afin de connaître l'activité massique après dilution, trois comptages sont donc effectués (208,9 kBq.mL⁻¹ à la date de l'ajout) : c'est cette valeur qui est utilisée dans le Tableau II.16.

Calcul des incertitudes associées aux cinétiques de sorption

Les mesures expérimentales effectuées en réacteurs fermés sont possiblement entachées d'erreurs expérimentales liées à l'écart-type des instruments utilisés (balance, pipette, compteur à scintillation liquide...). Il est possible de calculer l'incertitude sur chaque mesure expérimentale.

Généralités

D'après la théorie de la propagation d'erreurs, la variance d'une grandeur A dépendant des variables x_i , s'exprime en fonction des variances respectives des grandeurs x_i selon l'équation :

$$\sigma_A^2 = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_i^2 + 2 \sum_i \sum_j \frac{\partial A}{\partial x_i} \frac{\partial A}{\partial x_j} \sigma_{ij} \quad (\text{A2.1})$$

où : σ_i^2 est l'écart-type de x_i ;
 σ_{ij} la covariance des variables x_i et x_j .

Dans le cas de mesures indépendantes (pesées toutes indépendantes par exemple), les covariances sont nulles, annulant le deuxième terme de l'équation.

Calcul de l'incertitude sur la quantité relative de radioélément fixé τ

La quantité relative de radioélément en solution F s'écrit :

$$F = \frac{A}{A_0} \quad (\text{A2.2})$$

où : A_0 est la radioactivité volumique initiale du traceur injectée (Bq.mL⁻¹) ;
 A la radioactivité volumique du radionucléide en solution mesurée après sorption (Bq.mL⁻¹).

Les valeurs A_0 et A étant mesurées indépendamment, l'écart-type de F s'écrit :

$$\sigma_F^2 = \frac{1}{A_0^2} \left[\sigma_A^2 + \left(\frac{A}{A_0} \right)^2 \sigma_{A_0}^2 \right] \quad (\text{A2.3})$$

Calcul de l'incertitude sur le rapport de distribution R_d

Rappelons la définition du rapport de distribution R_d :

$$R_d = \frac{C_s}{C} = \frac{A_0 - A}{A} \cdot \frac{E}{R} \quad (\text{A2.4})$$

où : E le volume de solution surnageante (mL), avec $E=M/\rho$, où M est la masse de solution surnageante (g) et ρ la masse volumique de la solution (g.mL^{-1}) ;
R la masse d'échantillon dans le tube (g).

Les valeurs A_0 , A, E et R sont mesurées indépendamment. L'écart-type de R_d s'écrit :

$$\sigma_{R_d}^2 = \frac{1}{R^2} \left[R_d^2 \sigma_R^2 + \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{A_0 - A}{A} \right)^2 \sigma_E^2 + \left(\frac{E}{\rho A} \right)^2 \sigma_{A_0}^2 + \left(\frac{A_0 E}{\rho A^2} \right)^2 \sigma_A^2 \right] \quad (\text{A2.5})$$

Exemple

Nous allons appliquer ces formules sur un exemple concret. Les valeurs et les incertitudes des différentes variables d'entrée, de la quantité relative de radioélément en solution F et du rapport de distribution R_d sont données par le Tableau AII.17.

Tableau AII.17 : Exemple de calcul d'incertitude pour une expérience batch.

Variable	Valeur absolue	Incertitude relative	Incertitude absolue
Mesures expérimentales effectuées			
A_0	300 Bq.mL ⁻¹	2 %	
A	150 Bq.mL ⁻¹	2 %	
E	7 g		0,02 g
R	1,40 g		0,02 g
Valeurs calculées			
F	0,500		0,014
R_d	5 mL.g ⁻¹		0,29 mL.g ⁻¹

Note : l'incertitude relative sur la valeur des comptages (2%) a été fixée après de nombreux tests sur les compteurs de scintillation liquide. Cette valeur est correcte tant que la mesure est supérieure à environ 10 Bq, soit une grande partie des cas exposés ici.

Annexe II.4 : Principe de mesure de la distribution de taille des agrégats : Application à la colonne K119(2)

Analyse par granulométrie

Le diamètre de particule moyen a été calculé pour un mélange K100-K119 (très forte teneur en K119), l'argilite utilisé lors des manipulations colonne n'étant malheureusement pas analysable après son passage en zone active.

Le pourcentage massique a été déterminé par tamisage de la fraction 0,5-2 mm en BAG solide, puis par pesée. Le Tableau AII.18 récapitule les résultats obtenus :

Tableau AII.18 : Granulométrie d'un mélange K100-K119.

Taille tamis amont (mm)	Taille tamis aval (mm)	d_p moyen (mm)	Pourcentage massique (%)
2,0	1,7	1,85	25,6
1,7	1,4	1,55	22,0
1,4	1,0	1,2	27,9
1,0	0,71	0,855	14,8
0,71	0,5	0,605	9,7

Le diamètre de particule moyen massique $\overline{d_p}$ se calcule en pondérant la taille moyenne du tamis par le pourcentage massique contenue pour chaque fraction. Parmi les différentes pondérations possibles, Aris (1957) propose d'utiliser une pondération en inverse, qu'il considère comme la plus satisfaisante :

$$\frac{1}{\overline{d_p}} = \sum_i w_i \frac{1}{d_{p,i}} \quad (\text{A2.6})$$

où : w_i est le pourcentage massique de la fraction i ;
 $d_{p,i}$ le diamètre moyen de particule de cette fraction (m).

On obtient ainsi un diamètre moyen de particule $\overline{d_p}$ de 1,18 mm.

Analyse par imagerie 2D

Une fraction des particules tamisées a été étudiée par microscopie optique au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique afin de déterminer un écart à la sphéricité.

Les aires moyennes dans chacune des fractions ont été déterminées par analyse d'image, à partir d'un programme disponible au LSGC. Ce logiciel permet également d'estimer les longueurs minimales (Feret min) et maximales (Feret max) de la particule, ce qui nous donne une idée de son allongement (Figure AII.1).

Le Tableau AII.19 récapitule les résultats obtenus à partir de ce logiciel.

Le diamètre de particule équivalent est alors calculé, en considérant une équivalence 2D-3D de la particule, à partir de sa surface projetée S_{proj} :

$$d_p = \sqrt{\frac{4S_{proj}}{\pi}} \quad (A2.7)$$

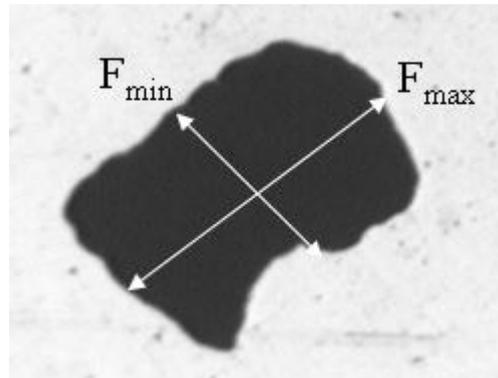


Figure AII.1 : Image d'une particule d'argilite.

Tableau AII.19 : Granulométrie d'un mélange K100-K119 par analyse d'image.

Taille tamis amont (mm)	Taille tamis aval (mm)	d_p tamis (mm)	F_{min} mesuré (mm)	F_{min} réel (mm)	d_p mesuré (mm)	Pourcentage massique (%)
2	1,7	1,85	2,36	1,85	2,66	25,6
1,7	1,4	1,55	2,01	1,55	2,25	22
1,4	1	1,2	1,62	1,20	1,79	27,9
1	0,71	0,855	1,20	0,86	1,34	14,8
0,71	0,5	0,605	0,85	0,61	0,96	9,7

L'algorithme du programme de mesure a malheureusement tendance à maximiser les aires obtenues, en découpant la surface de la particule en une série de droites. Une étude équivalente a été effectuée pour 30 particules sous Fortran, par comptage des pixels de couleur noire. Cette analyse a montré que l'aire était effectivement majorée d'environ 8,8 % pour un intervalle de majoration [5,0 % ; 18,1 %]. Le diamètre de particule est donc corrigé en tenant compte de cet écart (Tableau AII.20). L'écart entre le F_{min} mesuré et le F_{min} réel nous montre de plus que notre particule repose sur sa surface la plus stable, le diamètre de particule mesuré étant donc encore majoré. Seule une analyse 3D des particules pourra compléter ces informations. Au final, on obtient par imagerie un d_p moyen d'environ 1,70 mm.

Tableau AII.20 : Granulométrie corrigées d'un mélange K100-K119.

Taille tamis amont (mm)	Taille tamis aval (mm)	d_p tamis (mm)	d_p mesuré (mm)	d_p corrigé (mm)
2	1,7	1,85	2,66	2,54
1,7	1,4	1,55	2,25	2,15
1,4	1	1,2	1,79	1,71
1	0,71	0,855	1,34	1,28
0,71	0,5	0,605	0,96	0,92

Annexe II.5 : Estimation des incertitudes expérimentales en colonne de laboratoire

Introduction

Le but de cette partie est de calculer la propagation des erreurs lors du calcul du temps de séjour à partir des courbes de percée expérimentales.

Soit :

- A_i , la radioactivité dans le tube i ;
- v_i , le volume prélevé dans le tube i ;
- V_i , le volume total élué jusqu'au tube i .

Par définition :

$$V_i = \sum_{j=1}^i v_j \quad (\text{A2.8})$$

$$E_i(t_s) = \frac{v_i A_i}{\sum_{j=1}^N v_j A_j} \quad (\text{A2.9})$$

$$\mu_1 = \frac{\sum_{i=1}^N v_i A_i}{\sum_{i=1}^N v_i V_i A_i} \quad (\text{A2.10})$$

On peut s'attendre à plusieurs erreurs :

- erreur sur le comptage des radioéléments σ_{A_i} ;
- erreur sur la prise d'échantillon des volumes σ_{v_i} , et donc sur le volume total σ_{V_i} .

Le but étant au final de déduire $\sigma_{E_i(t_s)}$, erreur sur le point i de la DTS $E_i(t_s)$, et σ_{μ_1} , erreur le calcul du moment d'ordre 1 μ_1 .

Calcul des erreurs

$$\sigma_{v_i A_i} = \sqrt{\sigma_{v_i}^2 + \sigma_{A_i}^2} \quad (\text{A2.11})$$

$$\sigma_{\sum_i v_i A_i} = \sqrt{\sum_i A_i^2 \sigma_{v_i}^2 + \sum_i v_i^2 \sigma_{A_i}^2} \quad (\text{A2.12})$$

$$\sigma_{\sum_i v_i V_i A_i} = \sqrt{\sum_i A_i^2 v_i^2 \sigma_{V_i}^2 + \sum_i V_i^2 v_i^2 \sigma_{A_i}^2 + \sum_i A_i^2 V_i^2 \sigma_{v_i}^2} \quad (\text{A2.13})$$

On en déduit :

$$\sigma_{E_i(t)} = \frac{1}{\sum_{j=1}^N v_j A_j} \sqrt{\sigma_{v_i A_i}^2 + E_i^2(t) \sigma_{\sum_{j=1}^N v_j A_j}^2} \quad (\text{A2.14})$$

$$\sigma_{\mu_1} = \frac{1}{\sum_{i=1}^N v_i V_i A_i} \sqrt{\sigma_{\sum_{i=1}^N v_i A_i}^2 + \mu_1^2 \sigma_{\sum_{i=1}^N v_i V_i A_i}^2} \quad (\text{A2.15})$$

Pour nos calculs, nous prendrons une erreur relative de 2 % sur les comptages, du moins tant que les valeurs restent supérieures à 5 Bq. Lors des prélèvements, l'erreur sur le volume prélevé peut être due à une goutte tombée au niveau du collecteur de fractions, le volume approximatif d'une goutte ayant été mesuré à 30 μL (3 %).

Dans tout les cas, les erreurs expérimentales resteront toutes inférieures à 2-3% des valeurs mesurées, garantissant une bonne reproductibilité des expériences colonne.

A noter que ce type de calcul d'incertitude sera adapté à d'autres variables comme μ_2 ou le rapport μ_2/μ_1^2 .

Annexe II.6 : Description comparée des codes de transport en colonne de laboratoire

L'algorithme du programme Chromato

Le logiciel Chromato, régi par les droits d'auteurs (Schweich-Sardin) permet de comparer les résultats expérimentaux obtenus lors de manipulations colonnes à différents types de modèles, pour une courbe expérimentale donnée.

Les fonctionnalités du code sont les suivantes :

- interpolation d'une série de points pour obtenir 2^n points (nécessaire à la suite de l'algorithme) ;
- comparaison des résultats expérimentaux suivant différents modèles (MC/MCE, un ou plusieurs sites, sites en série ou parallèle, diffusion Fickienne dans sphère ou feuillet) par l'intermédiaire d'une méthode d'optimisation de type simplexe Rosenbrock.
- plusieurs fonctions d'entrées possibles pour le traceur, de type marche ou pulse ;
- prise en compte éventuelle de volumes morts (modélisés par un modèle MC), nouvelle option rajoutée pour cette étude.

Le principe de la comparaison des modèles et des résultats expérimentaux peut être résumé par la Figure AII.2.

Ce logiciel présente l'avantage d'avoir été éprouvé sur de nombreux systèmes, avec de nombreux modèles. Par contre, à cause de sa nécessaire interpolation, de ses passages de l'espace réel vers l'espace de Laplace à chaque itération, des problèmes d'optimisation dus aux vallées à fond plat, la variabilité sur les optimums est importante.

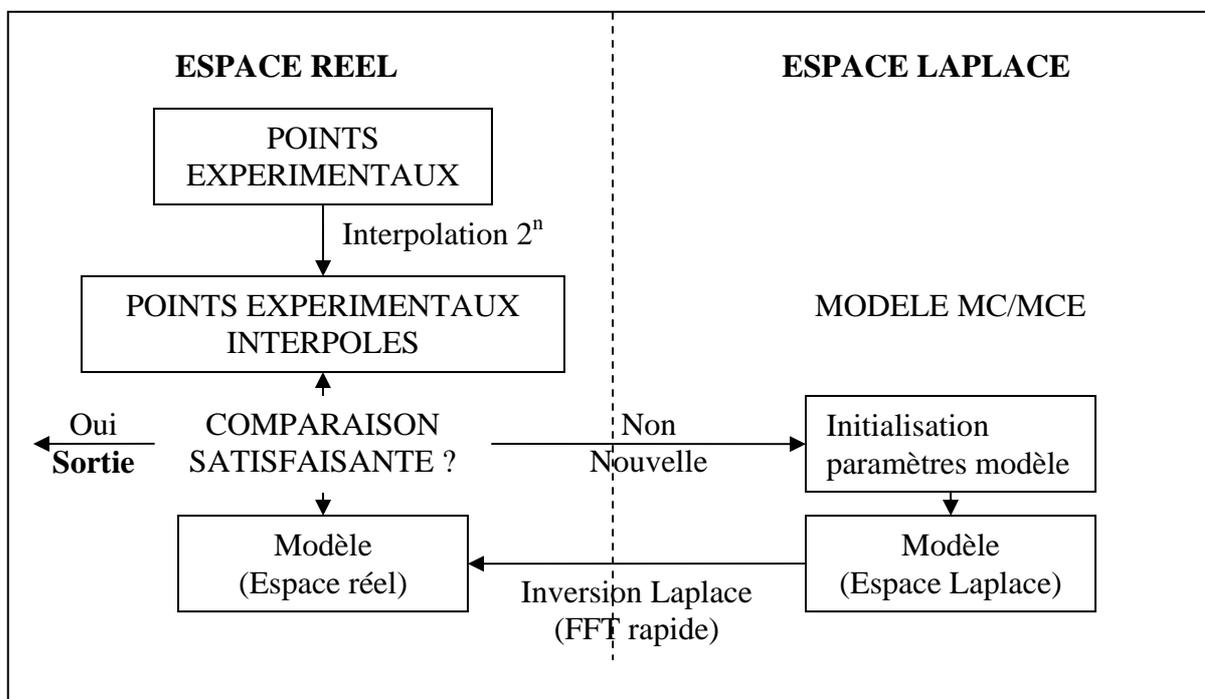


Figure AII.2 : Principe du logiciel Chromato.

L'algorithme du programme Pikaia

L'organisation générale du programme est la suivante :

- génération aléatoire des paramètres du modèle ;
- calcul du modèle (Espace Laplace) à partir de ces paramètres et des modèles classiques (MC ou MCE) ;
- inversion des points du modèle vers l'espace réel, par l'intermédiaire d'une routine d'inversion de type De Hoog ;
- comparaison des points du modèle et des points expérimentaux (nombre non nécessairement égal à 2^n) par une méthode d'optimisation génétique (source <http://whitedwarf.org/index.html?parallel/&0>) ;
- possibilité d'effectuer l'optimisation sur plusieurs courbes de percée.

Cette organisation peut être répétée autant de fois que possible, ce qui permet de tester l'effet de l'initialisation des paramètres du modèle.

Par rapport à Chromato, cet algorithme présente l'avantage d'éviter les minimums locaux rencontrés, au détriment du temps de calcul.

L'algorithme du programme ALICO

Algorithme du programme

L'algorithme du programme, représenté à la Figure AII.3, est le suivant :

- génération aléatoire d'un nombre N de points s de Laplace. De base, le programme utilise 1000 points dans l'intervalle $[10^{-2}; 10^{-1}]$ (cet intervalle représente une fenêtre optimale pour les courbes envisagées) mais il est possible de jouer sur le nombre de points et sur cet intervalle, ce qui modifiera la précision et le temps de calcul ;
- les points expérimentaux sont transformés par intégration de l'espace réel vers l'espace de Laplace, pour chaque point $s \Rightarrow G^*(s)$.
- une initialisation aléatoire des paramètres est effectuée et une première valeur de $G(s)$ est déterminée, donc de la fonction à minimiser $\mathfrak{J}(s)$.
- calcul des dérivées de la fonction $\mathfrak{J}(s)$.
- appel de la procédure d'optimisation de \mathfrak{J} par la méthode des gradients conjugués. La fonction \mathfrak{J} et ses dérivées sont calculées à chaque pas.
- lorsque la fonction \mathfrak{J} a convergé, calcul du critère \mathfrak{J} , cette fois-ci dans l'espace réel (afin de comparer ce programme à l'algorithme génétique et à l'algorithme Chromato).

A noter que l'optimisation se fait au final sur 3 variables, par la méthode des gradients conjugués, la variable J s'optimise discrètement de par sa signification physique (nombre de réacteurs).

Enfin, le critère d'optimisation est généralisé à plusieurs courbes par addition des fonctions objectifs, permettant l'optimisation simultanée des courbes de percée HTO/Anion pour chaque expérience colonne. Cette optimisation conjointe, sachant que les paramètres t_m et J sont les mêmes pour ces deux courbes de percée, améliore la sensibilité du modèle.

Calcul des dérivées de la fonction objectif

Pour appliquer la méthode des gradients conjugués, il est nécessaire de connaître les dérivés de la fonction à minimiser par rapport au vecteur X des paramètres du problème (ici t_m , J , K_{im} et t_M) :

$$\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial X} = 2 \sum_s \frac{\partial G}{\partial X} (G(s) - G^*(s)) \quad (\text{A2.16})$$

La forme analytique des dérivées de la fonction objectif dépend donc des dérivées du modèle par rapport aux différents paramètres. Ces dérivées nous sont données ici par les équations A2.17 à A2.20.

$$\frac{\partial G}{\partial t_m} = \frac{e^{-\tau s} - 1}{\tau} \frac{1}{[1 + t_{mEC} s]^{J_{EC}}} \frac{1 + \frac{K_{im}}{1 + t_M s}}{\left[1 + t_m s \left(1 + \frac{K_{im}}{1 + t_M s}\right)\right]^{J+1}} \quad (\text{A2.17})$$

$$\frac{\partial G}{\partial J} = G(s) \cdot \left[\frac{t_m s \left(1 + \frac{K_{im}}{1 + t_M s}\right)}{J + t_m s \left(1 + \frac{K_{im}}{1 + t_M s}\right)} - \ln \left(1 + \frac{t_m s}{J} \left(1 + \frac{K_{im}}{1 + t_M s}\right)\right) \right] \quad (\text{A2.18})$$

$$\frac{\partial G}{\partial K_{im}} = \frac{t_m (e^{-\tau s} - 1)}{\tau (1 + t_M s) [1 + t_{mEC} s]^{J_{EC}} \left[1 + t_m s \left(1 + \frac{K_{im}}{1 + t_M s}\right)\right]^{J+1}} \quad (\text{A2.19})$$

$$\frac{\partial G}{\partial t_M} = \frac{(e^{-\tau s} - 1) t_m K_{im} s}{\tau (1 + t_M s)^2 [1 + t_{mEC} s]^{J_{EC}} \left[1 + t_m s \left(1 + \frac{K_{im}}{1 + t_M s}\right)\right]^{J+1}} \quad (\text{A2.20})$$

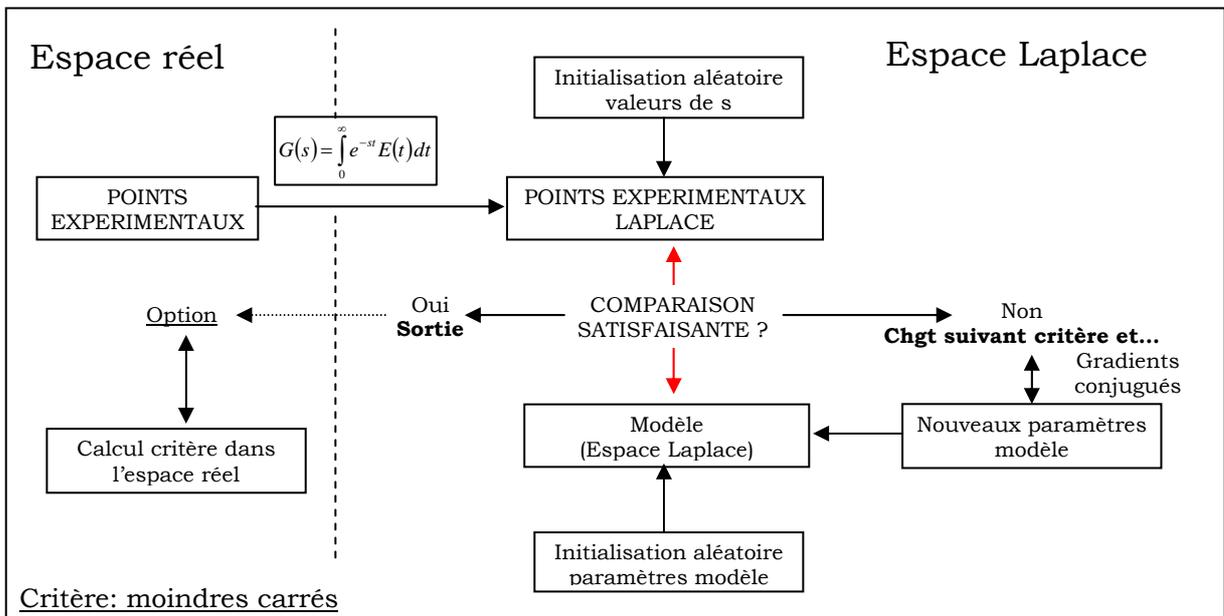


Figure AII.3 : Principe du programme ALICO.

Comparaison des performances des différents algorithmes

Comparaison des 3 algorithmes sur un cas expérimental

Données de base

Ces différents programmes ont été comparés sur la courbe de percée de HTO, expérience 04/07/2003 – eau ANDRA – HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$ – colonne K119(2). Les volumes morts avaient préalablement été modélisés par un modèle de type MC. Le Tableau AII.21 récapitule les données expérimentales principales de cette manipulation.

Tableau AII.21 : Données manipulation 04/07/2004.

Colonne	
Longueur (cm)	12,8
Diamètre (cm)	1,6
Données expérimentales	
Débit (mL.h^{-1})	30
t_{mMORT} (mn)	2,96
J_{MORT}	82
Durée injection (mn)	1

Les points expérimentaux ont été préalablement interpolés par le logiciel Chromato (dans un but de comparaison, l'interpolation des points expérimentaux modifiant les résultats car elle lisse les points expérimentaux).

Ces points interpolés sont ensuite comparés par chacun des programmes.^{††}

Optimisation par Chromato

Plusieurs initialisations différentes ont été testées dans le but de voir si l'algorithme converge vers le même point (Tableau AII.22).

Tableau AII.22 : Résultats de l'algorithme Chromato – manipulation du 04/07/2003.

Initialisations				Optimums				
t_{m} (min)	J	K_{im}	t_{M} (min)	t_{m} (min)	J	K_{im}	t_{M} (min)	R^2
25	30	0,2	2	24,9	29	0,235	2,03	$4,59.10^{-6}$
25	15	0,2	2	26,4	26	0,167	2,32	$3,52.10^{-6}$
25	40	0,2	2	24,7	30	0,245	2,01	$4,77.10^{-6}$
15	30	0,2	2	24,8	30	0,242	2	$4,71.10^{-6}$
40	30	0,1	2	26,4	26	0,165	2,32	$3,49.10^{-6}$
25	30	0,05	2	Pas de convergence				
25	30	0,4	2	21,7	39	0,419	1,69	$7,45.10^{-6}$
25	30	0,2	0,5	Pas de convergence				
25	30	0,2	5	25,2	29	0,22	2,07	$4,33.10^{-6}$
10	50	1	10	17	65	0,805	1,44	$1,29.10^{-5}$

^{††} Des études complémentaires ont montré que ce lissage pouvait provoquer des erreurs numériques sur les résultats obtenus par le programme Chromato

Les optimums obtenus sont très divers, avec des variations importantes sur les paramètres, particulièrement pour K_{im} , même pour des initialisations assez proches. Ces biais semblent venir du programme d'optimisation utilisé, la méthode de Rosenbrock. Cette méthode paraît limitée lorsque le nombre de paramètres à optimiser devient important.

Optimisation par algorithme génétique

Les paramètres utilisés pour cette modélisation (ceux-ci sont tous décrits dans le programme source) sont récapitulés dans le Tableau AII.23.

Tableau AII.23 : Paramètres de l'algorithme génétique – manipulation du 04/07/03.

Nombre d'initialisations	50
Nombre de génération d'évolution	5000
Nombre de gènes	6
Mode de mutation	6
Vitesse de mutation	0,005
Probabilité de croisement	0,85

Pour les 50 initialisations étudiées, nous obtenons à nouveau des optimums assez différents. Mais le tracé des points obtenus (exemple du critère de convergence en fonction du nombre J, Figure AII.4) montre la région de l'espace où se situe l'optimum global (J entre 25 et 30). Dans cette région, le critère d'optimisation varie peu, ceci expliquant la difficulté des divers algorithmes à trouver l'optimum global.

Malheureusement, l'exécution du programme est particulièrement longue. La durée nécessaire est de l'ordre de plusieurs heures, alors qu'elle n'était que de quelques minutes pour Chromato. Néanmoins, ce programme peut être un très bon complément de Chromato : même si le temps de calcul est long, il a le mérite de déterminer assez précisément la zone où le critère d'optimisation est minimisé (Tableau AII.24).

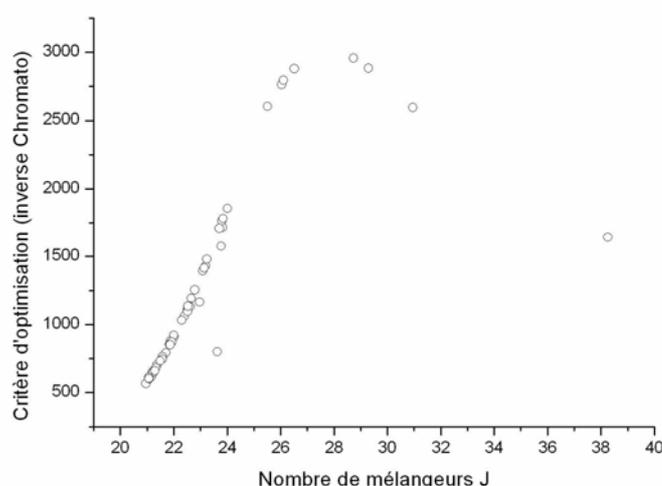


Figure AII.4 : Exemple de résultats de l'algorithme génétique – manipulation du 04/07/03.

Tableau AII.24 : Optimum de l'algorithme génétique – manipulation du 04/07/03.

Temps de séjour phase mobile t_m (min)	26,5 – 29,3
Nombre de mélangeurs J	26 – 29
Rapport des volumes, K_{im}	0,15 – 0,21
Temps de transfert (min)	1,05 – 1,20
Critère Chromato	$3,4 \cdot 10^{-6}$

Optimisation par gradients conjugués : l'algorithme ALICO

Le système a été testé pour un nombre différents de points dans l'espace de Laplace. Plus le nombre de points augmente, plus la précision sur les paramètres est importante, au détriment du temps de calcul.

Le Tableau AII.25 récapitule les résultats obtenus, pour 10 initialisations différentes et pour 100, 1000 ou 10000 points de Laplace.

Tableau AII.25 : Optimums par gradients conjugués – manipulation du 04/07/03.

Variables	t_m (min)	J	K_{im}	t_M (min)	R^2 (Réel)
100 valeurs s	$27,08 \pm 0,12$	26	$0,154 \pm 0,005$	$2,252 \pm 0,091$	$(2,69 \pm 0,90) \cdot 10^{-6}$
1000 valeurs s	$27,02 \pm 0,07$	26	$0,156 \pm 0,003$	$2,204 \pm 0,047$	$(2,94 \pm 0,52) \cdot 10^{-6}$
10000 valeurs s	$27,01 \pm 0,02$	26	$0,157 \pm 0,001$	$2,196 \pm 0,014$	$(2,97 \pm 0,15) \cdot 10^{-6}$

Les résultats sont très proches pour toutes les initialisations. Les paramètres des optimums obtenus se situent dans les fourchettes des optimums des algorithmes Chromato et génétique, mais avec une meilleure précision vis-à-vis de la courbe de percée expérimentale (meilleur critère R^2).

Comparaison Chromato-ALICO : compléments

La comparaison entre Chromato et ALICO a aussi été effectuée pour d'autres expériences. Les manipulations récapitulées au Tableau AII.26 ont servies de comparaison.

Tableau AII.26 : Manipulations utilisées pour la comparaison entre Chromato et l'algorithme utilisant les gradients conjugués.

Date manipulation	Eau ANDRA	Anion	Colonne
08/07/2004	ANDRA 4	$^{36}\text{Cl}^-$	K119(2)
17/07/2004	ANDRA 1	$^{125}\text{I}^-$	K119(2)

A chaque fois, l'eau tritiée et l'anion ont été interpolés par Chromato et les points ont ensuite été traités par chacun des algorithmes. Les résultats sont comparés au Tableau AII.27 pour chaque expérience.

Les gradients conjugués nous permettent donc en général d'obtenir de meilleurs optimums. Ce nouvel algorithme peut aussi modéliser la migration conjointe de l'eau tritiée et des anions.

En conclusion, et malgré l'optimisation dans l'espace de Laplace, qui ne nous garantissait pas forcément le même optimum dans l'espace réel, on obtient grâce à ce dernier programme des optimums plus précis, ceci pour un temps de calcul plus court, et sans problèmes

d'initialisation des paramètres. Ce programme a donc été appliqué à l'analyse de toutes les expériences colonne effectuées.

Tableau AII.27 : Comparaison générale des optimums obtenus par les algorithmes Chromato et gradients conjugués.

Nom manipulation	Algorithme	t_m (min)	J	K_{im}	t_M (min)	R^2
08/07/2003 HTO	Chromato	24,1	18	0,154	1,90	$6,99.10^{-6}$
	Gradients Conjugués	23,2	19	0,205	1,62	$6,22.10^{-6}$
08/07/2003 $^{36}\text{Cl}^-$	Chromato	21,1	18	0,0510	3,49	$5,16.10^{-6}$
	Gradients Conjugués	21,0	19	0,060	2,85	$4,05.10^{-6}$
17/07/2003 HTO	Chromato	24,2	17	0,154	1,78	$7,05.10^{-6}$
	Gradients Conjugués	27,1	15	0,039	3,95	$4,40.10^{-6}$
17/07/2003 $^{125}\text{I}^-$	Chromato	21,5	17	0,0788	3,22	$4,80.10^{-6}$
	Gradients Conjugués	21,5	18	0,086	3,09	$3,95.10^{-6}$

Annexe II.7 : Expériences en cellules de diffusion : compléments

Cette annexe complète le paragraphe traitant de la méthodologie d'étude de la migration des solutés en cellules de diffusion en précisant :

- les caractéristiques des cellules de diffusion au début de l'équilibration et au moment du dopage en traceurs ;
- les incertitudes sur le calcul du flux instantané.

Caractéristiques des différentes cellules de diffusion

Les caractéristiques de l'étude en cellules de diffusion sont précisées :

- au début de la mise en équilibre (Tableau AII.28) ;
- au début de l'étude de diffusion (Tableau AII.29).

Le Tableau AII.30 récapitule les caractéristiques des sources utilisées pour les marquages en cellules de diffusion.

Tableau AII.28 : Caractéristiques des cellules de diffusion au début de la mise en équilibre.

Numéro de cellule	Date Mise en équilibre	Caractéristiques des échantillons				
		Poids (g)	Hauteur (mm)	Diamètre (mm)	V _{amont} (mL)	V _{aval} (mL)
49	18/05/2004	22,29	9,8	35,5	175,7	122,5
50		21,47	9,8	34,9	175,0	122,7
51	19/05/2004	21,23	9,7	34,9	176,1	121,9
52		20,30	9,3	34,9	173,1	122,1
53		19,53	9,2	34,4	174,0	120,3
54	28/07/2004	23,87	9,5	37,4	174,4	124,3
55		23,98	9,55	36,8	175,0	121,9
56		21,56	9,9	35	173,8	121,6
57		21,57	9,5	35,6	174,1	124,0
58	29/07/2004	22,56	9,9	35,7	174,0	121,1
59		23,65	10,5	35,3	176,2	121,1
60		23,42	10,2	36,0	176,9	122,7
61		22,96	9,4	36,1	172,9	122,8
62		25,61	9,7	37,5	172,4	122,6
63		26,53	10,5	37,4	173,4	121,7

Tableau AII.29 : Caractéristiques des cellules de diffusion au début de l'étude de diffusion.

Numéro de cellule	Date Marquage	Concentration en traceur (kBq.mL ⁻¹)		
		HTO	³⁶ Cl	¹²⁵ I
49	24/08/2004 12:04	4,97	11,84	-
50	24/08/2004 12:07	4,43	-	13,69
51	24/08/2004 12:10	4,47		14,03
52	24/08/2004 12:13	4,32		13,98
53	24/08/2004 12:16	4,41		13,81
54	11/10/2004 14:10	5,81		12,13
55	11/10/2004 14:17			
56	11/10/2004 14:19			
57	08/02/2005 11:10	4,75	-	14,17
58	08/02/2005 11:19	4,75		13,72
59	08/02/2005 11:25	4,72		13,56
60	08/02/2005 11:29	4,78		13,86
61	11/10/2004 14:21	5,81	12,13	-
62	11/10/2004 14:23			
63	11/10/2004 14:26			

Tableau AII.30 : Caractéristiques des sources utilisées pour les marquages en cellules de diffusion.

Nom Source	Type Source	Série	Date	Activité massique (MBq.mL ⁻¹)	Composition Entraîneur
n°719911/5	CL36ELSB45	1	01/12/2002	0,80	NaCl
n°719911/16					
n°719911/17		2		0,85	
n°719911/18					
n°719911/19					
n°719911/20					
n°5021/6	H3 Sur mesure	1	25/10/2002	5,8	-
n°5021/7		2/3		5,28	
n°73041	I125ELSB50	1	30/07/2004	9,23	NaI : 50 (µg.g _{eau} ⁻¹)
n°73311/7		3	21/01/2005	10,18	Na ₂ S ₂ O ₃ : 50 (µg.g _{eau} ⁻¹)

Calcul des incertitudes sur le flux instantané expérimental

Écriture générale de l'incertitude sur le flux instantané F_i

Rappelons l'écriture du flux instantané F_i entre les instants i et $i-1$:

$$F_i(t_b) = \frac{(A_{av,i} - A_{av,i-1}) V_{am}}{[t_i - t_{i-1}] S A_{am}(t_b)} \quad (\text{A2.21})$$

où : V_{am} est le volume du compartiment amont (mL) ;
 S la section de l'échantillon (m²) ;
 $A_{am}(t_b)$ la moyenne de la radioactivité dans le compartiment amont (Bq) ;
 $A_{av,i}$ et $A_{av,i-1}$ les radioactivités cumulées dans le compartiment aval respectivement aux instants i et $i-1$ (Bq).

Ce flux peut se réécrire :

$$F_i(t_b) = \frac{2[A_{av,i} - A_{av,i-1}]V_{am}}{[t_i - t_{i-1}]S[A_{am,i} + A_{am,i-1}]} \quad (A2.22)$$

en définissant :

$$A_m(t_b) = \frac{A_{am,i} + A_{am,i-1}}{2} \quad (A2.25)$$

avec $A_{am,i}$ la radioactivité dans le compartiment amont au point i (mL).

Cette écriture présente l'avantage de faire dépendre le flux instantané F_i de variables indépendantes. L'incertitude sur le flux F_i s'écrira alors :

$$\sigma_{F_i} = \sqrt{\left(\frac{\partial F_i}{\partial A_{av,i}}\right)^2 \sigma_{A_{av,i}}^2 + \left(\frac{\partial F_i}{\partial A_{av,i-1}}\right)^2 \sigma_{A_{av,i-1}}^2 + \left(\frac{\partial F_i}{\partial V_{am}}\right)^2 \sigma_{V_{am}}^2 + \left(\frac{\partial F_i}{\partial S}\right)^2 \sigma_S^2 + \left(\frac{\partial F_i}{\partial A_{am,i}}\right)^2 \sigma_{A_{am,i}}^2 + \left(\frac{\partial F_i}{\partial A_{am,i-1}}\right)^2 \sigma_{A_{am,i-1}}^2} \quad (A2.26)$$

Calcul des dérivées partielles et forme finale de l'incertitude sur le flux instantané

Les différentes dérivées partielles du flux par rapport aux 6 variables indépendantes s'écrivent :

$$\frac{\partial F_i}{\partial A_{av,i}} = \frac{2V_{am}}{[t_i - t_{i-1}]S[A_{am,i} + A_{am,i-1}]} = \frac{F_i}{[A_{av,i} - A_{av,i-1}]} \quad (A2.28)$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial A_{av,i-1}} = \frac{-2V_{am}}{[t_i - t_{i-1}]S[A_{am,i} + A_{am,i-1}]} = \frac{-F_i}{[A_{av,i} - A_{av,i-1}]} \quad (A2.29)$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial V_{am}} = \frac{2[A_{av,i} - A_{av,i-1}]}{[t_i - t_{i-1}]S[A_{am,i} + A_{am,i-1}]} = \frac{F_i}{V_{am}} \quad (A2.30)$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial S} = \frac{2[A_{av,i} - A_{av,i-1}]V_{am}}{[t_i - t_{i-1}][A_{am,i} + A_{am,i-1}]S^2} = \frac{-F_i}{S} \quad (A2.31)$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial A_{am,i}} = \frac{2[A_{av,i} - A_{av,i-1}]V_{am}}{[t_i - t_{i-1}]S[A_{am,i} + A_{am,i-1}]^2} = \frac{-F_i}{A_{am,i} + A_{am,i-1}} \quad (A2.32)$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial A_{am,i-1}} = \frac{2[A_{av,i} - A_{av,i-1}]V_{am}}{[t_i - t_{i-1}]S[A_{am,i} + A_{am,i-1}]^2} = \frac{-F_i}{A_{am,i} + A_{am,i-1}} \quad (A2.33)$$

On en déduit l'incertitude sur le flux instantané :

$$\sigma_{F_i} = F_i \sqrt{\left(\frac{1}{A_{av,i} - A_{av,i-1}} \right)^2 (\sigma_{A_{av,i}}^2 + \sigma_{A_{av,i-1}}^2) + \left(\frac{1}{V_{am}} \right)^2 \sigma_{V_{am}}^2 + \left(\frac{-1}{S} \right)^2 \sigma_S^2 + \left(\frac{1}{A_{am,i} + A_{am,i-1}} \right)^2 (\sigma_{A_{am,i}}^2 + \sigma_{A_{am,i-1}}^2)} \quad (\text{A2.34})$$

Ecriture du transport diffusif dans un milieu poreux homogène

On souhaite résoudre l'équation de diffusion classique dans un plan à une dimension

$$\frac{\partial C}{\partial t}(x,t) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{A2.35})$$

avec pour conditions aux limites :

$$\begin{cases} C = C_1, & x = 0, & t \geq 0 \\ C = C_2, & x = l, & t \geq 0 \\ C = f(x), & 0 < x < l, & t = 0 \end{cases} \quad (\text{A2.36})$$

La solution de cette équation, sous forme d'une série trigonométrique est (Crank, 1956) :

$$C = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_2 \cos n\pi - C_1 \sin \frac{n\pi x}{l}}{n} \exp\left(\frac{-Dn^2 \pi^2 t}{l^2}\right) + \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi x}{l} \exp\left(\frac{-Dn^2 \pi^2 t}{l^2}\right) \int_0^l f(x') \sin \frac{n\pi x'}{l} dx' \quad (\text{A2.37})$$

Les conditions aux limites pour notre système sont :

$$\begin{cases} C_1 = A_0 \\ C_2 = 0 \\ f(x) = 0 \end{cases} \quad (\text{A2.38})$$

où A_0 est la radioactivité volumique dans le compartiment amont (Bq.m^{-3}).

On obtient ainsi une solution générale pour l'évolution de la radioactivité A dans le compartiment aval après un échantillon d'épaisseur L :

$$A(t) = A_0 \left[1 - \frac{x}{L} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi x}{L} \exp\left(\frac{-D_e n^2 \pi^2 t}{\alpha L^2}\right) \right] \quad (\text{A2.39})$$

Le flux aval F_i se calcule par :

$$F_i(t) = -D_e \left. \frac{\partial A}{\partial x} \right|_{x=L} = D_e \frac{A_0}{L} \left[-1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos(n\pi) \exp\left(\frac{-D_e n^2 \pi^2 t}{\alpha L^2}\right) \right] \quad (\text{A2.40})$$

Etant donné que $\cos(n\pi) = (-1)^n$, on obtient :

$$F_i(t) = D_e \frac{A_0}{L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-D_e n^2 \pi^2 t}{\alpha L^2}\right) \right] \quad (\text{A2.41})$$

La quantité cumulée $A_{av}(t)$ est donc égale à :

$$A_{av}(t) = S \int_0^t F_i(u) du = \frac{D_e S A_0}{L} \left[t + \frac{2\alpha L^2}{\pi^2 D_e} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(\frac{-D_e n^2 \pi^2 t}{\alpha L^2}\right) \right) \right] \quad (\text{A2.42})$$

La suite numérique $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2}$ est une suite convergente :

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} = \frac{-\pi^2}{12} \quad (\text{A2.43})$$

D'où :

$$A_{av}(t) = \frac{D_e S A_0}{L} \left[t - \frac{\alpha L^2}{6D_e} - \frac{2\alpha L^2}{\pi^2 D_e} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(\frac{-D_e n^2 \pi^2 t}{\alpha L^2}\right) \right] \quad (\text{A2.44})$$

Résolution des équations de transport en cellule de diffusion

Cette résolution reprend le travail mené par Radwan (2004). Nous étudierons tout d'abord le cas d'un milieu poreux homogène puis nous étendrons les résultats obtenus pour 3 milieux poreux en série.

Résolution matricielle pour un milieu poreux homogène

Soit les variables :

- V_{am} : volume du compartiment amont (mL) ;
- V_{av} : volume du compartiment aval (mL) ;
- S : section de la cellule de diffusion (m²) ;
- α : facteur de capacité du milieu poreux ;
- λ : constante radioactive du traceur (s⁻¹) ;
- D_a : coefficient de diffusion apparent (m².s⁻¹) ;
- D_e : coefficient de diffusion effectif (m².s⁻¹) ;
- A_0 : radioactivité volumique initiale du traceur dans le compartiment amont (Bq.m⁻³) ;
- s : variable de l'espace de Laplace.

La diffusion de la radioactivité A dans le milieu poreux est régie par :

$$\frac{\partial A(x,t)}{\partial t} + \lambda A(x,t) = D_a \frac{\partial^2 A(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{A2.45})$$

Cette équation s'écrit dans l'espace de Laplace :

$$\frac{d^2 A}{dx^2} - \frac{s + \lambda}{D} A = 0 \quad (\text{A2.46})$$

La solution à cette équation est de la forme :

$$A(x,s) = C_1 \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{s + \lambda}{D_a}} x\right) + C_2 \operatorname{sh}\left(\sqrt{\frac{s + \lambda}{D_a}} x\right) \quad (\text{A2.47})$$

avec :

$$\gamma = \sqrt{\frac{s + \lambda}{D_a}} \quad (\text{A2.48})$$

On peut en déduire l'écriture du flux F_i :

$$F_i(x,s) = -D_e \frac{\partial c(x,s)}{\partial x} = -C_1 \gamma D_e \operatorname{sh}(\gamma x) - C_2 \gamma D_e \operatorname{ch}(\gamma x) \quad (\text{A2.49})$$

En indiquant « A_m » la concentration et le flux à l'interface amont du milieu, on obtient :

$$A(x,s) = A_{am} \operatorname{ch}(\gamma x) - \frac{F_{i,am}}{D_e \gamma} \operatorname{sh}(\gamma x) \quad (\text{A2.50})$$

$$F_i(x,s) = -A_{am} D_e \gamma \operatorname{sh}(\gamma x) + \frac{F_{i,am}}{D_e \gamma} D_e \gamma \operatorname{ch}(\gamma x) = -A_{am} D_e \gamma \operatorname{sh}(\gamma x) + F_{i,am} \operatorname{ch}(\gamma x) \quad (\text{A2.51})$$

Ces relations s'écrivent matriciellement, en considérant la relation entre D_e et D_a :

$$\begin{pmatrix} A(x,s) \\ F_i(x,s) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \operatorname{ch}(\gamma x) & -\frac{\operatorname{sh}(\gamma x)}{\alpha \sqrt{D_a (s + \lambda)}} \\ -\alpha \sqrt{D_a (s + \lambda)} \operatorname{sh}(\gamma x) & \operatorname{ch}(\gamma x) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{am} \\ F_{i,am} \end{pmatrix} \quad (\text{A2.52})$$

Résolution matricielle dans le cas de la cellule de diffusion

Nous pouvons appliquer cette relation matricielle pour chacun de nos trois milieux poreux, en considérant les conditions aux limites de la cellule données au Tableau II.31.

S'il y a plusieurs matériaux en série, les caractéristiques concentration et flux aval d'un matériau seront les caractéristiques amont du matériau suivant (continuité des concentrations, pas d'accumulation de matière) : la multiplication des matrices nous donnera alors une relation entre la concentration et le flux amont et la concentration et le flux aval.

Tableau AII.31 : Relation matricielle entre les différents flux et concentrations aux limites des phases homogènes de la cellule de diffusion.

1 ^{er} fritté	$\begin{pmatrix} A_0 \\ s \\ F_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} ch(b) & \frac{sh(b)}{d} \\ d sh(b) & ch(b) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ F_1 \end{pmatrix}$	<ul style="list-style-type: none"> • Concentration amont : A_0/s • Flux inconnu
Argile	$\begin{pmatrix} A_1 \\ F_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} ch(a) & \frac{sh(a)}{c} \\ c sh(a) & ch(a) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_2 \\ F_2 \end{pmatrix}$	<ul style="list-style-type: none"> • Concentration inconnue • Flux inconnu
2 nd fritté	$\begin{pmatrix} A_2 \\ F_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} ch(b) & \frac{sh(b)}{d} \\ d sh(b) & ch(b) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ F \end{pmatrix}$	<ul style="list-style-type: none"> • Concentration aval : nulle • Flux cherché.

Dans notre cas, nous maintenons de plus une concentration de traceur constante dans le volume amont et que celle du volume aval est suffisamment faible pour être négligeable : nous aurons ainsi une relation directe entre A_0 et F .

Cette relation s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{A_0}{sF} = \frac{sh(b)}{d} & \left(ch(a) ch(b) + \frac{c}{d} sh(a) sh(b) \right) \\ & + ch(b) \left(\frac{sh(a) ch(b)}{c} + \frac{ch(a) sh(b)}{d} \right) \end{aligned} \quad (A2.53)$$

On en déduit, après simplification, l'expression définitive de la transformée de Laplace du flux aval :

$$F_i(s) = \frac{1}{s} \frac{4 A_0 c d^2}{(c+d)^2 sh(a+2b) + (c-d)^2 sh(a-2b) + 2(d^2 - c^2) sh(a)} \quad (A2.54)$$

avec respectivement :

$$a = L \sqrt{\frac{s}{D_a}} \quad (A2.55)$$

$$b = f \sqrt{\frac{s}{D_{a,f}}} \quad (A2.56)$$

$$c = \alpha \sqrt{D_a s} \quad (A2.57)$$

$$d = \alpha_f \sqrt{D_{a,f} s} \quad (A2.58)$$

Annexe II.8 : Modélisation de l'écoulement dans les frittés

La Figure AII.3 représente une vue microscopique du fritté métallique.

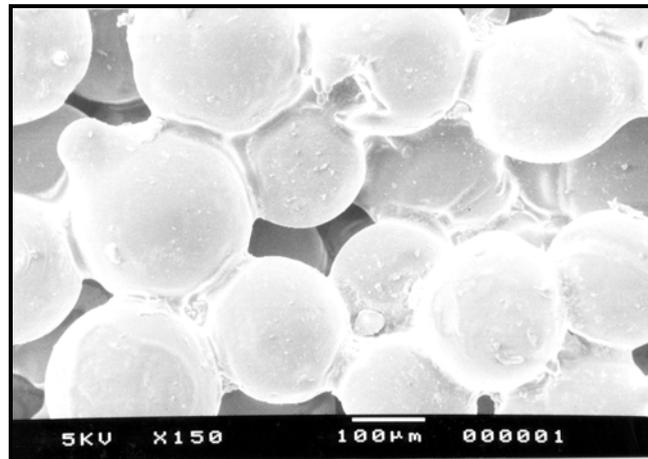


Figure AII.5 : Photo caractéristique d'un fritté métallique.

Nous nous trouvons donc typiquement dans le cadre d'un milieu poreux, dont les caractéristiques principales sont récapitulées au Tableau AII.32.

Tableau AII.32 : Caractéristiques géométriques moyennes des frittés métalliques.

Porosité	(-)	0,37
D_e/D_0	(-)	8,19

On peut appliquer ces caractéristiques en les comparant aux modèles géométriques de diffusion évoqués au Chapitre I.2.2 (Tableau AII.33).

Tableau AII.33 : Modèles géométriques de diffusion en milieu solide imperméable appliqués au fritté métallique.

Modèle	Description	Relation $D_e = f(D_0)$	Application numérique
Maxwell (1873) Neale et Nader (1973)	Empilement homogène de sphères dispersées	$D_e = D_0 \frac{2\varepsilon_i}{3 - \varepsilon_i}$	3,55
Mackie et Meares (1955)	Empilement homogène de sphères contiguës	$D_e = D_0 \frac{\varepsilon_i^3}{(2 - \varepsilon_i)^2}$	52,5
Lasoski et Cobbs (1959) Wakao et Smith (1991)	Diffusion polymère cristallin-amorphe Milieu poreux bi disperse	$D_e = D_0 \varepsilon_i^2$	7,30
Cussler et <i>al.</i> (1988)	Empilement aléatoire de flocons imperméables k : facteur géométrique	$D_e = D_0 \frac{1}{1 + k \frac{(1 - \varepsilon_i)^2}{\varepsilon_i}}$	8,19 ($k = 6,7$)

La géométrie du fritté métallique se place donc logiquement entre les empilements homogènes de sphères dispersées et de sphères contiguës, géométrie intermédiaire que l'on retrouve effectivement à la Figure AII.4.

Cette géométrie est assez bien représentée par le modèle milieu bi-disperse de Wakao et Smith (1991). On préférera plutôt utiliser un modèle de type Cussler et *al.* (1998) avec un facteur géométrique égal à 6,7. Un travail pourra être mené en comparant la valeur de ce facteur géométrique avec les formes classiques rencontrées à l'intérieur du fritté.

Annexe III.1 : Compléments des expériences en colonne de laboratoire HTO/³⁶Cl⁻

Différentes courbes de percée

Les Figures AIII.1 à AIII.15 présentent les courbes de percée de HTO et ³⁶Cl⁻ pour toutes les expériences colonnes effectuées, ainsi que les modèles numériques associés.

Colonne K119(1)

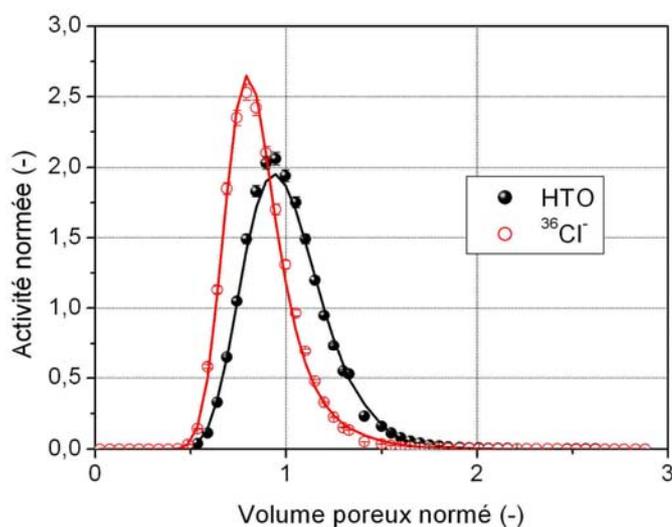


Figure AIII.1 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/³⁶Cl⁻ : eau synthétique ANDRA, Q = 30 mL.h⁻¹.

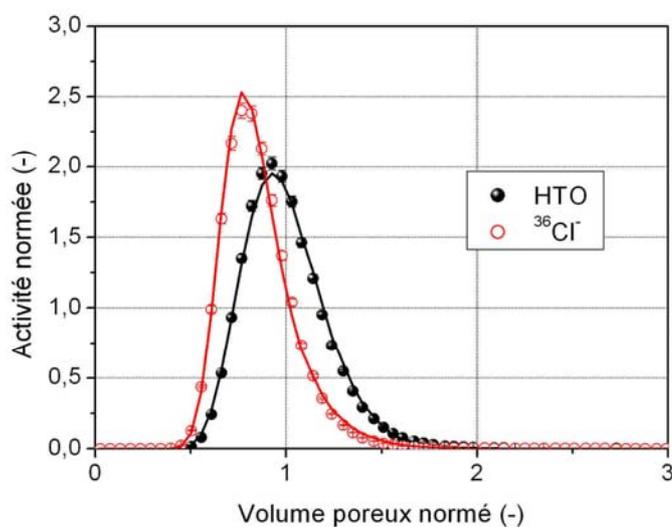


Figure AIII.2 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/³⁶Cl⁻ : eau synthétique ANDRA-2, Q = 30 mL.h⁻¹.

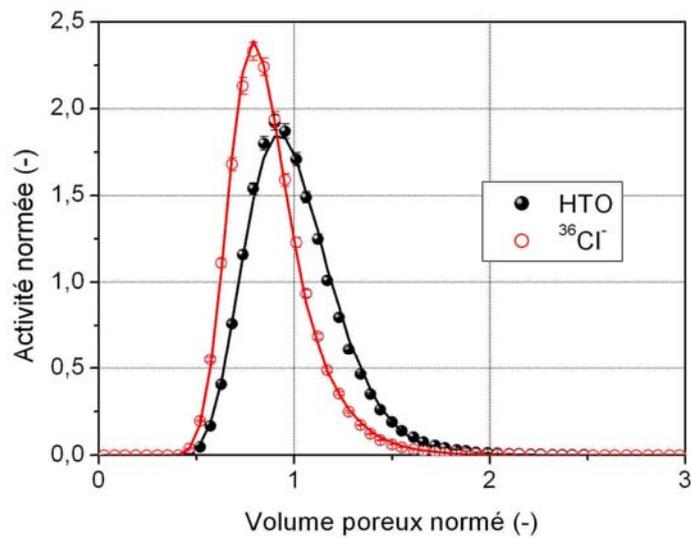


Figure AIII.3 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$: eau synthétique ANDRA-3, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

Colonne K119(2)

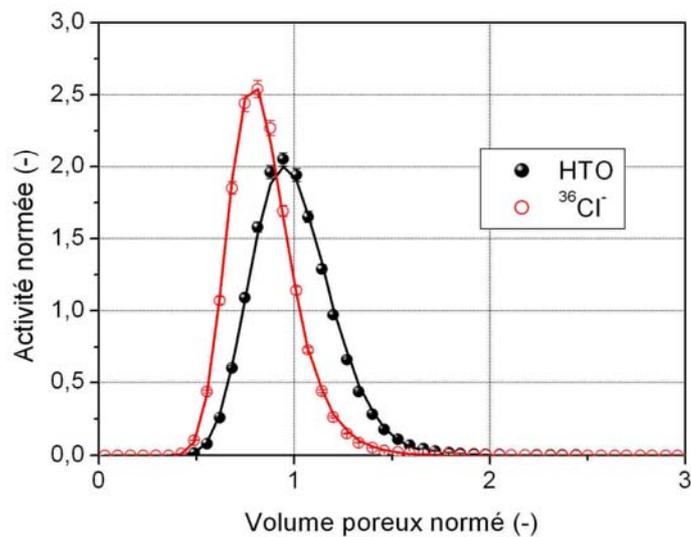


Figure AIII.4 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$: eau synthétique ANDRA, $Q = 15 \text{ mL.h}^{-1}$.

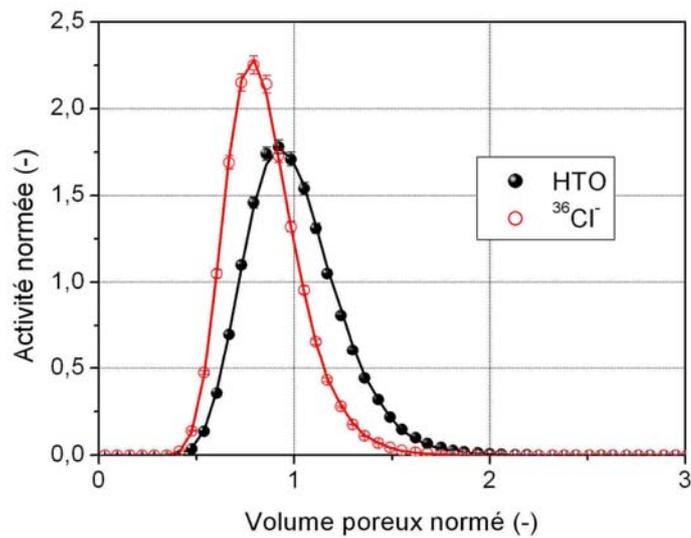


Figure AIII.5 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$: eau synthétique ANDRA, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

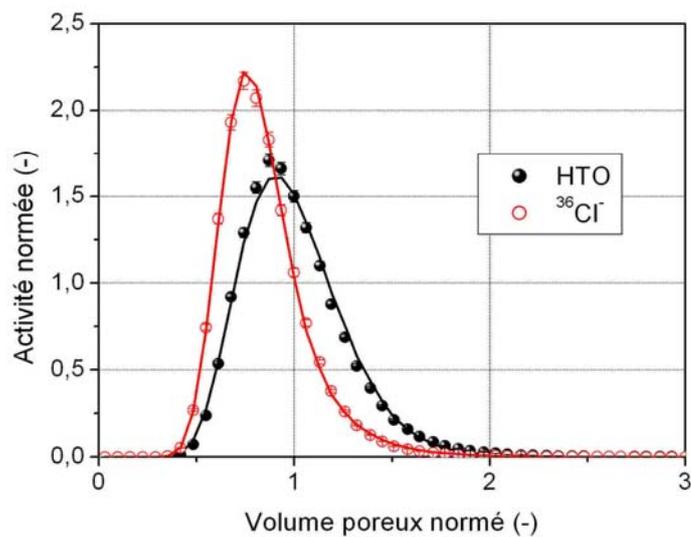


Figure AIII.6 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$: eau synthétique ANDRA, $Q = 40 \text{ mL.h}^{-1}$.

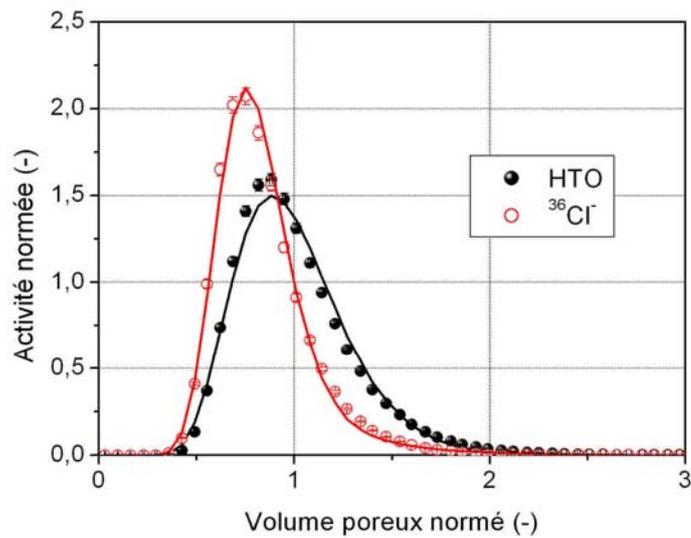


Figure AIII.7 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/³⁶Cl : eau synthétique ANDRA, Q = 60 mL.h⁻¹.

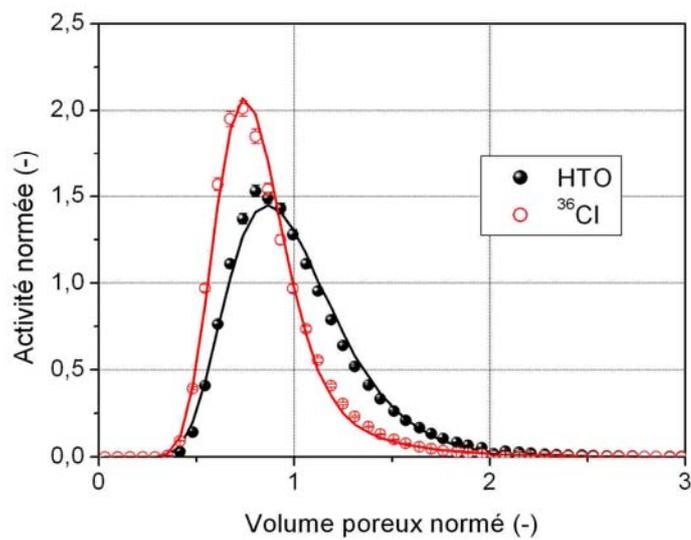


Figure AIII.8 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/³⁶Cl : eau synthétique ANDRA, Q = 80 mL.h⁻¹.

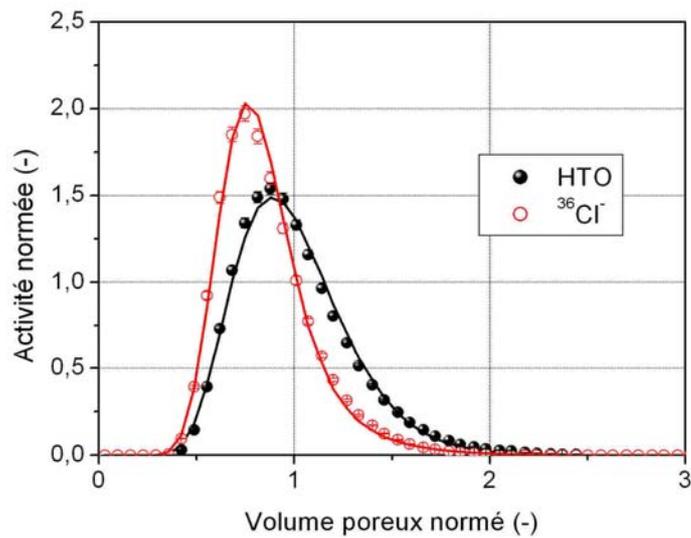


Figure AIII.9 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$: eau synthétique ANDRA-3, $Q = 60 \text{ mL.h}^{-1}$.

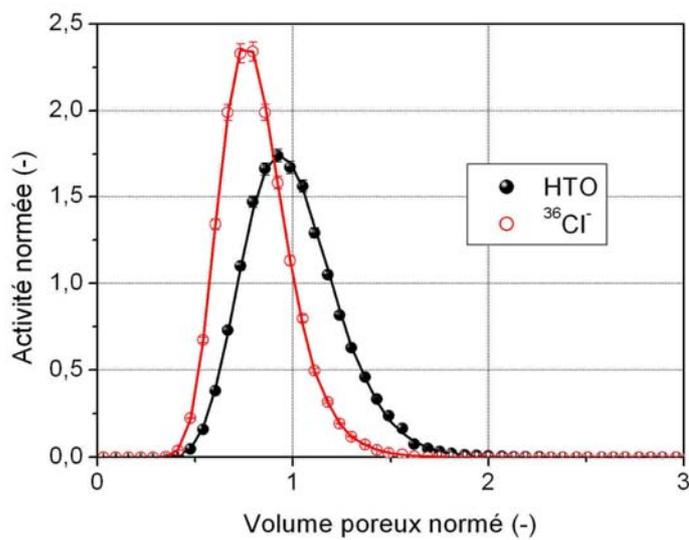


Figure AIII.10 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$: eau synthétique ANDRA-4, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

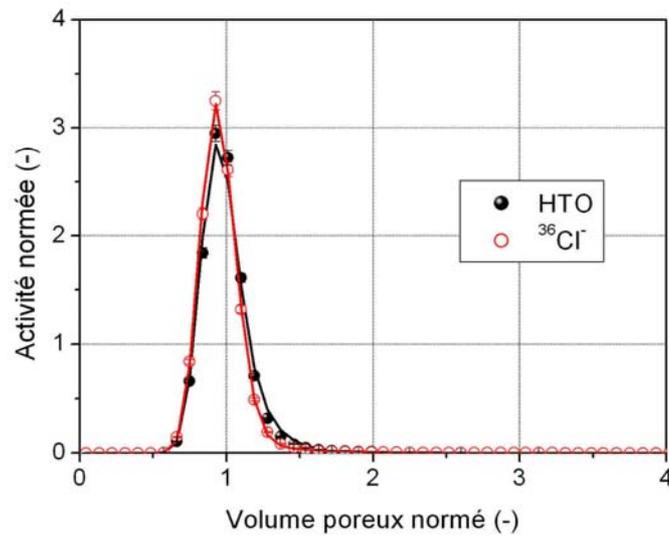
Colonne K100

Figure AIII.11 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$: eau synthétique ANDRA, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

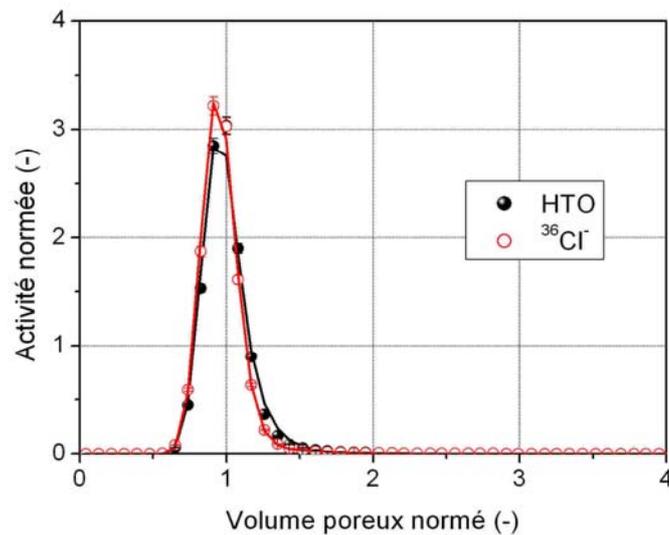


Figure AIII.12 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$: eau synthétique ANDRA-2, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

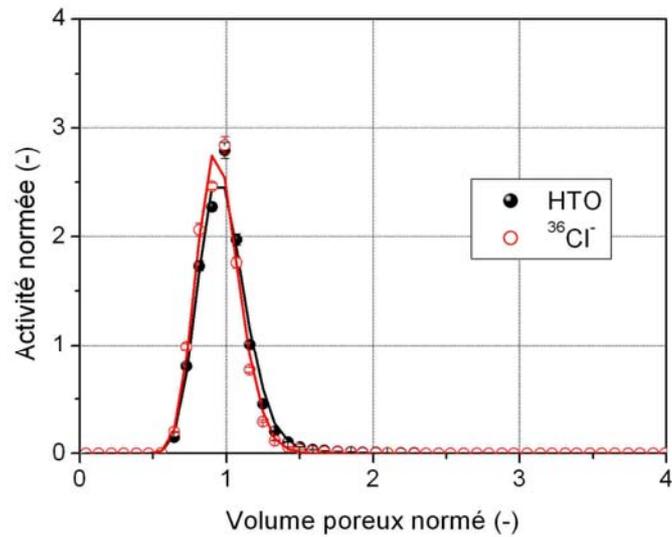


Figure AIII.13 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$: eau synthétique ANDRA-3, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

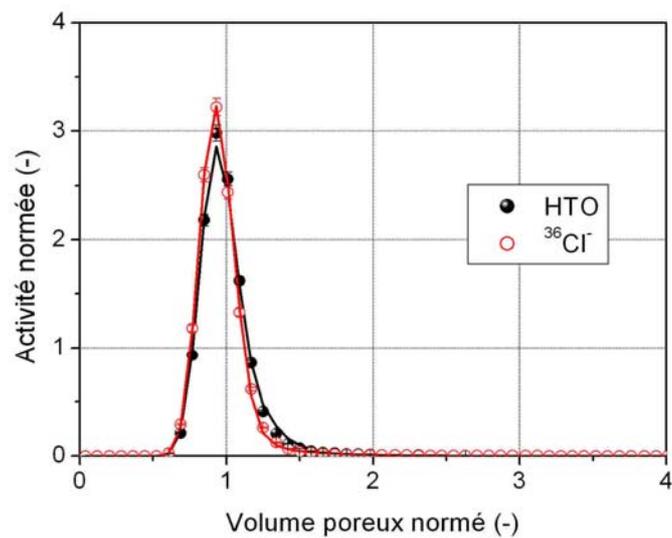


Figure AIII.14 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$: eau synthétique ANDRA-4, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

Colonne EST10425

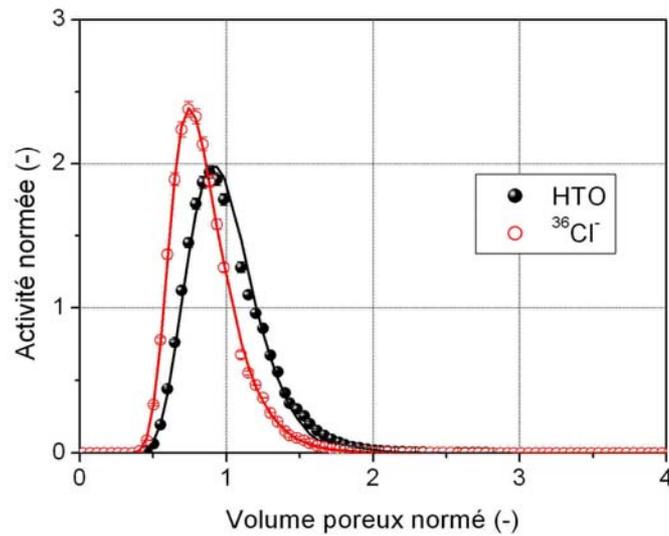


Figure AIII.15 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$: eau synthétique ANDRA, $Q = 60 \text{ mL.h}^{-1}$.

Principe de modélisation

Tableau AIII.1 : Exploitation numérique des différentes courbes de percée expérimentales pour HTO et $^{36}\text{Cl}^-$: première détermination des paramètres du modèle MCE.

Expérience	Q mL.h^{-1}	t_m (min)	J (-)	K_{im} (-)		t_M (min)	
				HTO	$^{36}\text{Cl}^-$	HTO	$^{36}\text{Cl}^-$
K119(1)							
ANDRA	30	27,9	35	0,284	0,093	2,0	5,4
ANDRA-2		26,1	31	0,310	0,110	1,7	4,6
ANDRA-3		25,5	29	0,298	0,123	2,1	4,4
K119(2)							
ANDRA	15	42,7	25	0,275	0,055	1,6	7,0
	30	20,8	23	0,349	0,124	1,4	2,5
	40	15,4	20	0,342	0,114	1,5	3,7
	60	9,5	21	0,430	0,182	1,4	2,4
	80	7,3	20	0,428	0,189	1,2	2,1
ANDRA-3	60	9,3	21	0,462	0,225	1,3	1,8
ANDRA-4	30	20,0	22	0,402	0,116	1,2	2,1
K100							
ANDRA	30	18,0	45	0,060	0,027	3,0	9,2
ANDRA-2	30	18,5	49	0,057	0,023	2,7	7,5
ANDRA-3	30	18,7	31	0,038	0,004	1,4	34,7
ANDRA-4	30	19,8	47	0,069	0,033	3,4	9,0
EST10425							
ANDRA	60	13,0	31	0,456	0,241	1,01	2,0

Le nombre important de variables à optimiser (6 pour 2 courbes de percée expérimentales) ainsi que les erreurs sur les points expérimentaux rendent difficiles la modélisation des courbes de percée. Les valeurs des paramètres du modèle MCE obtenues par des modélisations libres ainsi que les paramètres de la diffusion associés sont donnés respectivement au Tableau AIII.1 et au Tableau AIII.2.

Tableau AIII.2 : Exploitation numérique des différentes courbes de percée expérimentales pour HTO et $^{36}\text{Cl}^-$: première détermination des paramètres de la diffusion.

Expérience	Débit (mL.h ⁻¹)	ϵ_e (%)	ϵ_i (%)		D_e (10 ¹¹ m ² .s ⁻¹)	
			HTO	$^{36}\text{Cl}^-$	HTO	$^{36}\text{Cl}^-$
K119(1)						
ANDRA	30	48,9	27,2	8,9	6,7	0,80
ANDRA2		45,7	26,1	9,3	7,6	0,99
ANDRA3		44,7	24,1	9,9	5,6	1,1
K119(2)						
ANDRA	15	41,5	19,5	3,9	5,9	0,27
	30	40,4	23,6	8,4	8,3	1,7
	40	39,8	22,6	7,5	7,5	1,0
	60	36,8	25,0	10,6	9,0	2,2
	80	37,6	25,8	11,4	10	2,7
ANDRA3	60	36,2	26,2	12,8	10	3,5
ANDRA4	30	38,8	25,4	7,3	10	1,7
K100						
ANDRA	30	34,5	3,2	1,4	0,51	0,075
ANDRA2		35,6	3,1	1,3	0,57	0,083
ANDRA3		35,8	2,1	0,2	0,74	0,0028
ANDRA4		37,9	4,2	2,0	0,60	0,11
EST10425						
ANDRA	60	25,5	15,6	8,3	6,0	1,6

Une exploitation séparée des courbes de percée n'est pas forcément le choix le plus judicieux. En conséquence, étant donné que la variable ϵ_e est celle qui est *a priori* la plus constante pour une même colonne, les valeurs enregistrées autour de l'optimum lors des optimisations sont utilisées pour ajuster au mieux les résultats des optimisations.

Les manipulations sur la colonne K119(2) ayant connu très peu de perturbations (peu ou pas de modifications surfaciques de l'argilite par précipitation-dissolution), nous pouvons supposer que la porosité externe peut être considérée comme constante au cours des expériences. Une moyenne de la porosité externe a donc été calculée, et les exploitations ont été calées autour de cette valeur.

Pour la colonne K119(1), l'expérience ANDRA a posé quelques problèmes expérimentaux, ayant entraîné la mesure d'une porosité plus importante : elle est donc traitée indépendamment des autres expériences.

Enfin, pour la colonne K100, les simulations se heurtent au problème du faible nombre de points caractérisant le pic (volume poreux très faible). L'écart entre les simulations et les expériences est donc plus important car le pic est difficilement caractérisable à partir de 4-5 points. C'est pourquoi, les résultats seront gardés comme tels. De plus, il semble qu'à chaque changement de milieu, la surface ait été légèrement modifiée par précipitation ou dissolution, d'où des porosités externes différentes.

Les valeurs obtenues au final sont celles indiquées dans le paragraphe III.1.3.

Description géométrique d'un ellipsoïde oblong

Un ellipsoïde oblong (Figure III.11) est un ellipsoïde obtenu par la rotation d'une ellipse (Figure AIII.16) autour de son plus petit axe.

En considérant z comme l'axe de symétrie, les équations qui décrivent un ellipsoïde oblong en représentation paramétrique sont les suivantes :

$$\begin{aligned}x &= a \sin v \cos u \\y &= a \sin v \sin u \\z &= c \cos v\end{aligned}\tag{A3.1}$$

où : a et c sont les longueurs des axes ($a > c$) ;

u et v les angles utilisés en coordonnées paramétriques ($u \in [0 ; 2\pi)$ et $v \in [0 ; \pi]$).

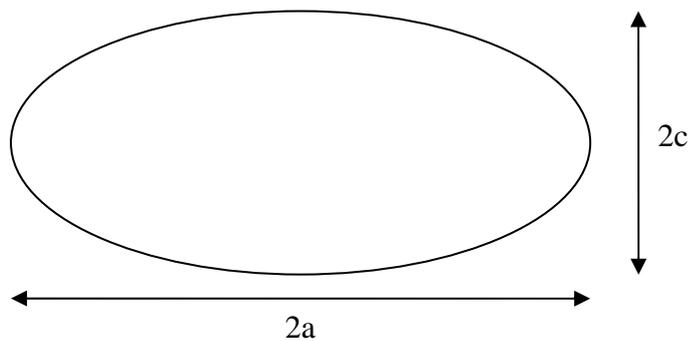


Figure AIII.16 : Description géométrique d'une ellipse ($c < a$).

L'équation cartésienne d'un ellipsoïde oblong se déduit de sa représentation paramétrique :

$$\frac{x^2 + y^2}{a^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1\tag{A3.2}$$

On définit l'ellipticité e d'un ellipsoïde oblong par :

$$e = \sqrt{1 - \frac{c^2}{a^2}}\tag{A3.3}$$

La surface extérieure et le volume de ce type d'ellipsoïde s'écrivent finalement :

$$S = 2 \pi a^2 + \pi \frac{c^2}{e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right)\tag{A3.4}$$

$$V = \frac{4}{3} \pi a^2 c\tag{A3.5}$$

Annexe III.2 : Compléments des expériences en cellules de diffusion HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$

Suivi de la température en zone active

La Figure AIII.17 présente l'évolution des températures en zone active, provenant de l'installation d'une sonde le 27/09/2004. Les températures importantes au début de la première série d'expériences (supérieures à 23°C) n'ont pu être mesurées.

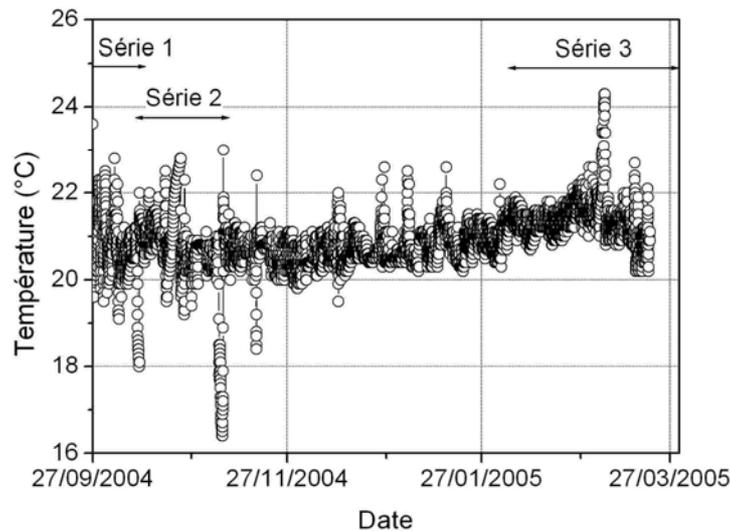


Figure AIII.17 : Courbes de percée HTO/Cl EST10425 ANDRA 60 mL.h⁻¹.

Courbes de diffusion

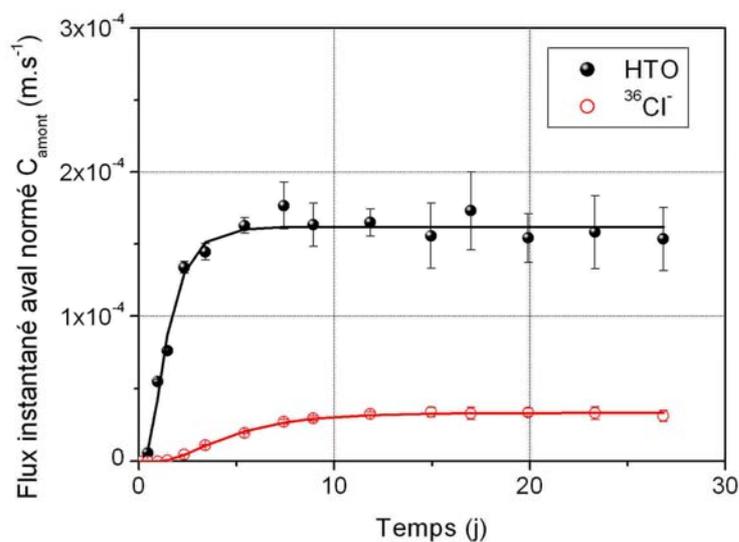


Figure AIII.18 : Flux instantanés de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST10421.

Les Figures AIII.18 à AIII.24 présentent les courbes de flux instantané de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$, normés par les activités injectées dans les cavités amonts, pour toutes les expériences cellules effectuées, ainsi que les modèles numériques associés.

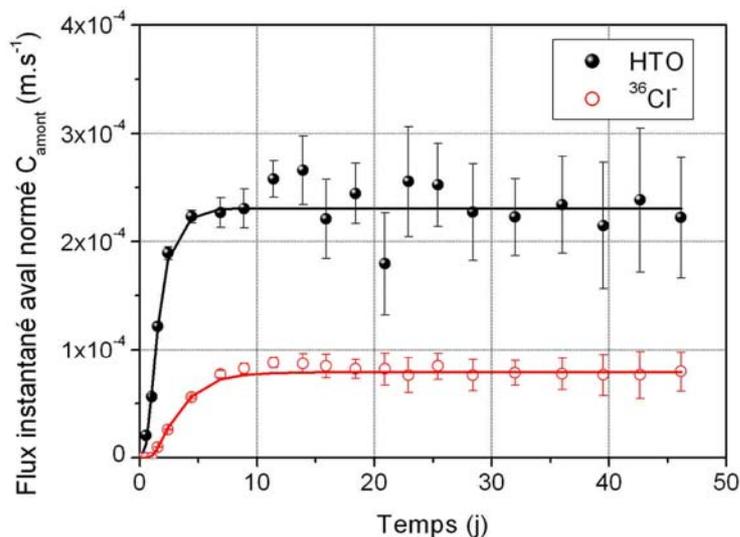


Figure AIII.19 : Flux instantanés de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST10425.

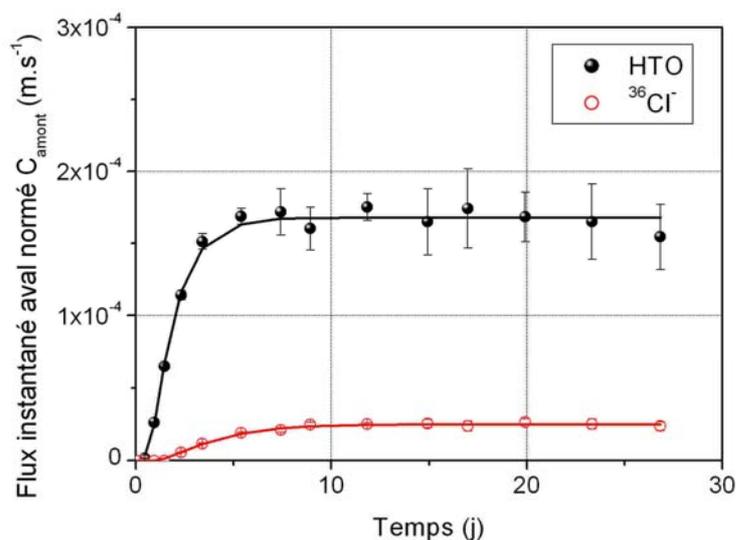


Figure AIII.20 : Flux instantanés de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST10577.

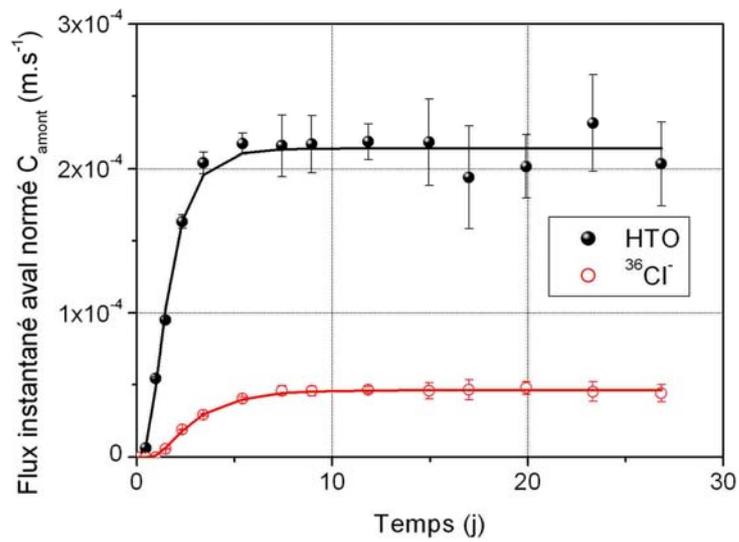


Figure AIII.21 : Flux instantanés de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST12192.

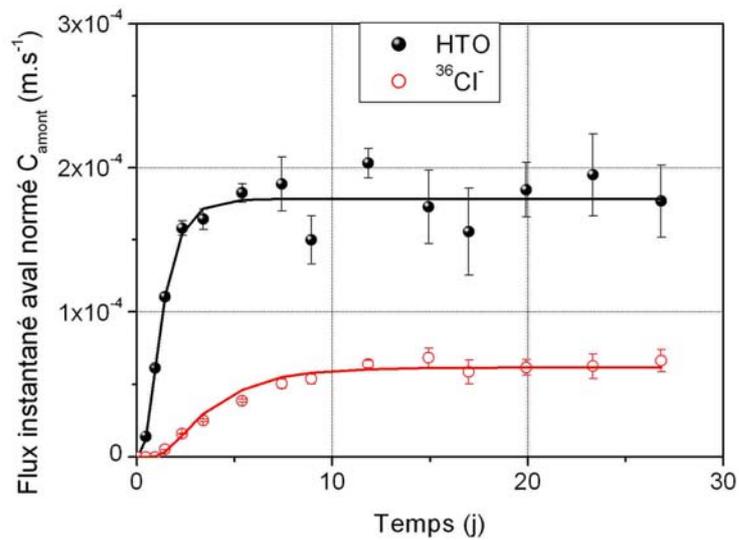


Figure AIII.22 : Flux instantanés de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST12375.

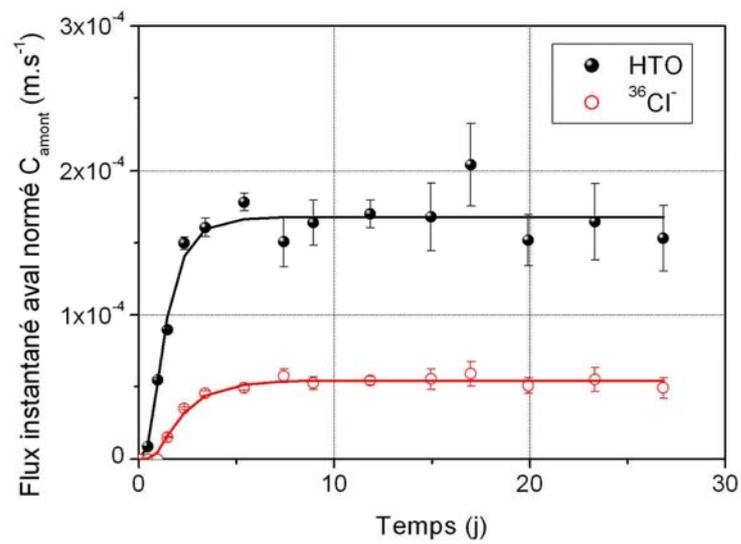


Figure AIII.23 : Flux instantanés de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST12425.

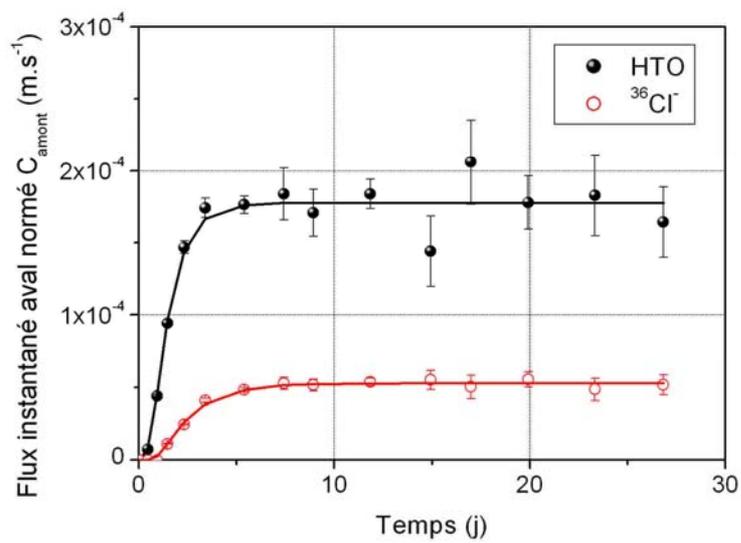


Figure AIII.24 : Flux instantanés de HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST12534.

Annexe IV.1 : Compléments des expériences en colonnes de laboratoire et en cellules de diffusion pour les ions $^{35}\text{SO}_4^{2-}$

Expériences en colonnes de laboratoire

Nous allons dans cette annexe présenter les différentes courbes de percée obtenues pour les solutés HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$ / $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ ainsi que le principe et les résultats intermédiaires des modèles associés.

Courbes de percée HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$ / $^{35}\text{SO}_4^{2-}$

Les Figures AIV.1 à AIV.22 présentent les courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$ / $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ pour toutes les manipulations colonnes effectuées avec les ions sulfates.

Colonne K119(1)

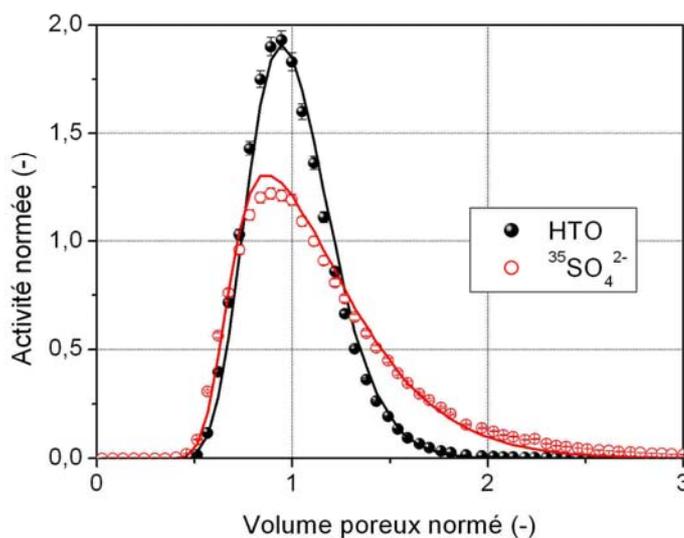


Figure AIV.1 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$: eau synthétique ANDRA, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

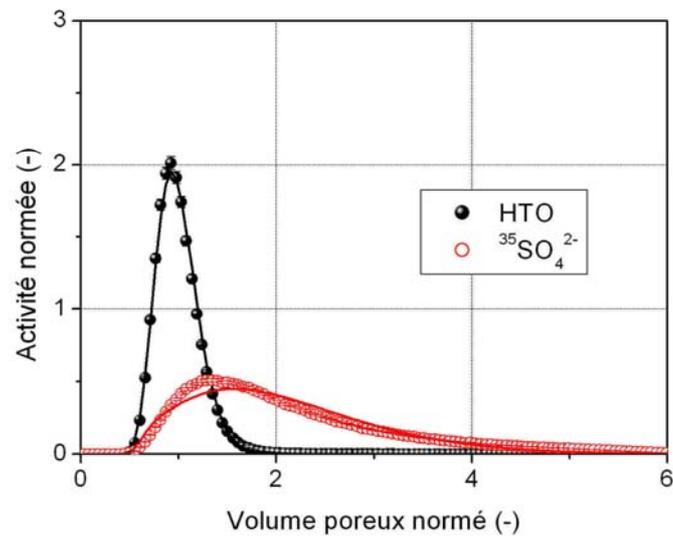


Figure AIV.2 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$: eau synthétique ANDRA-2, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

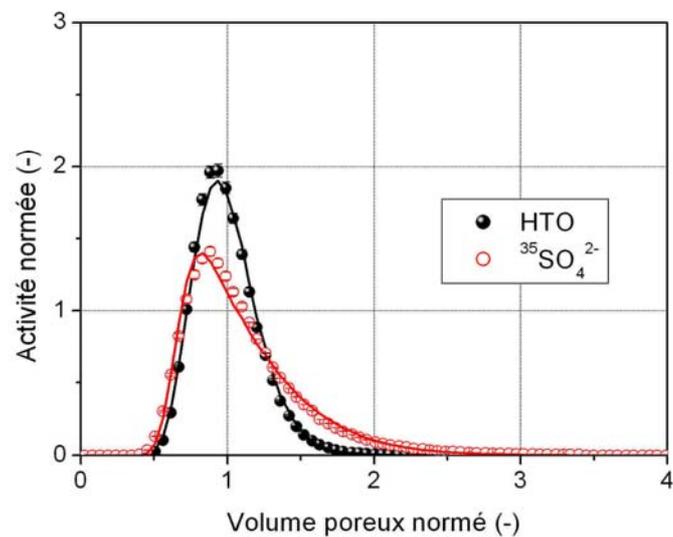


Figure AIV.3 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$: eau synthétique ANDRA-3, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

Colonne K119(2)

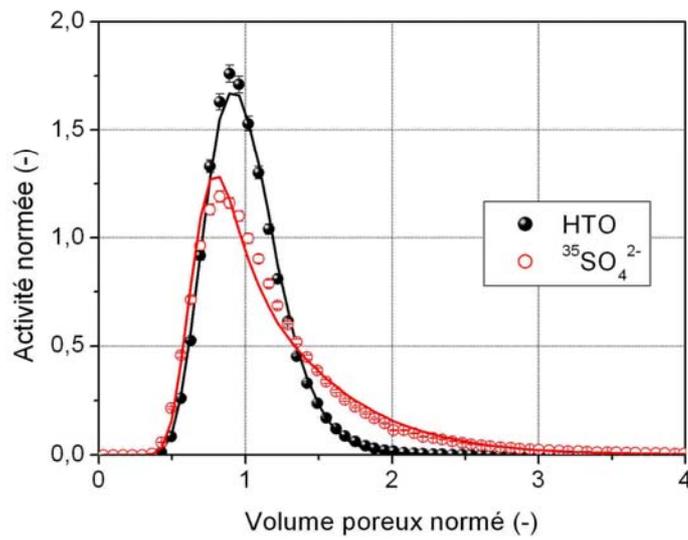


Figure AIV.4 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$: eau synthétique ANDRA, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

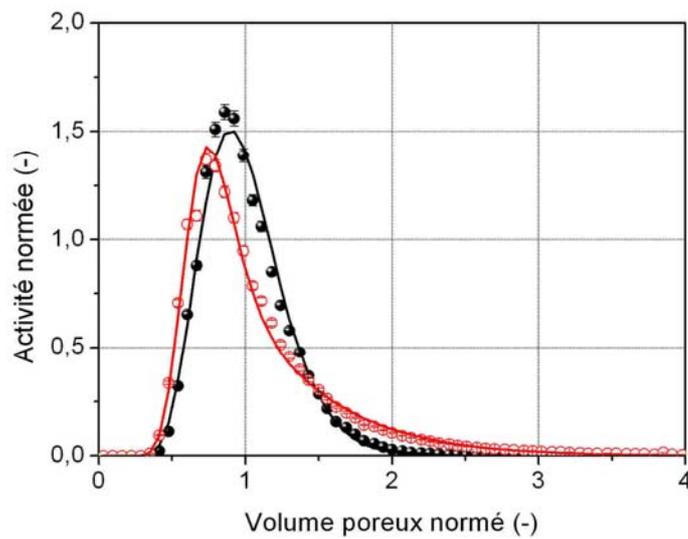


Figure AIV.5 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$: eau synthétique ANDRA-3, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

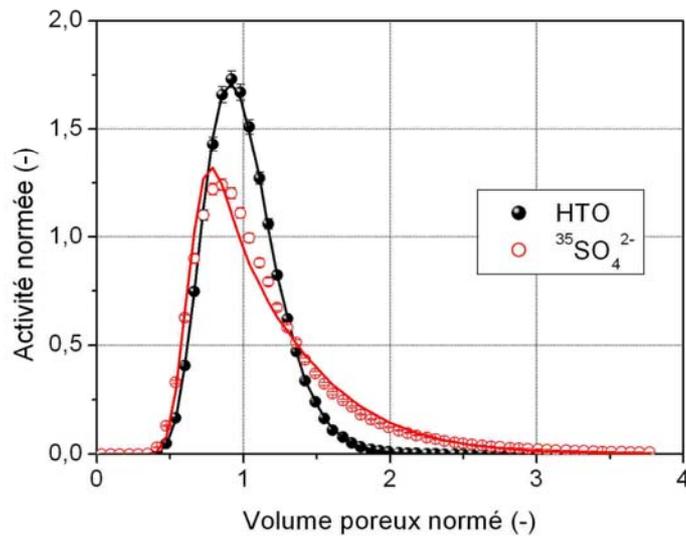


Figure AIV.6 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$: eau synthétique ANDRA-4, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

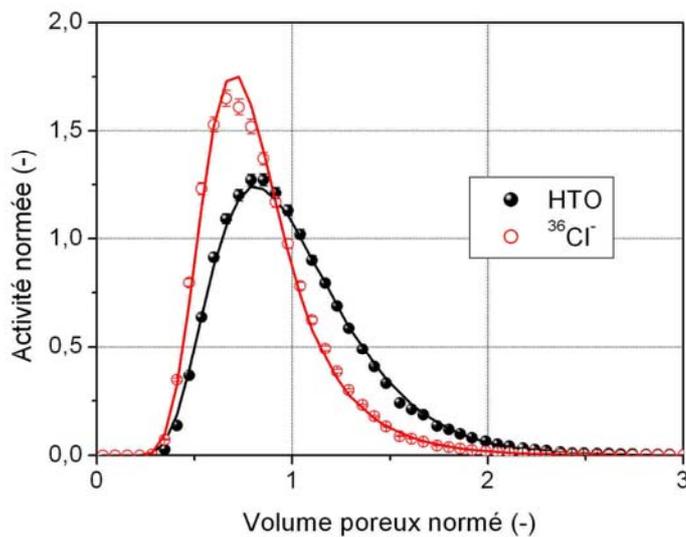


Figure AIV.7 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$: eau synthétique ANDRA, $[\text{SO}_4^{2-}] = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $Q = 60 \text{ mL.h}^{-1}$.

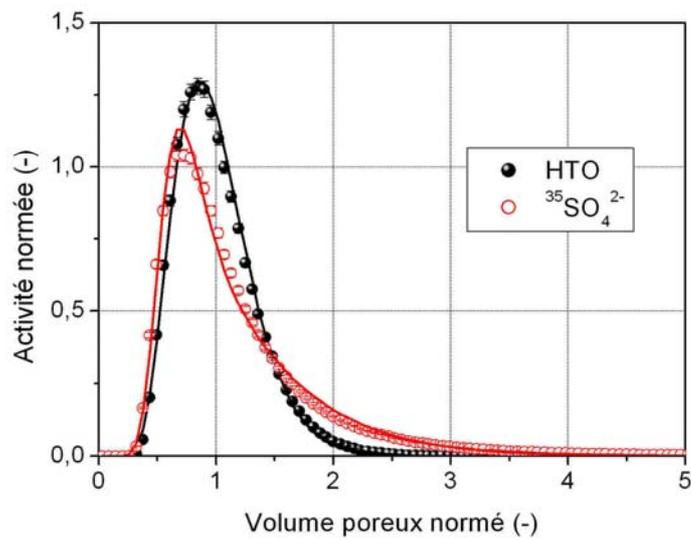


Figure AIV.8 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$: eau synthétique ANDRA, $[\text{SO}_4^{2-}] = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $Q = 60 \text{ mL.h}^{-1}$.

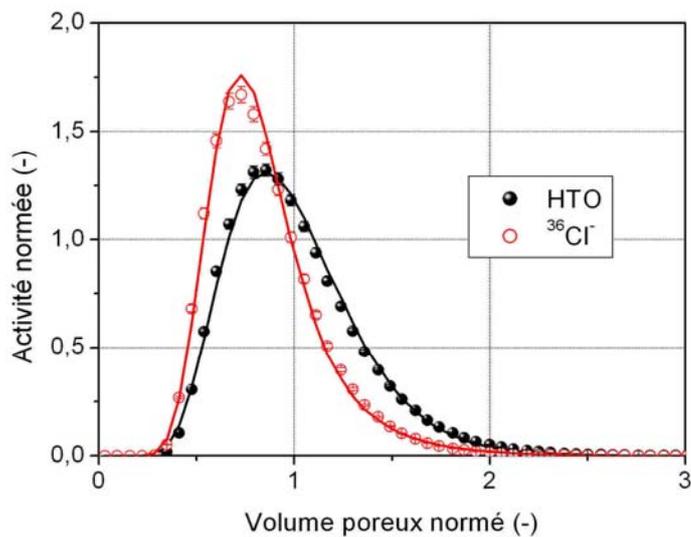


Figure AIV.9 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$: eau synthétique ANDRA, $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $Q = 60 \text{ mL.h}^{-1}$.

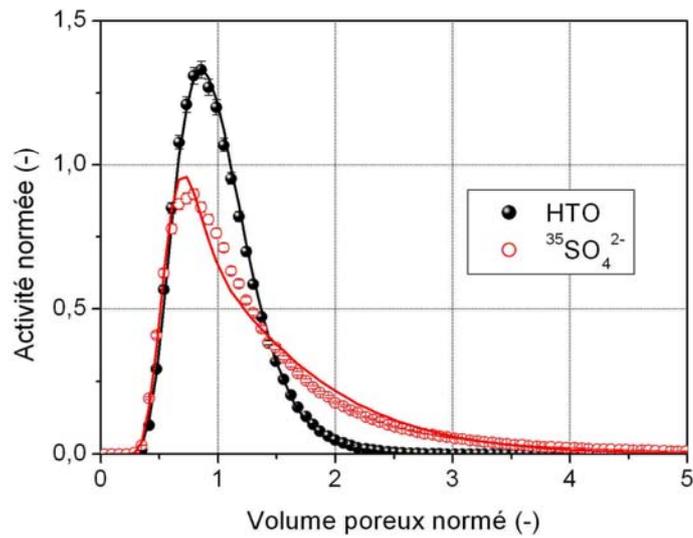


Figure AIV.10 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$: eau synthétique ANDRA, $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $Q = 60 \text{ mL.h}^{-1}$.

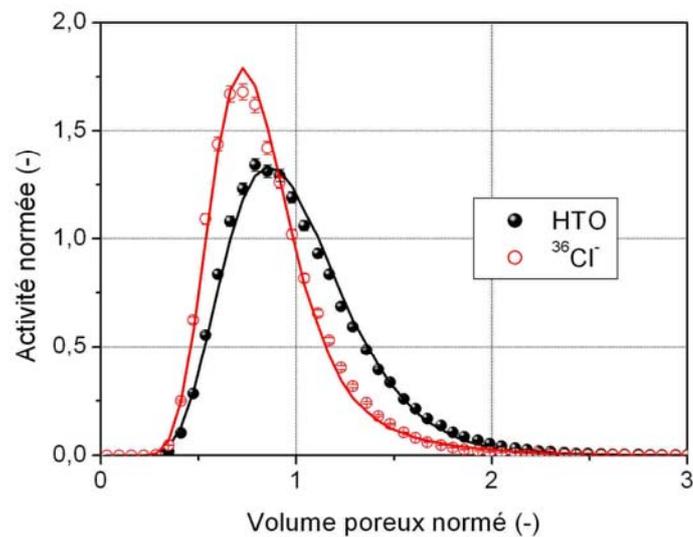


Figure AIV.11 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$: eau synthétique ANDRA, $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $Q = 60 \text{ mL.h}^{-1}$.

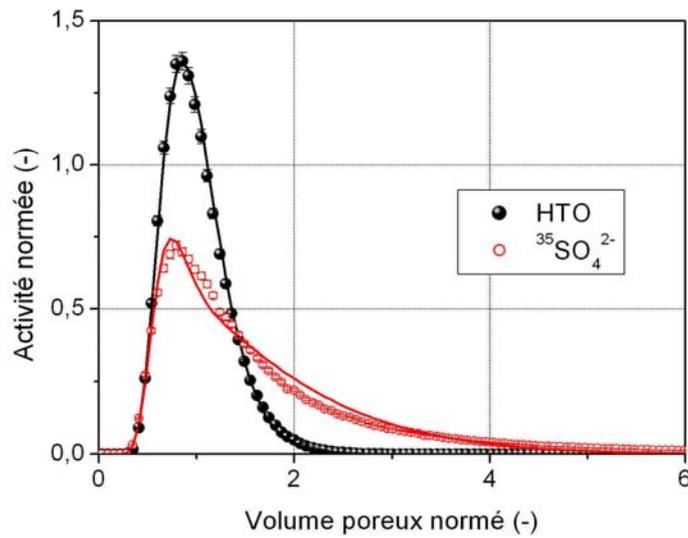


Figure AIV.12 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$: eau synthétique ANDRA, $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $Q = 60 \text{ mL.h}^{-1}$.

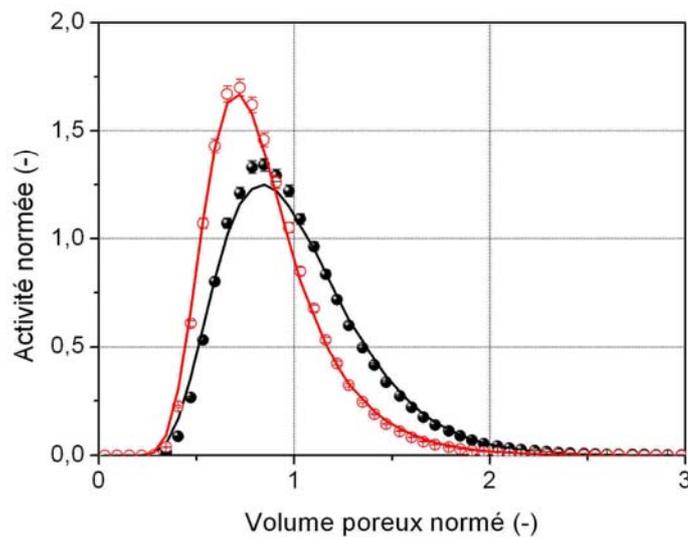


Figure AIV.13 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$: eau synthétique ANDRA, $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $Q = 60 \text{ mL.h}^{-1}$.

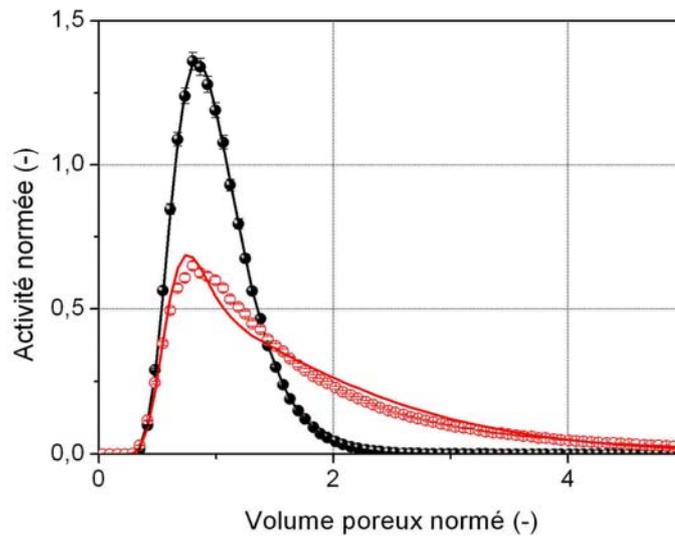


Figure AIV.14 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$: eau synthétique ANDRA, $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $Q = 60 \text{ mL.h}^{-1}$.

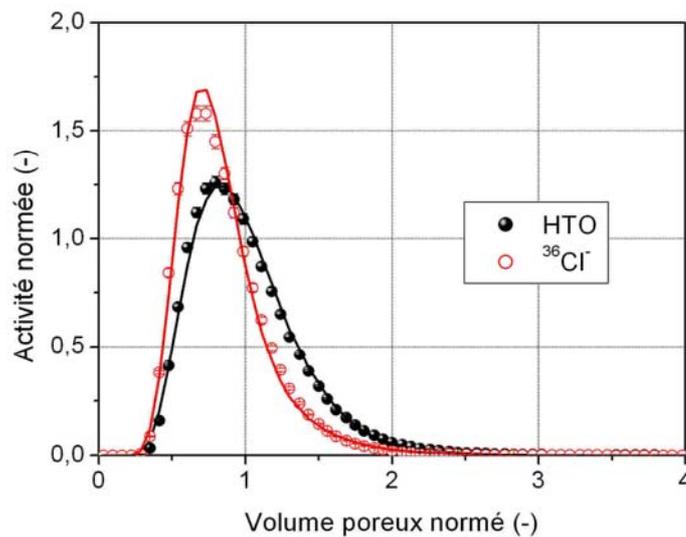


Figure AIV.15 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$: eau synthétique ANDRA, $[\text{SO}_4^{2-}] = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, $Q = 60 \text{ mL.h}^{-1}$.

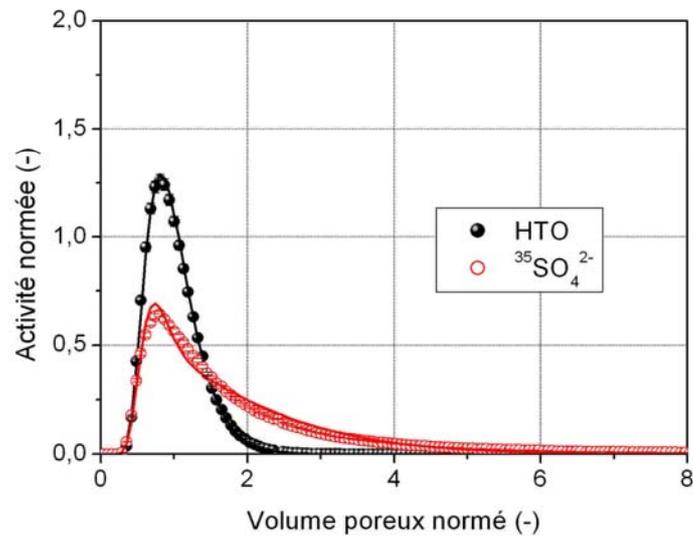


Figure AIV.16 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$: eau synthétique ANDRA, $[\text{SO}_4^{2-}] = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, $Q = 60 \text{ mL.h}^{-1}$.

Colonne K100

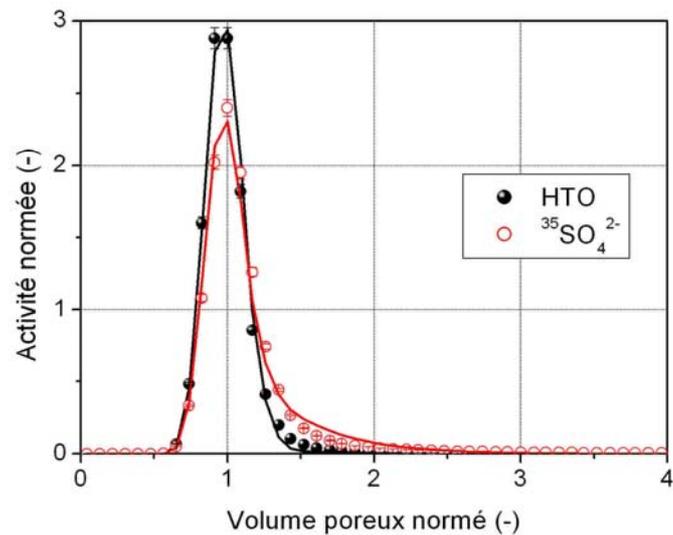


Figure AIV.17 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$: eau synthétique ANDRA, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

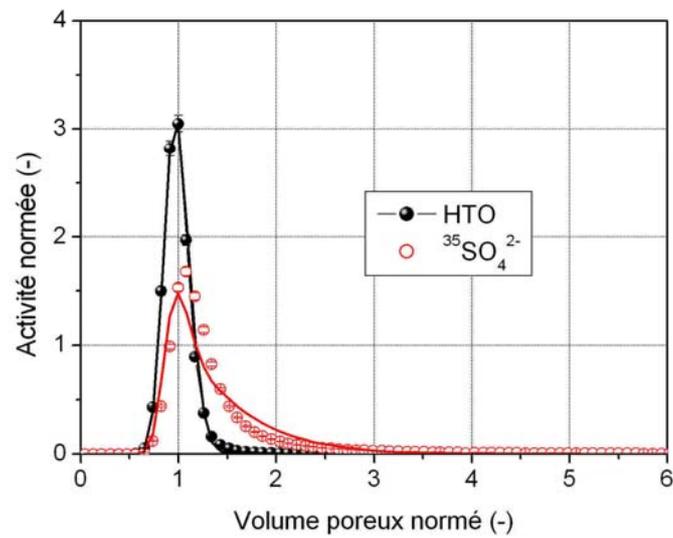


Figure AIV.18 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$: eau synthétique ANDRA-2, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

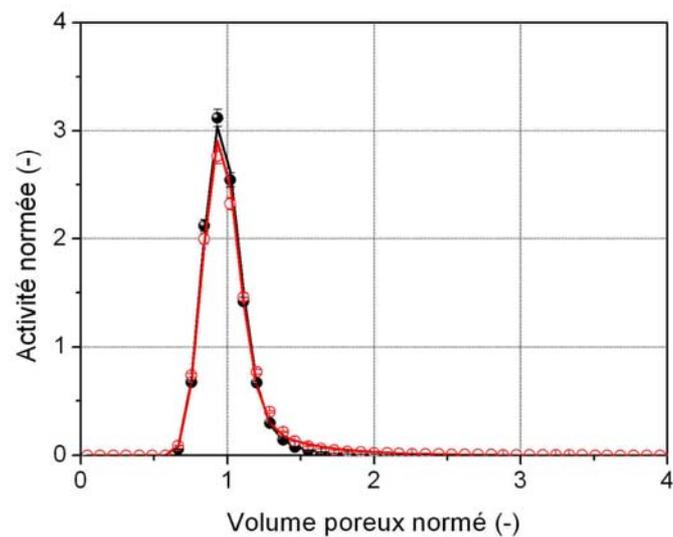


Figure AIV.19 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$: eau synthétique ANDRA-3, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

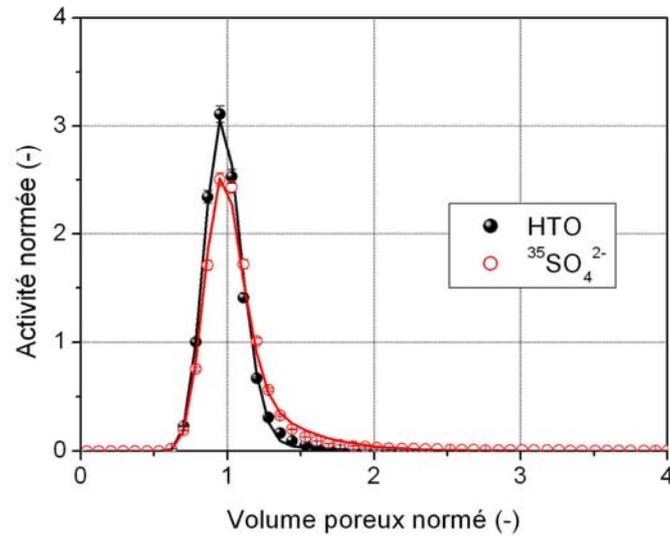


Figure AIV.20 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$: eau synthétique ANDRA-4, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

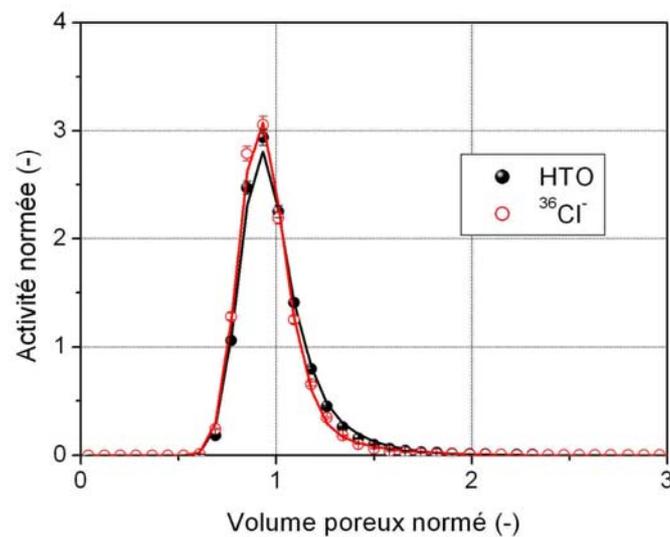


Figure AIV.21 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$: eau synthétique ANDRA, $[\text{SO}_4^{2-}] = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $Q = 60 \text{ mL.h}^{-1}$.

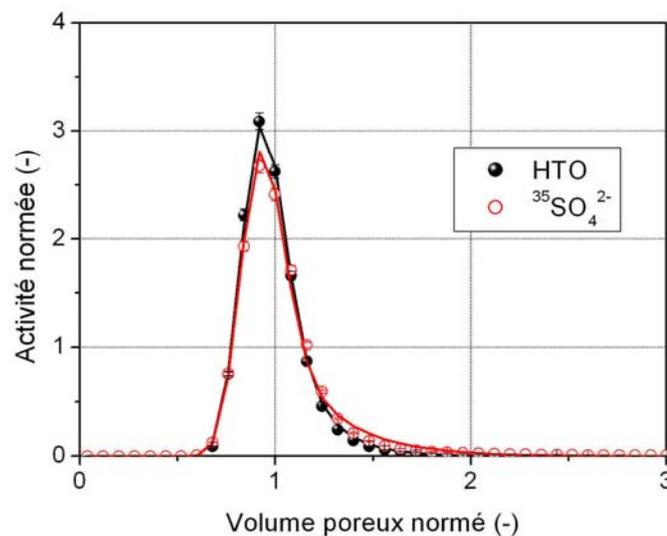


Figure AIV.22 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$: eau synthétique ANDRA, $[\text{SO}_4^{2-}] = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $Q = 60 \text{ mL.h}^{-1}$.

Complément sur la modélisation des courbes de percée HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$

Le Tableau AIV.1 et le Tableau AIV.2 récapitulent les résultats des modélisations numériques des courbes de percée de la première série expérimentale HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ ainsi que le calcul des paramètres de la diffusion.

Tableau AIV.1 : Exploitation numérique des courbes de percée de la série 1 HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$: détermination des paramètres du modèle MCE.

Expérience	Q (mL.h^{-1})	t_m (min)	J (-)	K' (-)		t_M (min)	
				HTO	$^{35}\text{SO}_4^{2-}$	HTO	$^{35}\text{SO}_4^{2-}$
K119(1)							
ANDRA	30	24,8	35	0,375	0,532	1,7	5,6
ANDRA-2		27,3	26	0,251	1,934	1,4	12,0
ANDRA-3		25,6	31	0,323	0,473	1,8	7,2
K119(2)							
ANDRA	30	21,1	19	0,272	0,524	1,6	9,7
ANDRA-4		20,9	24	0,344	0,558	1,9	8,4
ANDRA-3	60	10,6	15	0,321	0,438	0,9	5,7
K100							
ANDRA	30	19,2	42	0,021	0,164	18,6	7,8
ANDRA-2		19,3	44	0,019	0,454	34,7	7,6
ANDRA-4		20,2	44	0,028	0,117	14,1	6,6
ANDRA-3		18,2	46	0,036	0,081	4,2	7,9

Le nombre de réacteurs J est, pour chaque expérience voisin de 20 : l'approche modèle étagé donne donc des résultats très proche de celle d'un modèle continu. Comme cela a été précisé dans la partie principale du rapport, il a été difficile de modéliser le transport des ions sulfates même si, au final, on retrouve des porosités accessibles à l'eau (interne et externe) peu différentes suivant les expériences, ce qui nous montre la bonne tenue de la colonne au cours des manipulations.

Tableau AIV.2 : Exploitation numérique des courbes de percée de la série 1 HTO/³⁵SO₄²⁻ : détermination des paramètres de la diffusion.

Expérience	Débit (mL.h ⁻¹)	ε _e (%)	α (%)	
			HTO	³⁵ SO ₄ ²⁻
K119(1)				
ANDRA	30	43,4	28,7	40,8
ANDRA-2		47,8	23,0	177,4
ANDRA-3		44,8	26,2	38,4
K119(2)				
ANDRA	30	40,9	18,8	36,3
ANDRA-4		40,7	23,6	38,2
ANDRA-3	60	41,0	22,3	30,4
K100				
ANDRA	30	36,7	1,2	9,5
ANDRA-2		37,0	1,1	26,7
ANDRA-4		38,7	1,8	7,4
ANDRA-3		34,8	2,0	4,3

Tableau AIV.3 : Exploitation numérique des courbes de percée de la série 2 HTO/³⁵SO₄²⁻ : détermination des paramètres du modèle MCE.

Expérience	[³⁵ SO ₄ ²⁻] (mol.L ⁻¹)	Q (mL.h ⁻¹)	t _m (min)	J (-)	K (-)		t _M (min)	
					HTO	³⁵ SO ₄ ²⁻	HTO	³⁵ SO ₄ ²⁻
K119(2)								
HTO/ ³⁶ Cl ⁻	4,4.10 ⁻³	60	10,1	11	0,396	0,143	1,9	3,3
HTO/ ³⁵ SO ₄ ²⁻			11,1	11	0,387	0,619	1,2	6,4
HTO/ ³⁶ Cl ⁻	1,0.10 ⁻³		10,5	11	0,333	0,113	1,3	3,6
HTO/ ³⁵ SO ₄ ²⁻			10,0	13	0,401	0,934	1,4	6,7
HTO/ ³⁶ Cl ⁻	1,0.10 ⁻⁴		10,7	11	0,305	0,104	1,3	4,8
HTO/ ³⁵ SO ₄ ²⁻			10,8	12	0,291	1,170	1,5	7,9
HTO/ ³⁶ Cl ⁻	1,0.10 ⁻⁵		10,1	13	0,411	0,176	1,6	2,7
HTO/ ³⁵ SO ₄ ²⁻			11,1	12	0,253	1,317	2,0	8,9
HTO/ ³⁶ Cl ⁻	5,0.10 ⁻⁷		10,3	10	0,350	0,132	1,6	4,3
HTO/ ³⁵ SO ₄ ²⁻			11,0	10	0,249	1,320	2,2	9,6
K100								
HTO/ ³⁶ Cl ⁻	4,4.10 ⁻³	60	9,8	47	0,085	0,051	2,0	2,8
HTO/ ³⁵ SO ₄ ²⁻			10,0	55	0,068	0,122	1,8	2,9

Le Tableau AIV.3 et le Tableau AIV.4 récapitulent les résultats des modélisations numériques des courbes de percée de la seconde série expérimentale $\text{HTO}/^{35}\text{SO}_4^{2-}$ ainsi que le calcul des paramètres de la diffusion.

Les valeurs de J obtenues sont sensiblement inférieures à celle modélisées lors de la première série, tout en restant supérieures à 10 (légère transformation de la colonne ?), ce qui signifie que l'erreur entre le modèle MCE et le modèle continu sera de toutes façons inférieure aux erreurs expérimentales (Sardin *et al.*, 1991).

Tableau AIV.4 : Exploitation numérique des courbes de percée de la série 2 $\text{HTO}/^{35}\text{SO}_4^{2-}$: détermination des paramètres de la diffusion.

Expérience	$[^{35}\text{SO}_4^{2-}]$ (mol.L ⁻¹)	Débit (mL.h ⁻¹)	ϵ_c (%)	α (%)		
				HTO	$^{36}\text{Cl}^-$	$^{35}\text{SO}_4^{2-}$
K119(2)						
HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	60	39,3	25,6	-	-
HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$			43,1	29,3	46,8	14,9
HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$	$1,0 \cdot 10^{-3}$		40,8	22,9	-	-
HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$			38,7	25,3	59,0	24,9
HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$	$1,0 \cdot 10^{-4}$		41,7	21,8	-	-
HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$			42,0	21,1	84,8	34,0
HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$	$1,0 \cdot 10^{-5}$		39,1	26,4	-	-
HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$			43,0	19,1	99,2	35,6
HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$	$5,0 \cdot 10^{-7}$		40,0	23,3	-	-
HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$			42,7	18,6	98,3	37,4
K100						
HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	60	37,3	5,1	-	-
HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$			38,3	4,2	7,6	1,8

Expériences en cellules de diffusion

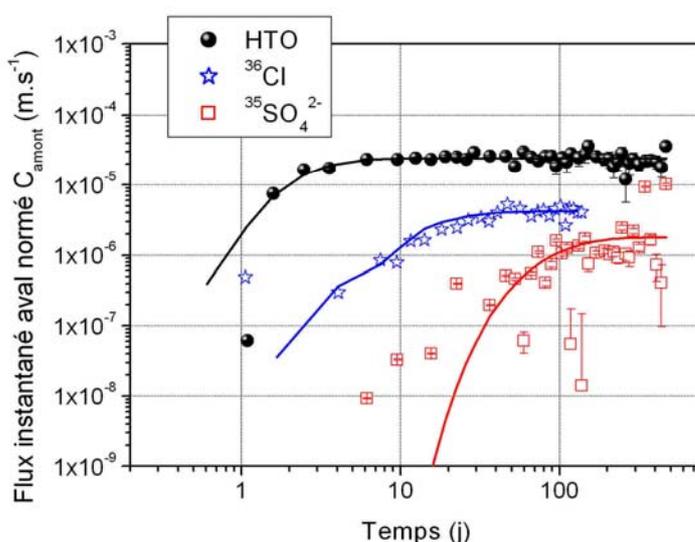


Figure AIV.23 : Flux instantanés de HTO, $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon K100.

La Figure AIV.23 et la Figure AIV.24 présentent les résultats des expériences en cellules de diffusion pour les solutés HTO/ $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, sur respectivement les argilites K100 et K119, avec les courbes des modèles de diffusion associés.

L'éloignement des premiers points expérimentaux par rapport aux modèles de diffusion s'explique par la sous-estimation des barres d'erreurs, les mesures de comptage étant très faibles.

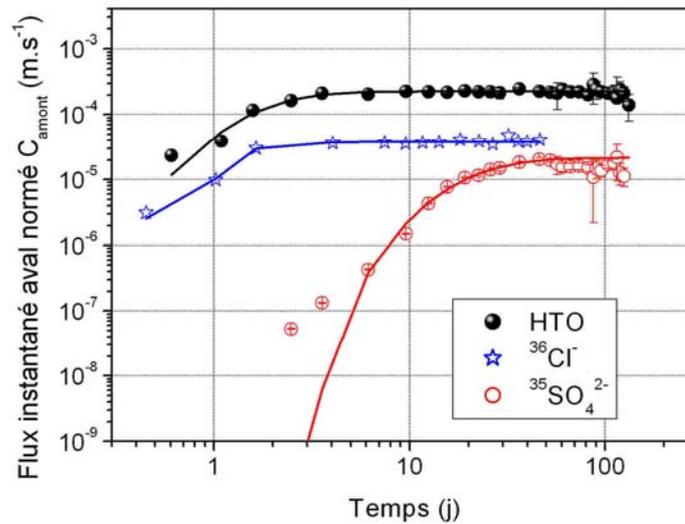


Figure AIV.24 : Flux instantanés de HTO, $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon K119.

Annexe IV.2 : Compléments des expériences en réacteur fermé, colonnes de laboratoire et cellules de diffusion pour les ions $^{125}\text{I}^-$

Les différentes courbes expérimentales de sorption et de diffusion des ions I^- dans les argilites du Callovo-Oxfordien sont exposées dans cette annexe.

Expériences en réacteur fermé : courbes expérimentales de sorption

Ce paragraphe recense les différentes courbes expérimentales de suivi des concentrations en ions $^{125}\text{I}^-$ obtenues pour chacun des tubes témoins étudiés.

Suivi de la concentration en ions $^{125}\text{I}^-$ dans les tubes témoins

Les Figures AIV.25 à AIV.29 présentent le suivi des concentrations relatives en ions $^{125}\text{I}^-$ pour les tubes témoins sans argilite. On retrouve une concentration en ions $^{125}\text{I}^-$ qui augmente avec le temps, pour chacun des tubes batch, mettant en évidence une évaporation de l'eau du tube au cours du temps. Pour chaque réacteur fermé, le modèle prenant en compte l'évaporation de la solution s'accorde assez bien avec le relevé expérimental des concentrations en ions $^{125}\text{I}^-$.

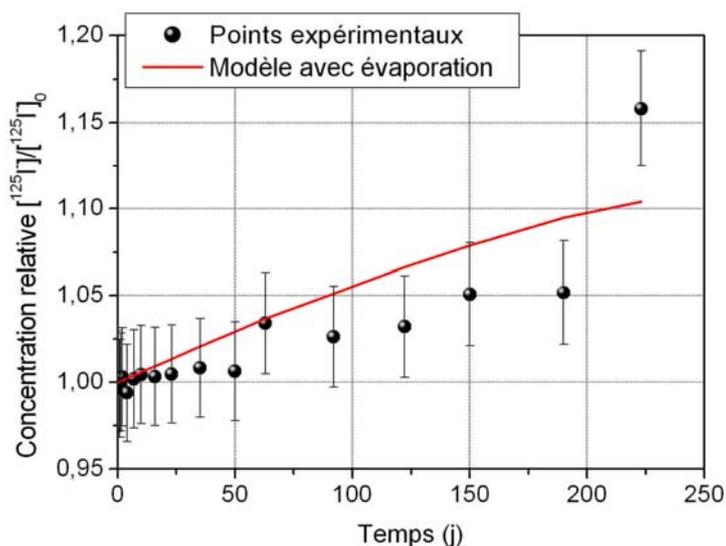


Figure AIV.25 : Evolution expérimentale et calculée de la concentration relative en ions $^{125}\text{I}^-$ en réacteur fermé, pour le tube témoin B39 ($[\text{I}^-] = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

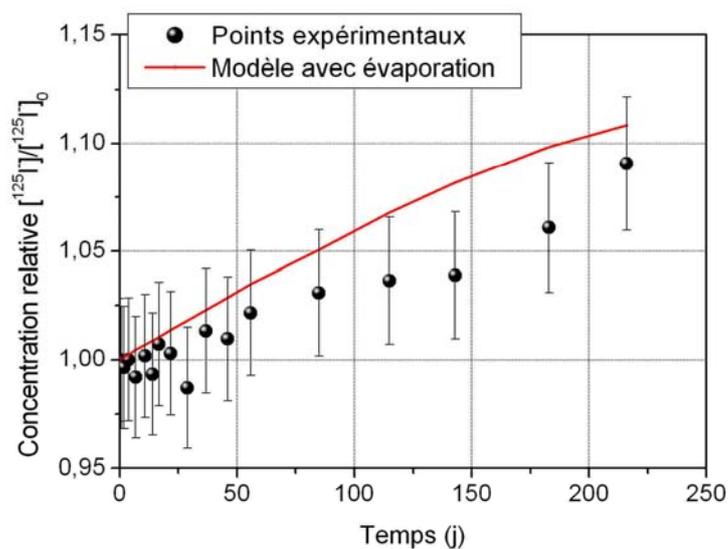


Figure AIV.26 : Evolution expérimentale et calculée de la concentration relative en ions ^{125}I en réacteur fermé, pour le tube témoin B41 ($[\text{I}] = 7,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

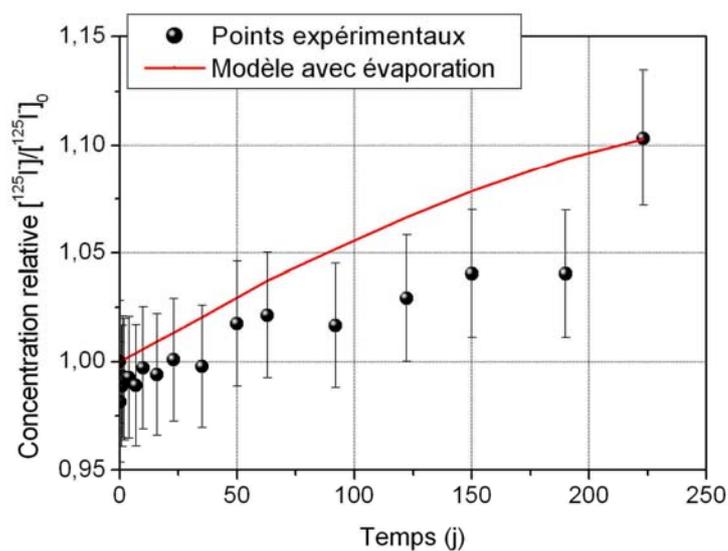


Figure AIV.27 : Evolution expérimentale et calculée de la concentration relative en ions ^{125}I en réacteur fermé, pour le tube témoin B70 ($[\text{I}] = 7,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

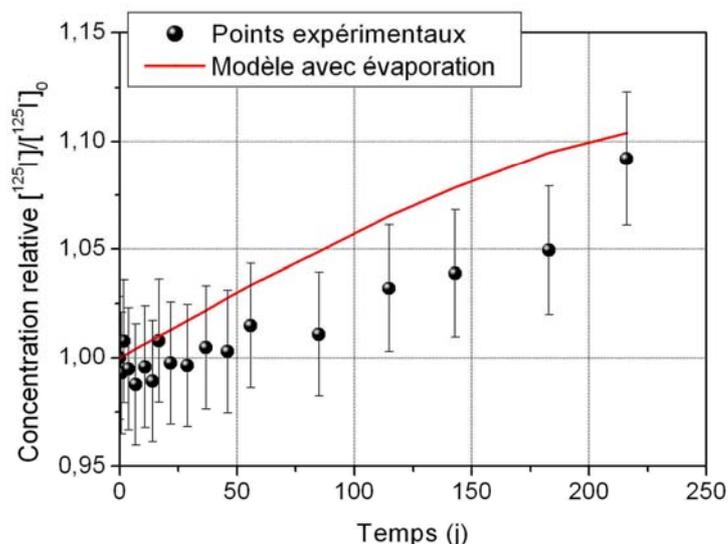


Figure AIV.28 : Evolution expérimentale et calculée de la concentration relative en ions ^{125}I en réacteur fermé, pour le tube témoin B72 ($[\text{I}] = 5,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$).

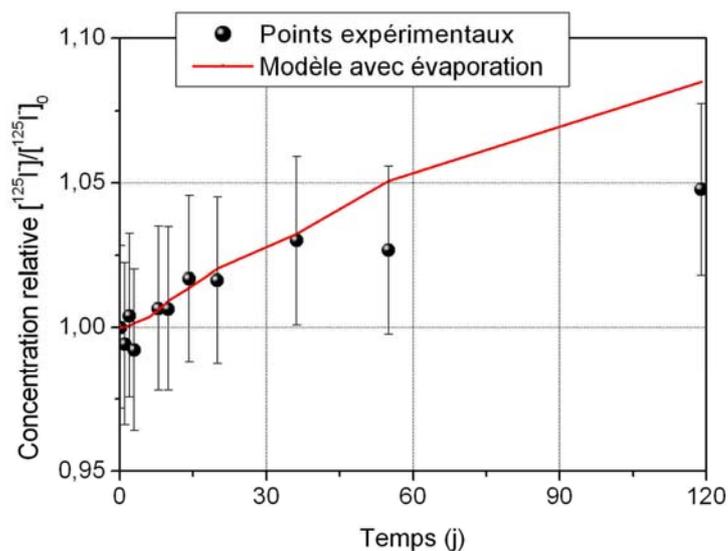


Figure AIV.29 : Evolution expérimentale et calculée de la concentration relative en ions ^{125}I en réacteur fermé, pour le tube témoin I00 ($[\text{I}] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 9,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$).

Suivi de la perte de masse due à l'évaporation dans chacun des tubes batch

La Figure AIV.30 présente l'évolution de perte de masse des différents tubes batch, pour toutes les séries d'expériences. Cette perte de masse est fonction de la série d'expériences, et donc des conditions expérimentales lors de l'étude de sorption (en particulier la vitesse de mélange du turbula).

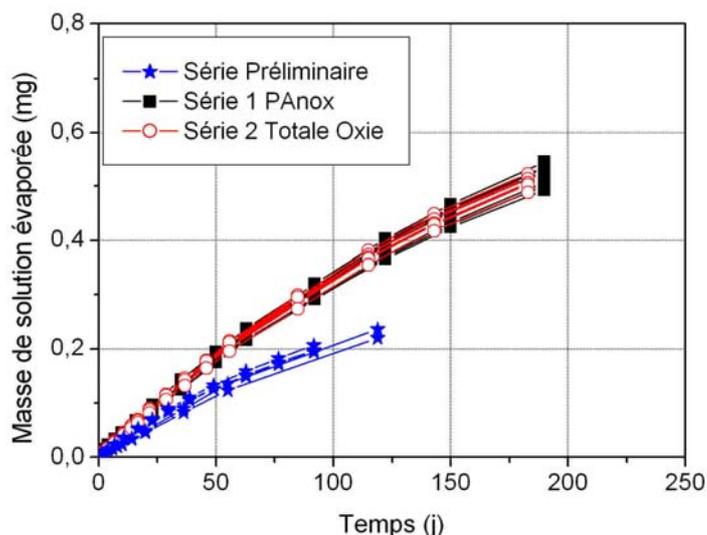


Figure AIV.30 : Mesure de la perte de masse de chacun des tubes batch due à l'évaporation de la solution, au cours du temps, en fonction des séries expérimentales.

Paramètres du modèle à deux sites de rétention

Les Tableaux AIV.5 et AIV.6 présentent respectivement les paramètres du modèle à deux sites pour les différents cas de figures étudiés, respectivement aux Figures IV.20 et IV.23.

Tableau AIV.5 : Paramètres du modèle à deux sites pour les ions $^{125}\text{I}^-$ après réaction sur l'argilite EST10425, pour différentes concentrations en iode total, à 21°C.

[I] (mol.L^{-1})	k_1 (-)	k_2 (j^{-1})	k_3 (j^{-1})
7.10^{-7}	0,0787	0,547	0,00235
1.10^{-5}	0,0637		0,00077
1.10^{-3}	0,0498		0,00016

Tableau AIV.6 : Paramètres du modèle à deux sites pour les ions $^{125}\text{I}^-$ après réaction sur l'argilite K119, pour différents échantillons et conditions oxiques/anoxiques, à 21°C.

Conditions oxiques/anoxiques	Echantillon	k_1 (-)	k_2 (j^{-1})	k_3 (j^{-1})
Anoxie partielle	EST10425	0,079	0,547	0,00235
	EST10577	0,112	0,637	0,00229
Pas d'anoxie	EST10425	0,235	0,121	0,00175
	EST10577	0,169	0,204	0,00158

Expériences en colonne de laboratoire

Différentes courbes de percée HTO/¹²⁵I

Les Figures AIV.31 à AIV.41 présentent les courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/¹²⁵I pour toutes les manipulations colonnes effectuées.

Colonne K119(1)

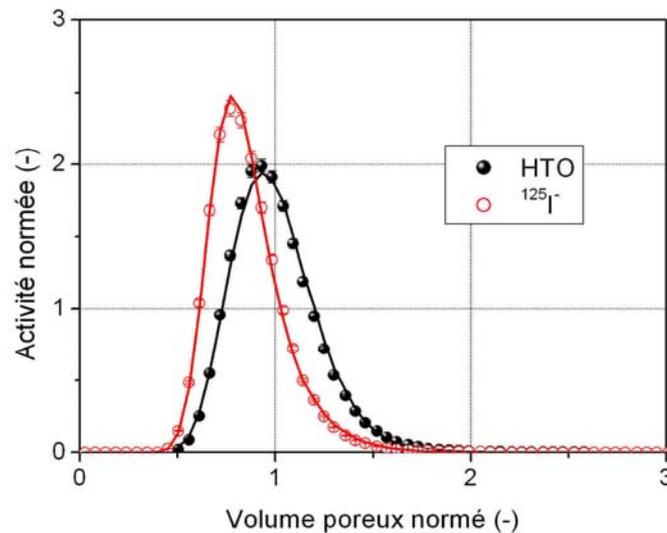


Figure AIV.31 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/¹²⁵I : eau synthétique ANDRA, Q = 30 mL.h⁻¹.

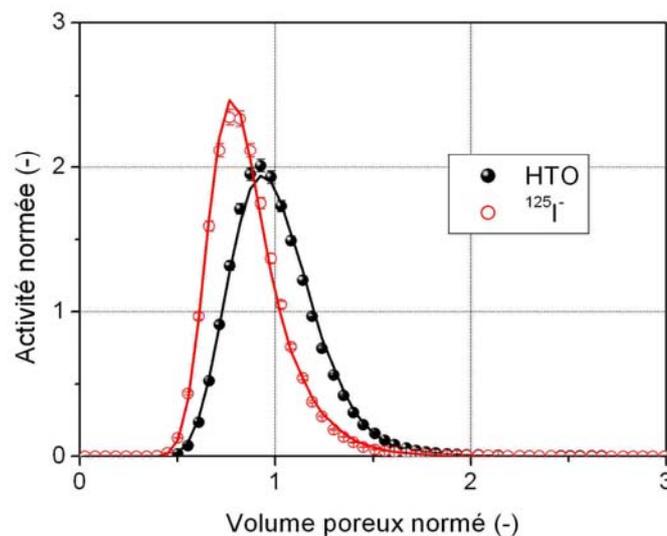


Figure AIV.32 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/¹²⁵I : eau synthétique ANDRA-2, Q = 30 mL.h⁻¹.

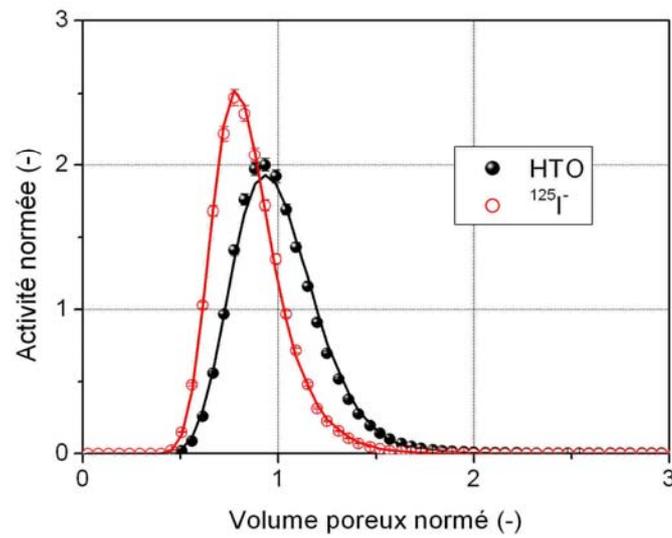


Figure AIV.33 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{125}\text{I}^-$: eau synthétique ANDRA-3, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

Colonne K119(2)

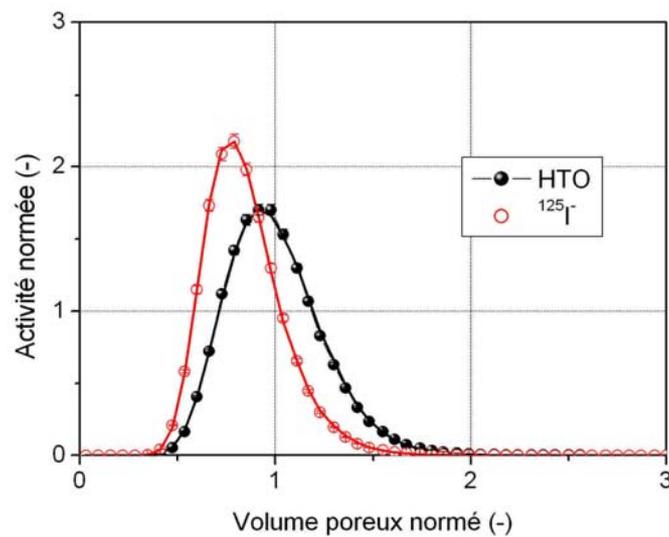


Figure AIV.34 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{125}\text{I}^-$: eau synthétique ANDRA, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

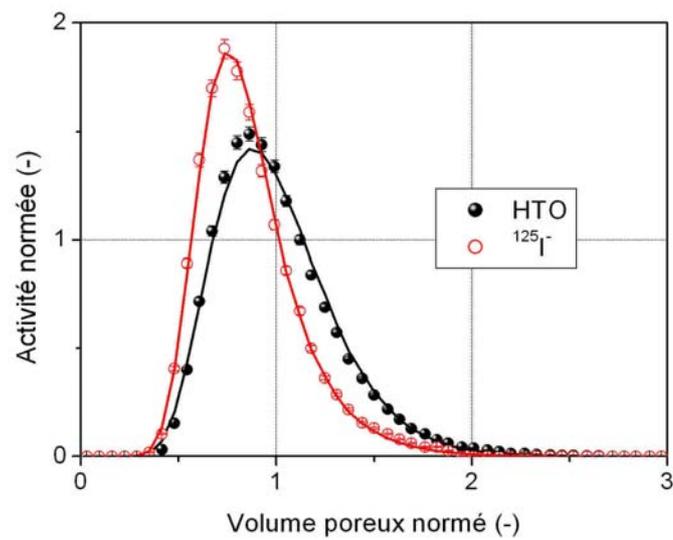


Figure AIV.35 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{125}\text{I}^-$: eau synthétique ANDRA-3, $Q = 60 \text{ mL.h}^{-1}$.

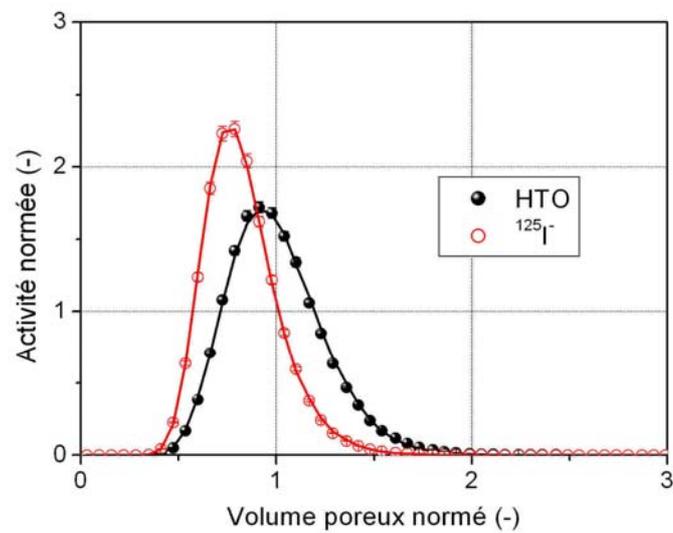


Figure AIV.36 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{125}\text{I}^-$: eau synthétique ANDRA-4, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

Colonne K100

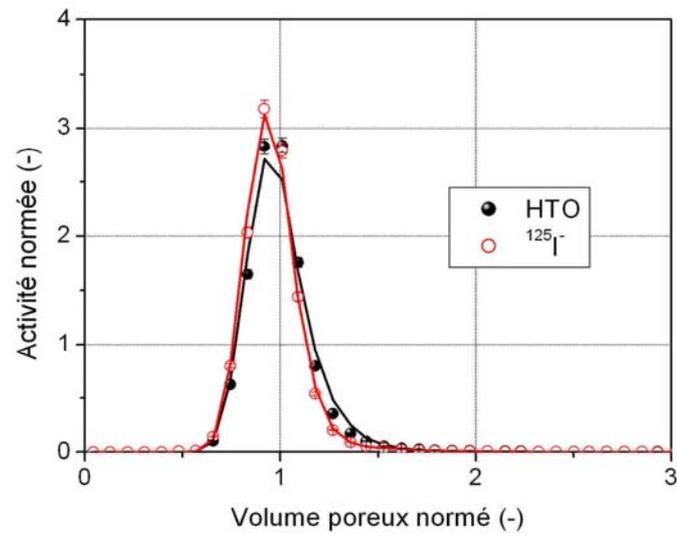


Figure AIV.37 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{125}\text{I}^-$: eau synthétique ANDRA, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

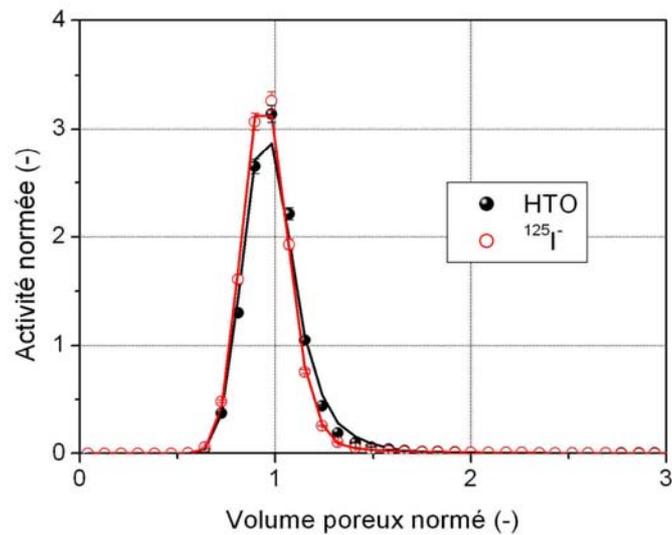


Figure AIV.38 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{125}\text{I}^-$: eau synthétique ANDRA-2, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

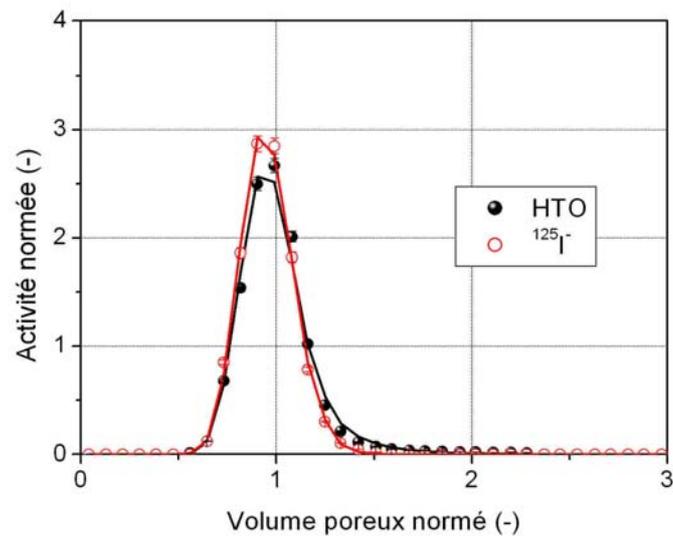


Figure AIV.39 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{125}\text{I}^-$: eau synthétique ANDRA-3, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

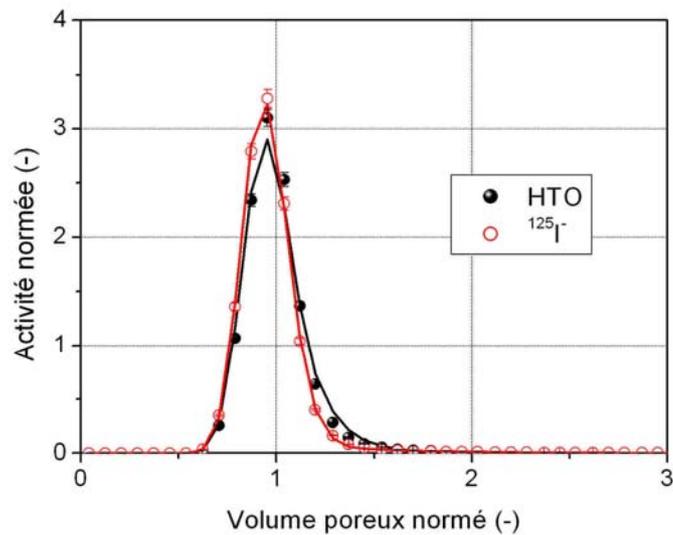


Figure AIV.40 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ $^{125}\text{I}^-$: eau synthétique ANDRA-4, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$.

Colonne EST10425

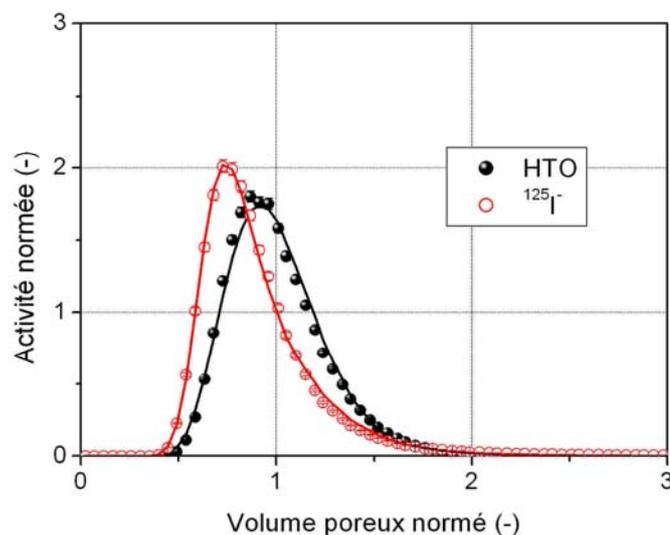


Figure AIV.41 : Courbes de percée expérimentales et calculées de HTO/ ^{125}I : eau synthétique ANDRA, $Q = 60 \text{ mL.h}^{-1}$.

Complément sur la modélisation des courbes de percée HTO/ ^{125}I

Le Tableau AIV.7 récapitule les résultats des modélisations numériques des courbes de percée HTO/ ^{125}I .

Tableau AIV.7 : Exploitation numérique des courbes de percée HTO/ ^{125}I : détermination des paramètres du modèle MCE.

Expérience	Q (mL.h^{-1})	t_m (min)	J (-)	K (-)		t_M (min)	
				HTO	$^{35}\text{SO}_4^{2-}$	HTO	$^{35}\text{SO}_4^{2-}$
K119(1)							
ANDRA	30	25,6	31	0,328	0,125	1,6	4,1
ANDRA-2		25,6	33	0,341	0,142	1,7	4,2
ANDRA-3		25,5	32	0,333	0,123	1,7	3,5
K119(2)							
ANDRA	30	20,9	20	0,351	0,117	1,3	2,8
ANDRA-3	60	10,5	14	0,321	0,120	1,2	2,5
ANDRA-4	30	20,8	20	0,355	0,093	1,3	2,9
K100							
ANDRA	30	18,2	43,0	0,064	0,025	2,5	7,4
ANDRA-2		18,9	49,0	0,057	0,021	3,1	9,0
ANDRA-3		18,1	45,0	0,089	0,034	3,2	2,0
ANDRA-4		19,4	48,0	0,061	0,032	3,0	12,2
EST10425							
ANDRA	60	13,7	31	0,432	0,272	1,2	3,2

Ces modélisations n'ont pas présenté de difficultés particulières. Le nombre de réacteurs J est, pour chaque expérience, voisin ou supérieur à 20 : l'approche modèle étagé donne donc des résultats très proche de celle d'un modèle continu. On retrouve de plus des porosités accessibles à l'eau (interne et externe) peu différentes suivant les expériences, ce qui nous montre la bonne tenue de la colonne au cours des manipulations.

Différentes courbes de percée Stop&Flow $^{125}\text{I}^-$

Colonne K119(2)

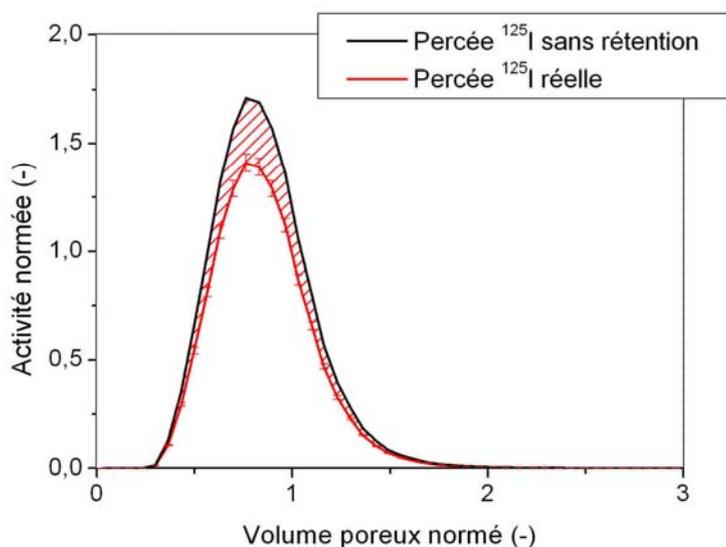


Figure AIV.42 : Courbes de percée Stop&Flow de HTO/ $^{125}\text{I}^-$ et courbes de percée attendue sans rétention de $^{125}\text{I}^-$: eau synthétique ANDRA, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$, 3 jours.

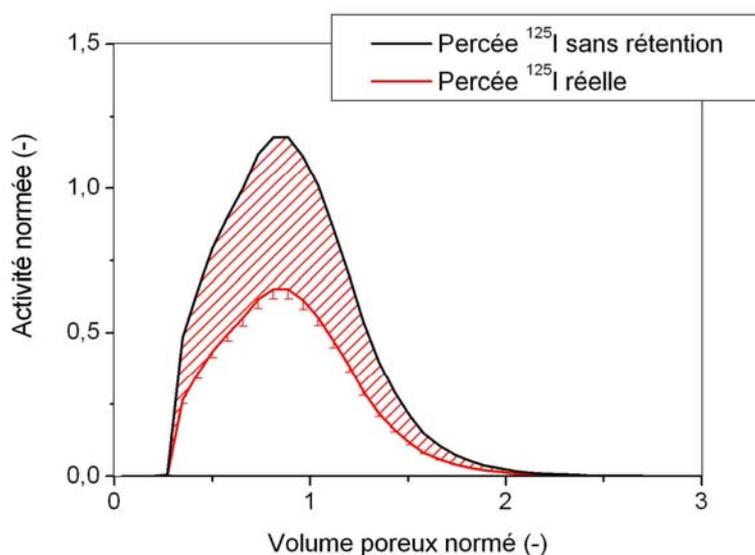


Figure AIV.43 : Courbes de percée Stop&Flow de HTO/ $^{125}\text{I}^-$ et courbes de percée attendue sans rétention de $^{125}\text{I}^-$: eau synthétique ANDRA, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$, 28 jours.

Les Figures AIV.42 à AIV.48 présentent les différentes courbes de percée de ^{125}I lors des expériences de type Stop&Flow. Pour chaque expérience, la courbe de percée théorique obtenue sans rétention est également présentée, l'aire rouge hachurée correspondant à la quantité d'ions ^{125}I retenus sur l'argilite.

Colonne K100

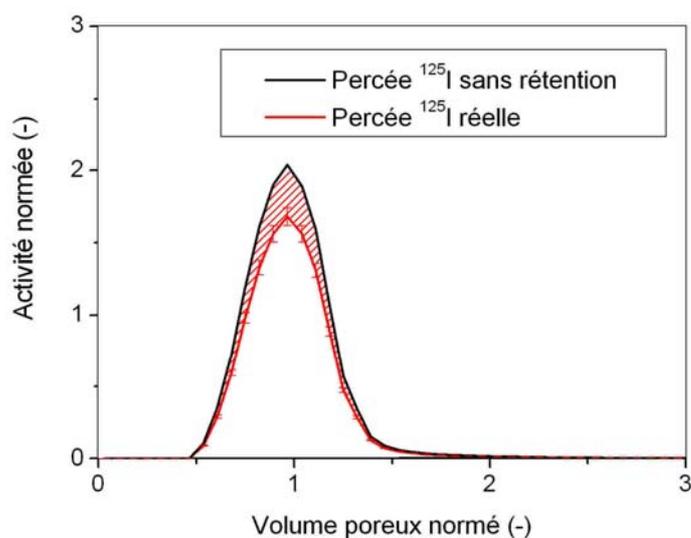


Figure AIV.44 : Courbes de percée Stop&Flow de HTO/ ^{125}I et courbes de percée attendue sans rétention de ^{125}I : eau synthétique ANDRA, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$, 3 jours.

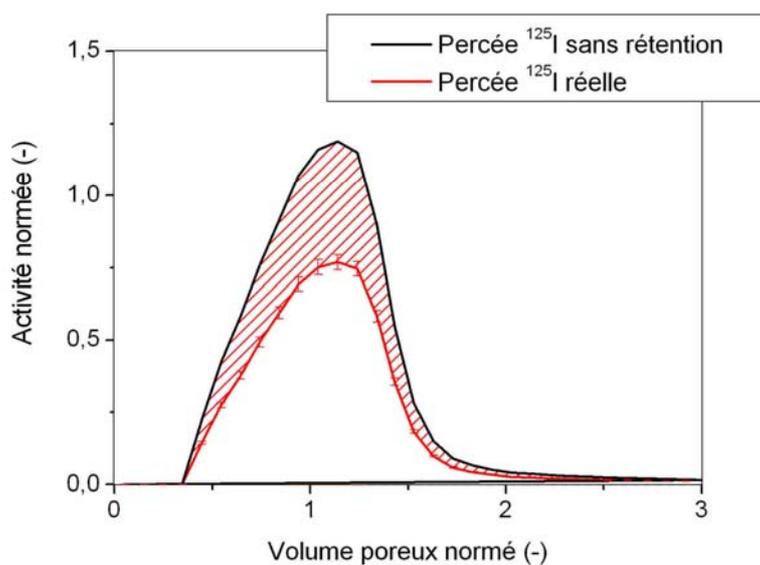


Figure AIV.45 : Courbes de percée Stop&Flow de HTO/ ^{125}I et courbes de percée attendue sans rétention de ^{125}I : eau synthétique ANDRA, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$, 27 jours.

Colonne EST10425

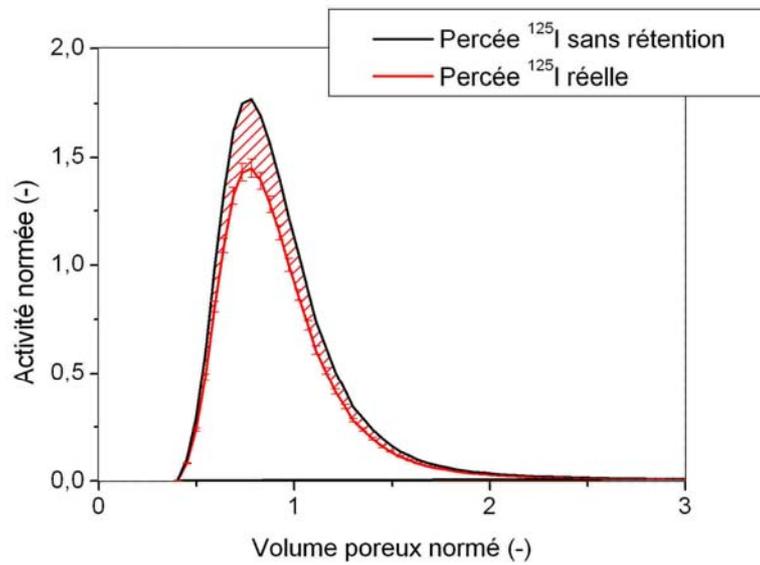


Figure AIV.46 : Courbes de percée Stop&Flow de HTO/¹²⁵I et courbes de percée attendue sans rétention de ¹²⁵I : eau synthétique ANDRA, Q = 30 mL.h⁻¹, 8 jours.

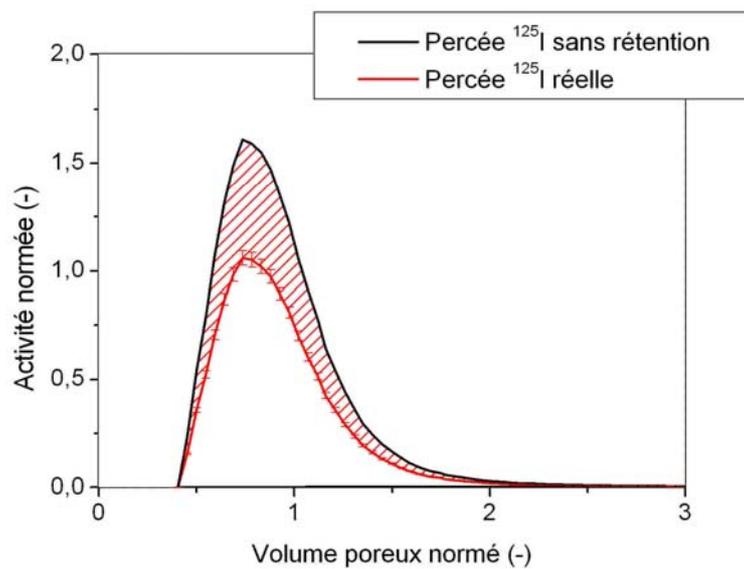


Figure AIV.47 : Courbes de percée Stop&Flow de HTO/¹²⁵I et courbes de percée attendue sans rétention de ¹²⁵I : eau synthétique ANDRA, Q = 30 mL.h⁻¹, 22 jours.

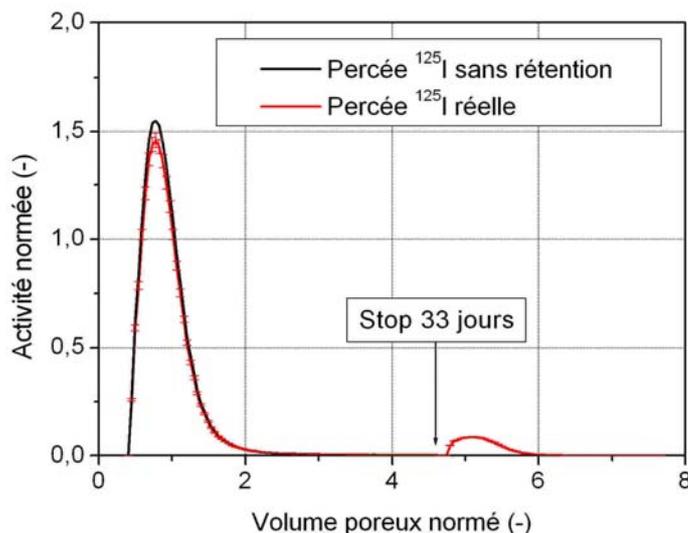


Figure AIV.48 : Courbes de percée Stop&Flow de HTO/ $^{125}\text{I}^-$ et courbes de percée attendue sans rétention de $^{125}\text{I}^-$: eau synthétique ANDRA, $Q = 30 \text{ mL.h}^{-1}$, 28 jours et nouvelle récupération au bout de 33 jours supplémentaires.

Expériences en cellules de diffusion

Afin d'optimiser les courbes de diffusion de HTO/ $^{36}\text{Cl}^-$ / $^{125}\text{I}^-$ pour l'échantillon EST10425, plusieurs méthodes ont été employées (voir IV.2.2). Le Tableau IV.8 récapitule les résultats obtenus pour chacune des méthodes, suivant les cas expérimentaux.

Tableau AIV.8 : Facteurs de rétention α et coefficients de diffusion effectifs D_e de $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{125}\text{I}^-$ pour l'échantillon EST10425, suivant le mode d'optimisation envisagé.

Optimisation	Tous les points		Premiers et derniers points		Séparation des points Effet température	
	α (-)	D_e ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	α (-)	D_e ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	α (-)	D_e ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
Cellule 49 $^{36}\text{Cl}^-$	17,4	$9,3 \cdot 10^{-12}$	16,8	$9,1 \cdot 10^{-12}$	20,3	$9,1 \cdot 10^{-12}$
Cellule 50 $^{125}\text{I}^- 1.10^{-3} \text{ M}$	12,4	$8,4 \cdot 10^{-12}$	9,8	$7,3 \cdot 10^{-12}$	16,6	$6,9 \cdot 10^{-12}$
Cellule 51 $^{125}\text{I}^- 1.10^{-4} \text{ M}$	13,5	$7,7 \cdot 10^{-12}$	10,7	$6,7 \cdot 10^{-12}$	17,9	$6,8 \cdot 10^{-12}$
Cellule 52 $^{125}\text{I}^- 5.10^{-6} \text{ M}$	30,1	$7,2 \cdot 10^{-12}$	44,3	$6,6 \cdot 10^{-12}$	70,5	$7,5 \cdot 10^{-12}$
Cellule 53 $^{125}\text{I}^- 2.10^{-7} \text{ M}$	30,2	$9,3 \cdot 10^{-12}$	26,1	$7,7 \cdot 10^{-12}$	57,7	$8,2 \cdot 10^{-12}$

Les Figures AIV.49 à AIV.56 présentent les courbes de flux instantané de HTO et $^{125}\text{I}^-$, normés par les activités injectées dans les cavités amont, pour toutes les expériences en cellules de diffusion effectuées, ainsi que leurs modèles numériques finalement associés.

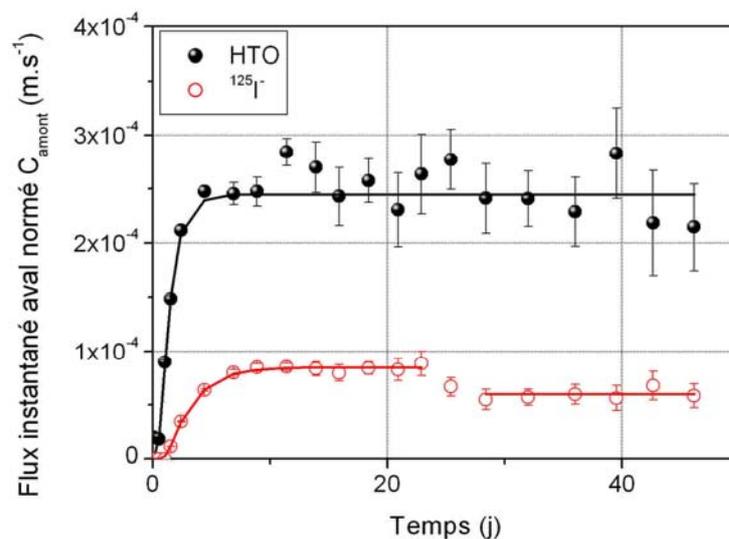


Figure AIV.49 : Flux instantanés de HTO et $^{125}\text{I}^-$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST10425 et une concentration $[\text{I}] = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

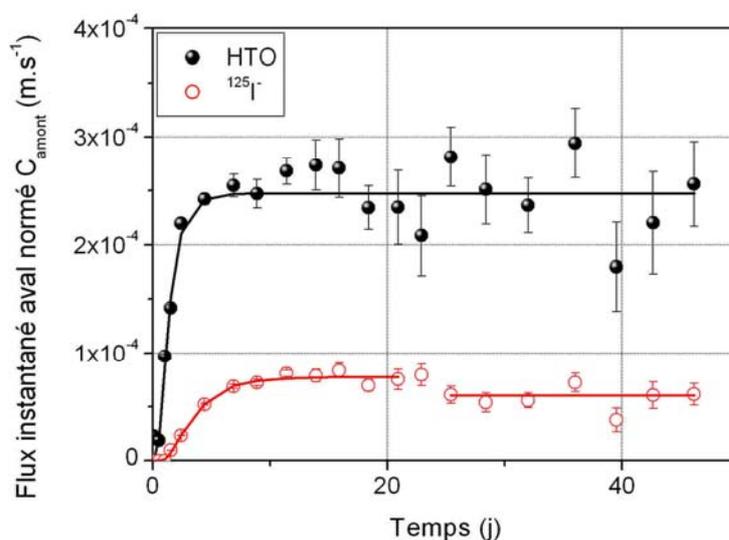


Figure AIV.50 : Flux instantanés de HTO et $^{125}\text{I}^-$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST10425 et une concentration $[\text{I}] = 1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

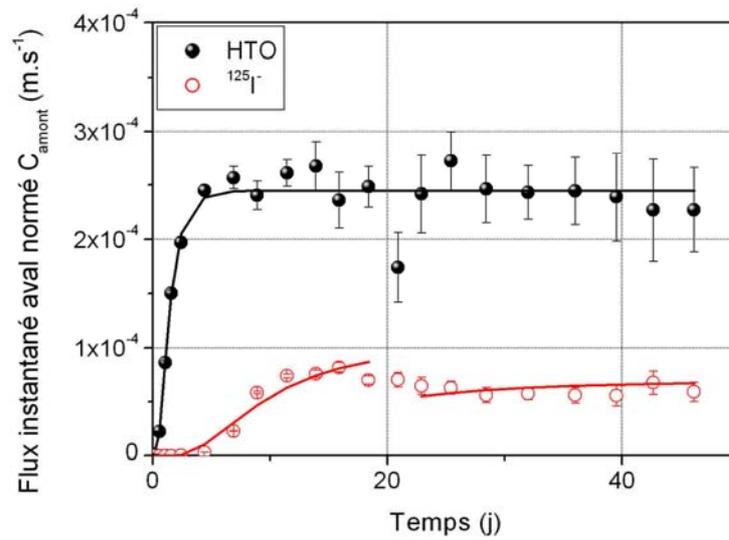


Figure AIV.51 : Flux instantanés de HTO et $^{125}\text{I}^-$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST10425 et une concentration $[\text{I}] = 5.10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

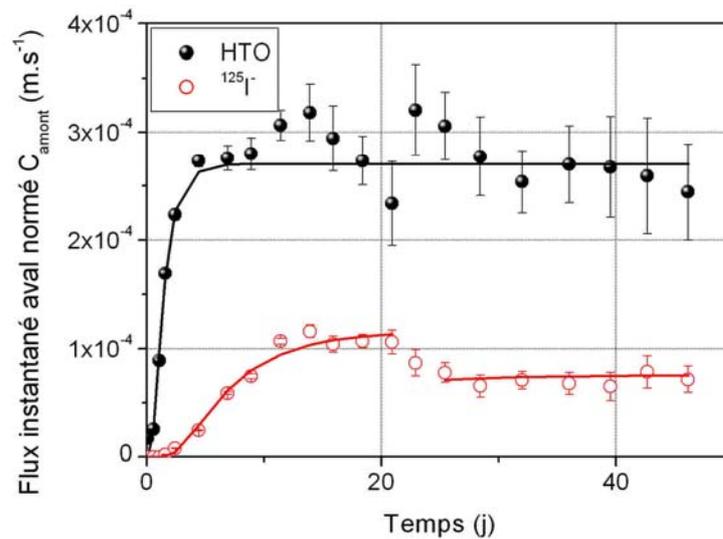


Figure AIV.52 : Flux instantanés de HTO et $^{125}\text{I}^-$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST10425 et une concentration $[\text{I}] = 2.10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

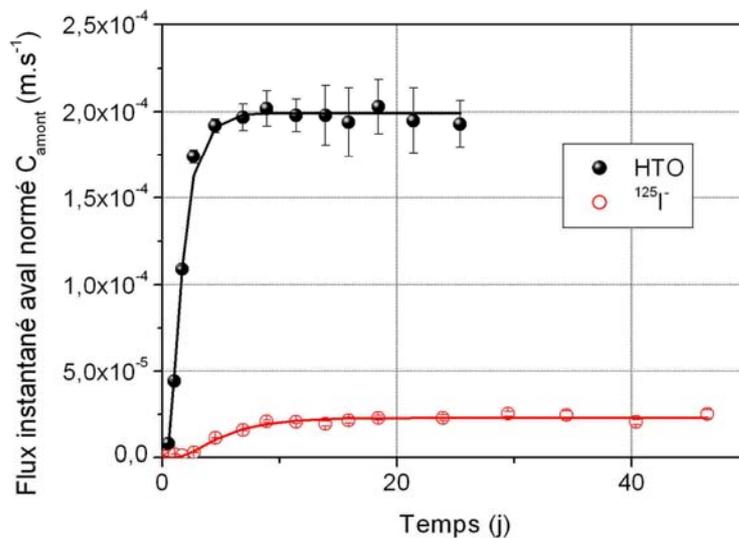


Figure AIV.53 : Flux instantanés de HTO et $^{125}\text{I}^-$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST10577 et une concentration $[\text{I}] = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

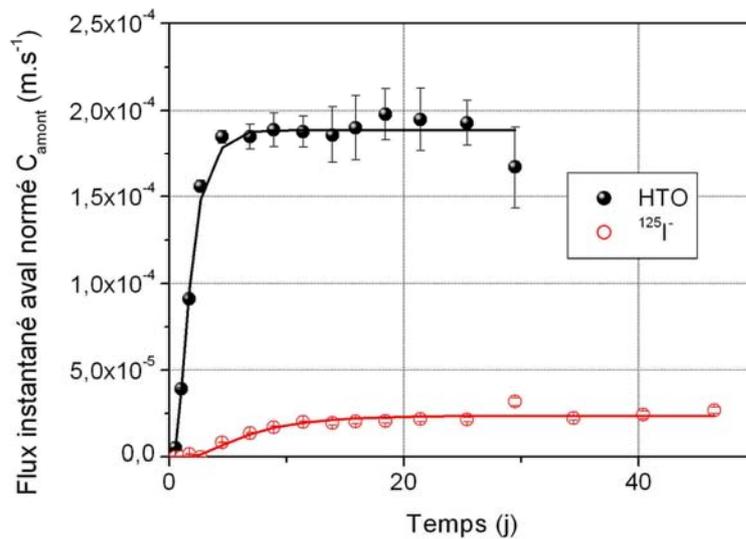


Figure AIV.54 : Flux instantanés de HTO et $^{125}\text{I}^-$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST10577 et une concentration $[\text{I}] = 1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

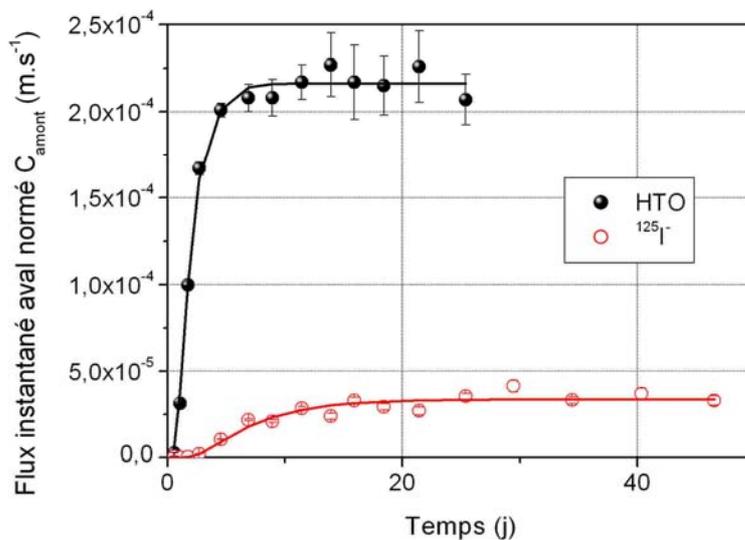


Figure AIV.55 : Flux instantanés de HTO et $^{125}\text{I}^-$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST10577 et une concentration $[\text{I}] = 8.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

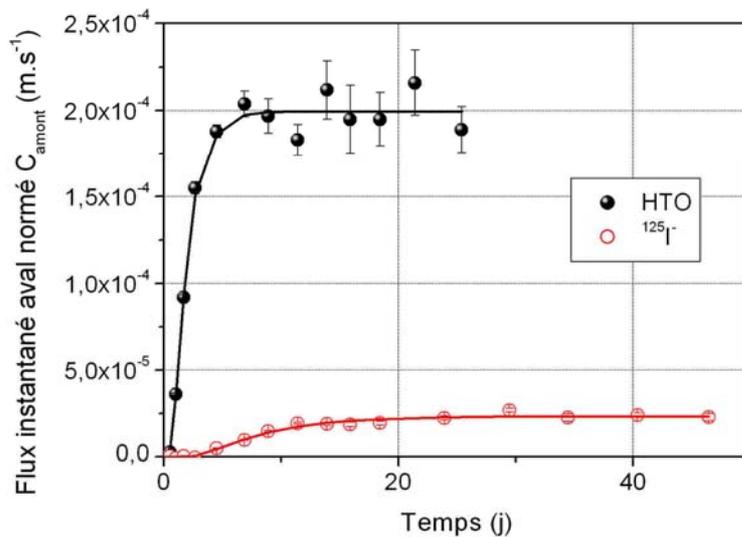


Figure AIV.56 : Flux instantanés de HTO et $^{125}\text{I}^-$ en cavité aval, normés par l'activité injectée dans la cavité amont, pour l'échantillon EST10577 et une concentration $[\text{I}] = 6.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

Annexe IV.3 : Résultats de l'étude du comportement des ions $^{125}\text{I}^-$ par spectroscopie XANES

La spectroscopie d'absorption X

Lorsqu'un flux de photons I_0 arrive sur un matériau d'épaisseur x , une partie de ce flux est absorbée par le matériau et on récupère en sortie un flux $I < I_0$. Dans le domaine des rayons X, cette absorption est interprétée comme résultant principalement de l'interaction entre les rayons X et les électrons des atomes. Elle est proportionnelle à la quantité d'atomes absorbateurs présents dans le matériau.

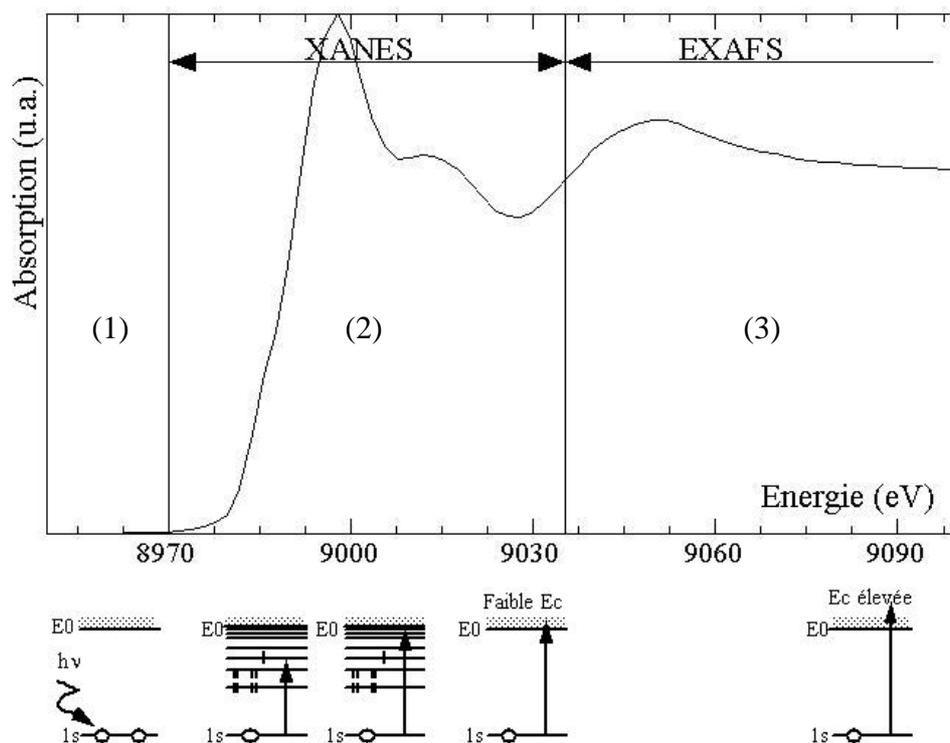


Figure AIV.57 : Spectre d'absorption avec les différents processus physiques correspondant au XANES et à l'EXAFS, cas de la raie K du cuivre.

La représentation du spectre d'absorption du matériau, en fonction de l'énergie des rayons X incidents, permet de mettre en évidence plusieurs régions (Figure AIV.57) :

- (1) l'absorption est d'abord faible, les photons n'étant pas assez énergétiques pour arracher un électron à l'atome sondé : ils sont donc très peu absorbés ;
- (2) lorsque les photons ont une énergie égale à l'énergie de liaison E_l d'un électron, l'absorption augmente brutalement : c'est le seuil d'absorption. Ce processus fait passer l'atome absorbateur dans un état excité et l'électron ainsi éjecté va sonder les premiers états électroniques vides au dessus du niveau de Fermi. Les modulations du coefficient d'absorption pendant et juste après le seuil sont donc très liées à la structure électronique du matériau. Cette région est appelée XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) ;
- (3) si l'énergie augmente encore, l'électron (photoélectron) va être éjecté hors de l'atome. A partir de 50 eV (électron-Volt) après le seuil, on estime l'énergie cinétique du

photoélectron suffisamment importante pour le considérer comme libre. Dans cette zone du spectre, on observe des oscillations du coefficient d'absorption X ($\log(I_0/I)/x$, où x est l'épaisseur de l'échantillon). Elles correspondent principalement aux interactions du photoélectron émis avec le cortège électronique des atomes voisins. Ces oscillations sont appelées EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

L'atome excité peut revenir à son état fondamental selon deux processus distincts :

- soit par émissions des électrons Auger, qui provient de la désexcitation d'atomes par éjection de l'un des électrons de cœur ;
- soit par fluorescence X : l'électron d'une couche supérieure transite vers le trou libéré par l'électron éjecté, le gain en énergie étant ensuite évacué sous la forme d'un photon de fluorescence X.

Dans ce dernier cas, les électrons peuvent venir de plusieurs couches (Figure AIV.58) et, de ce fait, plusieurs transitions sont possibles, donnant lieu à des raies de fluorescence d'énergies distinctes. On peut alors montrer que, pour un élément donné, le rapport des intensités de fluorescence (I_f) et du rayonnement incident (I_0) est proportionnel à $\text{Log}(I_0/I)$. De ce fait, il est possible de mesurer le spectre d'absorption d'un élément en mesurant l'intensité de la fluorescence.

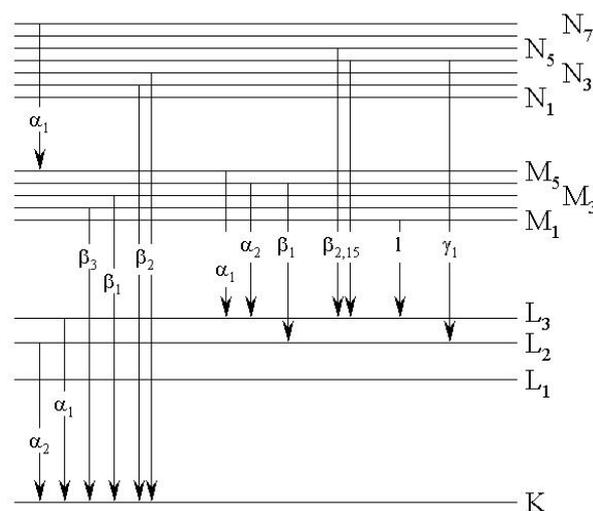


Figure AIV.58 : Liens entre transitions et raies d'émissions.

Ces raies de fluorescence sont nommées en fonction de la nature du niveau d'énergie vers lequel la transition a lieu. La Figure AIV.58 illustre certaines de ces transitions, ainsi que la dénomination des raies de fluorescence correspondantes. Par exemple, la raie de fluorescence correspondant à une transition β_1 vers la couche L est désignée comme L_{β_1} .

Il est possible d'obtenir deux types d'informations à partir de la fluorescence X d'un échantillon :

- à énergie de faisceau X constant, on peut mesurer la fluorescence émise en tout point d'un échantillon, et par là remonter à la concentration locale des éléments excités à cette énergie de faisceau : on établit ainsi une carte de la distribution des éléments dans un matériau ;
- en faisant varier l'énergie du faisceau X, on peut mesurer par fluorescence le spectre d'absorption X d'un élément, dans le but d'obtenir des informations sur son environnement moléculaire proche (distances interatomiques, nature et nombre de voisins).

La spectroscopie XANES appliquée à la caractérisation de la nature et l'hétérogénéité de la spéciation de l'iode dans les argilites

Schlegel *et al.* (2004) ont montré que la position et la forme du seuil d'absorption L_{III} (Figure AIV.59) de l'iode dépendait fortement de la valence de l'iode (-I, 0, +V) et de son environnement (par exemple, de la nature des molécules avec lesquelles l'iode forme des liaisons covalentes).

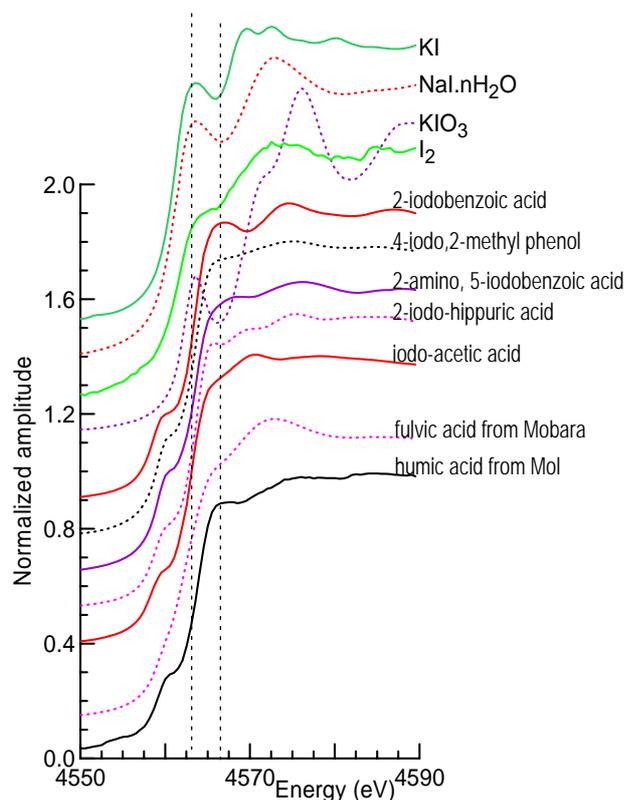


Figure AIV.59 : Spectre XANES de l'atome d'iode lié à des références organiques et inorganiques ainsi qu'à des acides humiques et fulviques naturels

Les résultats de cette étude mettent en évidence l'iode lié sur les acides humiques et fulviques par covalence, en rapprochant les spectres des acides humiques et fulviques naturels avec ceux de molécules organo-iodées types. Un nouvel objectif a donc été fixé à la suite de cette étude : caractériser la nature et l'hétérogénéité de la spéciation de l'iode dans les argilites en étudiant le spectre XANES d'un argilite ayant fixé de l'iode.

Matériel et méthodes

Trois échantillons ont été préparés :

- un échantillon de KI solide en tant que référence ;
- de l'argilite broyé (EST10425, fraction inférieure à 63 μm) ayant réagi avec des ions iodates IO_3^- , plus réactifs que les ions I^- ;
- un fragment d'argilite de taille centimétrique (EST12375), ayant réagi avec des ions iodures I^- .

Chaque échantillon a été analysé par absorption X, sur la ligne ID21 de l'ESRF (European Synchrotron Facility). Un schéma simplifié de ce dispositif expérimental est représenté à la Figure AIV.60.

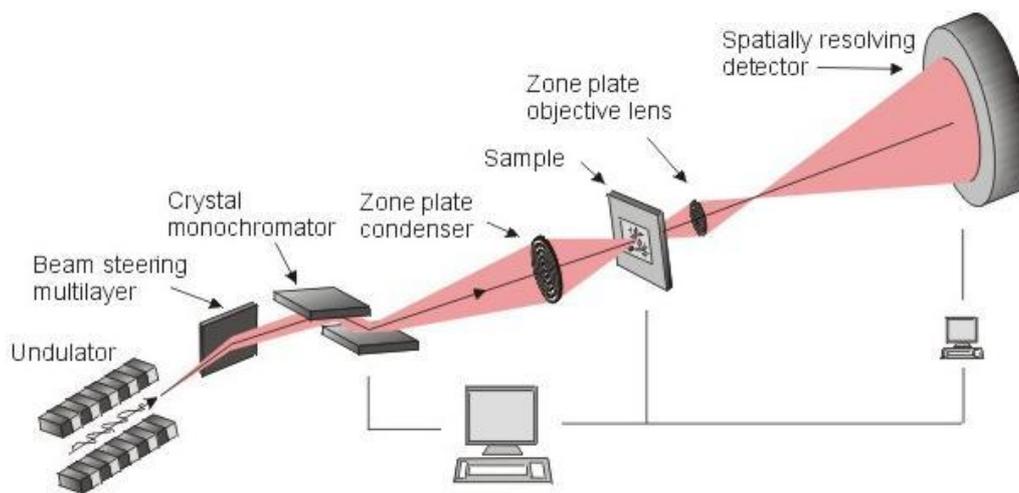


Figure AIV.60 : schéma du dispositif expérimental de la ligne ID32 (www.esrf.fr).

Le faisceau X, généré par rayonnement synchrotron des électrons au niveau de l'onduleur, est redirigé par un miroir vertical, l'énergie du faisceau est sélectionnée à l'aide d'un monochromateur à cristaux de silicium. Il est alors focalisé sur l'échantillon grâce à une lentille de Fresnel (zone plate). La fluorescence des électrons excités est récupérée et mesurée à l'aide d'un détecteur résolu en énergie (non représenté sur le schéma) placé devant l'échantillon.

Cette ligne permet, par un faisceau de petite section (submicronique) :

- de cartographier les éléments présents dans un matériau par fluorescence X ;
- d'obtenir des spectres d'absorption XANES.

Pour chacun des échantillons, plusieurs cartographies ont été effectuées et, suivant la quantité d'iode présent, des spectres XANES ont complété les cartes.

Tableau AIV.9 : Raies d'émissions K et L pour l'iode et le calcium.

Raies (keV)	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta 1}$	$L_{\alpha 1}$	$L_{\alpha 2}$	$L_{\beta 1}$	$L_{\beta 2}$	$L_{\gamma 1}$
Iode	28,6	28,3	32,3	3,94	3,93	4,22	4,51	4,80
Calcium	3,69	3,69	4,01	0,341	0,341	0,345		

Afin de cartographier l'iode dans l'échantillon, nous nous sommes particulièrement intéressés à la raie $L_{\beta 2}$ de l'iode. Les autres raies de fluorescence sont en effet plus difficilement détectables :

- les raies L_{α} et $L_{\beta 1}$ de l'iode interfèrent avec les raies K_{α} du calcium (Tableau AIV.9), qui est un élément majeur de l'argilite ;
- la raie L_{γ} a une amplitude plus faible ;
- les raies K de fluorescence ne sont pas mesurables sur cette ligne car elles demandent un niveau d'excitation plus important (33,2 keV).

Résultats expérimentaux

Référence KI

La mesure du spectre de fluorescence X de l'échantillon référence KI (Figure AIV.61) a permis la détection d'iode (raies L_{α} , L_{β} et L_{γ}), d'argon (interférence avec l'air, raies K_{α} et K_{β}) et de potassium (raies K_{α} et K_{β}). Le spectre XANES obtenu sur une partie de l'échantillon (Figure AIV.62) s'accorde parfaitement avec celui de la Figure AIV.59. L'étalonnage de la ligne est donc concluant.

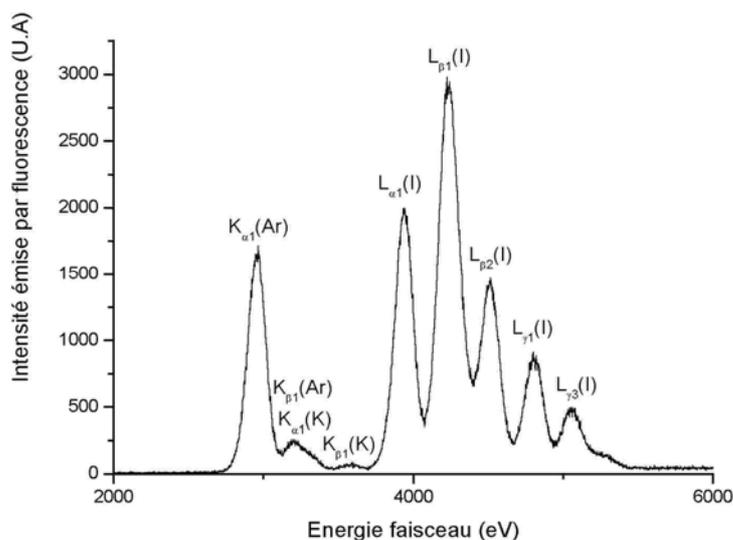


Figure AIV.61 : Moyenne des spectres de fluorescence X pour le sel KI.

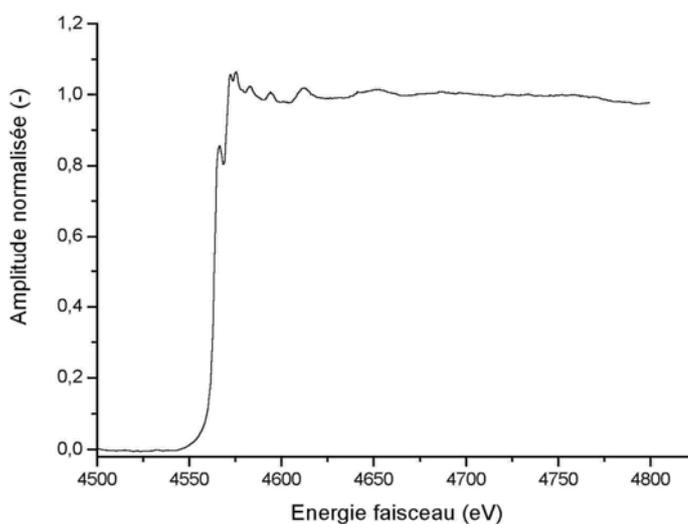


Figure AIV.62 : Spectre XANES de l'atome d'iode pour le sel KI.

Système argilite broyé – ions iodates

La cartographie sur plusieurs parties de l'échantillon ne permet pas de détecter d'iode (Figure AIV.63). Le spectre de fluorescence X révèle la présence de soufre, de calcium, d'argon et de titane (vraisemblablement présent sous forme de TiO_2). D'autres cartes ont également mis en évidence du silicium et du potassium^(††).

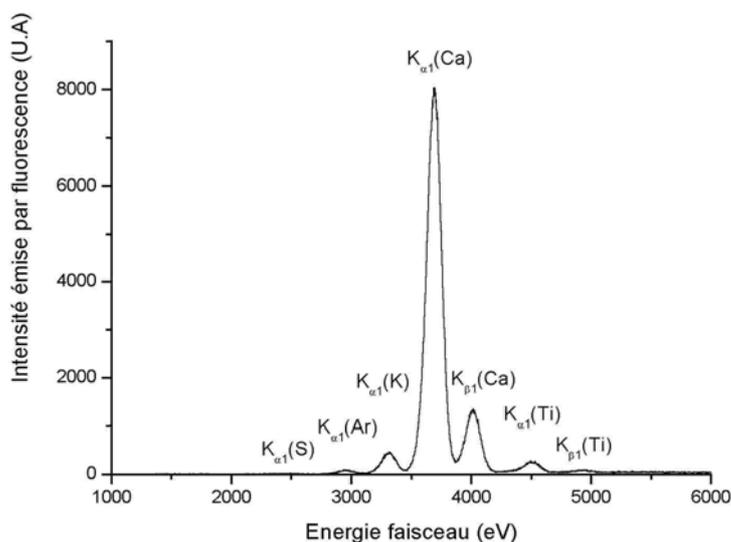


Figure AIV.63 : Moyenne des spectres de fluorescence X pour le système argilite broyé – ions iodates.

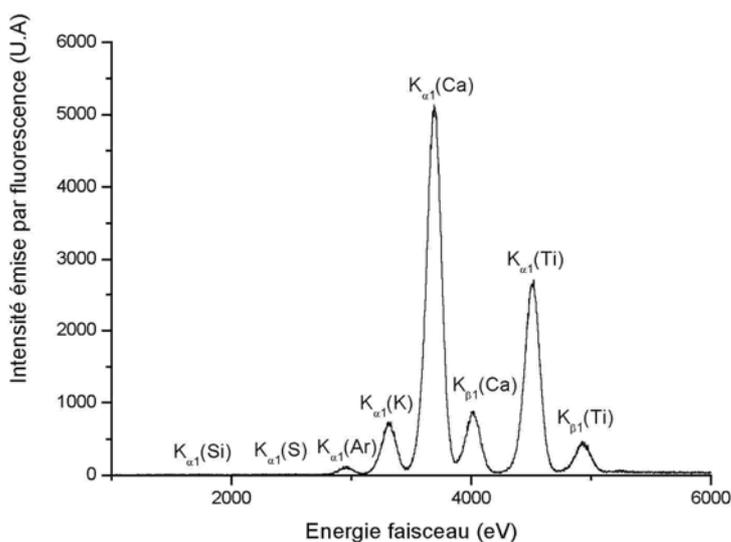


Figure AIV.64 : Mise en évidence de la présence de titane dans l'échantillon d'argilite.

^(††) Pour une énergie d'excitation donnée, l'amplitude relative d'énergie des pics de fluorescence ne traduit pas forcément une prépondérance d'un élément. En effet, l'absorption d'un élément décroît à mesure que l'on s'éloigne du seuil d'absorption. Ainsi, l'atome de silicium émettra moins de photons X pour un faisceau de 5 keV que pour une énergie comparable à son seuil d'absorption (1,84 keV).

Dans beaucoup de régions de l'échantillon, la raie de fluorescence $L_{\beta 2}$ de l'iode interfère avec celle du titane (raie principale K_{α} à 4,51 keV), rendant impossible toute détection (Figure AIV.64).

Système fragment d'argilite – ions iodures

Les résultats sont équivalents pour cet échantillon à ceux du système argilite broyé – ions iodates. L'étude de cet échantillon sous vide, afin d'éliminer les interférences avec l'air et d'améliorer les statistiques de comptage (absorption de photons X par l'air), n'a pas permis non plus de mettre en évidence l'iode fixé. La quantité d'iode fixé se situe donc en dessous du seuil de détection de cette méthode.

Conclusions

L'iode n'a donc pas été détecté sur les échantillons naturels d'argilite du Callovo-Oxfordien, la quantité d'iode fixé se situant probablement en dessous du seuil de détection pour ce dispositif expérimental. En conséquence, les spectres XANES n'ont pas pu être mesurés : l'hypothèse de la présence de l'iode majoritairement lié à la matière organique par liaison covalente n'a pu être vérifiée.

Un nouvel essai pourra être réalisé à plus haute énergie (34 keV), sur une autre ligne synchrotron, afin de mesurer la fluorescence K_{α} de l'iode (28 keV), moins bruitée par les pics adjacents (cas du calcium et du titane pour les raies L_{α} et L_{β}) et surtout plus intense que les raies L (facteur 10 environ car son rendement de fluorescence et son seuil d'absorption sont plus importants).