

Etude du transport réactif de Sr et Cs dans un sédiment gréso- argileux carbonaté du site de Cadarache

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université d'Evry Val-d'Essonne

École doctorale n°571 Sciences chimiques : molécules, matériaux,
instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat: Chimie

Thèse présentée et soutenue à Saclay, le 17 octobre 2017, par

Aubéry Wissocq

Composition du Jury :

Mme Annie Chaussé Professeure, Université d'Evry Val d'Essonne	Présidente
M. Emmanuel Tertre Professeur, Université de Poitiers	Rapporteur
M. Vincent Lagneau Professeur, Mines Paristech	Rapporteur
M. Mohamed Azaroual Chercheur, HDR, BRGM-ISTO, Orléans	Examineur
Mme Catherine Beaucaire Directrice de recherche CEA, Centre de Saclay, UMR 8587	Directrice de thèse
Mme Christelle Latrille Chercheur, CEA, Centre de Saclay	Co-encadrante
M. Olivier Bildstein Chercheur, HDR, Expert senior CEA, Centre de Cadarache	Invité



REMERCIEMENTS

Voici déjà venu le temps d'achever ces trois belles années de thèse qui se sont déroulées au sein du Laboratoire de Mesures et Modélisation de la Migration des Radionucléides (L3MR) du Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives (CEA) de Saclay. Je souhaite donc témoigner de ma reconnaissance envers les personnes qui ont permis la réalisation de ce beau projet, qu'elles y aient contribué de près ou de loin.

Les premières personnes que je souhaite remercier sont évidemment ma directrice de thèse Catherine Beaucaire et mon encadrante Christelle Latrille qui m'ont suivi tout au long de ce projet. Un grand merci pour votre implication, vos encouragements et votre grande disponibilité ainsi que pour la confiance que vous m'avez accordé pour la réalisation de cette thèse.

J'aimerais ensuite remercier Jordan Calvaire, Brice Siroux et Pascal Reiller pour leur collaboration dans l'établissement de la base de données, ce qui n'aura pas été de tout repos !

Un grand merci également à Claude Gatabin pour s'être rendu disponible pour de nombreuses heures d'usinage de mes carottes et pour m'avoir appris à utiliser un pied à coulisse correctement.

Je tiens également à remercier Pascal Fichet et Christèle Colin pour m'avoir permis d'effectuer des mesures d'ICP-MS en actif dans leur laboratoire.

J'aimerais aussi témoigner de ma reconnaissance envers les différentes personnes du centre de Cadarache qui se sont démenés pour me trouver une autre carotte et à Etienne Tevissen pour le suivi de mes travaux en tant que chef de projet.

Merci également aux membres de mon comité de suivi de thèse Sophie Peulon et Olivier Bildstein pour leurs remarques, discussions et conseils toujours très intéressants.

Mes remerciements s'adressent également aux membres de mon jury de thèse pour avoir accepté d'évaluer mes travaux. Merci à Emmanuel Tertre, Vincent Lagneau, Annie Chaussé et Mohamed Azaroual pour vos remarques pertinentes et l'intérêt que vous avez porté à ce travail.

Je voudrais aussi remercier toutes les personnes du L3MR, permanentes ou seulement de passage, pour leur accueil et leur gentillesse pendant ces 3 ans. Merci à Nathalie Coreau, Sébastien Savoye, Delphine Hainos, Serge Lefèvre et Agnès Fayette pour leur aide dans le laboratoire et pour les bons moments passés en salle café du bas. Merci également à Emilie Thory, Jacques Page et Patrick Nefie pour leur grande aide concernant les divers équipements du laboratoire. Merci à Nathalie Macé pour sa gentillesse et pour m'avoir fait découvrir qu'on pouvait programmer 5L sur le distributeur d'eau Milli-Q®. Crois-moi, ce jour-là tu as vraiment changé ma vie ! Merci également à Virginie Dassonville, Jean Radwan, Jacques Ly, Patrick Arnoux, Philippe Jacquier pour leurs différentes aides, administratives ou scientifiques, et pour les moments de rigolades en salle café du haut. Un grand merci aussi aux personnes de passage dans ce laboratoire, Grégoire Spir, Lizaveta Fralova, Ashish Rajyaguru, Elise Fayette et Romain Fillion pour les bons moments passés ensemble et tout particulièrement à Sabrina Rasamimanana, Camille Chautard, Christelle Lim et Loic Martin pour leur amitié et leur soutien. Enfin, un merci particulier à Virginie Blin, chef du L3MR, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et cru en moi.

Parce que le sport est une grande partie de ma vie, je tiens quand même à remercier toutes les personnes (tous vous citer serait trop long) que j'ai pu rencontrer au CEA par le biais du sport pour tous les bons moments sportifs, festifs ou même scientifiques que l'on a passés. Sachez que

vous avez contribué de manière indirecte à la réalisation de ce beau projet.

Mes derniers remerciements vont à ma famille, mes amis et à Hugo pour leur soutien tout au long de mes études. J'espère que ceux qui étaient présents à ma soutenance ont pu comprendre un peu mieux ce que je faisais.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS.....	3
INTRODUCTION GENERALE	14
CHAPITRE 1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU TRANSPORT REACTIF	18
INTRODUCTION	19
1. REACTIVITE DES MINERAUX	19
1.1 LES MINERAUX ARGILEUX	20
1.1.1 Définition	20
1.1.2 Structure et classification	20
1.1.2.1. Les minéraux à 7 Å.....	21
1.1.2.2. Les minéraux à 10 Å.....	21
1.1.2.3. Les minéraux à 14 Å.....	24
1.1.2.4. Les interstratifiés	25
1.1.3 Réactivité et origine de la rétention par les minéraux argileux	25
1.2 LES OXYDES DE FER	28
1.3 LES CARBONATES DE CALCIUM.....	29
1.4 REACTIVITE DE SR ET CS VIS-A-VIS DES MINERAUX.....	29
1.4.1 Sr.....	29
1.4.2 Cs	31
1.5 LA CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE	31
2. MODELISATION DE LA RETENTION	34
2.1 LES MODELES EMPIRIQUES	34
2.1.1 Isotherme linéaire	34
2.1.2 Isotherme de Freundlich.....	35
2.1.3 Isotherme de Langmuir	35
2.2 LES MODELES THERMODYNAMIQUES	36
2.2.1 Les modèles de complexation de surface.....	36
2.2.1.1. Modèle de la couche diffuse	37
2.2.1.2. Modèle de la capacité surfacique constante	38
2.2.1.3. Modèle de la triple couche	38
2.2.1.4. Les modèles MUSIC	39
2.2.2 Les modèles d'échange d'ions	39
2.2.2.1 Théorie	40
2.2.2.2 Formalisme Gaines-Thomas	40
2.2.2.3 Modèle des échangeurs d'ions multi-sites	41
2.2.3 Les modèles mixtes.....	48
2.3 CHOIX DU MODELE DE RETENTION	48
2.4 INVENTAIRE DES DONNEES DE RETENTION EXISTANTES.....	50
3. ECOULEMENT ET TRANSPORT EN MILIEU POREUX SATURE	51
3.1 MILIEU POREUX SATURE.....	51
3.2 EQUATION DE L'ECOULEMENT EN MILIEU POREUX.....	52
3.3 TRANSPORT DE SOLUTE INERTE	53
3.3.1 Equations de transport en 1D / modèle d'advection-dispersion.....	53

3.3.2	Modèles à double-porosité : Modèle mobile-immobile (MIM) – modèle à double-porosité/simple-perméabilité.....	56
3.3.3	Modèles à double-porosité/double-perméabilité	58
3.3.4	Modèles multi-porosité	59
3.4	TRANSPORT REACTIF	59
3.4.1	Modélisation du transport réactif.....	59
3.4.2	Couplage et codes de calcul	61
	CONCLUSION.....	63
	CHAPITRE 2 - MATERIELS ET METHODES.....	65
	INTRODUCTION	66
1	MATERIAUX D'ETUDE	66
1.1	GRES ARGILEUX DU MIOCENE DE CADARACHE	66
1.2	MATERIAUX POUR L'ELABORATION D'UNE BASE DE DONNEES	68
2	METHODES DE CARACTERISATION ET PROTOCOLE DE CONDITIONNEMENT DES MATERIAUX ETUDIES	68
2.1	ANALYSE GRANULOMETRIQUE	68
2.2	SURFACE SPECIFIQUE BET N2 ET EGME ET DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES	70
2.3	MASSE VOLUMIQUE ET POROSITE.....	71
2.4	CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE ET CATIONS ECHANGEABLES	72
2.5	TAUX DE CARBONATES.....	73
2.6	IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION MINERALOGIQUE	74
2.7	PURIFICATION ET CONDITIONNEMENT.....	75
2.8	CALCUL D'INCERTITUDES.....	76
3	CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES MATERIAUX.....	76
3.1	ANALYSE GRANULOMETRIQUE SUR BO10.....	76
3.2	SURFACE SPECIFIQUE BET N2 ET EGME ET DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES	78
3.3	MASSE VOLUMIQUE ET POROSITE.....	80
3.4	ANALYSES CHIMIQUES TOTALES	81
3.5	CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE ET CATIONS ECHANGEABLES	82
3.5.1	Matériau BO10	82
3.5.2	Illite et smectite	84
3.6	TAUX DE CARBONATES.....	85
3.7	IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION MINERALOGIQUE	86
3.7.1	Matériau BO10	86
3.7.2	Illite et smectite	87
4	EXPERIENCES DE RETENTION SUR LES MATERIAUX D'ETUDE.....	88
4.1	PROTOCOLE EXPERIMENTAL	88
4.2	MODELISATION DES DONNEES DE RETENTION.....	91
5	EXPERIENCES DE TRANSPORT SUR COLONNE A ECHELLE CENTIMETRIQUE ET DECIMETRIQUE.....	91
5.1	TRANSPORT EN COLONNE 1D A L'ECHELLE CENTIMETRIQUE.....	92
5.1.1	Principe des expériences et présentation du dispositif expérimental.....	92
5.1.2	Conditions opératoires	92
5.1.3	Caractéristiques de la colonne de matériaux BO10	93
5.1.3.1	Caractéristiques physico-chimiques de la petite colonne	93
5.1.3.2	Saturation de la petite colonne	94

5.1.3.3	Conditionnement de la petite colonne	95
5.1.4	Conditions expérimentales	96
5.2	TRANSPORT EN COLONNE 1D A L'ECHELLE DECIMETRIQUE.....	98
5.2.1	Principe des expériences et présentation du dispositif expérimental BEETI.....	98
5.2.2	Etalonnage du dispositif BEETI.....	100
5.2.3	Conditions opératoires	101
5.2.4	Caractéristiques de la colonne de matériau BO10	102
5.2.4.1	Caractérisation physico-chimiques de la colonne	102
5.2.4.2	Saturation de la colonne reconstituée	105
5.2.4.3	Conditionnement de la colonne reconstituée	107
5.2.5	Conditions expérimentales	108
5.3	TRAITEMENT DES DONNEES	109
5.3.1	Traitement des données de conductivité électrique et d'atténuation des rayons X	109
5.3.1.1	Analyse par conductivité électrique	109
5.3.1.2	Analyse par atténuation des rayons X	110
5.3.2	Traitement des courbes de percée.....	110
5.4	MODELISATION DES COURBES DE PERCEE ET DES PROFILS DE CONCENTRATION	112
	CONCLUSION.....	114

CHAPITRE 3 - MODELISATION DE LA RETENTION DE Sr ET Cs SUR LE MATERIAU D'ETUDE

	INTRODUCTION	116
1	ELABORATION DE LA BASE DE DONNEES DE RETENTION	116
1.1	CARACTERISATION DES SITES MAJEURS ET DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE SELECTIVITE DES ELEMENTS MAJEURS	116
1.1.1	Illite du Puy	117
1.1.2	Smectite du Wyoming.....	119
1.2	CARACTERISATION DES SITES DE FAIBLE CAPACITE ET DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE SELECTIVITE DES ELEMENTS TRACE	122
1.2.1	Illite du Puy	123
1.2.2	Smectite.....	128
2	EXPERIENCES DE RETENTION DE SR ET CS SUR LE MATERIAU D'ETUDE ET MODELISATION	136
2.1	EXPERIENCES DE RETENTION DE Sr ET Cs SUR LE MATERIAU BO10.....	136
2.2	MODELISATION DE LA RETENTION DE Sr ET Cs SUR LE MATERIAU BO10	137
3	SYNTHESE ET DISCUSSION	141

CHAPITRE 4 - MODELISATION DU TRANSPORT REACTIF DE Sr ET Cs SUR LE MATERIAU D'ETUDE.....

	INTRODUCTION	145
1	EXPERIENCES EN COLONNE A L'ECHELLE CENTIMETRIQUE	145
1.1	CARACTERISATION DE L'ECOULEMENT : EXPERIENCES DE TRANSPORT-NON REACTIF	145
1.2	EXPERIENCES DE TRANSPORT REACTIF DE Sr.....	150
1.2.1	Expériences de transport réactif	150
1.2.2	Modélisation des expériences de transport réactif de Sr.....	151
1.2.2.1	Modèle TEI	151
1.2.2.2	Analyse de sensibilité du modèle TEI	153

1.2.2.3 Comparaison entre simulations obtenues avec des coefficients de sélectivité déterminés en milieu calcique et simulations obtenues avec coefficients de sélectivité déterminés en milieu sodique.....	161
1.2.2.4 Comparaison entre le modèle TEI et un modèle utilisant un Kd constant	162
1.3 EXPERIENCES DE TRANSPORT REACTIF DE Cs	163
1.3.1 Cas de l'expérience 2 de transport du Cs dans la colonne centimétrique (débit Q = 12,46 cm ³ /h).....	165
1.3.2 Cas de l'expérience 3 à faible débit (Q=8,4 cm ³ /h).....	170
1.4 SYNTHESE ET DISCUSSION	171
2 EXPERIENCES EN COLONNE A L'ECHELLE DECIMETRIQUE.....	172
2.1 CARACTERISATION DE L'ECOULEMENT : EXPERIENCES DE TRANSPORT NON-REACTIF	172
2.2 EXPERIENCES DE TRANSPORT REACTIF DE Sr.....	177
2.3 EXPERIENCES DE TRANSPORT REACTIF DE Cs	181
2.4 SYNTHESE ET DISCUSSION	184
3 IMPLICATIONS POUR L'APPROCHE OPERATIONNELLE.....	184
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	187
REFERENCES.....	191
ANNEXE 1 : INVENTAIRE DES DONNEES DE RETENTION DE LA LITTERATURE SUR L'ILLITE ET LA SMECTITE	209
ANNEXE 2 : GAMME D'ETALONNAGE POUR L'ANALYSE DE CATIONS PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE.....	214
ANNEXE 3 : PROTOCOLES UTILISES PAR ERM (BOUCHET (2016)).....	215
ANNEXE 4 : CORRECTION DES COEFFICIENTS DE SELECTIVITE	219
ANNEXE 5: COEFFICIENTS DE SELECTIVITE DU MILIEU SODIQUE	220
ANNEXE 6: ARTICLE (SOUMIS A APPLIED GEOCHEMISTRY).....	221
RESUMES.....	248

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Démarche employée au cours de cette étude	16
Figure 2. Structure de la kaolinite (modifié d'après Caner (2011)).....	21
Figure 3. Structure de l'illite (modifié d'après Caner (2011))	23
Figure 4. Structure des smectites et des vermiculites (modifié d'après Caner (2011))	24
Figure 5. Structure de la chlorite (modifié d'après Caner (2011))	25
Figure 6. Sites d'adsorption associés à la structure de l'illite et de la smectite	28
Figure 7. A : isotherme linéaire ; B : isotherme de Freundlich ; C : isotherme de Langmuir. (D'après Goldberg et al. (2007)).....	36
Figure 8. A : Modèle de la capacité surfacique constante ; B : Modèle de la couche diffuse ; C : Modèle de la triple couche ; D : Modèle CD-MUSIC trois plans. (D'après Goldberg et al. (2007))	39
Figure 9. Courbe de saturation du sodium sur l'illite du Puy (Ly et al. (1991), Gorgeon (1994))	44
Figure 10. Courbe de rétention de Sr en milieu sodique ($I=0,01$ M) sur l'illite en fonction du pH avec la contribution de 4 sites (Poinssot et al. (1999))	47
Figure 11. Courbe de rétention de Cs en milieu sodique ($I=0,1$ M) sur l'illite en fonction de la concentration en Cs à l'équilibre avec la contribution de 2 sites (Poinssot et al. (1999))	48
Figure 12 : Localisation de la carotte BO10 sur le centre de Cadarache	66
Figure 13 : Carotte de sédiment BO10 après usinage	67
Figure 14 : Vue transversale (a) et longitudinale (b) des fissures dans la carotte BO10.....	67
Figure 15 : Dispositif de séparation par sédimentation et colonne de tamis.	70
Figure 16 : Dispositif pour la mesure de masse volumique	72
Figure 17 : Montage de calcimétrie Bernard	74
Figure 18 : Distribution des fractions granulométriques extraites par voie sèche et humide du sédiment BO10	77
Figure 19 : Position de l'échantillon BO10 dans le diagramme de texture.....	78
Figure 20 : Volumes de pores en fonction de la taille des pores sur le matériau brut	80
Figure 21 : Distribution de la CEC selon la granulométrie estimée par voie sèche et voie humide .	83
Figure 22 : Diffractogramme à RX de la fraction $< 25 \mu\text{m}$ de la Ca-illite du Puy	88
Figure 23 : Diffractogramme à RX de la fraction $< 25 \mu\text{m}$ de la Ca-montmorillonite Swy-2.....	88
Figure 24. Dispositif expérimental pour le transport en petite colonne.....	92
Figure 25. Petite colonne de matériau BO10 saturé	94
Figure 26. Concentration en Na, K et Mg lors du conditionnement	96
Figure 27. Dispositif expérimental BEETI.....	100
Figure 28. Montage du dispositif BEETI pour la caractérisation de la colonne de BO10 compacté. La colonne est placée dans l'entrefer du générateur X et du détecteur qui se déplacent le long de la colonne. Un étalon « quotidien » est placé au-dessus de la colonne	100
Figure 29 : Colonne de matériau BO10 compacté (a), détail du compactage (b)	103
Figure 30. Densités apparentes et porosités moyennes de la colonne compactée	103
Figure 31. Distribution de la proportion d'argile BO10 dans la colonne compactée	104
Figure 32. Comparaison entre les densités apparentes mesurées en condition sèche et saturée	105
Figure 33. Comparaison entre la porosité et la teneur en eau	106
Figure 34. Concentration en Na, K et Mg lors du conditionnement de la colonne BEETI du matériau d'étude.....	108
Figure 35. Courbes de saturation des éléments majeurs et modélisation sur l'illite	118
Figure 36. Courbes de saturation des éléments majeurs sur la smectite	120
Figure 37. Modélisation des courbes de saturation de Ca et Na sur la smectite ($I=0,02$ M et $I=0,03$ M).....	121
Figure 38. Modélisation de la courbe de rétention de Ca en milieu sodique ($I=0,05$ M) sur la smectite en fonction de la concentration en Ca à l'équilibre à pH 6,4	121

Figure 39. Modélisation de la courbe de rétention de Ca en milieu sodique ($I=0,05\text{ M}$) sur la smectite en fonction de la concentration en Ca à l'équilibre à pH 10,2	122
Figure 40. Courbe de rétention de Sr en milieu calcique ($I=0,03\text{ M}$) sur l'illite en fonction du pH et modélisation.....	125
Figure 41. Courbe de rétention de Sr en milieu calcique ($I=0,03\text{ M}$) sur l'illite en fonction de sa concentration à l'équilibre à pH=6,5 (adsorption et désorption) et pH=7 (Wahlberg et al. (1965)) et modélisation.....	125
Figure 42. Courbe de rétention de Cs en milieu calcique ($I=0,1\text{ M}$) sur l'illite en fonction de sa concentration à l'équilibre à pH=7 (Missana et al. (2014a)) et modélisation	126
Figure 43. Modélisation des courbes de rétention de Sr en milieu sodique ($[Na]=0,1\text{ M}$) sur l'illite en fonction du pH (Poinssot et al. (1999), Altmann et al. (2014)) à partir des coefficients de sélectivité $K_{2H^+/Sr^{2+}}^{*i}$ obtenus en milieu calcique	127
Figure 44. Modélisation de la courbe de rétention de Cs en milieu sodique ($[Na]=0,1\text{ M}$, pH =7) sur l'illite en fonction de la concentration (Poinssot et al. (1999)) à partir des coefficients de sélectivité K_{H^+/Cs^+}^{*i} obtenus en milieu calcique.....	127
Figure 45. Courbe de rétention de Sr en milieu calcique ($I=0,03\text{ M}$) sur la montmorillonite en fonction du pH et modélisation.....	130
Figure 46. Courbe de rétention de Sr en milieu calcique ($I=0,03\text{ M}$) sur la montmorillonite en fonction de sa concentration à l'équilibre à pH=7,5 (adsorption et désorption) et pH=7 (Wahlberg et al. (1965)) et modélisation.....	130
Figure 47. Courbe de rétention de Cs en milieu calcique ($I=0,03\text{ M}$) sur la montmorillonite en fonction du pH et modélisation.....	131
Figure 48. Courbe de rétention de Cs en milieu calcique) sur la montmorillonite en fonction de sa concentration à l'équilibre à pH=4 et $I=0,03\text{ M}$ (adsorption et désorption), pH=7 et $I=0,03\text{ M}$ (Wahlberg et al. (1965)) et pH=6,5 et $I=0,1\text{ M}$ (Missana et al., 2014b) et modélisation	131
Figure 49. Concentration en Sr ou Cs adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre	132
Figure 50. Modélisation des courbes de rétention de Sr en milieu sodique ($[Na]=0,1\text{ M}$) sur la smectite en fonction du pH (Siroux et al. (2017)) à partir des coefficients de sélectivité $K_{2H^+/Sr^{2+}}^{*i}$ obtenus en milieu calcique	134
Figure 51. Modélisation des courbe de rétention de Cs en milieu sodique ($[Na]=0,1\text{ M}$ et ($[Na]=0,01\text{ M}$) sur l'illite en fonction du pH (Siroux et al. (2017); étude complémentaire) à partir des coefficients de sélectivité K_{H^+/Cs^+}^{*i} obtenus en milieu calcique	134
Figure 52. Modélisation de la courbe de rétention de Cs en milieu sodique ($[Na]=0,01\text{ M}$, pH =4,5) sur l'illite en fonction de la concentration (étude complémentaire) à partir des coefficients de sélectivité K_{H^+/Cs^+}^{*i} obtenus en milieu calcique	135
Figure 53. Courbe de rétention de Sr en milieu calcique ($I=0,03\text{ M}$, pH 6,4) sur le matériau BO10 et modélisation.....	139
Figure 54. Courbe de rétention de Cs en milieu calcique ($I=0,03\text{ M}$, pH 6,4) sur le matériau BO10 et modélisation.....	139
Figure 55. Modélisation de la courbe de rétention de Sr en milieu calcique ($I=0,03\text{ M}$, pH 6,4) sur le matériau BO10 à partir des coefficients $K_{2H^+/Sr^{2+}}^{*i}$ obtenus en milieu sodique ou calcique.....	140
Figure 56. Modélisation de la courbe de rétention de Cs en milieu calcique ($I=0,03\text{ M}$, pH 6,4) sur le matériau BO10 à partir des coefficients obtenus K_{H^+/Cs^+}^{*i} en milieu sodique ou calcique.....	141
Figure 57. Débits mesurés pour les différentes expériences de transport non-réactif	147
Figure 58. Courbes de percée des expériences de transport non-réactif	147
Figure 59. Modélisation des courbes de percée des expériences de transport non-réactif	150
Figure 60. Modélisation des courbes de percée des expériences de transport réactif de Sr par HP1, CrunchFlow et PhreeqC	153
Figure 61. Sensibilité au nombre de mailles	154
Figure 62. Sensibilité au pas de temps maximal.....	154
Figure 63. Sensibilité à la dispersivité	155

Figure 64. Sensibilité au débit	156
Figure 65. Sensibilité à la concentration de la solution de fond	156
Figure 66. Sensibilité à la concentration de la solution d'injection	157
Figure 67. Sensibilité à la CEC.....	158
Figure 68. Sensibilité au rapport illite-smectite.....	158
Figure 69. Sensibilité au coefficient de sélectivité $K_{2H^+/Ca^{2+}}^{*i}$ sur le site Xe de la smectite	159
Figure 70. Sensibilité au coefficient de sélectivité $K_{2H^+/Ca^{2+}}^{*i}$ sur le site Xh de l'illite	160
Figure 71. Sensibilité au coefficient de sélectivité $K_{2H^+/Sr^{2+}}^{*i}$ sur le site Xh de l'illite.....	160
Figure 72. Modélisation des courbes de percée des expériences de transport réactif de Sr à partir des coefficients obtenus en milieu sodique ou calcique.....	161
Figure 73. Comparaison entre notre modèle de transport réactif et un modèle au K_d constant	162
Figure 74. Modélisation des courbes de percée des expériences de transport réactif de Cs	165
Figure 75. Simulation HP1 (modèle TEI) et Hydrus-1D (modèle K_d) de l'expérience 2	167
Figure 76. Simulation HP1 (modèle TEI) et Hydrus-1D (modèle K_d) de l'expérience 2	169
Figure 77. Simulation HP1 (modèle TEI) et Hydrus-1D (modèle K_d) de l'expérience 3	171
Figure 78. Courbes de percée et profils de concentration des expériences de transport non-réactif sur la colonne décimétrique et modélisation avec le module inverse de Hydrus 1-D (Expérience 1) ..	173
Figure 79. Courbes de percée et profils de concentration des expériences de transport non-réactif sur la colonne décimétrique et modélisation avec le module inverse de Hydrus 1-D (Expérience 2) ..	174
Figure 80. Courbes de percée et profils de concentration des expériences de transport non-réactif sur la colonne décimétrique et modélisation avec le module inverse de Hydrus 1-D (Expérience 3) ..	174
Figure 81. Courbes de percée et profils de concentration des expériences de transport non-réactif sur la colonne décimétrique et modélisation avec le module inverse de Hydrus 1-D (Expérience 4) ..	175
Figure 82. Modélisation des courbes de percée des expériences de transport réactif de Sr à l'échelle décimétrique	179
Figure 83. Sensibilité au débit	180
Figure 84. Sensibilité à la dispersivité	180
Figure 85. Simulation avec prise en compte de la diffusion	181
Figure 86. Sensibilité aux proportions de minéraux réactifs	181
Figure 87. Expériences de transport réactif de Cs à l'échelle décimétrique	182
Figure 88. Modélisation des courbes de percée des expériences de transport réactif de Sr à l'échelle décimétrique	183
Figure 89. Diffractogrammes obtenus par ERM sur la fraction $< 25\mu m$ de Ca-BO10.....	218

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Capacités d'échange cationique des minéraux argileux (d'après Caillère et al. (1982)).	33
Tableau 2 : Surfaces spécifiques en fonction des fractions granulométriques par voie sèche et humide	79
Tableau 3 : Surface spécifique et CEC de minéraux argileux (Morel, 1996)	79
Tableau 4 : Masses volumiques réelles, apparentes et porosités sur 5 échantillons de BO10 brut ...	81
Tableau 5 : Analyses chimiques totales en éléments traces et majeurs de la roche totale	81
Tableau 6 : Analyses chimiques totales en éléments traces et majeurs de la fraction < 5 µm	82
Tableau 7 : Capacité d'échange cationique mesurée en échange K/Cs sur les fractions granulométriques acquises par voie sèche et humide et sur la roche totale	83
Tableau 8 : Composition en cations échangeables de la roche totale et des fractions granulométriques extraites par voie sèche et voie humide	84
Tableau 9. Capacités d'échange cationique de la Ca-illite < 25 µm et de la Ca-montmorillonite < 25 µm	85
Tableau 10. Cations échangeables de la Ca-illite < 25 µm et de la Ca-montmorillonite < 25 µm ...	85
Tableau 11. Quantification minéralogique de la fraction < 25 µm décarbonatée du matériau BO10 (par ERM Poitiers)	87
Tableau 12. Caractéristiques de la colonne centimétrique	94
Tableau 13. Paramètres des expériences de transport non-réactif	97
Tableau 14. Paramètres des expériences de transport réactif	97
Tableau 15. Valeurs de densités apparentes et porosités moyennées sur la longueur totale de la colonne	104
Tableau 16. Caractéristiques de la colonne décimétrique	105
Tableau 17. Paramètres des expériences de transport non-réactif	109
Tableau 18. Paramètres des expériences de transport réactif	109
Tableau 19. Paramètres de modélisation utilisés dans les différents codes de transport-réactifs ...	113
Tableau 20. Concentrations de sites et coefficients de sélectivité de l'illite et de la smectite en milieu calcique	132
Tableau 21. Paramètres d'écoulement pour la modélisation des expériences de transport à l'échelle centimétrique	147
Tableau 22. Bilans de masse, retards et dispersivités obtenus des expériences de transport non-réactif sur colonne centimétrique	149
Tableau 23. Bilans de masse, retards et K_d obtenus des expériences de transport réactif de Sr sur colonne centimétrique	151
Tableau 24. Concentration de sites et coefficients de sélectivité pour la modélisation du transport réactif de Sr à l'échelle centimétrique	152
Tableau 25. Bilans de masse, temps de résidence, retards et K_d obtenus des expériences de transport réactif de Cs sur colonne centimétrique	163
Tableau 26. Concentration de sites et coefficients de sélectivité pour la modélisation du transport réactif de Cs à l'échelle centimétrique	164
Tableau 27. Paramètres d'écoulement pour la modélisation des expériences de transport à l'échelle décimétrique	173
Tableau 28. Bilans de masse, retards et dispersivités obtenus des expériences de transport non-réactif sur colonne décimétrique	177
Tableau 29. Bilans de masse, retards et K_d obtenus des expériences de transport réactif de Sr sur colonne centimétrique	178
Tableau 30. Concentration de sites et coefficients de sélectivité pour la modélisation du transport réactif de Sr à l'échelle décimétrique	178
Tableau 31. Concentration de sites et coefficients de sélectivité pour la modélisation du transport réactif de Cs à l'échelle décimétrique	183

Tableau 32. Données de rétention de Na, K, Ca, Sr et Cs sur l'illite.....	209
Tableau 33. Données de rétention de Na, K, Ca, Sr et Cs sur la smectite	211
Tableau 34. Gamme d'étalonnage pour l'analyse de cations par chromatographie ionique.....	214
Tableau 35. Concentrations de sites et coefficients de sélectivité de l'illite et de la smectite en milieu sodique.....	220

INTRODUCTION GENERALE

Les installations nucléaires sont susceptibles de rejeter accidentellement dans l'environnement des polluants chimiques, et plus particulièrement radiotoxiques. Dans le cadre du suivi environnemental de ses installations en conditions nominales d'exploitation ou en situation accidentelle, le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) doit assurer la mise en place de méthodes et d'outils opérationnels permettant de mesurer, contrôler et prédire les rejets de ses installations dans l'atmosphère, les sols et les nappes. Ces calculs d'impact requièrent donc la compréhension du comportement des radionucléides dans les milieux naturels.

Depuis l'arrivée de l'industrie nucléaire dans les années 1940, des radionucléides ont été introduits dans l'environnement par le biais d'accidents nucléaires, d'essais nucléaires ou de stockage de déchets nucléaires. Les radionucléides les plus fréquemment associés à des risques potentiels de contamination des sols des centres nucléaires sont le ^{137}Cs et le ^{90}Sr . Ces radionucléides issus de fissions nucléaires sont principalement ceux mesurés dans les sols après des accidents nucléaires tels que celui de Tchernobyl ou Fukushima (Aarkrog (1987), Filipovic-Vincekovic et al. (1991), Yoshida et al. (2012)). Leur grande solubilité dans les milieux aqueux facilite leur migration dans les sols et sous-sols. Ces radionucléides ont une demi-vie d'une trentaine d'année, ce qui peut avoir de graves conséquences pour les populations avoisinantes en cas de contamination des sols et des nappes phréatiques sous-jacentes, même à l'état de trace. Il est donc important de pouvoir déterminer si une éventuelle contamination pourrait atteindre ces nappes et de prédire sa direction d'écoulement et son temps de résidence dans celles-ci afin de pouvoir alerter les populations. Pour cela, l'étude de la migration de ces éléments dans les sols et les roches encaissant les nappes phréatiques est nécessaire.

La migration d'éléments dans un matériau repose sur le couplage de deux phénomènes complexes : un phénomène de transport où l'élément va migrer avec l'écoulement et un phénomène de rétention chimique permettant à l'élément d'être retenu à la surface du solide, retardant donc la migration. Le couplage de ces deux phénomènes est appelé transport réactif. Il dépend à la fois de la composition de ce matériau et des propriétés d'écoulement du milieu. Cependant la migration de radionucléides dans les sols et les nappes fait intervenir de nombreux phénomènes physico-chimiques ce qui rend son étude complexe. L'objectif de ce travail est de mettre en place un modèle de transport réactif permettant de prédire la migration des radionucléides ^{90}Sr et ^{137}Cs dans les sols et les roches. Pour cela, la connaissance des mécanismes prépondérants intervenants dans les phénomènes de rétention et de transport est indispensable.

De nombreux modèles de transport réactif couplant les modèles de transport (équation d'advection-dispersion, modèle mobile-immobile) avec les modèles de rétention (modèles empiriques, modèles thermodynamiques) existent dans la littérature. Cependant, ces modèles

peinent à être prédictifs. L'une des approches de transport réactif les plus utilisées fait appel aux modèles empiriques pour la rétention. Elle consiste simplement à affecter un coefficient de retard à un modèle de transport vérifié indépendamment des phénomènes de rétention (De Marsily (1981)). Dans ce type d'approche, les propriétés de rétention sont acquises pour des conditions physico-chimiques définies et ne s'appliquent pas à d'autres conditions. Le caractère prédictif de ce type d'approche est donc limité au vu des variabilités des conditions physico-chimiques présentes dans les milieux naturels.

Une seconde approche consiste à coupler un modèle de rétention thermodynamique (modèles de complexation de surface, modèle d'échange d'ions) à un modèle de transport approprié (Voegelin (2001), Steefel et al. (2003)). Cette seconde approche permet de décrire plus précisément les phénomènes de rétention sur de larges gammes de conditions physico-chimiques.

Quel que soit le type de modèle de rétention choisi dans cette approche, la plupart des auteurs préfère une approche de rétention globale considérant les propriétés de rétention spécifiques à un matériau donné au détriment d'une approche additive combinant les propriétés de rétention des minéraux purs constituant le matériau. Ceci est dû à la difficulté d'obtenir une base de données de rétention de nombreux minéraux purs pour pouvoir appliquer le modèle à divers environnements. Dans l'approche globale, les paramètres de rétention déterminés ne sont pas applicables à d'autres milieux naturels.

Les modèles de complexation de surface font appel à de nombreux paramètres difficiles à obtenir (capacitance, surface réactive...). Ces paramètres sont donc généralement ajustés et le caractère prédictif de ces modèles est donc limité. Ces paramètres sont d'autant plus difficiles à obtenir sur des minéraux présents au sein d'un assemblage. Par conséquent, l'approche additive pour modéliser la rétention sur un assemblage minéralogique par des modèles de complexation de surface reste difficile à appliquer.

Au contraire, un modèle de rétention basé sur la théorie thermodynamique des échangeurs d'ions multi-sites (Ly et al. (1991)) permet d'appliquer avec succès l'additivité des propriétés de rétention des minéraux pour modéliser la rétention sur un assemblage minéralogique, une roche ou un sol. Ce modèle prend en compte les phénomènes de rétention des éléments majeurs et des traces sur de larges gammes de conditions physico-chimiques et nécessitent moins de paramètres que les modèles basés sur la complexation de surface. Ce modèle a déjà permis de prédire honorablement la rétention de plusieurs éléments comme Am, Se sur des assemblages (Peynet (2003)), ou Zn sur un sédiment (Tertre et al. (2009)). Il semble donc tout à fait pertinent pour notre étude. En outre, ce modèle couplé au transport a déjà donné des résultats satisfaisants pour la prédiction de la migration de cations majeurs (Lu et al. (2014)). Il reste cependant à tester son applicabilité au cas de la migration d'éléments trace comme Sr et Cs.

Dans le cadre de cette thèse, il a donc été choisi de tester le couplage de ce modèle basé sur la théorie des échangeurs d'ions multi-sites avec un modèle de transport et de l'appliquer au cas de la migration de Sr et Cs dans un sédiment gréso-argileux encaissant la nappe phréatique sous-jacente au centre nucléaire de Cadarache.

La démarche employée au cours de cette thèse est schématisée Fig.1. La première étape de ce travail a consisté à caractériser les propriétés physico-chimiques du matériau et notamment à identifier les minéraux majoritairement acteurs de la rétention. Des expériences de rétention de Sr et Cs sur le matériau d'étude ont été réalisées. L'identification des minéraux réactifs a ainsi permis de constituer une base de données de rétention sur ces minéraux purs nécessaire à l'application du modèle de rétention. Cette base de données a été construite à partir d'une révision critique des données de la littérature, complétée par l'acquisition des données de rétention manquantes. L'élaboration de cette base de données a permis de vérifier dans un premier temps l'applicabilité du modèle de rétention au cas de Sr et Cs sur le matériau d'étude.

Dans un second temps, des expériences de migration de Sr et Cs dans des colonnes de sédiment, à différentes échelles, ont été mises en place. Au préalable, des expériences de transport non-réactif ont permis de déterminer les propriétés d'écoulement du matériau indépendamment des phénomènes de rétention. Enfin, le modèle de rétention a pu être couplé à un modèle de transport, et appliqué au cas de la migration de Sr et Cs dans les colonnes de sédiment.

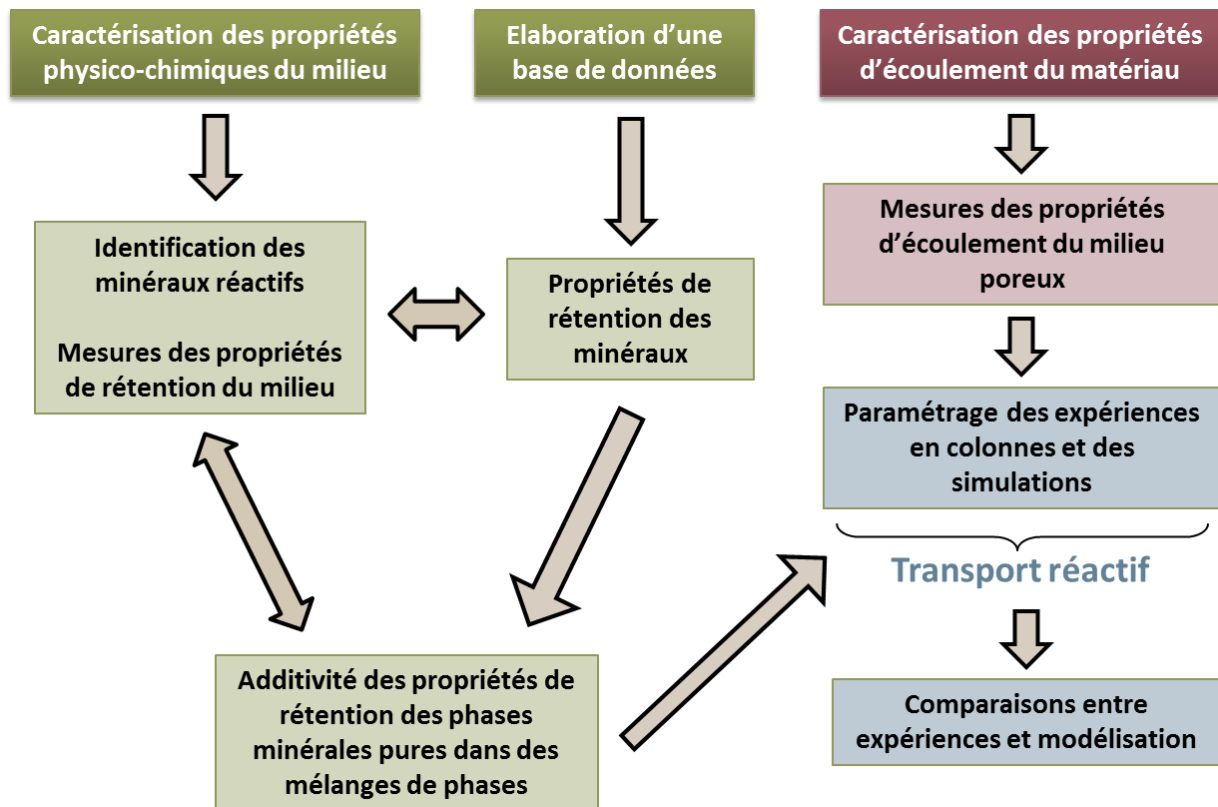


Figure 1. Démarche employée au cours de cette étude

Le premier chapitre de ce manuscrit est une étude bibliographique présentant les outils nécessaires à la compréhension du transport réactif.

Dans un second chapitre sont présentés les matériaux d'étude et les méthodes utilisées pour la réalisation des différentes expériences.

Le troisième chapitre est consacré aux expériences de rétention, à l'élaboration de la base de données et à la modélisation de la rétention sur le matériau d'étude.

Enfin, le dernier chapitre présente les résultats des expériences de transport en colonne et leur modélisation.

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU TRANSPORT REACTIF

INTRODUCTION

La migration de radionucléides dans les sols et les nappes fait intervenir de nombreux phénomènes physico-chimiques ce qui rend son étude complexe. L'objectif de ce travail est de mettre en place un modèle de transport réactif permettant de prédire la migration des radionucléides ^{90}Sr et ^{137}Cs dans un sédiment du site de Cadarache. Pour cela, la connaissance des mécanismes prépondérants intervenants dans les phénomènes de rétention et de transport est indispensable. Afin d'avoir les éléments nécessaires à la compréhension des processus physico-chimiques à l'origine des phénomènes d'adsorption des contaminants et à l'étude du transport réactif, ce chapitre constitue une synthèse bibliographique concernant les principaux minéraux acteurs de la rétention et leur réactivité, les différents modèles de rétention et de transport ainsi que les différents types de couplages chimie-transport pour les modèles de transport réactif existants.

1. REACTIVITE DES MINERAUX

La réactivité des minéraux argileux dans les sols et les roches est principalement due à des réactions de surface. De nombreux auteurs ont étudié les interactions aux interfaces liquide-solide pour essayer d'expliquer la rétention d'éléments sur les minéraux. Plusieurs mécanismes d'interactions de surface peuvent être à l'origine de la rétention d'élément à la surface d'un solide. Il peut s'agir de mécanismes d'adsorption, de complexation, de précipitation ou co-précipitations... Les nombreux travaux et ouvrages de Sposito (1984,1996), Bolt (1991) ou Stumm (1992) rassemblent l'essentiel des mécanismes d'interactions de surface dans les sols.

Le mécanisme de rétention prépondérant dans notre étude est le phénomène d'adsorption qui permet aux molécules de se fixer à la surface d'un solide. Il peut se traduire en termes d'échange d'ions ou de complexation de surface. Le taux d'adsorption d'un élément sur une surface solide peut être exprimé par le rapport entre sa concentration adsorbée et sa concentration en solution. Le mécanisme inverse est une réaction de désorption. La réversibilité de l'adsorption au sens chimique signifie qu'à l'état d'équilibre la réaction de désorption donne un rapport entre concentration adsorbée et concentration en solution identique à celui donné par la réaction d'adsorption dans les mêmes conditions. Il ne s'agit donc pas d'une désorption complète de l'élément. Il faut donc être vigilant quant à la notion de réversibilité dans la littérature.

Parmi les minéraux connus pour leurs propriétés d'adsorption, trois interviennent dans le cadre de notre étude : les minéraux argileux, les oxydes de fer et les carbonates. Nous verrons dans ce paragraphe que la rétention de Sr et Cs sur ces minéraux a déjà fait l'objet de plusieurs études. La réactivité chimique de Sr et Cs en solution et vis-à-vis des minéraux est également présentée.

1.1 Les minéraux argileux

1.1.1 Définition

Le terme « argile » peut être employé pour désigner une classe granulométrique inférieure à 2 μm ou bien des minéraux argileux. Dans la suite de ce mémoire, le terme « argile » désignera les minéraux argileux. Les informations suivantes sont tirées de Gillot (1964), Brindley et Brown (1980), Caillère et Henin (1963), Caillère, Henin et Rautureau (1982a et b), Meunier (2003), Bergaya et al. (2006).

Les minéraux argileux résultent principalement de l'altération naturelle des roches ou de transformations chimiques d'autres minéraux. Ils sont de petite taille, souvent inférieure à 2 μm , ce qui a longtemps rendu difficile l'identification de leur structure cristalline. Avec le développement des techniques d'analyse chimique, de diffraction des rayons X ou de différents types de spectroscopie, leur structure cristalline et leur composition ont pu être mises en évidence. Malgré la diversité de celles-ci, une classification des minéraux argileux a pu être faite.

1.1.2 Structure et classification

Les minéraux argileux sont composés d'un empilement de feuillets, eux-mêmes composés d'une superposition de couches de tétraèdres et d'octaèdres reliés par leurs atomes d'oxygène apicaux en commun. L'espace entre les feuillets est appelé espace interfoliaire (Fig. 2). Les sommets des motifs tétraédriques ou octaédriques sont occupés par des atomes d'oxygène et leur centre par des atomes de plus petites tailles comme Si pour le tétraèdre et Al pour l'octaèdre. Cependant, il se peut que lors de la genèse de ces minéraux, le cation Si^{4+} du tétraèdre soit remplacé par Al^{3+} . De même, le cation Al^{3+} de l'octaèdre peut être remplacé par d'autres cations tels que Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ...

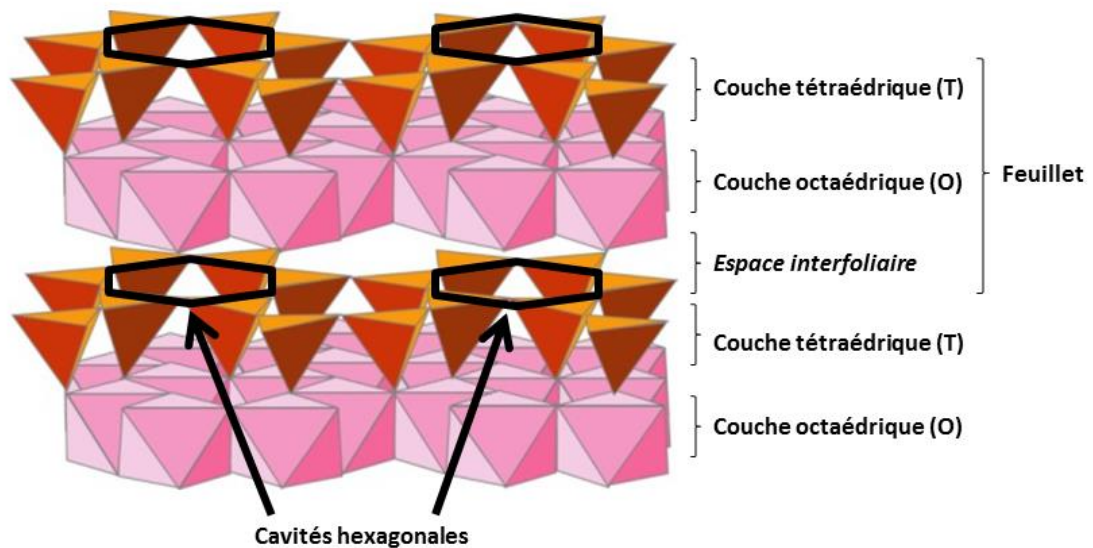


Figure 2. Structure de la kaolinite (modifié d'après Caner (2011))

Les minéraux argileux peuvent avoir une structure phylliteuse, c'est-à-dire qu'ils se présentent sous forme d'empilement parallèle de feuillets continus, ou bien fibreuse, se présentant sous forme d'empilement parallèle de feuillets discontinus. Les minéraux argileux phylliteux sont les plus fréquents. Il s'agit de phyllosilicates (silicates en feuillets).

Les argiles phylliteuses peuvent être classées en plusieurs groupes qui se distinguent principalement par différentes épaisseurs de feuillets qui dépendent du nombre de couches tétraédriques et octaédriques superposées : les minéraux à 7 Å (T.O), les minéraux à 10 Å (T.O.T.), les minéraux à 14 Å (T.O.T.O.) et les interstratifiés.

1.1.2.1. Les minéraux à 7 Å

Les feuillets des minéraux à 7 Å sont constitués par la superposition d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. L'épaisseur constituant le feuillet est ainsi de 7 Å soit 0,7 nm. La structure de ces argiles est aussi appelée T.O. pour tétraédrique-octaédrique ou 1:1.

Le minéral le plus courant de cette catégorie est la kaolinite. Ce minéral ne fait pas ou peu l'objet de substitutions isomorphiques et possède donc la structure la plus simple des minéraux argileux. Sa formule structurale pour une maille est $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.

1.1.2.2. Les minéraux à 10 Å

Pour ces minéraux, les feuillets sont constitués d'une couche octaédrique comprise entre

deux couches tétraédriques. L'épaisseur du feuillet est ainsi de 10 Å soit 1 nm. Lorsque l'espace interfoliaire contient une couche d'eau, l'épaisseur du feuillet est de 12 Å. La structure de ces argiles est aussi appelée T.O.T. ou 2:1.

Les micas, les illites, les smectites et les vermiculites font partie des minéraux de ce groupe. Ce qui permet de les distinguer sont les cations occupant les centres des motifs tétraédriques et octaédriques et l'occupation de la couche interfoliaire. La formule structurale de ce type de minéral pour une maille peut être $[(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{R}^{3+}_{2-y}\text{R}^{2+}_y)(\text{OH})_2]^{(x+y)-}$ ou bien $[(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{R}^{2+}_{3-y-z}\text{R}^{3+}_{y-z})(\text{OH})_2]^{(x-y+2z)-}$ selon si leur structure est dioctaédrique ou trioctaédrique. R^{3+} et R^{2+} peuvent être des cations comme Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} ...

Dans le cas des micas et des illites, des substitutions isomorphiques peuvent se produire au niveau des tétraèdres et des octaèdres. C'est le taux de substitutions octaédriques et tétraédriques qui permettent de distinguer ces types de minéraux entre eux. Pour les micas, les cations Si^{4+} occupant le centre des tétraèdres sont remplacés une fois sur quatre par des cations Al^{3+} ce qui crée un déficit de charge. Ce déficit est alors parfaitement compensé par des ions potassium présents dans l'espace interfoliaire. Ces ions relient ainsi les feuillets de manière ordonnée, les rendant difficilement échangeables. Les micas les plus courants sont la muscovite de formule structurale $(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{Al}_4)(\text{OH})_4\text{K}_2$ et la biotite de formule structurale $\text{Si}_6\text{AlO}_{20}(\text{Fe, Mg})_6(\text{OH})_4\text{K}_2$.

Les illites ont une structure voisine de celle des micas mais pour celles-ci les cations Si^{4+} en position tétraédrique sont remplacés moins d'une fois sur quatre par des cations Al^{3+} . L'espace interfoliaire est également occupé par des ions potassium compensant partiellement le déficit de charge et reliant fortement les feuillets (Fig. 3). Ces liaisons fortes entre les feuillets empêchent l'intrusion d'eau au sein de l'espace interfoliaire, ce qui rend son gonflement impossible. L'épaisseur du feuillet reste donc fixe à 10 Å. Les ions potassium sont ainsi responsables de l'absence de propriété de gonflement des micas et des illites. La formule structurale typique des illites est $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{K}_x$. Une des illites de référence est l'illite du Puy de formule structurale pouvant être $[(\text{Si}_{3.52}\text{Al}_{0.48})\text{O}_{10}(\text{OH})_2] (\text{Al}_{1.17}\text{Fe}_{0.49}\text{Mg}_{0.33})\text{Ca}_{0.04}\text{Na}_{0.12}\text{K}_{0.64}$ (Poinssot et al. (1999)).

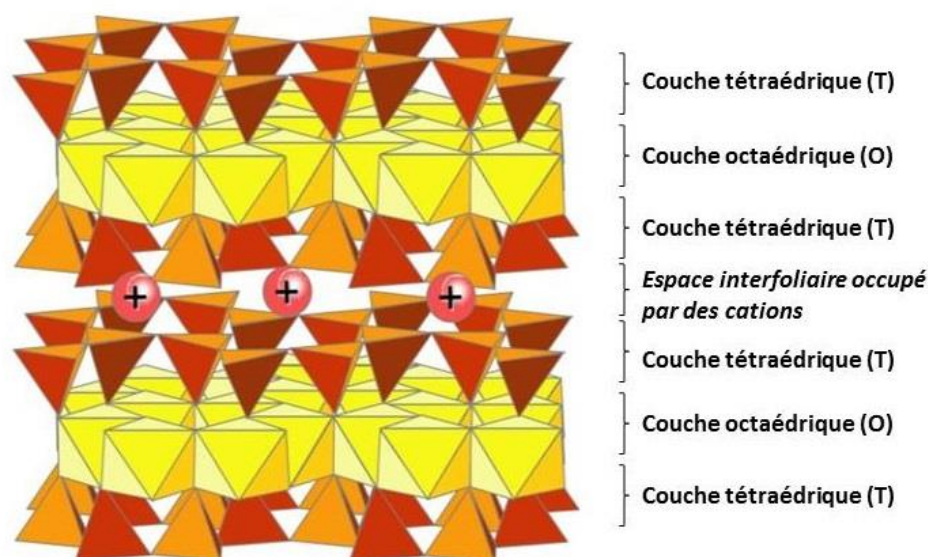


Figure 3. Structure de l'illite (modifié d'après Caner (2011))

Dans le cas des smectites, les substitutions octaédriques et tétraédriques peuvent également se produire. Les déficits de charge générés permettent l'incorporation de cations hydratés d'une ou deux couches d'eau dans l'espace interfoliaire, ce qui procure aux smectites leurs propriétés de gonflement (Fig. 4). L'épaisseur du feuillet peut alors augmenter jusqu'à une valeur proche de 15 Å. Cette épaisseur peut diminuer jusqu'à 10 Å par chauffage et augmenter jusqu'à 20 Å par échange d'ions ou traitement par des polyalcools formant des complexes avec les cations interfoliaires plus ou moins gros selon les cations et l'intensité de charge.

Il existe plusieurs sortes de smectites qui se distinguent par leurs substitutions. Les smectites les plus courantes sont la montmorillonite et la beidellite. Pour les montmorillonites, les substitutions majeures se font au niveau des couches octaédriques tandis que pour les beidellites, elles ont lieu dans les couches tétraédriques. La formule structurale des montmorillonites est $\text{Si}_{4-x}\text{O}_{10}(\text{Al,Fe})^{3+}_{2-y}\text{Mg}^{2+}_y(\text{OH})_2\text{M}_y$ avec y (compris entre 0,65 et 1,3) indiquant la charge résultant des substitutions dans les couches octaédriques et M représentant des cations échangeables compensant le déficit de charges. Une des montmorillonites de référence est la montmorillonite du Wyoming de formule structurale pouvant être $(\text{Si}_{3.98}\text{Al}_{0.02})(\text{Al}_{1.55}\text{Fe}^{3+}_{0.09}\text{Fe}^{2+}_{0.08}\text{Mg}_{0.28})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}_{0.18}\text{Ca}_{0.10}$ (Guillaume (2002)). La formule structurale des beidellites est $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{Al,Fe})^{3+}_2\text{Mg}^{2+}_x(\text{OH})_2\text{M}_x$ avec x (compris entre 0,65 et 1,3) indiquant la charge résultant des substitutions dans les couches tétraédriques et M représentant des cations échangeables compensant le déficit de charges. La beidellite de la mine de Silver City (Idaho, USA) a pour exemple de formule structurale $(\text{Si}_{7.148}\text{Al}_{0.852})(\text{Al}_{3.624}\text{Mg}_{0.18}\text{Fe}^{3+}_{0.224})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}^{+}_{0.948}$ (Gailhanou et al. (2012)).

Les vermiculites sont constituées de feuillets de type mica dans lesquelles ont lieu des

substitutions isomorphiques principalement au niveau des tétraèdres. Les déficits de charges alors engendrés sont généralement compensés par des ions magnésium et parfois calcium dans l'espace interfoliaire (Fig. 4). Les vermiculites possèdent donc des propriétés de gonflement mais celles-ci sont moins importantes que celles des smectites. En effet, le chauffage, les traitements par polyalcools et l'échange de cations entre les feuillets peuvent faire varier l'épaisseur du feuillet de 10 à 14,5 Å seulement. Ceci est dû à la charge des vermiculites qui est plus importante que celle des smectites et aux cations Mg interfoliaires qui forment alors des complexes moins gros. Leur formule structurale est $\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{10}(\text{Mg,Fe})^{2+}_{(3-y)}\text{Fe}^{3+}_y(\text{OH})_2\text{M}_{x-y}$ avec x souvent proche de 1. La vermiculite de Santa Olalla (Espagne) a pour formule structurale $[(\text{Mg}_{2.54}\text{Fe}_{0.25}\text{Al}_{0.17}\text{Ti}_{0.02}\text{Mn}_{0.01})(\text{Si}_{2.75}\text{Al}_{1.25})\text{O}_{10}(\text{OH})_2](\text{Na}_{0.80})$ (Mareschal et al. (2009)).

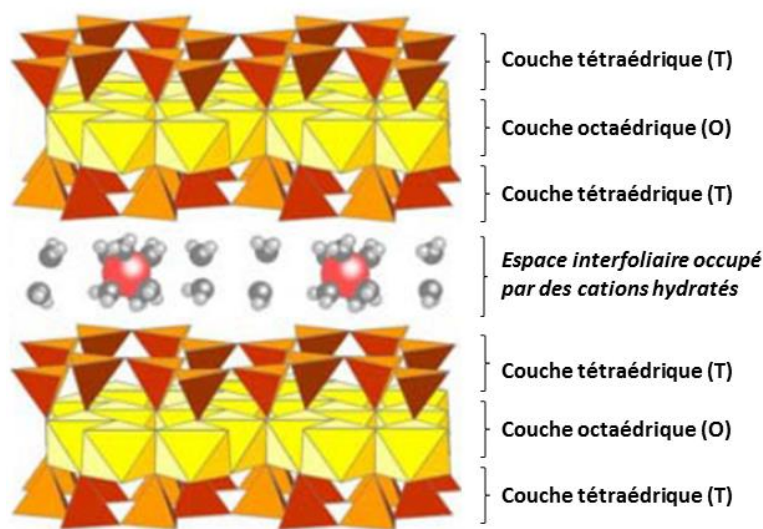


Figure 4. Structure des smectites et des vermiculites (modifié d'après Caner (2011))

1.1.2.3. Les minéraux à 14 Å

Les minéraux à 14 Å sont constitués d'un feuillet comprenant une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (T.O.T.) et d'une couche octaédrique occupant l'espace interfoliaire (Fig. 5). L'épaisseur totale comprenant celle des feuillets et de l'espace interfoliaire est ainsi de 14 Å soit 1,4 nm. La structure de ces argiles est aussi appelée T.O.T.O ou 2:1:1.

Les chlorites sont les minéraux les plus fréquents de ce groupe. La couche en interfoliaire isolée étant chargée positivement, il compense parfaitement le déficit de charge du feuillet et ne permet donc pas aux chlorites de gonfler. L'épaisseur de feuillet des chlorites est fixée à 14 Å. Leur formule structurale est $(\text{Si}_{4-x}\text{R}^{3+}_x)(\text{R}^{2+}_{6-y-z}\text{R}^{3+}_{y-z})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.

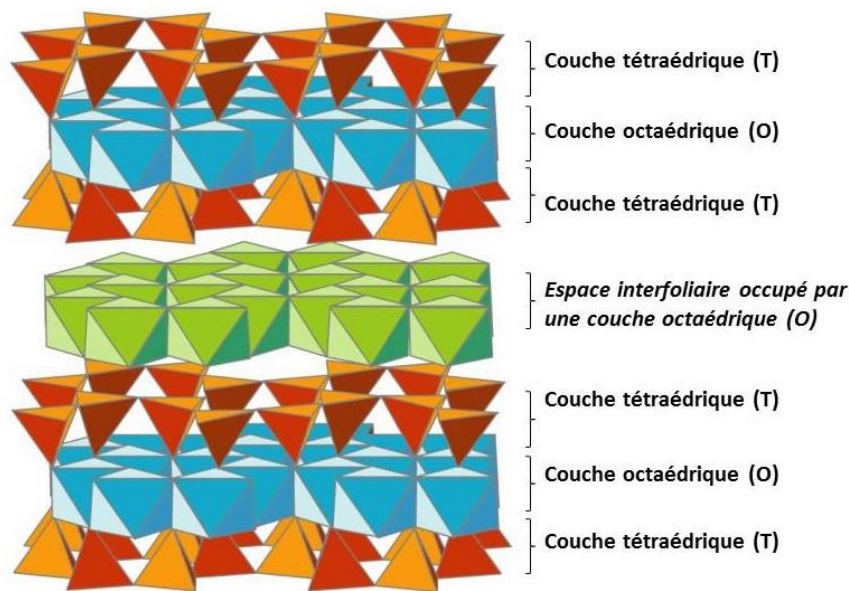


Figure 5. Structure de la chlorite (modifié d'après Caner (2011))

1.1.2.4. Les interstratifiés

Les interstratifiés sont des superpositions de feuillets d'argiles de types différents. Cette alternance de feuillets différents peut être irrégulière avec des proportions différentes. On trouve régulièrement des minéraux interstratifiés illite-smectite, illite-chlorite....

1.1.3 Réactivité et origine de la rétention par les minéraux argileux

Derrière cette structuration et la classification des minéraux argileux se cache une grande diversité de compositions chimiques pour une même espèce de minéral argileux. Cette complexité minéralogique est à l'origine du débat concernant la stabilité thermodynamique des minéraux argileux en solution. De nombreuses études présentent les minéraux argileux comme des solutions solides possédant une stabilité thermodynamique et pouvant être caractérisées par un produit de solubilité (Stoessel (1979), Tardy et Fritz (1981), Aagaard et Helgeson (1983), Garrels (1984), Kittick (1982,1984) Kittrick et Peryea (1988,1989), Rosenberg et al. (1990), Aja et al. (1991)). Au contraire, certains auteurs sont allés jusqu'à considérer les minéraux argileux comme des phases instables (Lippmann (1982), May et al. (1986)). Les différentes études portant sur la dissolution des minéraux argileux ont montré que celle-ci était contrôlée par de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la force ionique, ou encore la taille des particules (Arshad et al. (1972), Köhler et al. (2003,2005), Rozalen et al. (2009)). En effet, une grande quantité d'ion H^+ (pH acide ou

solution très diluée) en solution peut déstabiliser la structure des minéraux par adsorption sur la surface des feuillets (Eeckman et Landelout (1961), Miller et (1968)). Par conséquent, les particules de petites tailles ou bien des rapports solide-solution faibles favoriseront la dissolution. Il est également possible de constater leur dissolution à pH basique par détachement des silicates (Brady et Walther (1989), Baeyens et Bradbury (1997)).

Les minéraux argileux sont reconnus pour leurs propriétés d'adsorption d'ions pour compenser leur déficit de charge structural. Les substitutions isomorphiques constituent l'un des phénomènes à l'origine de cette rétention. Ces substitutions engendrent des déficits locaux de charges au sein des tétraèdres ou octaèdres. Une répartition des charges négatives générées par ces substitutions s'effectue alors au niveau des cavités hexagonales des couches tétraédriques. En effet, ces déficits de charge entraînent des distorsions de la cavité et des réorientations de groupement hydroxyles OH. On observe alors un déficit de charge moyen au niveau de ces cavités. La majorité des cations compensent ces déficits au niveau des cavités hexagonales. Ces déficits de charge constituent alors des sites d'adsorption de cations en surface des feuillets ou dans l'espace interfoliaire par compensation de charges locales (Fig. 6). Selon l'intensité de la charge et la taille de la cavité définies par les distorsions et les réorientations de groupements hydroxyles, les cations compensateurs pourront être plus ou moins chargés ou hydratés et pourront entrer plus ou moins profondément dans la cavité. L'affinité des sites pour certains cations dépend donc de la taille de ceux-ci, de l'intensité de la charge et la taille de la cavité. La quantité de ce type de site correspond donc au nombre de substitutions et est donc limité. Leur localisation résulte de la répartition des charges qui n'est pas forcément homogène.

Un autre phénomène à l'origine de la rétention d'ions concerne les groupements hydroxyles présents en bordure de feuillets ou dans les cavités hexagonales (Fig. 6). Des auteurs comme Thiessen (1942) et Van Olphen (1951) ont mis en évidence l'existence de ce deuxième type de site réactionnel. Thiessen (1942) a pu visualiser au microscope électronique à transmission l'adsorption en milieu acide de particules d'or sur les sites en bordure de la kaolinite, montrant ainsi l'existence d'une charge positive sur ces sites. Van Olphen (1951) a montré l'existence de cette charge positive sur la montmorillonite. Mattson et Wiklander (1940) avaient déjà constaté l'adsorption d'anions sur les argiles en milieu acide et l'avaient expliqué par l'existence de propriétés acido-basiques au sens de Lewis, qui permettent l'échange de la base OH⁻ contre d'autres anions. Schofield (1950) a mis en évidence le caractère amphotère des groupes hydroxyles qui peuvent se protoner ou se déprotoner en fonction du pH, ce qui expliquerait l'adsorption d'anions en milieu acide par l'existence de charges positives et de cations en milieu basique par l'existence de charges négatives. La charge de surface du premier type de site est considérée comme permanente car elle ne dépend pas du pH,

contrairement à la charge de ces sites de bordure. Sur certains minéraux argileux naturels (smectite), les bordures de feuillets représentant une surface beaucoup moins importante que les surfaces basales des feuillets, ces sites sont alors certainement moins nombreux que ceux dus aux substitutions isomorphiques. En revanche, si celui-ci est broyé, il est possible que les sites de bordure se trouvent en plus grand nombre par rapport aux sites de surfaces et jouent un rôle plus important dans la rétention que dans des conditions naturelles. Il faut donc être vigilant lorsque l'on compare le nombre de sites de matériaux de granulométries différentes. Il se peut également qu'en absence de substitutions isomorphiques, il y ait des phénomènes d'adsorption à la surface des feuillets car les oxygènes peuvent se comporter comme des bases de Lewis (Yariv (1992), Michot et al. (1994)). Cependant, Nulens et al. (1998) ont montré que cette surface ne pouvait interagir que faiblement avec les molécules d'eau.

Un troisième type de phénomène de rétention un peu spécifique a été observé. En effet, parmi les nombreuses études concernant la rétention d'éléments par les minéraux argileux, des auteurs comme Sawhney (1970,1972) ou Brouwer et al. (1983) ont pu constater une adsorption sélective et une fixation de certains cations de faible énergie d'hydratation comme Cs^+ et K^+ par les minéraux argileux, particulièrement l'illite, la montmorillonite et la vermiculite, au détriment de cations de plus forte énergie d'hydratation tels que Na^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} . Cette sélectivité s'explique par l'existence d'un 3^{ème} type de site, appelé « frayed-edge site » dans la littérature, situé en bordure de l'espace interfoliaire. En effet, en raison de l'altération des minéraux, l'espace interfoliaire s'agrandit légèrement en bordure de feuillet (environ 1 nm) permettant ainsi l'introduction d'ions de faible taille dans cet espace, comme par exemple des ions ayant leur sphère d'hydratation réduite. Du fait de leur petite taille, ces ions rentrent dans la structure de l'argile et collapsent l'espace interfoliaire, la rendant ainsi plus stable. Ces ions alors fortement retenus du fait de leur proximité avec les feuillets deviennent difficilement ré-échangeables. Ces sites sont relativement beaucoup moins abondants que les sites de bordure et les sites situés sur la surface basale ou l'espace interfoliaire.

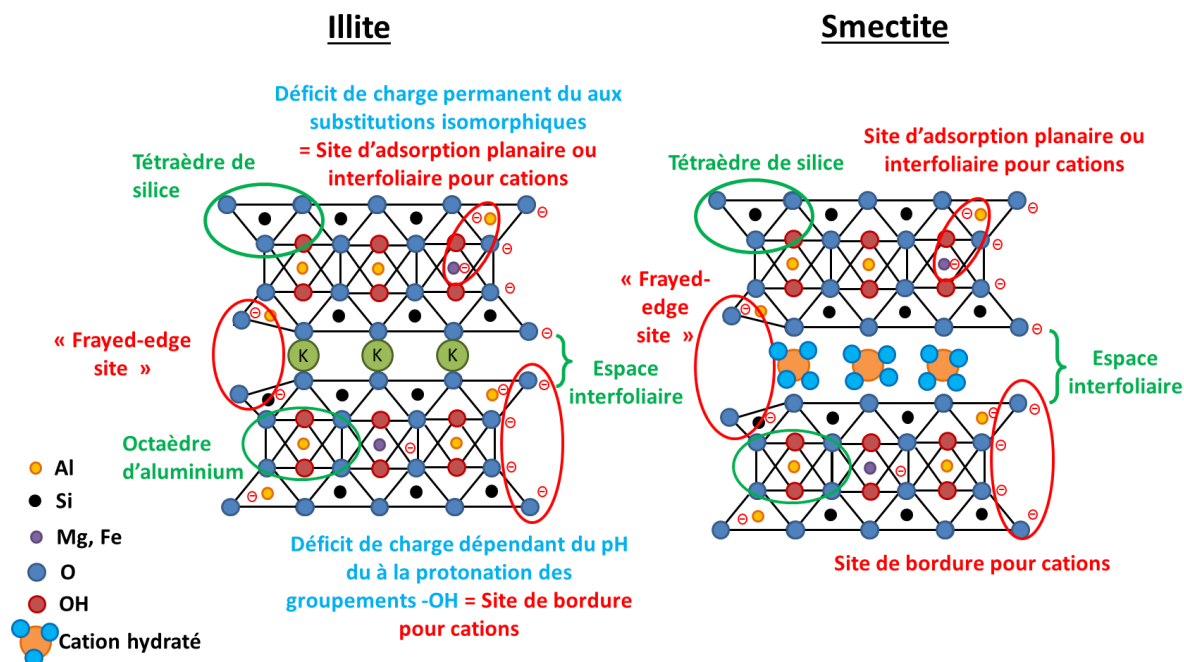


Figure 6. Sites d'adsorption associés à la structure de l'illite et de la smectite

Plusieurs études ont été consacrées à la rétention d'éléments majeurs sur des phases pures en particulier la kaolinite, l'illite et la smectite (Gorgeon (1994), Nolin (1997), Gaucher (1998), Peynet (2003), Reinoso et al. (2014)...). Le césium et le strontium ont également été des éléments étudiés (Poinssot et al. (1999), Missana et al (2008, 2014a et b)...). Un inventaire des données de rétention des éléments majeurs et de Sr et Cs sur les minéraux argileux sera présenté par la suite (§ 2.3).

1.2 Les oxydes de fer

Les oxydes de fer (terme incluant également les hydroxydes et oxyhydroxydes) sont des minéraux fréquemment présents dans les sols et sédiments comme produits d'altération de minéraux primaires riches en fer (pyroxènes, amphiboles, biotites, olivines, pyrites...). La majorité des oxydes de fer est constituée de motifs octaédriques, occupés au centre par un cation Fe^{3+} entouré de 6 ions O^{2-} et OH^- . De même que pour les argiles, les groupements hydroxyles peuvent se protoner ou se déprotoner en fonction du pH, se traduisant ainsi par l'existence de charges positives et négatives en surface. De ce fait, les oxydes de fer peuvent également jouer un rôle important dans le processus de rétention d'ions. Le pH pour lequel la surface d'un oxyde de fer n'est pas chargée est appelé point de charge nulle (PZC). La surface est chargée négativement si $\text{pH} > \text{PZC}$.

Les oxydes de fer existent sous de nombreuses formes qui diffèrent dans leur composition, la valence de Fe et leur structure cristalline (hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), lepidocrite

(Y-FeOOH)...). La goethite (α -FeOOH) est la plus abondante dans les milieux naturels. On retrouvera les caractéristiques des différents oxydes de fer dans les ouvrages de Brown et al. (1978) et Schwertmann et Cornell (2000).

Plusieurs auteurs ont étudié la rétention d'éléments sur les oxydes de fer. Parmi eux, Small et al. (1999) et Hoffmann et al. (2005) ont montré que l'adsorption de Sr sur des oxydes de fer commençait à un pH d'environ 5,5 et atteignait un maximum pour des pH entre 7,5 et 8,5. L'adsorption de cations sur les oxydes de fer concerne donc une gamme de pH restreinte, qui cependant correspond aux pH les plus fréquents en milieux naturels (nappes phréatiques, sols, sédiments...). Jacquier et al. (2001) et Peynet (2003) n'ont pas observé d'adsorption de Cs sur la goethite dans leurs conditions. Cependant, Gossuin et al. (2002) ont également pu mettre en évidence la dépendance au pH de l'adsorption de Cs sur d'autres oxydes de fer.

1.3 Les carbonates de calcium

Les carbonates de calcium sont des minéraux abondants dans le milieu naturel. La forme la plus courante et la plus stable est la calcite de formule CaCO_3 . Les carbonates de calcium sont principalement composés de motifs octaédriques, occupés au centre par un cation Ca^{2+} entouré de 6 ions O^{2-} provenant des carbonates, composés de triangles d'oxygènes et d'un atome de carbone au centre. La réactivité de ces minéraux peut être liée à deux types de groupements fonctionnels, les groupements hydroxyles comme pour les argiles et les oxydes et les groupements carbonates (Brown et al. (1978), Davis et Kent (1990)).

Zachara et al. (1991) ont montré que la calcite pouvait jouer un rôle dans la rétention de certains cations métalliques divalents (Ba, Sr, Cd, Mn, Zn, Co et Ni). Tertre et al. (2012) ont également observé l'adsorption de Ca^{2+} sur la calcite et l'ont interprété par un modèle d'échange d'ions. Très peu d'études existent concernant l'adsorption de Cs sur les carbonates de calcium. Jacquier et al. (2001) et Peynet (2003) ont constaté que le Cs ne s'adsorbait pas sur la calcite.

1.4 Réactivité de Sr et Cs vis-à-vis des minéraux

1.4.1 Sr

L'isotope ^{90}Sr , issu des produits de fission de l'uranium, est l'un des principaux isotopes

rejetés dans l'environnement en cas d'accidents dans des installations nucléaires. Sa période radioactive est de 29,14 ans. Ses éventuels rejets constituent des risques à la fois radiologiques, écologiques et biologiques.

Le strontium est un métal faisant partie de la famille des alcalino-terreux. Du fait de sa taille et de sa position dans le tableau périodique, son comportement est souvent considéré comme analogue à celui du calcium. En solution aqueuse, l'espèce prédominante est Sr^{2+} jusqu'à ce que les conditions de pH et de concentration ($> 10^{-4}$ mol/L) permettent la formation des complexes hydroxylés (SrOH^+) ou, en présence de CO_2 dissous, de complexes carbonatés (SrHCO_3^+ , SrCO_3) ou de précipités de strontianite ($\text{SrCO}_3(\text{s})$).

Dans les eaux naturelles circulant dans les sols et sous-sols le strontium se trouve sous forme Sr^{2+} et est connu pour s'adsorber rapidement (de quelques dizaines de minutes à quelques jours) et de façon réversible sur les minéraux et particulièrement les minéraux argileux qui ont une grande capacité d'échange (voir §1.5). En effet, des études de la littérature (Torstenfelt et al. (1982), Hsu et al. (1994), Galambos et al. (2013)) ont montré que l'adsorption de Sr et Cs sur des roches et sols contenant de l'illite et de la smectite se faisait par des processus d'échange d'ions et était rapide (quelques heures). La quantité de Sr adsorbé sur les minéraux argileux apparaît généralement linéaire en fonction de sa concentration (Wahlberg et al. (1965), Rafferty (1981), Poinssot et al. (1999), Missana et al. (2008)).

L'étude de la réversibilité des réactions d'adsorption donne des informations quant à la capacité et la facilité de l'élément à se désorber. Cette notion est intéressante pour l'étude du transport réactif. Cela permet de savoir si l'élément va migrer facilement ou s'il va être retenu longtemps. Nous devons rester vigilant quant à cette notion de réversibilité car certains auteurs n'hésitent pas à parler d'irréversibilité lorsque tout l'élément n'est pas désorbé. De plus, certains de ces auteurs étudient la réversibilité avec des éléments chimiques n'intervenant pas dans la réaction d'adsorption d'origine (NH_4^+ , EDTA...). La réversibilité d'adsorption de Sr au sens propre sur des minéraux (oxydes de fer ou argileux), des sols et des roches a été observée par des auteurs comme Ohnuki et Kozai (1994), Axe et al. (1998), Chen et Hayes (1999), Wang et Staunton (2005), Savoye et al. (2015). Cette réversibilité d'adsorption de Sr et sa grande solubilité en font un élément particulièrement mobile. Cependant, certains auteurs (Ohnuki (1994), Parkman et al. (1998)) ont constaté que sur certains minéraux du sol (calcite, anhydrite...) par analogie de leurs propriétés chimiques, Sr pouvait se substituer à Ca et que l'adsorption de Sr n'était alors pas entièrement réversible. Le comportement chimique de Sr proche de Ca fait de ce dernier élément son principal compétiteur pour les sites d'adsorption, d'autant plus que Ca se trouve souvent à des concentrations largement supérieures à celles de Sr dans le milieu naturel.

1.4.2 Cs

Tout comme ^{90}Sr , ^{137}Cs est issu des produits de fission de l'uranium et est l'un des principaux isotopes rejetés dans l'environnement en cas d'accidents dans des installations nucléaires. Sa période radioactive est de 30,23 ans.

Le césium est un métal alcalin. La grande solubilité des sels de Cs et sa faible complexation avec des ligands organiques ou inorganiques font que sa précipitation est difficile et que l'espèce prédominante en solution aqueuse est Cs^+ .

De même que pour Sr, le césium se trouve donc sous forme Cs^+ dans les eaux naturelles et est connu pour s'adsorber rapidement (de quelques dizaines de minutes à quelques jours) sur les minéraux du sol et particulièrement les minéraux argileux par des processus d'échange d'ions (Torstenfelt et al. (1982), Hsu et al. (1994)). Contrairement à Sr, l'adsorption de Cs sur les minéraux argileux dépend de sa concentration et sera plus importante à des faibles concentrations (Wahlberg et Fishmann (1962), Poinssot et al. (1999) Missana et al. (2014a et b)).

Sa réversibilité d'adsorption reste cependant controversée. En effet, la réversibilité d'adsorption de Cs en présence d'illite ou de vermiculite n'a pas toujours été observée dans le temps imparti des expériences (jusqu'à 16 jours pour Comans et al. (1991) et 24 h pour Bellenger et Staunton (2008)). La présence de sites de forte affinité (« Frayed-edge sites ») pour le Cs en bordure d'espace interfoliaire de l'illite est à l'origine de la forte adsorption de Cs par fermeture de cet espace (Sawhney (1972), Brouwer et al. (1983), Cornell (1993)). La désorption de Cs présent sur ces sites semble donc plus difficile ce qui rend cet élément moins mobile que Sr. Cependant, cela ne signifie pas que sur des temps d'expériences plus long le Cs ne se désorbe pas. De plus, la présence de ce phénomène n'est pas toujours mise en évidence puisqu'il dépend notamment de la nature du cation compétiteur, de la force ionique de la solution (Koning et al. (2004)). En effet, Gorgeon (1994) a pu constater une réversibilité d'adsorption de Cs sur l'illite du Puy en milieu NaCl 1 M sur une durée d'expérience de quelques heures. Il n'est donc pas incompatible d'avoir une réversibilité d'adsorption de Cs en présence d'illite. Le principal cation compétiteur de Cs pour les sites d'adsorption est K due à leur propriétés chimiques proches.

1.5 La capacité d'échange cationique

Notre étude concernant l'étude de césium et de strontium se trouvant sous forme de cations en solution, on ne s'intéressera pas à l'adsorption d'anions. La capacité d'échange cationique (CEC) d'un minéral définit le nombre de moles de charges positives que celui-ci peut adsorber par masse de minéral. Elle s'exprime couramment en mmol/100g ou en meq/100g (1 milliéquivalent de charge

+ (meq) = 1 mmol d'un élément mono-chargé).

Plusieurs méthodes de mesure de CEC existent. Elles sont basées sur des échanges entre les cations présents sur les sites d'échange des minéraux argileux et les cations en solution. Ces méthodes ont été rassemblées par Bergaya et al. (2006). D'une manière générale, le principe de mesure de CEC consiste à mettre en contact un excès de cation ayant une plus forte affinité pour le minéral que les cations présents à l'origine à sa surface. Ces derniers sont ainsi relâchés en solution par échange cationique. La CEC est ensuite déterminée soit :

- (i) en mesurant la quantité de cations d'origine remis en solution,
- (ii) en mesurant ce qu'il reste en solution du cation introduit en excès,
- (iii) en mesurant la quantité de cations introduits en excès qui est retenue sur le minéral par un nouvel échange de ces cations par un excès de cations de plus forte affinité, permettant ainsi de les libérer en solution et de les quantifier. La quantité de cations relâchés en solution rapportée à la masse du solide correspond alors à la valeur de CEC.

Les cations organiques étant plus favorables aux échanges que les cations inorganiques, ceux-ci et particulièrement le bleu de méthylène ont souvent été employés pour mesurer la CEC. Cependant, leur grande taille ne permettant pas toujours l'accès aux sites situés dans l'espace interfoliaire, la valeur de CEC mesurée par cette méthode est souvent sous-estimée.

La valeur de CEC peut dépendre du pH de la solution. En effet, certains sites d'échange peuvent être réactifs ou non selon le pH. De plus, la forme des cations en solution dépend du pH et la valeur de CEC repose sur une quantité de cations de charges connues. Ainsi, si le cation est présent en solution sous différentes formes de charges différentes, la mesure sera faussée. Il est important d'opérer dans des conditions où le cation aura une forme prédominante et de charge connue.

Une méthode courante est l'utilisation de l'ion ammonium NH_4^+ . Cette méthode permet un échange à un pH bien défini (pH 7 pour NH_4OAc ou pH 8,5 pour NH_4Cl). Cependant, cette méthode prend du temps car elle nécessite plusieurs lavages à l'ammonium pour que l'échange se fasse complètement. De plus, la détermination de la quantité de NH_4^+ fixée peut demander des analyses pouvant s'avérer laborieuses (titrage Kjeldahl, acidimétrie, colorimétrie...).

D'autres cations d'échange couramment employés sont les métaux alcalins et alcalino-terreux tels que Cs^+ , K^+ , les métaux de transitions et les complexes organométalliques (cobaltihexamine $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$...). La méthode avec les métaux alcalins et alcalino-terreux nécessite également plusieurs lavages pour que l'échange se fasse complètement. L'utilisation des métaux tels que Cs^+ , K^+ n'est pas restreinte à un pH précis et la détermination de leur concentration en solution est relativement simple (chromatographie ionique). Ainsi, nous privilégierons ce type de méthode dans notre étude. Nous choisirons donc des cations d'échange pouvant accéder aux mêmes sites que les cations étudiés.

Les valeurs de CEC fréquemment attribuées aux minéraux argileux sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1. Capacités d'échange cationique des minéraux argileux (d'après Caillère et al. (1982))

Minéraux argileux	CEC (meq/100g)
Kaolinite	3-15
Illite	10-40
Montmorillonite	80-150
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

Les différences de valeurs de CEC pour un même minéral dans la littérature s'expliquent par le fait que les mesures ont été effectuées par différentes méthodes (ammonium, cobaltihexamine...) sur différents lots de minéral n'ayant pas exactement la même composition chimique.

Une des illites de référence est l'illite du Puy. Gorgeon (1994) a évalué sa CEC à 21,2 meq/100g par la méthode de la cobaltihexamine. Gaucher (1998) a mesuré une CEC de 23,2 meq/100g par échange avec un cation organique, le violet cristallisé. Baeyens et Bradbury. (2004) ont confirmé ces valeurs en trouvant une CEC de 22,5 meq/100g en utilisant Cs.

La montmorillonite du Wyoming est une des montmorillonites de référence. Sa CEC a été évaluée à 83,8 meq/100g par Gorgeon (1994), à 87.5 meq/100g par Sauzéat et al. (2001) et 91 meq/100g par Michot et al. (2004) par la méthode de la cobaltihexamine. De même, Baeyens et Bradbury (1997) ont mesuré une CEC de 87 meq/100g par une méthode de dilution isotopique.

Les valeurs de CEC pour les oxydes de fer et les carbonates sont en revanche plus difficiles à trouver puisqu'ils ne présentent que des charges variables dépendant du pH. Cependant, concernant les carbonates, Tertre et al. (2012) ont mesuré une valeur de CEC de 0,12 meq/100g sur de la calcite pure. Cette valeur est proche de la valeur de CEC d'un sable calcaire publiée par Fuller

et al. (1987) qui est de 0,7 meq/100g. On peut remarquer que ces valeurs sont beaucoup plus faibles que celles des minéraux argileux.

2. MODELISATION DE LA RETENTION

L'adsorption de cations sur les minéraux peut-être interprétée par des modèles empiriques simples ou bien par différents mécanismes plus complexes tels que de la complexation de surface ou de l'échange d'ions.

2.1 Les modèles empiriques

Les phénomènes d'adsorption sont souvent décrits par des modèles empiriques, tels que les isothermes d'adsorption linéaires, de Freundlich ou de Langmuir. Les isothermes d'adsorption relient la concentration à l'équilibre d'un soluté en solution et la quantité de soluté adsorbé à la surface d'un solide à une température constante. Il en existe de nombreuses sortes et nombreuses variantes. Seuls les plus utilisés sont présentés ci-après. Pour plus d'informations concernant les isothermes d'adsorption, le lecteur pourra notamment se référer à Davis et Kent (1990), Stumm (1992), Goldberg et al. (2007) et Limousin et al. (2007).

2.1.1 Isotherme linéaire

L'isotherme la plus simple est l'isotherme linéaire (ou approche K_d) qui suppose que la concentration de soluté adsorbé S (mol/kg) est proportionnelle à la concentration de soluté en solution C (mol/L) (Fig. 7). Il s'exprime de la façon suivante :

$$S = K_d C \quad (1)$$

avec K_d (L/kg) le coefficient de distribution solide-liquide qui est constant pour des conditions physico-chimiques du milieu fixées. Cette isotherme a été fréquemment appliquée pour étudier l'adsorption d'éléments en trace du fait de sa simplicité d'utilisation (Goldberg et al. (2007)). Cependant, ce coefficient dépend fortement des conditions du milieu et il est difficile de l'utiliser pour prédire l'adsorption d'éléments dans des milieux naturels dont les conditions physico-chimiques sont variables (Davis et Kent (1990)). De plus, cette isotherme ne traduit pas de limite au

phénomène d'adsorption, or il existe un nombre de sites d'adsorption limité (Goldberg et al. (2007)).

2.1.2 Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich (1926) s'exprime de la façon suivante :

$$S = K_F C^n \quad (2)$$

avec K_F et n des coefficients empiriques. Lorsque $n=1$, l'isotherme correspond à l'isotherme linéaire. Lorsque n est différent de 1, l'isotherme atteint un maximum d'adsorption. Cette équation est généralement appliquée aux solides dont les propriétés de surface ne sont pas homogènes (plusieurs types de sites...) (Stumm (1992)).

2.1.3 Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir (1918) s'exprime de la façon suivante :

$$S = S_{\max} \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (3)$$

avec $S_{\max}$ (mol/kg) la quantité maximale qui peut être adsorbée à la surface du solide et K_L (L/mol) la constante de Langmuir qui représente la force avec laquelle le soluté est lié au solide. Cette isotherme introduit un seuil maximum d'adsorption (Fig. 7). Initialement élaboré pour l'adsorption monocouche de gaz, cette isotherme n'est valable que pour une adsorption monocouche sur des sites possédant tous la même énergie d'adsorption (Stumm (1992)).

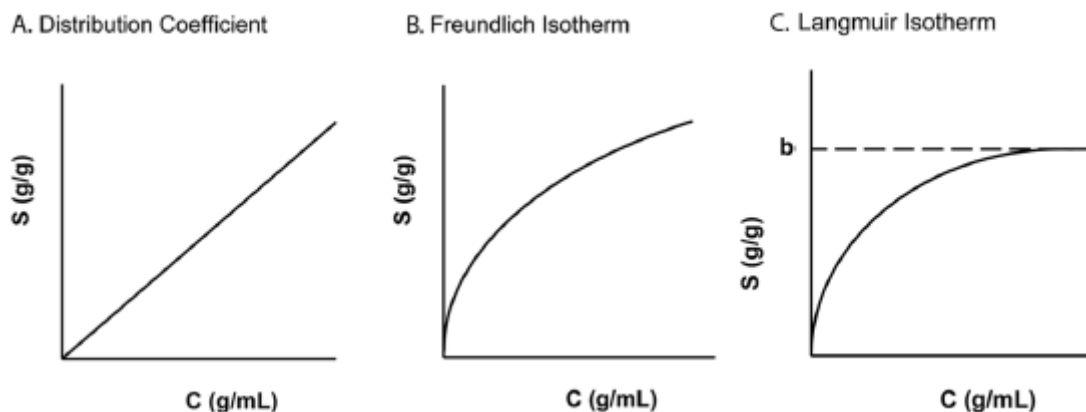


Figure 7. A : isotherme linéaire ; B : isotherme de Freundlich ; C : isotherme de Langmuir.
(D'après Goldberg et al. (2007))

2.2 Les modèles thermodynamiques

Les modèles empiriques ne permettant pas de prendre en compte la variabilité des conditions physico-chimiques du milieu, plusieurs théories basées sur les lois de la thermodynamique des équilibres chimiques ont par la suite pu être mises au point afin de pallier à cette difficulté : la complexation de surface et l'échange d'ions. Plusieurs modèles de rétention découlent de ces théories.

2.2.1 Les modèles de complexation de surface

Les modèles de complexation de surface considèrent les interactions à la fois chimiques et électrostatiques entre les ions en solution et les surfaces solides chargées. Ils sont basés sur la théorie de la double couche électrique qui définit deux couches de charges opposées séparées par une certaine distance. La surface chargée du solide constitue la première couche. Les modèles existants diffèrent dans la définition de la deuxième couche.

Cette notion de double couche électrique a d'abord été employée par Helmholtz (1879), assimilant l'interface solide-solution à un condensateur plan, c'est-à-dire que les charges compensatrices des charges de surface ou adsorbées se trouvent sur un plan situé à une certaine distance de la surface. Le potentiel électrique est ainsi linéaire entre la surface du solide et ce plan.

Gouy (1910) et Chapman (1913) décrivent la couche des ions compensateurs par une

distribution diffuse de ceux-ci à partir de la surface. Le potentiel électrique décroît progressivement avec la distance à l'interface. Cette couche diffuse est aussi appelée couche diffuse de Gouy-Chapman.

Stern (1924) suggère de combiner les couches de Helmholtz et Gouy-Chapman et sépare ainsi la deuxième couche en une couche « compacte » ou couche de Stern, où des ions s'accumulent selon un plan de Helmholtz (o) pour compenser la charge de surface, suivie d'une couche diffuse (couche de Gouy-Chapman) dans laquelle la solution s'homogénéise progressivement par agitation thermique.

Le potentiel électrique décroît donc linéairement dans la couche de Stern en s'éloignant de la surface chargée, puis continue de décroître de façon convexe en entrant dans la couche de Gouy-Chapman. Le plan de séparation de la couche compacte et de la couche diffuse est noté (d). Les ions spécifiquement adsorbés dans la couche compacte sont généralement H^+ et OH^- du fait de leur grande affinité.

Ces différentes approches de la double couche électrique ont donné lieu à des modèles de complexation de surface prenant en compte les interactions électrostatiques et les interactions chimiques de surface. Cependant ces modèles privilégient les interactions chimiques aux interactions électrostatiques (Stumm (1992)). Les plus connus et les plus utilisés sont présentés ci-après (Fig. 8).

2.2.1.1. Modèle de la couche diffuse

La notion de couche diffuse a été incorporée dans de nombreux modèles. Le modèle de la couche diffuse (DLM) développé par Stumm et al. (1970) considère l'existence d'une couche compacte et d'une couche diffuse (Fig. 8). Ce modèle suggère que les ions spécifiquement adsorbés dans le plan noté (o), créent une charge de surface σ_0 ($C.m^{-2}$) qui est compensée par une charge σ_d ($C.m^{-2}$) provenant des ions présents dans la couche diffuse. Ce modèle est alors caractérisé par les relations suivantes :

$$\sigma_0 + \sigma_d = 0 \quad (4)$$

$$\psi_d = \psi_0 \quad (5)$$

$$\sigma_d = -\sqrt{8RT\varepsilon I} \sinh\left(\frac{Fz\psi_d}{2RT}\right) \quad (6)$$

avec ψ_0 (V) le potentiel électrique de surface du solide, ψ_d (V) le potentiel électrique de la couche diffuse, R ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) la constante des gaz parfaits, T (K) la température, ϵ (F/m) la permittivité diélectrique, I (mol/L) la force ionique de la solution, F (C) la constante de Faraday et z la valence de l'électrolyte.

Dans ce modèle, la force ionique est prise en compte dans la relation entre la charge de surface du solide et le potentiel électrique de surface du solide.

2.2.1.2. Modèle de la capacité surfacique constante

Le modèle de la capacité surfacique constante (CCM) élaboré par Schindler et al. (1968) est un cas particulier du modèle présenté précédemment. En effet, ce modèle considère la couche diffuse comme un plan et par conséquent est applicable seulement si la solution a une force ionique élevée. De plus, l'interface solide-solution se comporte comme un condensateur plan. La charge de surface σ_0 (C.m^{-2}) est alors proportionnelle au potentiel électrique de surface Ψ_0 (V) selon la relation :

$$\sigma_0 = C. \psi_0 \quad (7)$$

avec C (F.m^{-2}) la capacité du condensateur.

2.2.1.3 Modèle de la triple couche

Les modèles précédents n'acceptant pas la présence d'ions autres que H^+ et OH^- dans la couche compacte, le modèle de la triple couche (TLM) développé par Davis et Leckie (1978 a et b) à partir des travaux de Yates et al. (1974) décompose la couche compacte en deux parties séparées par un plan de Helmholtz noté (β). Ce plan permet alors d'accueillir des ions de la solution autres que H^+ et OH^- . La couche compacte est alors composée d'une couche de Helmholtz interne et d'une couche de Helmholtz externe. Ce modèle fait intervenir les relations suivantes :

$$\sigma_0 + \sigma_d + \sigma_\beta = 0 \quad (8)$$

$$\sigma_0 = C_1(\psi_0 - \psi_\beta) \quad (9)$$

$$\sigma_d = -\sqrt{8RT\epsilon I} \sinh\left(\frac{Fz\psi_d}{2RT}\right) = C_2(\psi_d - \psi_\beta) \quad (10)$$

avec σ_β (C.m⁻²) la charge de la surface β , ψ_β (V) le potentiel électrique de la surface β et C_1 et C_2 (F.m⁻²) les capacités des condensateurs des couches de Helmholtz internes et externes.

2.2.1.4 Les modèles MUSIC

Les modèles MUSIC (**M**ulti- **S**ite **C**omplexation) et CD-MUSIC (**C**harge **D**istribution-**M**USIC) conçus par Hiemstra et al. (1989) et Hiemstra et Riemsdijk (1996) permettent de différencier les types de sites réactionnels contrairement aux modèles classiques. Ces types de sites peuvent être identifiés à l'aide de considérations cristallographiques et leur réactivité acido-basique est déterminée à partir d'équilibres de formation de complexes hydroxyles en solution.

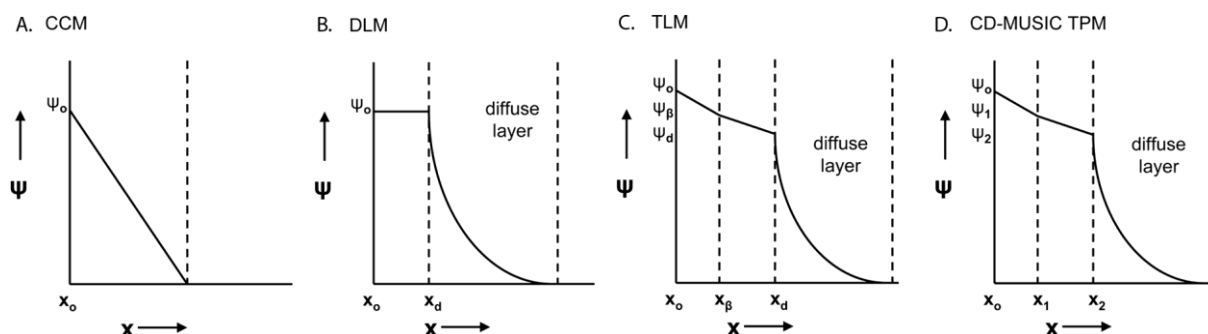


Figure 8. A : Modèle de la capacité surfacique constante ; B : Modèle de la couche diffuse ; C : Modèle de la triple couche ; D : Modèle CD-MUSIC trois plans. (D'après Goldberg et al. (2007))

2.2.2 Les modèles d'échange d'ions

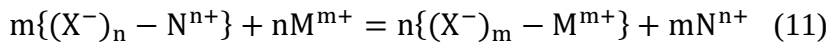
Lors de ses études concernant la fixation de substances chimiques par les sols, Way (1850) a mis en évidence un phénomène d'échange d'ions entre le solide et la solution. Ces observations ont conduit des chimistes comme Trémillon (1965) à la conception de modèles d'échange d'ions dans le but d'isoler des composés présents en solution sur des solides.

Ces modèles prennent en compte deux phases, l'une solide constituée par l'interface solide-solution et l'autre par la solution. Les réactions d'échanges sont considérées comme immédiates et réversibles. A l'équilibre, ces phases sont considérées homogènes, non miscibles et électriquement neutres. Ainsi, les modèles d'échange d'ions s'affranchissent de paramètres électrostatiques difficilement mesurables contrairement aux modèles de complexations de surface. Ces modèles présentent alors peu de paramètres ajustables et ne nécessitent que des paramètres macroscopiques

mesurables expérimentalement. Ils s'appliquent à tout système constitué par une phase solide présentant des charges de surface et une phase liquide non miscibles. Les zones où sont localisées les charges constituent des sites d'échange.

2.2.2.1 Théorie

Une réaction d'échange entre un ion N^{n+} et un ion M^{m+} sur un site chargé X^- s'écrit :



La loi d'action de masse décrivant cette réaction donne la constante d'équilibre suivante :

$$K_{N^{n+}/M^{m+}} = \frac{((X^-)_m - M^{m+})^n (N^{n+})^m}{((X^-)_n - N^{n+})^m (M^{m+})^n} \quad (12)$$

avec $K_{N^{n+}/M^{m+}}$ la constante d'équilibre et les activités des espèces adsorbées et en solution entre parenthèses.

Les activités des espèces en solution sont obtenues à partir de l'équation :

$$(M^{m+}) = \gamma_{M^{m+}} [M^{m+}] \quad (13)$$

avec $[M^{m+}]$ la concentration des ions M^{m+} en solution (mol/L) et $\gamma_{M^{m+}}$ le coefficient d'activité des ions M^{m+} en solution (L/mol).

Les coefficients d'activité peuvent être calculés à partir des formules de Davis ou Debye-Hückel. Les activités des espèces adsorbées restent inconnues. Cependant, il existe des conventions définissant des constantes apparentes appelées coefficients de sélectivité permettant de s'affranchir de ces activités telles que celles de Vanselow, Gapon ou Gaines-Thomas. Cette dernière est la plus utilisée dans la littérature.

2.2.2.2 Formalisme Gaines-Thomas

La convention Gaines-Thomas suppose que l'activité des ions adsorbés est égale à leurs fractions équivalentes. L'activité des espèces adsorbées s'écrit alors :

$$((X^-)_m - M^{m+}) = f_M^{GT} \cdot \frac{m[(X^-)_m - M^{m+}]}{m[(X^-)_m - M^{m+}] + n[(X^-)_n - N^{n+}]} = f_M^{GT} \cdot \frac{m[(X^-)_m - M^{m+}]}{CEC} \quad (14)$$

Avec f_M^{GT} le coefficient d'activité de Gaines-Thomas des ions adsorbés, $[]$ la concentration des ions adsorbés et CEC la capacité d'échange cationique (mol/kg).

Le coefficient de sélectivité de Gaines-Thomas s'exprime alors :

$$K_{M^{m+}/N^{n+}}^{GT} = K_{N^{n+}/M^{m+}} \cdot \frac{(f_N^{GT})^n}{(f_M^{GT})^m} \quad (15)$$

2.2.2.3 Modèle des échangeurs d'ions multi-sites

La théorie thermodynamique des échangeurs d'ions multi-sites élaborée par Ly et al. (1991) considère les minéraux comme des échangeurs d'ions caractérisés par des sites d'adsorption chargés négativement. Cette théorie des échangeurs d'ions multi-sites repose sur les lois de la thermodynamique chimique. Par conséquent, cette théorie ne permet pas d'identifier les sites ni de les situer dans la structure du minéral. Il s'agit donc d'une approche macroscopique, qui ne prend pas en compte la structure des minéraux.

D'une manière générale, pour un échange d'ions N^{n+}/M^{m+} sur un site de type i noté X_i , on a la réaction suivante :

$$m\{(X_i^-)_n - N^{n+}\} + nM^{m+} = n\{(X_i^-)_m - M^{m+}\} + mN^{n+} \quad (16)$$

avec la constante d'équilibre :

$$K_{N^{n+}/M^{m+}}^i = \frac{((X_i^-)_m - M^{m+})^n (N^{n+})^m}{((X_i^-)_n - N^{n+})^m (M^{m+})^n} \quad (17)$$

Dans cette théorie, les coefficients d'activité des ions adsorbés ne pouvant être calculés, leur rapport est considéré comme étant égal à 1. Par conséquent, une constante apparente (coefficient de sélectivité) peut être déterminée facilement. Notons $K_{N^{n+}/M^{m+}}^{*i}$ le coefficient de sélectivité associé à la réaction d'échange entre un ion N^{n+} et un ion M^{m+} sur un site de type i :

$$K_{mN^{n+}/nM^{m+}}^{*i} = \frac{[(X_i^-)_m - M^{m+}]^n [N^{n+}]^m \gamma_{N^{n+}}^m}{[(X_i^-)_n - N^{n+}]^m [M^{m+}]^n \gamma_{M^{m+}}^n} \quad (18)$$

Afin de prendre en compte les formes libres et complexées d'un cation M^{m+} dans les équations, on peut définir une relation entre la concentration des ions sous forme libre $[M^{m+}]$ et la concentration des ions sous forme complexée $[M]$ de la manière suivante :

$$[M^{m+}] = \frac{[M]}{\alpha_{M^{m+}}} \quad (19)$$

avec $\alpha_{M^{m+}}$ le coefficient de Ringböm pour le cation libre M^{m+} . Ce coefficient n'est pas une constante, il dépend du pH, du type de ligand potentiellement présent en solution et de sa concentration.

Cette théorie présente la spécificité de prendre en compte les échanges avec le proton H^+ et par conséquent celui-ci est considéré comme le cation compétiteur de référence et les constantes d'échanges d'ions sont écrites par rapport à ce proton.

Les échanges du cation M^{m+} avec le proton H^+ sur un type de site i noté X_i sont décrits par :

$$m\{(X_i^-) - H^+\} + M^{m+} = \{(X_i^-)_m - M^{m+}\} + mH^+ \quad (20)$$

La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit :

$$K_{mH^+/M^{m+}}^i = \frac{((X_i^-)_m - M^{m+})(H^+)^m}{(X_i^- - H^+)^m (M^{m+})} = \frac{((X_i^-)_m - M^{m+}) \cdot 10^{-m \cdot pH}}{(X_i^- - H^+)^m (M^{m+})} \quad (21)$$

Le coefficient de sélectivité associé s'exprime donc :

$$K_{H^+/M^{m+}}^{*i} = \frac{[(X_i^-)_m - M^{m+}] [H^+]^m \gamma_{H^+}^m}{[(X_i^-) - H^+]^m [M^{m+}] \gamma_{M^{m+}}^m} = \frac{[(X_i^-)_m - M^{m+}] \cdot 10^{-m \cdot pH}}{[(X_i^-) - H^+]^m [M^{m+}] \gamma_{M^{m+}}^m} \quad (22)$$

Si on considère la saturation d'un site de type i par les cations M^{m+} et H^+ seulement, la concentration de site de type i noté CE_i est égale à la somme des concentrations des espèces adsorbées :

$$CE_i = [X_i^- - H^+] + m[(X_i^-)_m - M^{m+}] \quad (23)$$

La concentration totale de M^{m+} adsorbé correspond à la somme des concentrations adsorbées sur chaque type de sites :

$$[M^{m+}]_{\text{totale}} = \sum_i [(X_i^-)_m - M^{m+}] \quad (24)$$

avec la concentration de M^{m+} adsorbé sur un type de site i s'écrivant :

- Si M^{m+} est monovalent ($m=1$), la concentration de M^+ adsorbé sur un site de type i s'écrit :

$$[X_i^- - M^+] = \frac{CE_i}{1 + \frac{1}{K_{H^+}^{*i} \gamma_{M^+} \frac{[M]}{\alpha_{M^+}}} 10^{-pH}} \quad (25)$$

- Si M^{m+} divalent ($m=2$), la concentration de M^{2+} adsorbé sur un site de type i s'écrit :

$$[(X_i^-)_2 - M^{2+}] = \frac{CE_i}{2} + \frac{1}{8} \frac{10^{-2pH}}{K_{2H^+/M^{2+}}^{*i} \gamma_{M^{2+}} \frac{[M]}{\alpha_{M^{2+}}}} - \frac{1}{8} \sqrt{\left(\frac{10^{-2pH}}{K_{2H^+/M^{2+}}^{*i} \gamma_{M^{2+}} \frac{[M]}{\alpha_{M^{2+}}}} \right)^2 + 8CE_i \frac{10^{-2pH}}{K_{2H^+/M^{2+}}^{*i} \gamma_{M^{2+}} \frac{[M]}{\alpha_{M^{2+}}}}} \quad (26)$$

La concentration de cation M^{m+} adsorbé sur l'ensemble des sites peut être déterminée à partir de la mesure expérimentale d'un coefficient de distribution solide-liquide K_d s'exprimant :

$$K_d = \frac{\sum_i [(X_i^-)_m - M^{m+}]}{[M^{m+}]} \quad (27)$$

Avec $[M^{m+}]$ la concentration totale des ions en solution à l'équilibre.

Par exemple, la courbe de saturation de l'illite par Na^+ (Fig. 9) en fonction du pH fait apparaître des paliers de saturation. Ces différents paliers peuvent être interprétés en termes de saturation successive de différents types de sites d'adsorption. Un palier correspond donc à la concentration d'un type de site. De plus, on observe l'augmentation de la quantité de Na^+ adsorbé en fonction du pH, ce qui peut s'expliquer par un remplacement de H^+ par Na^+ progressif avec l'augmentation du pH. Ce type de courbe permet seulement de caractériser les concentrations de site majeur. Par exemple, on peut lire directement sur la Fig. 9 que l'illite dispose d'un 1^{er} site de concentration 13,1 meq/100g correspondant au 1^{er} palier et d'un 2^{ème} site de concentration 4,3 meq/100g correspondant au 2^{ème} palier. Les types de sites et leurs densités étant propres au minéral (propriété intrinsèque), les valeurs de concentrations de site obtenues ne dépendent pas de

l'élément choisi pour les déterminer. Il est cependant possible que certaines conditions expérimentales (concentration de la solution initiale...) ou certains éléments ne mettent pas en évidence tous les paliers de saturation. En effet, plus la concentration en solution du cation étudié est faible plus la courbe est translatée vers les pH basiques et inversement. Il suffit de diviser ou multiplier la concentration par 10 pour déplacer la courbe d'une unité pH. La courbe peut également être plus ou moins translatée en fonction de l'affinité de l'élément étudié pour les sites. Plus l'affinité est grande, plus la courbe est déplacée vers les pH acides. Nous avons vu précédemment (§1.1.3) qu'il existe également des sites de très faibles concentrations ayant une affinité particulière pour certains éléments. Ces sites étant en très faible concentration et n'étant mis en évidence que pour certains éléments, ils ne sont pas identifiables par ce type de courbe.

Les équations précédentes permettent d'interpréter ces courbes de saturation. En utilisant les concentrations de sites majeurs directement mis en évidence sur ce type de courbe, des coefficients de sélectivité K_{H^+/Na^+}^{*i} peuvent être obtenus pour chaque type de site par ajustement numérique des équations précédentes avec les résultats expérimentaux. Ainsi Gorgeon (1994) reproduit honorablement ses données expérimentales en incorporant deux sites de concentration 13,1 meq/100g et 4,3 meq/100g et en ajustant numériquement les deux coefficients de sélectivité K_{H^+/Na^+}^{*i} correspondants. Notons que les concentrations de sites majeurs déterminées sont considérées propres à l'échangeur et par conséquent ne dépendent pas de l'élément étudié. Ces courbes de saturation permettent ainsi de déterminer pour chacun des sites d'adsorption les coefficients de sélectivité associés $K_{mH^+/M^{m+}}^{*i}$.

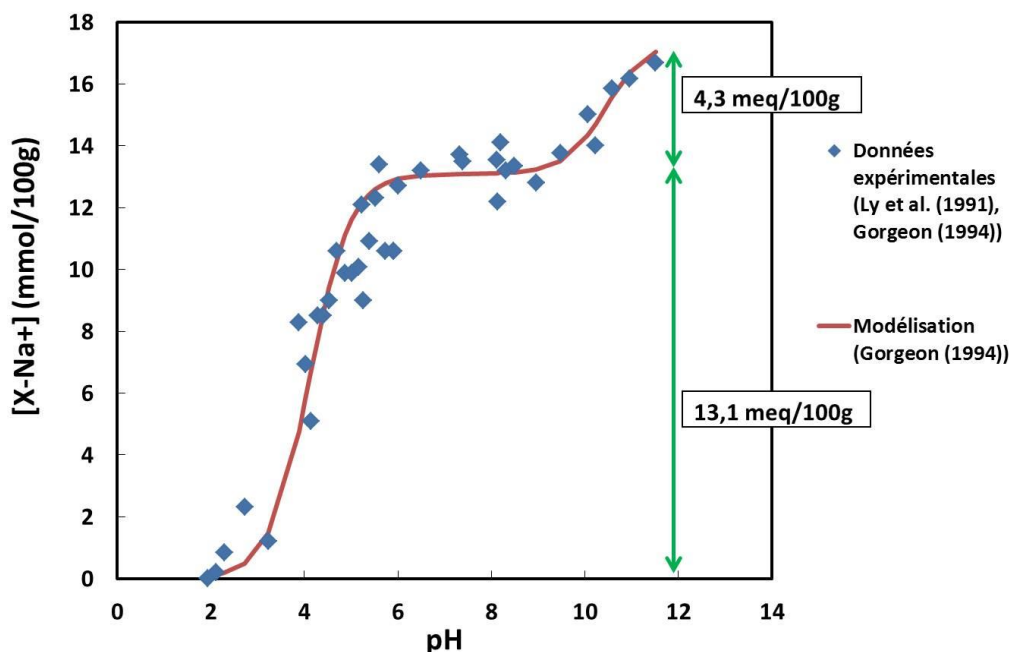


Figure 9. Courbe de saturation du sodium sur l'illite du Puy (Ly et al. (1991), Gorgeon (1994))

Si on considère maintenant la compétition entre les cations d'une solution aqueuse M^+ , N^+ et H^+ pour la saturation d'un site de type i , la concentration de site de type i , CE_i , égale à la somme des concentrations d'espèces adsorbées s'exprime :

$$CE_i = [X_i^- - H^+] + [(X_i^-) - M^+] + [(X_i^-) - N^+] \quad (28)$$

En prenant les échanges avec H^+ comme référence, on obtient :

$$CE_i = [X_i^- - H^+](1 + K_{H^+/M^+}^{*i} \frac{\gamma_{M^+}[M^+]}{\gamma_{H^+}[H^+]} + K_{H^+/N^+}^{*i} \frac{\gamma_{N^+}[N^+]}{\gamma_{H^+}[H^+]}) \quad (29)$$

On obtient ainsi la concentration de M^+ adsorbé :

$$[X_i^- - M^+] = \frac{CE_i \cdot K_{H^+/M^+}^{*i} \frac{\gamma_{M^+}[M^+]}{\gamma_{H^+}[H^+]}}{1 + K_{H^+/M^+}^{*i} \frac{\gamma_{M^+}[M^+]}{\gamma_{H^+}[H^+]} + K_{H^+/N^+}^{*i} \frac{\gamma_{N^+}[N^+]}{\gamma_{H^+}[H^+]}} \quad (30)$$

Ou bien en factorisant par $K_{H^+/M^+}^{*i} \frac{\gamma_{M^+}[M^+]}{\gamma_{H^+}[H^+]}$ (égale à $K_{H^+/M^+}^{*i} \frac{\gamma_{M^+} \frac{[M]}{\alpha_{M^+}}}{10^{-pH}}$)

$$[X_i^- - M^+] = \frac{CE_i}{1 + \frac{10^{-pH}}{K_{H^+/M^+}^{*i} \gamma_{M^+} \frac{[M]}{\alpha_{M^+}}} + \frac{K_{H^+/N^+}^{*i} \gamma_{N^+} \frac{[N]}{\alpha_{N^+}}}{K_{H^+/M^+}^{*i} \gamma_{M^+} \frac{[M]}{\alpha_{M^+}}}} \quad (31)$$

On peut donc remarquer qu'en présence d'un ion compétiteur N^+ , la concentration de cation M^+ adsorbé diminue. L'intensité de cette diminution va dépendre de la concentration de N^+ et de son affinité pour les sites, évaluée par le coefficient de sélectivité K_{H^+/N^+}^{*i} .

Ainsi, si on considère l'adsorption d'un ion métallique Me^{k+} en concentration trace ou non dans le milieu contenant M^{m+} comme principal compétiteur, la concentration de site de type i noté CE_i est égale à la somme des concentrations d'espèces adsorbées et s'écrit :

$$CE_i = [X_i^- - H^+] + m[(X_i^-)_m - M^{m+}] + k[(X_i^-)_k - Me^{k+}] \quad (32)$$

- Si Me^{k+} est monovalent ($k=1$) en présence de M^+ , la concentration de Me^+ adsorbé sur un site de type i s'écrit :

$$[X_i^- - Me^+] = \frac{CE_i}{1 + \frac{10^{-pH}}{K_{H^+/Me^+}^i \gamma_{Me^+} \frac{[Me]}{\alpha_{Me^+}}} + \frac{K_{H^+/M^+}^i \gamma_{M^+} \frac{[M]}{\alpha_{M^+}}}{K_{H^+/Me^+}^i \gamma_{Me^+} \frac{[Me]}{\alpha_{Me^+}} + \frac{K_{H^+/M^+}^i \gamma_{M^+} \frac{[M]}{\alpha_{M^+}}}} \quad (33)$$

- Si Me^{k+} est monovalent ($k=1$) en présence de M^{2+} , la concentration de Me^+ adsorbé sur un site de type i s'écrit :

$$[X_i^- - Me^+] = \frac{-(A+1) + \sqrt{(A+1)^2 + 8CE_i A^2 B}}{4A^2 B} \quad (34)$$

$$\text{Avec } A = \frac{10^{-pH}}{K_{H^+/Me^+}^i \gamma_{Me^+} \frac{[Me]}{\alpha_{Me^+}}} \text{ et avec } B = \frac{K_{2H^+/M^{2+}}^i \gamma_{M^{2+}} \frac{[M]}{\alpha_{M^{2+}}}}{10^{-2pH}}$$

- Si Me^{k+} est divalent ($k=2$) en présence de M^+ , la concentration de Me^{2+} adsorbé sur un site de type i s'écrit :

$$[(X_i^-)_2 - Me^{2+}] = \frac{1}{8} (4CE_i + C^2 D - \sqrt{C^4 D^2 + 8CE_i C^2 D}) \quad (35)$$

$$\text{Avec } C = 1 + \frac{K_{H^+/M^+}^i \gamma_{M^+} \frac{[M]}{\alpha_{M^+}}}{10^{-pH}} \text{ et avec } D = \frac{10^{-2pH}}{K_{2H^+/Me^{2+}}^i \gamma_{Me^{2+}} \frac{[Me]}{\alpha_{Me^{2+}}}}$$

- Si Me^{k+} est divalent ($k=2$) en présence de M^{2+} , la concentration de Me^{2+} adsorbé sur un site de type i s'écrit :

$$[(X_i^-)_2 - Me^{2+}] = \frac{1}{16} \frac{(\sqrt{8CE_i (EF+1)} + F - \sqrt{F})^2}{(EF+1)^2} \quad (36)$$

$$\text{Avec } E = \frac{K_{2H^+/M^{2+}}^i \gamma_{M^{2+}} \frac{[M]}{\alpha_{M^{2+}}}}{10^{-2pH}} \text{ et avec } F = \frac{10^{-2pH}}{K_{2H^+/Me^{2+}}^i \gamma_{Me^{2+}} \frac{[Me]}{\alpha_{Me^{2+}}}}$$

Ces équations peuvent permettre l'interprétation de deux types de courbes d'adsorption d'un élément en compétition avec un autre.

Le premier type de courbe consiste à tracer l'adsorption d'un élément Me^{k+} à concentration initiale fixée dans un milieu aqueux contenant M^{m+} en fonction du pH (exemple de Sr en milieu sodique sur l'illite, Fig. 10). Sur une large gamme de pH, ce type de courbe fait apparaître la contribution de tous les types de sites majeurs existants dépendant du pH. Cependant ce type de courbe ne laisse pas apparaître clairement la contribution éventuelle d'un site de faible

concentration et de forte affinité pour un élément. Le deuxième type de courbe consiste à tracer l'adsorption d'un élément Me^{k+} dans un milieu en présence M^{m+} en fonction de sa concentration à l'équilibre ou de sa concentration adsorbée à pH fixé. Contrairement aux courbes d'adsorption en fonction du pH, ce type de courbe ne permet pas de déceler la contribution de tous les sites majeurs dépendant du pH, mais peut mettre en évidence la contribution éventuelle d'un site de faible concentration et de forte affinité pour un élément (exemple de Cs en milieu sodique sur l'illite, Fig. 11). A partir de ces deux types de courbes, il est possible d'ajuster numériquement les coefficients de sélectivité $K_{kH^+/Me^{k+}}^{*i}$ en fixant les concentrations des sites et les coefficients de sélectivité du cation compétiteur $K_{mH^+/M^{m+}}^{*i}$. D'après les lois de la thermodynamique des équilibres chimiques, les coefficients de sélectivité $K_{kH^+/Me^{k+}}^{*i}$ sont identiques, qu'elles soient déterminées en milieu sodique ou calcique. Notons qu'il est possible de calculer le coefficient $K_{kM^{m+}/mMe^{k+}}^{*i}$ (permettant de quantifier l'effet de la compétition entre M^{m+} et Me^{k+}) à partir des rapports des coefficients $K_{mH^+/M^{m+}}^{*i}$ et $K_{kH^+/Me^{k+}}^{*i}$.

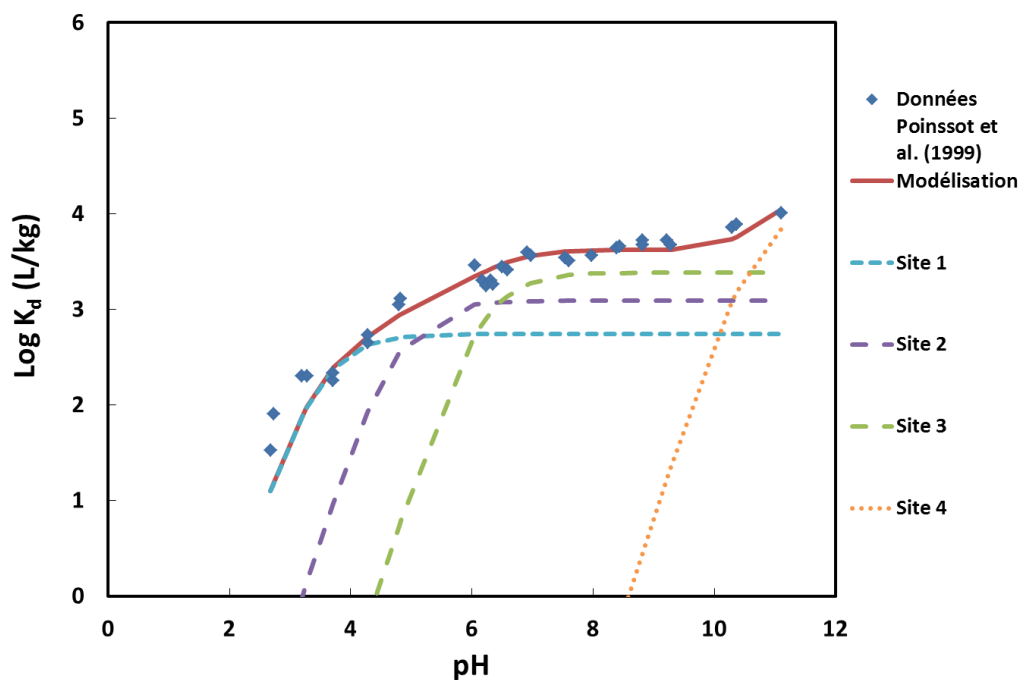


Figure 10. Courbe de rétention de Sr en milieu sodique ($I=0,01$ M) sur l'illite en fonction du pH avec la contribution de 4 sites (Poinssot et al. (1999))

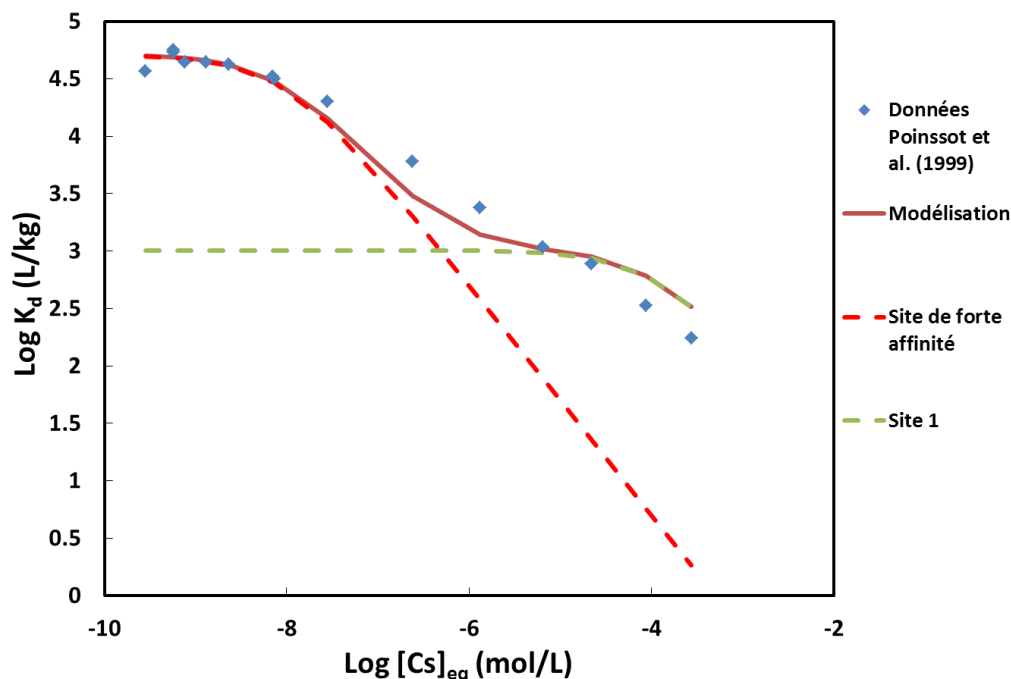


Figure 11. Courbe de rétention de Cs en milieu sodique ($I=0,1$ M) sur l'illite en fonction de la concentration en Cs à l'équilibre avec la contribution de 2 sites (Poinssot et al. (1999))

2.2.3 Les modèles mixtes

Il existe également dans la littérature des modèles de rétention « mixtes » faisant intervenir à la fois la complexation de surface et l'échange d'ions. Bradbury et Baeyens (1997,1999 et 2000) ont eu recours à ce type de modèle pour interpréter l'adsorption de Zn sur la smectite et de Cs sur l'illite. Dans ce modèle mixte, un modèle de complexation de surface a été utilisé pour décrire l'adsorption sur les groupements hydroxyles tandis que le modèle d'échange d'ions de formalisme Gaines-Thomas permet de décrire l'adsorption sur les sites dus aux substitutions isomorphiques. Néanmoins le terme électrostatique du modèle de complexation de surface a dû être supprimé pour pouvoir reproduire correctement les résultats expérimentaux.

2.3 Choix du modèle de rétention

Les isothermes d'adsorption ont souvent été utilisées pour décrire la rétention d'éléments sur une surface solide (Muljadi et al. (1966), Anderson et al. (1976), Altin et al. (1998), Limousin et al. (2007)). Cependant, les paramètres ajustés sur ces isothermes dans des conditions physico-chimiques précises ne permettent généralement pas de décrire l'adsorption dans d'autres conditions, notamment en présence de cations compétiteurs en solution (El Aamrani et al. (2002), Kurosawa et

al. (2006), Vandenhove et al. (2007)). Ces modèles ne prennent pas en compte la variabilité des conditions physico-chimiques et ne peuvent donc pas être prédictifs.

Contrairement aux isothermes d'adsorption, les modèles basés sur la thermodynamique des équilibres chimiques prennent en compte les réactions chimiques qui ont lieu aux interfaces solide-solution ainsi que la variabilité des conditions physico-chimiques. Ils sont alors mieux appropriés que les isothermes pour modéliser des phénomènes de transport réactif où les concentrations de soluté et donc les K_d vont varier. Ces modèles peuvent prendre en compte les différents types de site ainsi que les compétitions entre les différents ions. Ils sont donc plus robustes.

Les modèles de complexation de surface reposent sur une description microscopique de l'interface solide-liquide faisant appel à de nombreux paramètres difficilement accessibles expérimentalement. On est donc confronté à un grand nombre de paramètres ajustables qui rendent ces modèles difficilement prédictifs. Les modèles de complexation de surface ont été élaborés pour traiter des interfaces avec les oxydes. Par conséquent, l'application de ces modèles aux argiles est actuellement plus restreinte que pour les oxydes (Schindler et Stumm (1987), Goldberg et Glaubig (1986)). De plus, certains auteurs (Davis et al. (1998, 2004), Payne et al. (2004); Landry et al. (2009), Schaller et al. (2009), Reich et al. (2010), Dong et al. (2012)) ont constaté qu'il était difficile d'interpréter l'adsorption d'éléments sur des phases poly-minérales à partir des propriétés de chaque minéral par des modèles de complexations de surface contrairement aux modèles d'échange d'ions. Certains paramètres, notamment les aires des surfaces réactives, sont particulièrement difficiles à obtenir. Il est donc nécessaire d'acquérir des paramètres spécifiques à chaque matériau étudié qui ne sont pas transposables à divers environnements.

Les modèles d'échange d'ions initialement conçus permettent seulement d'interpréter les échanges d'ions en termes d'équilibre et non pas de mécanismes réactionnels. Ainsi, ils considèrent que tous les sites ont le même comportement. Cependant, il s'est avéré que ces modèles ne considérant qu'un seul type de sites n'étaient pas suffisants pour interpréter les données expérimentales. Sawhney (1972) a pu distinguer différents mécanismes d'échange d'ions selon le type de site d'échange de phyllosilicates (sites de bordures, interfoliaires...). Ces différents types de site d'échange ont par la suite été introduits dans les modèles d'échange d'ions existants. Brouwer et al. (1983) ont proposé un modèle à trois sites pour interpréter l'adsorption de Cs sur l'illite tandis que Poinssot et al. (1999) ont montré que seuls deux sites étaient nécessaires. Un modèle similaire à ce dernier a été proposé par Zachara et al. (2002) pour interpréter l'adsorption de Cs sur un sédiment micacé. Bradbury et Baeyens (2000) ont proposé un modèle d'adsorption de Cs à trois sites prenant en compte les variations de concentrations de Cs dans le but d'être applicables aux roches argileuses naturelles. En comparant des modèles à un site et des modèles multi-sites, Voegelin et al. (2000) a constaté que le modèle multi-sites donnait une meilleure description de l'adsorption de cations majeurs (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) sur un sol acide. Cependant, quel que soit le nombre de sites pris

en compte dans ces modèles, les formalismes classiques (Gaines-Thomas, Vanselow, Gapon...) ne reproduisent souvent pas complètement les données expérimentales. Cela peut s'expliquer en partie par la méconnaissance des activités des espèces adsorbées et une prise en compte incomplète des échanges de cations avec le proton H^+ ou de l'adsorption d'espèces complexées.

Le modèle des échangeurs d'ions multi-sites, présenté précédemment, introduit la contribution du proton et l'adsorption de cations sous forme libre et complexée. Ce modèle a principalement été appliqué aux minéraux argileux pour caractériser les propriétés de rétention de nombreux éléments. Ly et al (1991), Gorgeon (1994), Nolin (1997), Gaucher (1998), Reinoso et Ly (2014) ont pu décrire et modéliser le comportement d'éléments majeurs (Na, K, Ca, Mg, Cs) et en traces (Cs, Am, Np, Se) en milieu sodique sur des phases pures (kaolinite, illite et smectite) à l'aide du modèle des échangeurs d'ions multi-sites. Jacquier et al. (2004) ont également utilisé ce modèle pour décrire le comportement d'éléments majeurs sur l'argilite du Tournemire, composée essentiellement de différents types d'argiles (kaolinite (47%), illite (26%), montmorillonite (4%)). Peynet (2003) a montré que ce modèle pouvait être appliqué à un mélange de plusieurs minéraux, dont les propriétés d'adsorption résultaient des propriétés intrinsèques aux phases pures qui composaient ce mélange (montmorillonite, calcite, goethite), mettant ainsi en évidence le caractère prédictif de ce modèle. Plus récemment, ce modèle a été appliqué par Savoye et al. (2012, 2015) pour interpréter l'adsorption de Cs et Sr sur une argilite du Callovo-Oxfordien en considérant les propriétés de rétention de l'illite et de la smectite.

Par conséquent, un des avantages de ce modèle est qu'il peut s'appliquer à des assemblages minéralogiques complexes, voire des sols ou des roches, dont les propriétés de rétention peuvent être définies à partir d'une base de données sur les minéraux purs rentrant dans la composition de ces matériaux poly-minéraux.

Ainsi, de par son caractère prédictif, ce modèle basé sur la théorie des échangeurs d'ions multi-site pouvant s'appliquer à des assemblages minéralogiques tout en prenant en compte les paramètres physico-chimiques du milieu nous semble donc être un modèle pertinent dans le cadre de notre étude.

2.4 Inventaire des données de rétention existantes

En vue de constituer une base de données de rétention sur les minéraux argileux, nécessaire à la modélisation de Sr et Cs dans les conditions environnementales définies par notre étude, nous avons réalisé un inventaire relativement exhaustif des données existantes dans la littérature. Cet inventaire recense outre les matériaux utilisés, les conditions expérimentales dans lesquelles les données d'adsorption ont été acquises. Nous pourrions nous y reporter en Annexe 1 et nous nous y

référerons tout au long du manuscrit.

Cet inventaire montre en particulier que malgré une littérature riche en données de rétention, la rétention de Sr et Cs en concentration trace sur les minéraux a souvent été étudiée en milieu sodique au détriment du milieu calcique pourtant plus représentatif des milieux naturels continentaux que nous rencontrons.

3. ECOULEMENT ET TRANSPORT EN MILIEU POREUX SATURE

3.1 Milieu poreux saturé

Un milieu poreux est un matériau constitué d'une matrice solide et d'espaces vides appelés pores. Ces pores peuvent être connectés entre eux ou bien isolés. On peut ainsi définir la porosité totale qui représente le volume de pores par rapport au volume total du matériau (matrice solide + pores) et la porosité cinématique qui représente le volume de pores dans lequel un fluide peut circuler par rapport au volume total du matériau.

$$\phi_{\text{tot}} = \frac{\text{Volume de pores}}{\text{Volume total du matériau}} \quad (37)$$

$$\phi_{\text{cin}} = \frac{\text{Volume de pores où un fluide peut circuler}}{\text{Volume total du matériau}} \quad (38)$$

Lorsque tous les pores connectés du matériau sont remplis par un fluide, on dit que le milieu est saturé. On a alors une phase solide et une phase liquide dans le système. Lorsque le milieu est insaturé, du gaz occupe également une partie des pores, une troisième phase intervient donc dans le système.

L'étude de l'écoulement en milieu poreux est souvent abordée par une approche considérant le milieu poreux comme un système continu dans lequel les propriétés varient continûment dans l'espace. L'intérêt de considérer un milieu poreux comme continu est de pouvoir décrire les changements dans le système en termes d'équations aux dérivées partielles. Cependant, à l'échelle microscopique où s'appliquent les équations de continuité constituant les lois de mécanique des fluides, le milieu poreux réel n'est pas continu et est très hétérogène en raison de la présence de différentes phases réparties non uniformément. Il est donc nécessaire de définir le problème sur une échelle suffisamment grande pour que le milieu puisse être considéré comme continu et homogène et suffisamment petit pour pouvoir appliquer les équations de continuité valables à l'échelle microscopique. On introduit donc la notion de volume élémentaire représentatif (VER), volume

suffisamment grand pour être représentatif du milieu, qui permet le passage de l'échelle microscopique à une échelle macroscopique. Les variables définies sur cette échelle possèdent alors des valeurs moyennes sur l'ensemble de ce volume.

3.2 Equation de l'écoulement en milieu poreux

La loi de Darcy (1856) décrit l'écoulement d'un fluide incompressible en milieux poreux saturé isotrope. Elle s'exprime par :

$$Q = -KA \frac{\Delta H}{L} \quad (39)$$

avec Q ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) le débit volumique, K (m.s^{-1}) la conductivité hydraulique, A (m^2) l'aire de la section perpendiculaire à l'écoulement, ΔH (m) la différence de hauteur piézométrique et L (m) la longueur du milieu parcourue par l'écoulement.

La conductivité hydraulique K (m.s^{-1}) peut s'exprimer en fonction de la perméabilité du milieu k (m^2), de la masse volumique du fluide ρ (kg.m^{-3}), de l'accélération de la pesanteur g (m.s^{-2}) et de la viscosité dynamique du fluide μ ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$) selon la formule suivante :

$$K = \frac{k.\rho.g}{\mu} \quad (40)$$

On peut également définir la vitesse de Darcy q (m.s^{-1}) ou vitesse moyenne de filtration qui est le rapport entre le débit volumique Q ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) et la section perpendiculaire à l'écoulement A (m^2) :

$$q = \frac{Q}{A} \quad (41)$$

La vitesse moyenne du fluide dans les pores peut s'écrire en fonction de la vitesse de Darcy et de la porosité cinématique selon la relation :

$$u = \frac{q}{\phi_{\text{cin}}} \quad (42)$$

Cette vitesse de pore considère que l'écoulement se fait uniquement dans les pores

contrairement à la vitesse de Darcy qui est une vitesse fictive supposant un écoulement sur l'ensemble du matériau, c'est-à-dire dans les pores mais aussi dans la matrice solide.

3.3 Transport de soluté inerte

3.3.1 Equations de transport en 1D / modèle d'advection-dispersion

Plusieurs phénomènes contrôlent le transport d'un soluté inerte en solution dans un milieu poreux : l'advection, la dispersion mécanique et la diffusion moléculaire.

L'advection est le phénomène par lequel un soluté est transporté par un fluide en mouvement. L'équation de transport par advection en une dimension s'écrit alors de la manière suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (43)$$

avec C (mol.L^{-1}) la concentration du soluté en solution et u (m.s^{-1}) la vitesse du fluide dans les pores, appelée aussi vitesse de pore.

La dispersion mécanique résulte de l'hétérogénéité des vitesses d'écoulement due aux différents chemins parcourus au sein du milieu poreux. Ce phénomène est décrit par la première et la seconde loi de Fick suivant la relation :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (44)$$

avec D_m ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) le coefficient de dispersion mécanique qui est constant. Ce coefficient de dispersion peut s'écrire :

$$D_m = \alpha \cdot u \quad (45)$$

avec α (m) le coefficient de dispersivité et u (m.s^{-1}) la vitesse de pore. Le coefficient de dispersivité est une propriété caractéristique du milieu poreux et du champ de vitesse.

La diffusion moléculaire est due à l'agitation moléculaire qui tend à homogénéiser les

concentrations de soluté dans le milieu, même en absence de mouvement du fluide. Ce phénomène est également décrit par la première et la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (46)$$

avec D_e ($m^2.s^{-1}$) le coefficient de diffusion effectif ou apparent qui est constant.

Dans un milieu poreux, il est important de considérer le caractère non rectiligne du chemin parcouru par un fluide. La tortuosité τ représente ce caractère. Elle peut être définie de plusieurs façons. L'expression employée dans ce mémoire est la suivante :

$$\tau = \left(\frac{L_e}{L}\right)^2 > 1 \quad (47)$$

avec L_e (m) le chemin parcouru par le fluide et L (m) le chemin rectiligne.

Il est alors possible de définir le coefficient de diffusion effectif par :

$$D_e = D_0 \cdot \tau \quad (48)$$

avec D_0 ($m^2.s^{-1}$) le coefficient de diffusion moléculaire du soluté en solution et τ la tortuosité.

Comme il est difficile de séparer expérimentalement la dispersion mécanique de la diffusion moléculaire, ces deux phénomènes sont souvent regroupés sous un terme D appelé dispersion hydrodynamique s'exprimant :

$$D = D_m + D_e \quad (49)$$

L'application de l'équation de continuité à ces 3 processus, permet d'obtenir une équation de transport aux dérivées partielles décrivant les variations dans le système, appelée équation d'advection-dispersion (ADE) et s'exprimant de la manière suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \underbrace{-u \frac{\partial C}{\partial x}}_{\text{advection}} + \underbrace{D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}}_{\text{dispersion et diffusion}} \quad (50)$$

avec C (mol.L^{-1}) la concentration du soluté en solution, u (m.s^{-1}) la vitesse du fluide dans les pores et D ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) le coefficient de dispersion hydrodynamique correspondant à la somme des coefficients de dispersion mécanique et de diffusion.

En cas de transport réactif, il est possible d'affecter un coefficient de retard à cette équation de la façon suivante :

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (51)$$

avec R le coefficient de retard s'exprimant :

$$R = 1 + \frac{\rho}{\varepsilon} K_d \quad (52)$$

avec ρ la masse volumique réelle et ε la porosité.

Selon le régime d'écoulement, il est possible qu'un des processus décrit précédemment prédomine. Le nombre de Péclet (Pe) définit le rapport entre le transfert de masse par advection et celui par diffusion. Il peut être déterminé par l'expression suivante (De Marsily (1981)) :

$$Pe = \frac{u.l}{D_0} \quad (53)$$

Avec, l (m) une longueur caractéristique du milieu (diamètre moyen des grains, des pores...), et D_0 (m^2/s) le coefficient de diffusion moléculaire.

Ce nombre dépend donc de la vitesse de pore. Plusieurs études ont montré que les différents régimes d'écoulement faisaient intervenir des contributions différentes de phénomènes de dispersion mécanique et de diffusion moléculaire (Pfannkuch (1963), De Marsily (1981), Delgado (2007)). Cinq régimes ont pu être distingués :

- (1) Lorsque $Pe < 1$, la vitesse de pore est lente et la dispersion hydrodynamique est contrôlée par la diffusion moléculaire.
- (2) Lorsque $1 < Pe < 5$, les contributions de la dispersion mécanique et de la diffusion moléculaire sont du même ordre de grandeur.
- (3) Lorsque $5 < Pe < 300$, la dispersion mécanique est prédominante par rapport à la diffusion moléculaire.
- (4) Lorsque $300 < Pe < 10^5$, la diffusion moléculaire est négligeable.

- (5) Lorsque $10^5 < Pe < 300$, la dispersion domine toujours mais le régime est turbulent donc la loi de Darcy n'est plus valable.

Il est ainsi possible de s'affranchir de certains phénomènes en fonction du régime d'écoulement.

Dans des cas de milieux homogènes, de géométrie et de conditions initiales et limites simples, l'équation d'advection-dispersion peut être résolue analytiquement (De Marsily (1981)). Lorsque le système est plus complexe, il est nécessaire de faire appel à des méthodes de résolution numériques. Plusieurs approches numériques existent telles que les méthodes de discrétisation par différences ou éléments finis ou les marcheurs aléatoires.

En milieu homogène, l'équation d'advection-dispersion est généralement suffisante pour reproduire le transport (Porro et al. (1993)). Cependant, pour certains milieux, la description de l'écoulement nécessite des modèles plus complexes prenant en compte plusieurs porosités ou perméabilités. Certains de ces modèles sont présentés brièvement ci-après.

3.3.2 Modèles à double-porosité : Modèle mobile-immobile (MIM) – modèle à double-porosité/simple-perméabilité

Le modèle mobile-immobile adapté aux sols par Van Genuchten et Wierenga (1976) et Gaudet et al. (1977) à partir du modèle développé par Coats et Smith (1964) pour le domaine pétrolier, distinguent deux domaines d'écoulement : une fraction dite « mobile » où le fluide s'écoule, correspondant aux macropores, et une fraction dite « immobile » où l'écoulement est nul, correspondant à l'eau stagnante piégée dans les micropores. L'écoulement ne se faisant que dans une seule fraction, on parle de modèle à double-porosité/simple-perméabilité.

Pour la fraction mobile, l'écoulement est pris en compte à partir de l'équation de Richards (équation de l'écoulement en milieu insaturé) et le transport de soluté à partir de l'équation d'advection-dispersion. Le phénomène de diffusion de soluté entre le fluide mobile et le fluide immobile est défini par une équation de transfert de masse, décrit par une cinétique du premier ordre.

Ce modèle est ainsi caractérisé par les équations suivantes :

$$\theta_m + \theta_{im} = \theta \quad (54)$$

$$C_m \theta_m + C_{im} \theta_{im} = C \theta \quad (55)$$

$$\frac{\partial C_m \theta_m}{\partial t} + \frac{\partial C_{im} \theta_{im}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_m \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \right) - \frac{\partial q \cdot C_m}{\partial z} \quad (56)$$

avec θ_m , θ_{im} et θ les fractions de fluide mobile, immobile et totale, C_m , C_{im} et C les concentrations de soluté dans les fractions mobile, immobile et totale, q ($m.s^{-1}$) la vitesse de Darcy et D_m ($m^2.s^{-1}$) la dispersion dans la fraction mobile.

L'équation de transfert de masse, décrit par une cinétique du premier ordre, s'écrit :

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (57)$$

avec α (s^{-1}) le coefficient de transfert de masse de soluté entre les fractions mobile et immobile.

Parmi la multitude de modèles à double porosité, le modèle mobile-immobile est le plus utilisé. Plusieurs auteurs ont pu montrer son efficacité en milieu saturé (Nkedi-Kizza et al. (1983)). Il a plus couramment été utilisé en milieu insaturé. Van Genuchten et Wierenga (1977) ont pu reproduire le profil de concentration du tritium obtenu lors d'expériences en colonne en milieu insaturé. Cependant, ce modèle a montré des limites dans des conditions variables de saturation du milieu. Une limite de ce modèle est qu'il considère que l'écoulement se fait uniquement dans les macropores, or certaines expériences ont montré qu'il pouvait également s'effectuer dans la matrice poreuse (Van Genuchten et Šimůnek (1996)).

Il sera intéressant de tester ce type de modèle pour modéliser les expériences de transport dans un milieu naturel saturé qui seront effectuées au cours de cette thèse. Cependant, ce modèle faisant appel à un grand nombre de paramètres difficiles à acquérir, tels que les fractions mobile et immobile, il sera potentiellement plus difficile à mettre en place que l'équation d'advection-dispersion dont les paramètres sont plus facilement mesurables. Ces deux types de modèles de transport pourront être intégrés dans des modèles de transport réactif.

Une alternative à l'équation de Richards pour décrire l'écoulement dans les macropores a été proposée par Germann et Beuven (1985) en utilisant une équation d'onde cinématique. Cette approche considère que le mouvement du fluide est seulement contrôlé par la gravité. Le mouvement par capillarité est alors ignoré contrairement à l'équation de Richards qui prend en compte les flux contrôlés à la fois par gravité et capillarité. Cette approche ne nécessite pas de

propriétés de rétention d'eau de la région des macropores (conductivité hydraulique) et réduit par conséquent le nombre de paramètres difficiles à déterminer. Cependant, puisque la capillarité est ignorée, cette approche se limite au flux vertical contrôlé par gravité. L'extension au 2D ou 3D pose alors des problèmes conceptuels.

3.3.3 Modèles à double-porosité/double-perméabilité

Contrairement au modèle mobile-immobile (MIM), les modèles à double-porosité/double-perméabilité considèrent que les deux régions de pores contribuent à l'écoulement. Elles sont alors toutes deux caractérisées par des conductivités hydrauliques. Le modèle à double-perméabilité développé par Gerke et Van Genuchten (1993) décrit l'écoulement dans chaque fraction par l'équation de Richards et le transport de soluté par l'équation d'advection-dispersion. Le transfert de masse est pris en compte par une cinétique du premier ordre comme pour le MIM. L'inconvénient majeur de ce modèle est qu'il nécessite encore plus de paramètres que le MIM puisqu'il lui faut les paramètres hydrauliques des deux régions d'écoulement. De plus, ces paramètres sont difficiles à mesurer, notamment sur des milieux naturels. Ce modèle est alors difficilement applicable à un milieu naturel puisqu'il nécessite des caractéristiques connues et des conditions contrôlées du milieu. Gerke et Köhne (2004) ont tout de même montré que ce modèle reproduisait mieux le profil de concentration du brome dans un sol qu'un modèle basé sur l'équation d'advection-dispersion.

Le modèle à double-perméabilité MACRO développé par Jarvis (1994) prend en compte l'écoulement dans les macropores par une équation d'onde cinématique similaire à celle employée par Germann et Beuven (1985). L'écoulement dans les micropores est lui décrit par l'équation de Richards, le transport de soluté par l'équation d'advection-dispersion et le transfert de masse par une cinétique du premier ordre. Contrairement au modèle à double-perméabilité de Gerke et Van Genuchten (1993), le modèle MACRO nécessite moins de paramètres, ce qui le rend plus facilement utilisable et lui confère une plus forte robustesse numérique. Ce modèle a été utilisé par Larsson et Jarvis. (1999) et a donné de bonnes prédictions du transport de bentazone dans un sol argileux. Cependant, comme pour le modèle de Germann et Beuven (1985), il ne prend pas en compte les phénomènes de capillarité ce qui le rend difficilement applicable à d'autres dimensions qu'au 1D et donc au terrain.

3.3.4 Modèles multi-porosité

Il existe également des modèles multi-porosité et multi-perméabilité, qui considèrent d'autres fractions d'écoulement, tels que les mésopores par exemple (Bai et Roegiers (1997)). Cependant, le nombre de paramètres nécessaires est encore plus important. De plus, le grand nombre de ces paramètres devant être ajusté numériquement, implique que certains d'entre eux peuvent être dénués de sens physique.

3.4 Transport réactif

3.4.1 Modélisation du transport réactif

En milieu naturel, un soluté n'est généralement pas inerte. En effet, le soluté peut interagir avec la matrice solide selon différents processus chimiques (échange d'ions, complexation, précipitation...). Ces interactions peuvent alors influencer fortement la répartition des concentrations de soluté au sein du milieu poreux ainsi que le temps de séjour. Il est donc important de prendre en compte ces phénomènes chimiques lors de la modélisation du transport de soluté en milieu poreux. Des modèles de transport réactif ont ainsi été mis au point afin de coupler les processus de transport avec les processus chimiques. Différentes approches ont été utilisées, traitant indépendamment ces deux processus.

L'approche la plus simple et la plus utilisée consiste à affecter un coefficient de retard à l'équation d'advection-dispersion (De Marsily (1981), Gabriel et al. (1998)). Différents coefficients de retard peuvent être proposés, basés sur les différents isothermes de rétention. L'inconvénient principal de l'utilisation d'isotherme dans un modèle de transport réactif est que celui-ci ne peut pas être utilisé en conditions variables de concentration. Or lors du transport en conditions naturelles, les concentrations peuvent varier dans le milieu avec l'écoulement. Il est donc difficile de construire un modèle prédictif à partir de cette approche. Cependant, en raison de sa simplicité, cette approche est souvent choisie. Samper et al. (2010) ont par exemple choisie cette approche pour modéliser le transport réactif de Cs dans de la bentonite.

Les coefficients de retard basés sur les isothermes de rétention peuvent également être intégrés dans les équations des modèles à double-porosité (modèles mobile-immobile ou double-perméabilité) comme l'on fait Van Genuchten et Wierenga (1976), Van Genuchten et Šimůnek (1996), Gerke et Van Genuchten. (1993) ou Fesch et al. (1998). Fesch et al. (1998) ont également

mis en évidence l'importance du transfert de masse dans la partie immobile lors du transport réactif d'une molécule organique dans un milieu poreux composé de quartz et d'agrégats de minéraux argileux. Malgré une approche plus complète au niveau du transport, ces modèles de transport réactif restent basés sur des isothermes de rétention et ne peuvent donc être utilisés pour construire des modèles prédictifs pour les mêmes raisons que précédemment.

Une seconde approche consiste à coupler un modèle de transport à un modèle géochimique plus élaboré décrivant les réactions et validé auparavant en conditions statiques. Les réactions chimiques à l'interface solide-liquide peuvent être conceptualisées par des modèles d'échange d'ions ou des modèles de complexation de surface. Cette approche permet de tenir compte chimiquement de la variabilité des conditions du milieu. Cependant, l'utilisation de ces modèles géochimiques nécessite l'introduction de nombreux paramètres (surfaces spécifiques, potentiels électriques de surface, concentrations de sites, constantes de sélectivité...) parfois difficiles à obtenir expérimentalement.

De nombreux auteurs ont privilégié des modèles d'échange d'ions classiques couplés à l'équation d'advection-dispersion pour interpréter le transport réactif dans des sols et sédiments plutôt que des modèles de complexation de surface moins appropriés pour les mélanges de phases minérales (Voegelin (2001), Vulava et al. (2002), Tertre et al. (2013)). Dans ces modèles de transport réactif, les paramètres d'adsorption (concentrations de sites, coefficients de sélectivité) doivent souvent être ajustés à partir des paramètres mesurés en conditions statiques, lors d'expériences en batchs, afin de pouvoir interpréter correctement les données expérimentales en conditions dynamiques. Steefel et al. (2003) ont montré que les paramètres de rétention déterminés en conditions statiques ne permettaient pas d'expliquer le transport de Cs dans un sédiment. En effet, ils ont pu constater que les coefficients de sélectivité obtenus en batchs sous-estimaient le retard associé à l'adsorption de Cs lors des expériences en colonne. Cette différence peut s'expliquer par des phénomènes de cinétiques de désorption qui opèrent lors du transport et qui ne sont pas mis en évidence lors des expériences en batchs où l'équilibre est atteint. Les paramètres de rétention obtenus en batchs ont donc dû être ajustés afin de reproduire le comportement du Cs en conditions dynamiques. Voegelin (2001) et Vulava et al. (2002) ont proposé des modèles capables d'interpréter le transport des éléments majeurs (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) dans un sol à partir d'expériences en batchs et en colonne sans ajustements de paramètres. Ces modèles de transport réactif couplent le transport à des modèles d'échange d'ions multi-sites basés sur différentes conventions (Gaines-Thomas, Cernik...). Voegelin (2001) a également mis en évidence l'importance de connaître précisément la CEC dans les conditions expérimentales. Le modèle des échangeurs d'ions multi-sites, détaillé précédemment, a également été utilisé dans un modèle de transport réactif par Lu (2013) pour prédire la migration d'éléments majeurs et du Zn en trace dans un sol. Ce modèle a

donné de bons résultats pour les éléments majeurs (Lu et al. (2014)) en assimilant les propriétés de rétention du sol uniquement à celles de la smectite. Lors de cette étude, les résultats des expériences en colonne ont également été modélisés en couplant au transport les modèles de rétention de Bradbury et Baeyens (1999), Voegelin et al. (2000) et Vulava et al. (2002). Le comportement des cations Na^+ et Ca^{2+} ainsi que du pH n'ont alors pas pu être correctement reproduits. Ces résultats s'expliquent par le fait que les réactions d'échange avec le proton pour tous les sites ne sont pas prises en compte dans ces modèles. A l'inverse, le modèle de transport réactif basé sur le modèle des échangeurs d'ions multi-sites a également été testé pour modéliser les données obtenues par Voegelin et al. (2000) lors d'expériences réalisées en colonne avec un sol. Les données expérimentales ont alors pu être honorablement reproduites, montrant ainsi la robustesse de ce modèle pour décrire le comportement des cations majeurs sur un assemblage complexe lors du transport. Cependant, des points restent encore à éclaircir quant à l'utilisation de ce modèle pour décrire le comportement d'éléments traces. En effet, le comportement du Zn en trace n'a pour l'instant pas pu être reproduit par ce modèle. Plus récemment, De Pourcq et al. (2015) ont pu modéliser convenablement le transport réactif de Cs sur un matériau argileux par un modèle d'échange d'ions multi-sites basé sur un formalisme Gaines-Thomas.

D'autres auteurs ont eu recours à des modèles de transport à double-porosité. Szenknect (2003) a pu tester un modèle mobile-immobile couplé à un modèle d'échange d'ions pour interpréter le transport réactif de Cs et Sr dans des colonnes de sol sableux provenant du site de Tchernobyl. L'auteure a pu montrer que l'utilisation d'un modèle mobile-immobile en place de l'équation d'advection-dispersion en milieu saturé avait peu d'influence dans la reproduction des résultats contrairement au milieu non saturé. Bea et al. (2004) ont également modélisé le transport réactif de Cs dans un sol composé d'agrégats en milieu insaturé à partir d'un modèle mobile-immobile couplé à un modèle d'échange d'ions. Cependant, certainement dû au grand nombre de paramètres nécessaires aux modèles à double-porosité, ces couplages restent rares dans la littérature. L'équation d'advection-dispersion est souvent privilégiée pour modéliser le transport de soluté en milieu saturé.

3.4.2 Couplage et codes de calcul

Outre le fait que différents modèles de rétention et de transport puissent être utilisés dans les modèles de transport réactif, il existe également différentes façon de les coupler. Une multitude de codes de transport réactif présentant différents couplages chimie-transport existe dans la littérature.

Une des approches de couplage numérique consiste à résoudre les équations de transport dans un premier temps, puis celles relatives aux réactions chimiques (méthode séquentielle non itérative). La résolution des équations se fait une seule fois. Une autre approche, cette fois itérative, résout le transport puis la chimie à plusieurs reprises jusqu'à ce qu'une convergence du calcul soit atteinte (méthode séquentielle itérative). Une dernière approche, appelée approche globale implicite permet de résoudre simultanément la chimie et le transport en une seule étape. Une partie des codes de transport réactif existants est décrit par Steefel et al. (2015). Seuls ceux susceptibles d'être utilisés dans cette étude sont présentés ci-après.

Le code PHREEQC initialement développé par Parkhurst et Appelo (1999) pour décrire les réactions chimiques permet de coupler les modèles de rétention présentés auparavant (complexations de surface, échange d'ions) avec un module de transport 1D (advection-dispersion, pure diffusion ou MIM). Ce code comporte une seule étape de résolution des équations et les réactions sont calculées après l'étape de résolution des équations de transport (méthode séquentielle non itérative). Du fait du faible développement du module de transport de PHREEQC (applicable seulement au milieu saturé) mais des nombreuses possibilités qu'offre le module de géochimie (précipitation, dissolution, spéciation, cinétique...), ce dernier est souvent couplé avec un code de transport plus élaboré, de la même manière que PHREEQC couple le transport et les réactions. L'un des principaux codes de transport souvent couplé avec PHREEQC est HYDRUS. Ces derniers sont couplés dans les codes HP1, HP2 ou HP3 selon que le transport est 1D, 2D ou 3D. Le couplage de ces deux codes se fait suivant la méthode séquentielle non-itérative.

Le code de transport HYDRUS (Šimůnek et al. (1998)) permet de prendre en compte l'écoulement en 1D, 2D ou 3D en milieu saturé ou dans des conditions variables de saturation du milieu avec l'équation de Richards. Il inclut également les différents types de modèles à double-porosités. La validité de HP1 a pu être démontrée lors de plusieurs applications, comme par exemple pour le transport à long terme de cations majeurs et de métaux lourds impliquant des mécanismes d'échange d'ions dans un sol (Jacques et al. (2008)). L'un des avantages de ces deux codes est qu'il est possible d'ajuster soi-même les relations entre les paramètres physiques ou chimiques par méthode inverse.

Comme HP (1, 2 ou 3), HYTEC (Van der Lee et al. (2003)) offre plusieurs possibilités de modèles de transport 1, 2 ou 3D (double-porosités, double-perméabilité...) et de rétention (complexation de surface, échange d'ions). La différence principale par rapport au code précédent se trouve dans le couplage chimie-transport. En effet, HYTEC utilise une méthode séquentielle itérative pour le couplage, c'est-à-dire qu'il résout successivement les équations de transport et de chimie et réitère ces résolutions jusqu'à atteindre une convergence des calculs. Ce couplage lui donne l'avantage de pouvoir faire varier les paramètres hydrodynamiques en fonction de la chimie.

Il est alors possible, par exemple, de prendre en compte les modifications des propriétés du milieu comme la porosité, lors de la formation de nouveaux minéraux par précipitation, comme c'est le cas lors de l'altération de ciments. Cette interdépendance des paramètres permet donc à HYTEC d'être approprié aux modélisations à grandes échelles de temps puisqu'il est capable de prendre en compte les modifications du milieu.

Le code MIN3P (Mayer et al. (2002)) principalement conçu pour simuler des écoulements dans des conditions variables de saturation du milieu offre les mêmes possibilités de transport et de chimie que les précédents codes, mais diffère par le couplage numérique chimie-transport. Le code MIN3P utilise une approche globale implicite, ce qui signifie qu'il résout simultanément en une seule étape le transport et la chimie. Ce code a été amélioré plus tardivement pour permettre la prise en compte du piégeage et de la libération de gaz lors de fluctuations de nappe phréatique. Ce code permet également de prendre en compte les effets mécaniques intervenant à grande échelle comme la compaction verticale du milieu poreux due au chargement du matériau. Une autre option de ce code permet aussi de tenir compte des changements de porosité dus aux dissolutions ou précipitations de minéraux. Ce code est donc adapté pour des simulations à grandes échelles sur de grandes échelles de temps.

Le code CRUNCHFLOW développé par Steefel et ses collaborateurs propose, lui, deux approches de couplage : l'approche globale implicite (pour les applications en 1D et 2D) et l'approche séquentielle non itérative (jusqu'au 3D), qui résolvent les équations une seule fois. Il permet l'utilisation de modèles de rétention comme les modèles d'échange d'ions ou complexation de surface. Il a l'avantage de pouvoir prendre en compte un nombre a priori illimité d'espèces et de réactions. Cependant, ce code n'inclut pas les modèles à double-porosité pour le transport et doit être combiné avec d'autres codes pour le calcul d'écoulement en milieu insaturé. Ce code a été utilisé notamment pour modéliser le transport réactif du Cs en 3D dans un sédiment (Steefel et al. (2003)).

Il sera intéressant de tester ces différents codes de transport réactif et ces différents types de couplages afin d'évaluer l'influence que peut avoir le couplage sur la modélisation.

CONCLUSION

La migration des radionucléides dans un milieu poreux dépend à la fois des propriétés de transport et des propriétés chimiques de ce milieu. La difficulté principale rencontrée lors de l'élaboration d'un modèle de transport réactif prédictif est de le rendre applicable, à l'échelle du terrain, à un milieu complexe dont les conditions physico-chimiques peuvent varier. Pour cela, il est nécessaire de prendre en compte le maximum de processus physico-chimiques intervenant dans le

transport réactif et de limiter le nombre de paramètres empiriques ou difficiles à mesurer et donc ajustables. Ainsi lors de cette étude on choisira de représenter l'aspect géochimique du transport réactif par un modèle d'adsorption s'appliquant aux mélanges de plusieurs minéraux et prenant en compte à la fois les variations des conditions du milieu, les différents types de sites d'adsorption et les différents cations compétiteurs dont le proton. Ce modèle sera d'abord testé en conditions statiques puis pourra ensuite être couplé à différents modèles de transport tels que l'équation d'advection-dispersion ou le modèle mobile-immobile. Différents types de couplages chimie-transport numériques pourront être également testés. On pourra par la suite comparer cette approche avec d'autres approches plus simples employant les isothermes d'adsorption comme modèles de rétention.

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

INTRODUCTION

Ce chapitre présente la méthodologie utilisée pour :

- la caractérisation du matériau d'étude,
- la mise en œuvre des expériences de rétention nécessaires à l'établissement d'une base de données et à la caractérisation des propriétés de rétention du Sr et Cs sur le matériau d'étude,
- la mise en place des expériences de transport réactif en colonne.

1 MATERIAUX D'ETUDE

1.1 Grès argileux du Miocène de Cadarache

La carotte BO10 étudiée dans cette thèse a été prélevée à une profondeur de 31 m au niveau de la nappe phréatique dans la formation géologique du Miocène selon les données géologiques locales. Elle a été sélectionnée à partir des données de sondages effectués sur le centre de Cadarache de sorte à être représentative de la formation Miocène. Sa localisation (Fig. 12) se situe dans la partie nord du centre de Cadarache (flèche rouge), dans une zone où la formation du Miocène a une grande épaisseur. Ce matériau est décrit comme un grès argileux ocre.

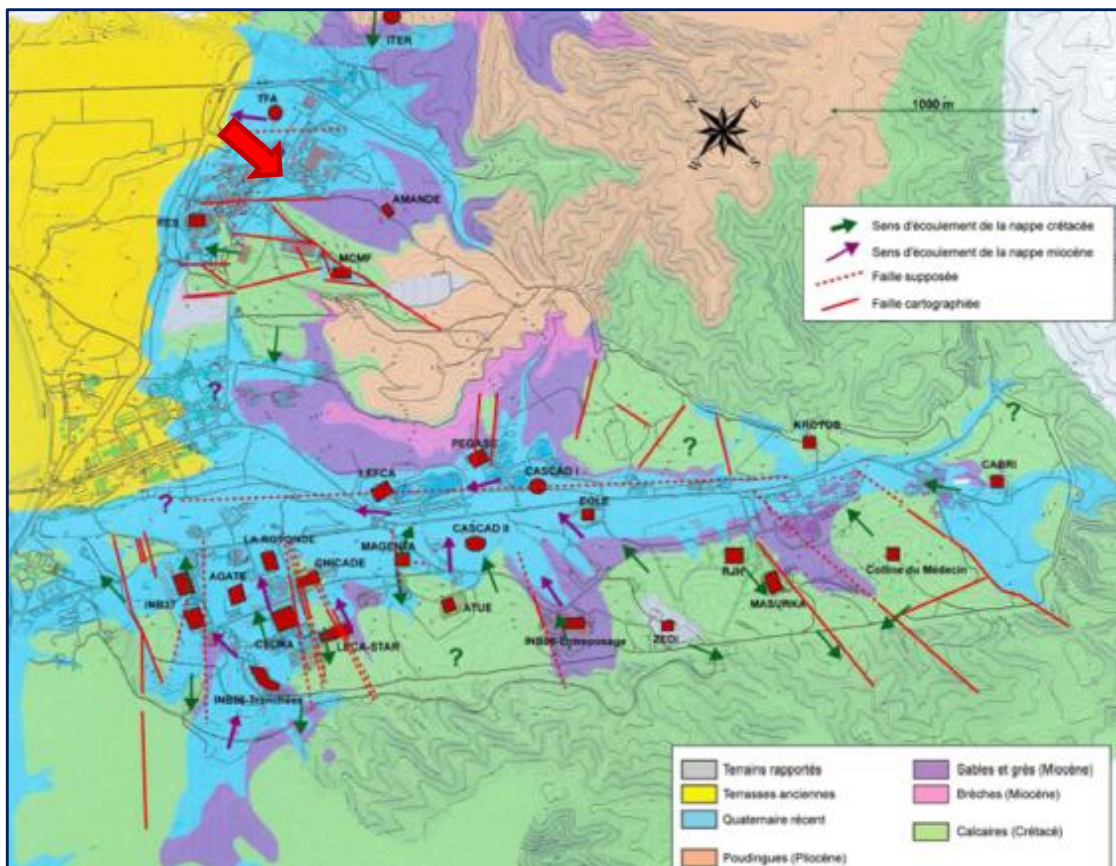


Figure 12 : Localisation de la carotte BO10 sur le centre de Cadarache

Après prélèvement sur site (Avril 2014), la carotte de sédiment sablo-argileux BO10 a été conservée à l'air dans la carothèque de Cadarache. Par conséquent, son état est à présent sec. Suite à un faible usinage pour retirer le pourtour externe, le matériau a révélé sa structure interne (Fig. 13).



Figure 13 : Carotte de sédiment BO10 après usinage

Elle apparaît tachetée avec une distribution aléatoire de taches ocrées, beiges et noires. La structure interne du matériau est de fait hétérogène. Ces passées de couleurs différentes sont associées à la ségrégation de particules argileuses et d'oxydes de fer oxydés dans les zones ocrées, à l'accumulation d'oxydes de fer noir et à des zones enrichies en sable blanc (taches beiges).

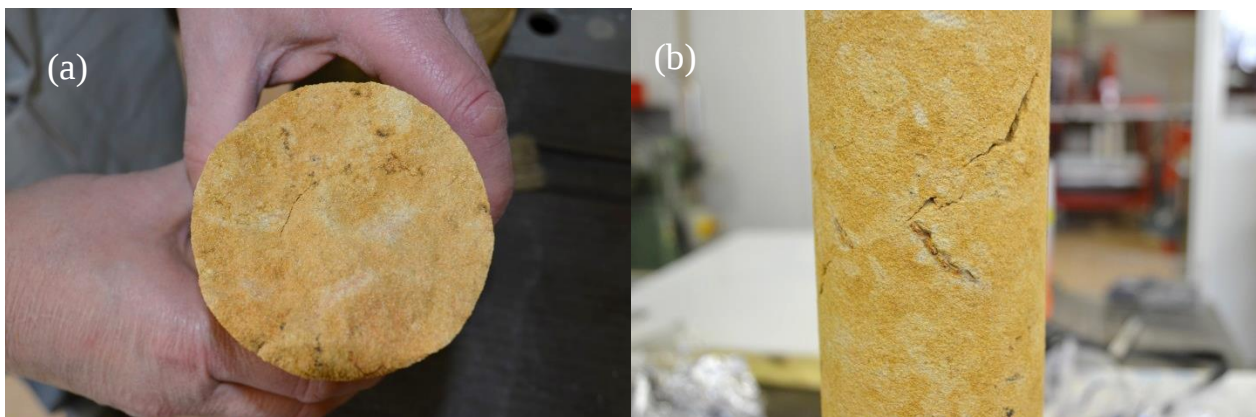


Figure 14 : Vue transversale (a) et longitudinale (b) des fissures dans la carotte BO10

Cette distribution hétérogène des composés du matériau dépend, entre autres, de ses conditions de formation. Ce matériau est aussi fragile car, du fait de son séchage et de sa structure hétérogène, des fissures sont apparues au cœur du matériau et le long de la carotte lors de l'usinage (Fig. 14 a et b).

1.2 Matériaux pour l'élaboration d'une base de données

Les minéraux argileux sélectionnés dans cette étude pour la constitution de la base de données de rétention sont deux minéraux argileux de référence de la littérature : l'illite du Puy et la montmorillonite Swy-2.

L'illite du Puy est extraite de la formation géologique de l'Oligocène située dans la région du Puy-en-Velay (Haute-Loire, France). La composition minéralogique peut varier d'une illite pure à une illite présentant des impuretés telles que de la kaolinite, des carbonates, du quartz et des feldspaths (Gabis (1958), Van Olphen and Fripiat (1979), Gorgeon (1994), Poinssot et al. (1999)).

La montmorillonite SWy-2 utilisée provient d'une bentonite du Wyoming MX80 pouvant contenir des traces de quartz, de carbonates, de feldspaths, de pyrite et de micas ou d'illite (Gorgeon (1994), Nolin (1997), Sauzéat et al. (2000), Guillaume (2002), Michot et al. (2004)).

2 METHODES DE CARACTERISATION ET PROTOCOLE DE CONDITIONNEMENT DES MATERIAUX ETUDIES

2.1 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique renseigne sur la distribution des tailles des particules contenues dans le matériau. Elle permet de :

- définir la texture du matériau
- quantifier l'abondance relative des particules réactives ($< 20\mu\text{m}$), et d'identifier les minéraux argileux responsables de la rétention chimique du matériau
- d'isoler des fractions granulométriques représentatives du matériau, qui seront utilisées pour le remplissage de colonnes dédiées au transport réactif

Deux protocoles ont été réalisés : une granulométrie par voie sèche et une granulométrie par voie humide.

La granulométrie par voie sèche consiste en un tamisage de poudre de matériau désagrégué au mortier d'agate. Selon la cohésion des particules et la dispersion de leur taille, la composition

minéralogique peut être plus ou moins similaire entre les fractions ou très différente lorsqu'un minéral s'individualise facilement, par simple action mécanique. Ce type de granulométrie va permettre de sélectionner des fractions plus enrichies en minéraux argileux sur lesquels il sera plus aisé de déterminer le cortège de cations échangeables. En effet, la composition en cations échangeables ainsi qu'en minéraux carbonatés peut être perturbée par la mise en contact du matériau avec une solution.

La granulométrie par voie humide permet d'individualiser les minéraux par leur taille à partir de la dispersion du matériau dans l'eau. La distribution de taille des particules informe sur la texture du matériau et indirectement sur la nature des particules : il est généralement retrouvé des grains de quartz dans les fractions sableuses et des phyllosilicates dans la fraction argileuse < 2 µm. Ce fractionnement granulométrique permet notamment d'isoler les minéraux argileux afin de les identifier et les quantifier plus aisément et d'en connaître les propriétés d'échange cationique.

Le protocole de granulométrie humide utilisé est inspiré de la norme AFNOR NF X 31-107 dédiée à l'analyse granulométrique des sols. Les fractions sableuses 500-200 µm, 200-100 µm et 100-50 µm ont été séparées par tamisage humide tandis que les fractions limoneuses et argileuses 50-20 µm, 20-2 µm et < 2µm ont été extraites par sédimentation. La solution utilisée pour la mise en suspension du solide est de l'eau déminéralisée (*Milli-Q®*). Le rapport solide-solution est de 20g/L. Aucune décarbonatation n'a été pratiquée sur cet échantillon du fait de la faible quantité initiale de carbonates, mesurée par calcimétrie Bernard (§ 2.3.3). La suspension a ensuite été mise en agitation pendant 1 nuit puis sonifiée au bac à ultrason pendant quelques minutes pour bien disperser les particules.

La séparation des fractions fines (< 50 µm) par sédimentation est basée sur leur vitesse de sédimentation. Pour une distance donnée, les particules les plus grosses ont une vitesse plus grande que les plus petites. Le principe consiste à prélever une fraction de taille souhaitée se trouvant au-dessus d'une profondeur de fluide donnée, après un temps de sédimentation défini par la vitesse de sédimentation des particules décrite par la loi de Stokes, telle que :

$$V = h/t = 2r^2g(\rho_s - \rho_f)/(9\eta) \Rightarrow t = 9\eta h/(2r^2g(\rho_s - \rho_f)) \quad (58)$$

Avec V : vitesse de sédimentation, h : profondeur (cm), t : temps (s), r : rayon des particules (cm), g : accélération de pesanteur (981 cm.s⁻²), ρ_s : masse volumique des particules (g.cm⁻³), ρ_f : masse volumique du fluide (g.cm⁻³) et η : viscosité du fluide (g.cm⁻¹.s⁻¹).

Par exemple, à une température ambiante de 20°C, il faut attendre 7h58 de sédimentation pour prélever uniquement la fraction < 2 µm à 10 cm de profondeur à partir du ménisque de surface.

Le dispositif permettant la séparation par sédimentation est présenté Fig. 15. La fraction $< 50 \mu\text{m}$ dispersée a été placée dans une allonge qui a ensuite été agitée une vingtaine de fois par retournement successif puis sonifiée au bac à ultrason. On laisse alors reposer l'allonge à $20 \pm 2^\circ\text{C}$ pendant le temps de sédimentation calculé par la loi de Stokes. La fraction souhaitée a ensuite été prélevée par une pipette à l'aide d'une pompe. La pointe de pipette a été placée à la profondeur choisie. Les fractions de plus petites tailles ($< 2\mu\text{m}$ puis $2\text{-}20\mu\text{m}$) sont donc prélevées en premier (car elles sont plus lentes à sédimenter) et doivent être entièrement éliminées afin de pouvoir récupérer ensuite les fractions de plus grandes tailles ($20\text{-}50\mu\text{m}$). Pour obtenir la totalité de la fraction souhaitée, il est nécessaire de renouveler l'opération plusieurs fois jusqu'à obtenir un fluide quasiment transparent au-dessus de la profondeur choisie. Les fractions extraites sont centrifugées et l'eau du surnageant est réintroduite dans l'allonge pour le renouvellement de l'opération. Enfin, l'ensemble des fractions récoltées a été séché à l'étuve à 40°C pendant 24h puis à 105°C pendant 24 h.

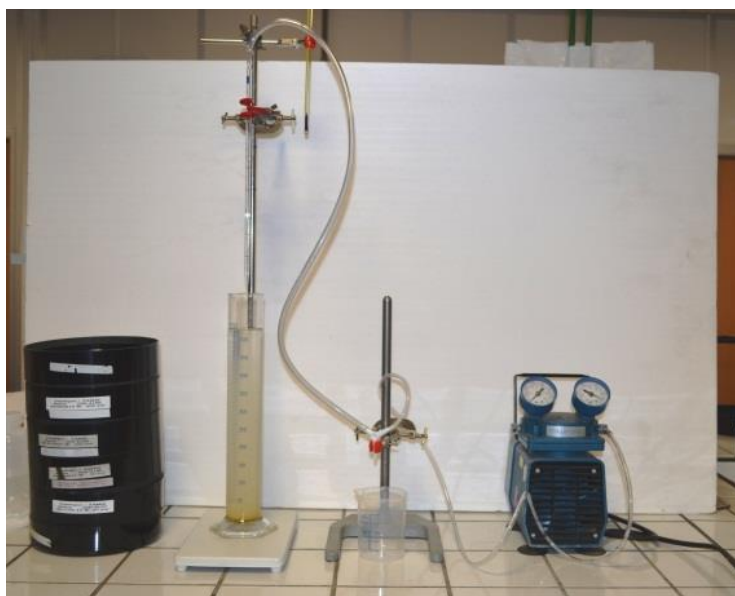


Figure 15 : Dispositif de séparation par sédimentation et colonne de tamis.

2.2 Surface spécifique BET N₂ et EGME et distribution de la taille des pores

Les mesures de surfaces spécifiques permettent de quantifier les surfaces susceptibles de réagir avec le milieu. Les surfaces spécifiques externes ont été déterminées par la méthode BET d'adsorption de N₂ et les surfaces spécifiques totales internes (intra-granulaires) et externes (extra-granulaires) par la méthode à l'Éthylène Glycol Monomethyl Ether (EGME).

Les mesures de surfaces spécifiques BET N₂ (Micromeritics ASAP 2010) ont été effectuées sur les fractions granulométriques obtenues par voie sèche et humide ainsi que sur un échantillon de roche totale sous forme de poudre. La distribution de la taille des pores a pu être mise en évidence à l'aide de la méthode BET N₂ sur un échantillon de roche totale non remanié.

Une mesure de surface spécifique intra-granulaire à l'EGME (Heilman et al. (1965)) a été faite sur la fraction granulométrique par voie humide < 2 µm constituée des minéraux argileux. Pour cela, 0,5 g de la fraction < 2 µm préalablement séchée à l'étuve à 105°C a été saturé en EGME par voie gazeuse dans un dessiccateur placé sous hotte. L'évolution de la masse d'échantillon a ensuite été suivie par pesée au cours du temps jusqu'à l'atteinte de la saturation (augmentation de masse non significative entre deux intervalles de temps).

2.3 Masse volumique et porosité

Les masses volumiques réelles et apparentes du matériau d'étude ont été mesurées par pesée hydrostatique. La détermination de la masse volumique d'un solide nécessite la connaissance de sa masse et de son volume. La masse se mesure facilement sur une balance. La mesure du volume est basée sur la mesure de la poussée d'Archimède exercée sur un échantillon immergé dans un liquide de masse volumique connue. Cette poussée est égale à la différence entre la masse de l'échantillon dans l'air et la masse de l'échantillon dans le liquide et correspond donc à la masse de liquide déplacé par l'échantillon. Connaissant la masse volumique du liquide immergeant, le volume déplacé par l'échantillon peut être déduit. Si la masse de l'échantillon dans l'air est celle de l'échantillon sec, la différence entre cette masse et la masse de l'échantillon dans le liquide donnera accès au volume réel de l'échantillon. Au contraire, si la masse de l'échantillon dans l'air est celle de l'échantillon saturé avec le liquide immergeant (saturation sous vide), la différence de cette masse avec celle dans le liquide donnera accès au volume apparent de l'échantillon. La mesure de masse de l'échantillon dans le liquide a été effectuée avec un dispositif de mesure de masse volumique pour les balances (Fig. 16). La masse volumique de l'huile a été mesurée à l'aide d'un densitomètre électronique.

Les masses volumiques et les porosités sont calculées par les relations suivantes :

$$\rho = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{liquide}}} (\rho_{\text{air}} - \rho_{\text{liquide}}) + \rho_{\text{air}} \quad (59)$$

et

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{app}}}{\rho_{\text{réelle}}} \quad (60)$$

Avec ρ la masse volumique de l'échantillon (réelle ou apparente), m_{air} et m_{liquide} les masses de l'échantillon dans l'air ou le liquide, ρ_{air} et ρ_{liquide} la masse volumiques de l'air (0.0012 g.cm^{-3}) et du liquide, ε la porosité.

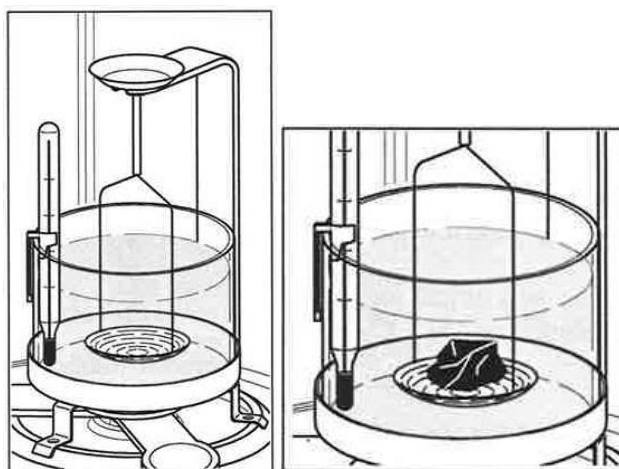


Figure 16 : Dispositif pour la mesure de masse volumique

2.4 Capacité d'échange cationique et cations échangeables

Des mesures de CEC et de concentrations en cations échangeables ont été effectuées sur les matériaux étudiés. Pour ces mesures, nous avons choisi des cations d'échange pouvant accéder aux mêmes sites que les cations étudiés.

Ainsi, le protocole utilisé pour la mesure de la CEC consiste, dans une première étape, à saturer les sites d'échange des minéraux avec des ions K^+ , puis, dans une seconde étape, à extraire K^+ adsorbé par un échange avec Cs^+ . La CEC est exprimée par la concentration en K extraite lors de l'échange K/Cs rapportée à la masse de solide. Pour saturer les différents matériaux en K^+ , 0,11 g de chaque matériau a été dispersé dans des tubes en polycarbonates avec 5 ml d'une solution de KCl 0,1 M. Quelques gouttes de solution de KOH 2 M ont été ajoutées afin d'atteindre un pH en solution autour de 9 et ainsi faciliter la saturation. Les tubes ont ensuite été mis en agitation au TURBULA pendant 48 h, centrifugés à 15000 tours/min pendant 30 min. Les surnageants ont été retirés. Un rinçage à l'eau *Milli-Q*[®] suivi d'un rinçage à l'éthanol, tous deux de quelques heures, ont ensuite été effectués pour éliminer l'excès de K^+ . L'éthanol retiré après centrifugation, les culots ont été séchés à l'air libre sous hotte pendant 48h. Enfin, les culots ont été remis en suspension dans une solution de CsCl 0,1M pour extraire K^+ adsorbé et mis en agitation pendant 48h. Après centrifugation, les surnageants ont été prélevés et leurs concentrations en cations majeurs ont été mesurées par chromatographie ionique.

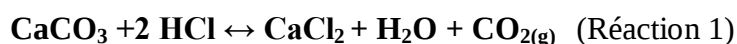
L'analyse des cations échangeables consiste simplement à extraire les cations adsorbés par

un échange avec Cs. Pour cela, 0,11 g de matériau dispersé dans 5 ml d'une solution de CsCl 0,07 M a été introduit dans des tubes en polycarbonates qui ont ensuite été mis en agitation triaxiale au TURBULA pendant 48 h. Les échanges de cations échangeables avec Cs se font à un pH d'environ 6,5. Les tubes ont ensuite été centrifugés à 15000 tours/min pendant 30 min et les surnageants ont été prélevés pour une analyse des concentrations de cations majeurs par chromatographie ionique. La gamme d'étalonnage utilisée pour les analyses par chromatographie ionique se trouve dans l'Annexe 2.

2.5 Taux de carbonates

Le taux de carbonates a été mesuré par deux méthodes différentes : la calcimétrie Bernard et la perte au feu.

La mesure du taux de carbonates par calcimétrie Bernard consiste à mesurer le volume de CO₂ dégagé par l'action de l'acide chlorhydrique (HCl) sur le carbonate de calcium (CaCO₃) d'un échantillon (Réaction 1).



La solution d'HCl doit être en excès par rapport à la quantité de CaCO₃ de l'échantillon.

Si HCl est en excès, 100 g de CaCO₃ libèrent 22400 ml de CO₂. Le taux de carbonate peut alors s'exprimer par la relation suivante :

$$\text{taux de carbonate} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{m_{\text{tot}}} = \frac{100 \cdot V_{\text{CO}_2 \text{ libéré}}}{22400 \cdot m_{\text{tot}}} \quad (61)$$

Le dispositif de calcimétrie Bernard est présenté Fig. 17. Pour cette mesure, 0,25g d'échantillon sec broyé (m_{tot}) est placé dans un ballon relié à une pipette graduée. La pipette est elle-même reliée à une ampoule remplie d'une solution de NaCl saturée pour éviter la dissolution du CO₂ dans la solution.

Une seringue contenant 5ml de HCl 2M est ensuite introduite dans l'un des cols du ballon qui est alors fermé hermétiquement par de la graisse. La hauteur de l'ampoule est ajustée afin que le niveau de solution de NaCl soit le même dans l'ampoule et la pipette graduée pour que le ballon soit à pression atmosphérique. On le note V_0 . L'acide est ensuite injecté sur l'échantillon et le ballon est agité doucement. Le CO₂ est alors libéré. La hauteur de l'ampoule est ensuite réajustée afin que le niveau de solution de NaCl soit le même dans l'ampoule et la pipette graduée. On le note V_1 . Le

volume de CO₂ libéré est alors $V_1 - V_0 - V_{\text{seringue}}$.



Figure 17 : Montage de calcimétrie Bernard

L'évaluation du taux de carbonates par la perte au feu, consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon associée à un dégagement de CO₂ généré par un chauffage à 950°C. Pour cela, 5,6 g de roche séchée à l'air libre et broyée à 0,1 mm (m_0) ont été séchés à l'étuve à 105°C pendant 4 h, puis refroidis dans un dessiccateur. La masse est notée m_1 . Un gradient de température de 6°C par minute avec un palier de 20 min à 300°C, puis une augmentation rapide de la température jusqu'à 950°C pendant 4 h est ensuite programmé. L'échantillon est ensuite refroidi dans un dessiccateur. La masse après perte au feu est notée m_2 . A ces températures, il est également possible que des minéraux argileux fragiles tels que la kaolinite soient détruits.

2.6 Identification et quantification minéralogique

Les mesures par Diffraction des Rayons X (DRX) permettent l'identification et la quantification minéralogique. Plusieurs mesures par DRX ont été réalisées dans cette étude. Ces mesures avaient pour objectif :

- d'identifier et quantifier les minéraux du matériau BO10
- de vérifier la pureté des minéraux argileux utilisés pour la constitution de la base de données

Au laboratoire ont été réalisées des analyses DRX sur la roche brute BO10 et les différentes

fractions granulométriques pour l'identification des minéraux du matériau. La pureté des fractions < 25 µm de l'illite, de la smectite et du matériau BO10 nécessaires aux expériences de rétention a également été vérifiée. L'acquisition des diffractogrammes de rayons X a été effectuée à partir d'un diffractomètre à rayons X Inel 5000 pour poudre équipé d'un détecteur courbe de type CPS120. Le tube de rayons X est à anode de cuivre (radiations CuK α). Les spectres DRX ont été enregistrés pendant 1 h à 30 kV et 30 mA à température ambiante de 25°C.

Dans le cas de fractions brutes, des diffractogrammes de poudre désorientée ont été enregistrés afin de d'identifier les principales phases cristallisées. Les échantillons à analyser ont été broyés à 50 µm puis insérés dans le support de l'échantillon.

Pour l'étude spécifique des minéraux argileux, les fractions ont été préparées en dépôt orientés sur une lame de verre et séchées à l'air afin d'intensifier les raies et de faciliter l'identification des minéraux.

Tous les diffractogrammes ont été enregistrés sur une gamme de 3° à 70° 2 θ pendant 1 h afin d'optimiser le rapport signal/bruit. Les spectres ont été ensuite analysés pour l'identification des phases minérales. Les emplacements et les hauteurs des pics ont été comparés à ceux des minéraux standards au moyen du logiciel Match! 2 utilisant la base de données COD-Inorg Rev 81284 du Centre international de diffraction pour caractériser les structures minérales contenues dans les échantillons.

La quantification minéralogique s'avérant difficile au laboratoire, l'analyse de la fraction < 25 µm de matériau BO10 pour l'identification des minéraux argileux a été effectuée par ERM (Poitiers). Le protocole utilisé pour les mesures de DRX se trouve dans l'Annexe 3.

2.7 Purification et Conditionnement

Afin de se placer en milieu calcique dans nos expériences de rétention (voir §4), le matériau BO10, l'illite du Puy et la montmorillonite Swy-2 ont été conditionnés sous forme homo-ionique Ca pour que les sites d'échanges soient occupés majoritairement par le cation Ca²⁺. Afin de se focaliser sur les fractions les plus réactives, les trois matériaux ont tout d'abord été dispersés dans de l'eau Milli-Q[®] avec un rapport solide/solution de 1:10, mis en agitation dans un agitateur mécanique pendant 12 h et tamisés par voie humide à 25 µm. Les fractions < 25 µm dispersées dans l'eau Milli-Q[®] ont ensuite été décarbonatées. La décarbonatation s'est faite par faibles ajouts successifs de solution de HCl 0,1 M dans la suspension de minéraux argileux, dispersés dans l'eau Milli-Q[®], mise en agitation. Tant qu'ils sont présents, les carbonates tamponnent la suspension à un pH supérieur à 5,5-6 et on peut voir une effervescence lors de l'ajout de la solution acide,

correspondant à la création de $\text{CO}_2(\text{g})$ lors de la réaction de dissolution. L'effet de l'ajout de solution acide sur le pH est faible jusqu'à ce que la quantité de carbonates diminue significativement et que celui-ci chute alors brutalement. Nous avons porté attention au fait que le pH ne descende pas en dessous de 4 lors de la chute pour ne pas détériorer les minéraux. Nous avons ensuite attendu quelques minutes en agitation pour vérifier que le pH ne remontait pas et que les réactions avaient été totales. Les suspensions ont ensuite été diluées dans de l'eau *Milli-Q*[®] pour limiter la détérioration des minéraux par l'acide puis centrifugées 30 min à 15000 tours/min. Les culots ont ensuite été récupérés pour le conditionnement calcique. Ainsi, les trois matériaux décarbonatés ont été chacun dispersés dans une solution de CaCl_2 1 M avec un rapport solide/solution de 1:10 et mis en agitation dans un agitateur mécanique pendant 24h. Après centrifugation, les surnageants ont été remplacés par une solution de CaCl_2 1 M et remis en agitation 24h. Après que ces opérations aient été répétées cinq fois, une opération similaire a été effectuée avec une solution de CaCl_2 10^{-1} M puis avec de l'éthanol pour éliminer l'excès de sel résiduel. Le matériau a ensuite été séché à l'air libre sous hotte pendant 2 jours.

Les purifications et conditionnements de ces fractions ont ensuite été contrôlés par DRX (§3.7) et analyse des cations échangeables (§3.5).

2.8 Calcul d'incertitudes

La majorité des incertitudes des résultats expérimentaux de ce manuscrit ont été calculées à partir de la loi de propagation des erreurs. Pour chaque tube, l'incertitude d'une grandeur M , σ_M , a été calculée par l'équation suivante :

$$\sigma_M^2 = \sum_i \left(\frac{\partial M}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_i^2 + 2 \sum_i \sum_j \frac{\partial M}{\partial x_i} \frac{\partial M}{\partial x_j} \sigma_{ij} \quad (62)$$

où x_i et x_j sont les différentes variables dont dépend M , σ_i^2 est la variance de la variable x_i and σ_{ij} est la covariance des variables x_i and x_j . Si x_i et x_j sont des variables indépendantes leur covariance est égale à zéro.

Les incertitudes étant difficiles à obtenir pour certains paramètres (masses volumiques, débits, dispersivité), seuls les écarts-types de ceux-ci sont donnés dans ce manuscrit.

3 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES MATERIAUX

3.1 Analyse granulométrique sur BO10

Les résultats du fractionnement granulométrique sont présentés Fig. 18. Trois

fractionnements par voie humide et un fractionnement par voie sèche ont été réalisés.

Par voie sèche, la fraction granulométrique dominante est 500-200 μm . La proportion de grains de taille supérieure est très faible ce qui confirme la faible cohésion entre les grains par absence de cimentation, par exemple. De même aucune fraction granulométrique $< 20 \mu\text{m}$ n'a pu être extraite par cette méthode. En effet, le tamisage de poudre à travers des mailles aussi fines est très difficile à cause des charges électrostatiques qui agglomèrent les particules. De plus, les fractions fines correspondent principalement à la taille des minéraux argileux qui peuvent rester agrégés autour de particules de sables ou limons. La CEC mesurée sur chaque fraction permet de trancher entre les deux phénomènes possibles.

Les fractionnements granulométriques par voie humide montrent des proportions plus importantes en sables grossiers et moyens (respectivement 500-200 μm et 200-100 μm). Les fractions 20-2 μm et $< 2 \mu\text{m}$ sont présentes en proportions supérieures à celles des sables fins et des limons grossiers. La fraction argileuse ($< 2 \mu\text{m}$) est comprise entre 8 et 12 % alors que la fraction 20-2 μm est de 8 %. En cumulé, les sables (500-50 μm) représentent 75 %, les limons (50-2 μm) 10,5 % et les argiles 12 %. La texture du sédiment BO10 est donc limono-sableux selon le diagramme de texture suivant (Fig. 19).

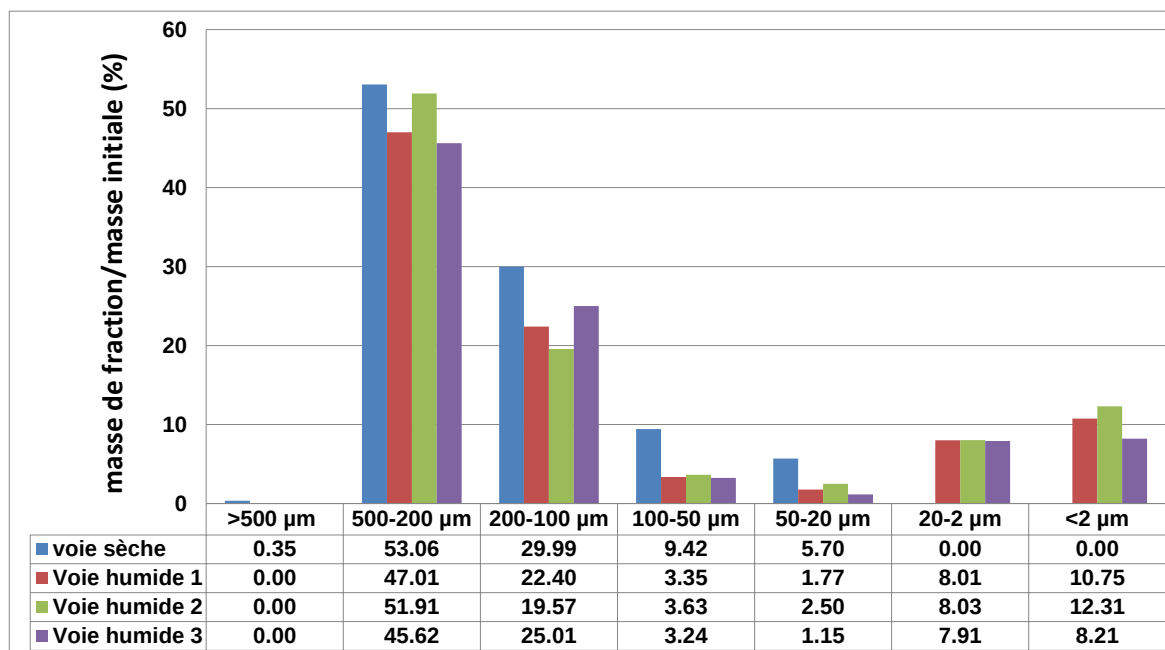


Figure 18 : Distribution des fractions granulométriques extraites par voie sèche et humide du sédiment BO10

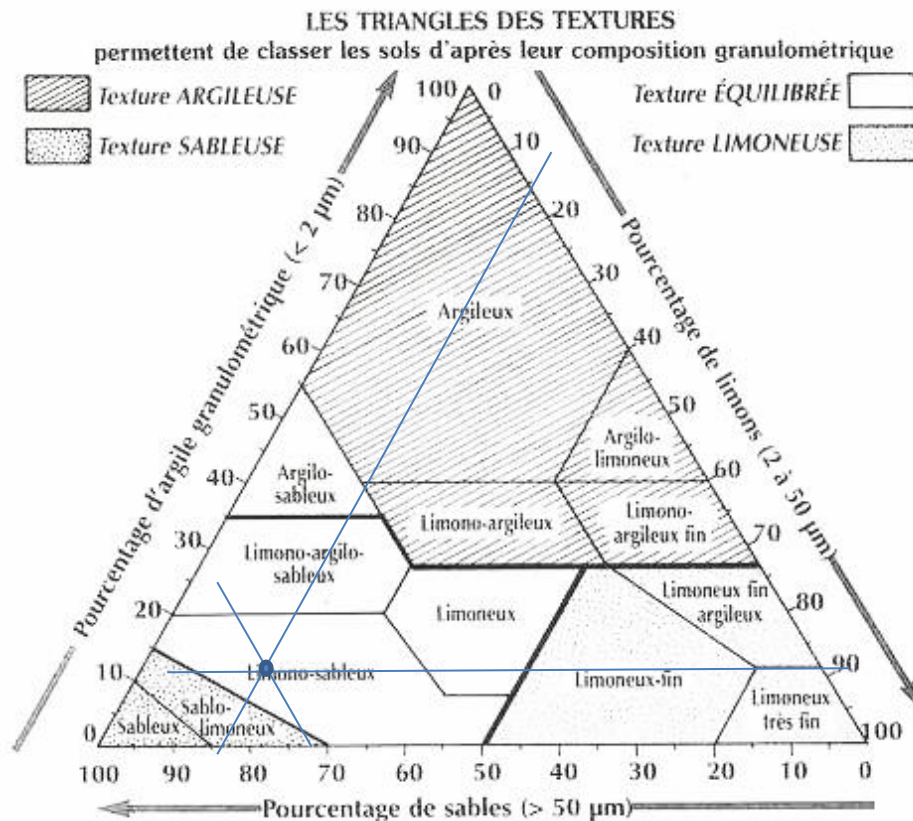


Figure 19 : Position de l'échantillon BO10 dans le diagramme de texture

3.2 Surface spécifique BET N₂ et EGME et distribution de la taille des pores

Les mesures de surfaces spécifiques BET N₂ mesurées montrent (Tableau 2) que les surfaces les plus importantes se trouvent sur les fractions les plus fines des granulométries par voie sèche et humide. Ces fractions jouent donc un plus grand rôle dans la réactivité de surface. On remarque également que les surfaces spécifiques sont plus importantes pour la granulométrie par voie sèche que par voie humide pour une même fraction 100-50 µm ou 50-20 µm. Cela s'explique par le fait que lors du fractionnement par voie sèche, les particules fines de fortes surfaces spécifiques forment des agrégats autour de particules plus grosses. Les surfaces spécifiques des fractions granulométriques par voie humide grossières (500-200 µm et 200-100 µm) sont trop faibles pour être mesurées avec la méthode BET N₂. Ces valeurs de surfaces spécifiques pondérées de la proportion relative de chaque granulométrie dans l'échantillon global, permet de reconstituer un matériau ayant une surface spécifique de 18,00 m²/g, comparable à 19,82 m²/g mesuré sur la roche totale, ce qui conforte ces mesures.

Tableau 2 : Surfaces spécifiques en fonction des fractions granulométriques par voie sèche et humide

Fractions granulométriques	Surface spécifique des fractions de granulométrie sèche (m ² /g)	Surface spécifique des fractions de granulométrie humide (m ² /g)
500-200 µm	9,95	-
200-100 µm	12,28	-
100-50 µm	54,86	3,33
50-20 µm	67,73	18,67
20-2 µm	-	69,99
<2 µm	-	95,20
Roche totale	19,82	

La valeur de surface spécifique mesurée à l'EGME sur la fraction < 2 µm est de 309,8 m²/g. Cette valeur correspond à la surface spécifique interne et externe des grains de cette fraction. En comparant cette valeur à celle obtenue par la méthode BET (95,2 m²/g), on déduit une surface spécifique interne de l'échantillon de 214,6 m²/g, soit une valeur plus importante que celle de la surface spécifique externe. La réactivité de cette fraction se situe alors principalement dans sa partie interne. Sachant que la surface spécifique interne des minéraux argileux est importante (Tableau 3), de l'ordre de 600 à 700 m²/g pour les smectites et vermiculites, leur présence dans la fraction < 2 µm est de fait attendue. L'identification des minéraux argileux par diffraction des rayons X (DRX) a permis de différencier ces deux phases (§3.7.1).

Tableau 3 : Surface spécifique et CEC de minéraux argileux (Morel, 1996)

Minéral	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface totale (m ² /g)	C.E.C. (méq/100g)
kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
illite	20-55	80-120	100-175	10-40
smectite	600-700	80	700-800	80-150
vermiculite	700	40-70	760	100-150
chlorite	-	100-175	100-175	10-40
kaolinite	0	10-30	10-30	5-15

La distribution de la taille des pores a pu être mise en évidence à l'aide de la méthode BET

N₂ sur un échantillon de roche totale non remanié. Le graphique ci-dessous (Fig. 20) montre une faible hétérogénéité de la taille des pores puisque la taille des pores majoritaire se situe autour de 40 Å. Cette valeur peut être associée à la taille des pores décrits par les particules fines. Cette mesure présente un volume de pore de faible proportion entre 70 et 110 Å, représentatif de l'agencement des grains plus grossiers.

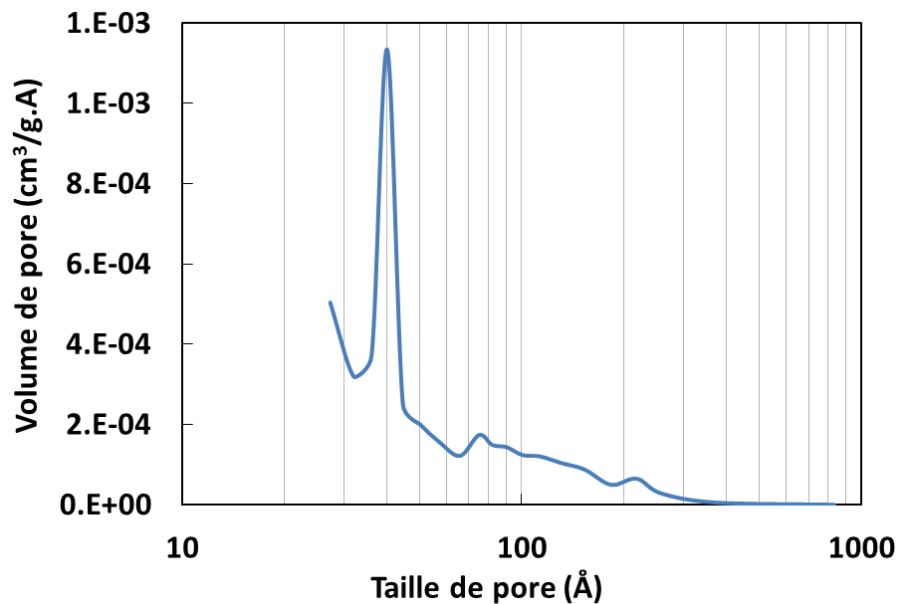


Figure 20 : Volumes de pores en fonction de la taille des pores sur le matériau brut

3.3 Masse volumique et porosité

Les mesures de masse volumique et de porosité sur 5 échantillons de carotte intacte (Tableau 4) donnent une masse volumique réelle moyenne de $2,64 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ cohérente avec la densité du quartz ($2,65 \text{ g/cm}^3$) présent majoritairement dans la fraction sableuse, une masse volumique apparente moyenne de $1,70 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ et une porosité moyenne de $36 \pm 1,4 \%$. Les valeurs d'écart-types montrent une faible dispersion des résultats. La valeur de masse volumique apparente moyenne est cependant différente de celle mesurée lors de la réalisation du forage BO10 qui a pour valeur $2,07 \text{ g/cm}^3$. La porosité est alors de 22 %. Ces différences sont certainement dues à un phénomène de relaxation mécanique de la carotte par relâchement des contraintes mécaniques lors de l'extrusion et du séchage, survenu entre le moment de son prélèvement et les mesures en laboratoire.

Tableau 4 : Masses volumiques réelles, apparentes et porosités sur 5 échantillons de BO10 brut

BO10	Masse volumique réelle (g/cm³)	Masse volumique apparente (g/cm³)	Porosité
Echantillon 1	2,6545	1,7222	0,3512
Echantillon 2	2,5991	1,6751	0,3555
Echantillon 3	2,6582	1,7447	0,3437
Echantillon 4	2,6443	1,6347	0,3818
Echantillon 5	2,6770	1,7289	0,3542
Moyenne	2,6466	1,7011	0,3573
Ecart-type	0,0291	0,0453	0,0145

3.4 Analyses chimiques totales

Les analyses chimiques totales du matériau brut (roche totale) et de la fraction fine < 5 µm ont été réalisées au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux du CRPG de Nancy. Les éléments traces comme Sr et Cs ont été recherchés (Tableaux 5 et 6). Ces éléments sont respectivement contenus à hauteur de 72 et 2 ppm dans la roche totale et apparaissent concentrés dans la fraction fine à hauteur de respectivement 102 et 5,5 ppm. Parmi les autres éléments trace en quantité notable, citons Ba présent dans la roche brute et la fraction < 5µm avec une teneur supérieure à 200 ppm. L'analyse des éléments majeurs de la roche totale montre une très forte quantité de Si attribuable à une grande proportion de quartz contenu dans la fraction sableuse. En effet, la quantité de Si est moitié moindre dans la fraction fine, représentative de la contribution des minéraux argileux.

Tableau 5 : Analyses chimiques totales en éléments traces et majeurs de la roche totale

BO10 brut	ppm	As	Ba	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er	Eu	Ga	Gd
		6,062	228,6	1,081	0,14	< L.D.	47,71	4,549	69,1	2,009	5,644	3,247	1,737	0,803	9,743	3,352
		Ge	Hf	Ho	In	La	Lu	Mo	Nb	Nd	Ni	Pb	Pr	Rb	Sc	Sb
		1,533	2,487	0,665	< L.D.	17,78	0,251	< L.D.	6,06	16,28	< L.D.	12,1505	4,289	75,83	6,14	0,514
	%	Sm	Sn	Sr	Ta	Tb	Th	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr	
		3,612	1,741	72,48	0,644	0,532	8,021	0,249	1,252	39,71	3,281	16,49	1,67	24,36	90,26	
		SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MnO	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	TiO₂	P₂O₅	PF	Total			
		82,09	8,546	2,673	0,0249	0,371	0,669	0,731	1,835	0,341	< L.D.	3,55	100,831			

L.D : limite de détection

PF : perte au feu

Tableau 6 : Analyses chimiques totales en éléments traces et majeurs de la fraction < 5 µm

BO10 < 5µm	ppm	As	Ba	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er	Eu	Ga	Gd
		21,76	252,6	3,715	0,357	0,194	143,6	14,11	175,5	5,535	18,01	9,453	4,896	2,262	28,17	9,619
		Ge	Hf	Ho	In	La	Lu	Mo	Nb	Nd	Ni	Pb	Pr	Rb	Sc	Sb
		2,104	1,883	1,924	0,097	44,14	0,683	1,148	11,16	42,4	77,84	33,6594	10,98	134,8	20,49	0,933
		Sm	Sn	Sr	Ta	Tb	Th	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr	
		10,09	6,535	102,7	1,179	1,546	25,17	0,707	1,412	123,5	9,309	44,67	4,66	87,55	65,26	
	%	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MnO	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	TiO₂	P₂O₅	PF	Total			
		46,98	24,607	9,627	0,0631	1,327	1,28	0,21	2,193	0,56	0,05	14,12	101,01			

La valeur de perte au feu (PF) mesurée dans le matériau brut est de 3,55 %. Cette valeur sera comparée à nos mesures du taux de carbonate par calcimétrie Bernard (§3.6.). La valeur de perte au feu mesurée dans la fraction < 5 µm est de 14,12 %.

3.5 Capacité d'échange cationique et cations échangeables

3.5.1 Matériau BO10

Les valeurs de CEC et de concentrations en cations échangeables obtenues sur les différentes fractions granulométriques du matériau BO10 ainsi que sur la fraction < 25 µm conditionnée Ca sont présentées dans les Tableaux 7 et 8. La CEC de la roche totale est autour de 9,96 meq/100g. La distribution de la CEC en fonction de la granulométrie (Fig. 21) montre que plus les grains sont de petite taille plus la CEC est importante. Ceci se constate sur les deux modes de fractionnement granulométrique et est cohérent avec l'enrichissement en minéraux argileux dans les fractions fines au détriment des fractions grossières contenant majoritairement des sables quartzeux. En effet, la CEC est beaucoup plus basse dans les fractions sableuses 200-100 µm, 100-50 µm et en moindre proportion dans la fraction 50-20 µm extraite par la voie humide que par la voie sèche. Les fractions 20-2 µm et < 2 µm extraites par voie humide montrent les CEC les plus élevées (26-31 meq/100g). On peut noter que dans les fractions granulométriques < 50 µm par voie humide et la totalité des fractions par voie sèche, en présence de minéraux argileux, Ca et Mg sont extraits lors de l'échange K/Cs. Ce déplacement peut être dû à la saturation incomplète du matériau par K⁺ suite à une concentration en CsCl trop faible ou un temps d'exposition trop court. La CEC est alors calculée à partir de la somme des cations extraits lors de l'échange avec Cs.

La composition en cations échangeables (Tableau 8) sur les fractions granulométriques non conditionnées montre la présence dominante de Ca. La présence de Mg environ 8 fois moins importante que Ca est également non négligeable. K et Na sont en proportions minoritaires. La somme des cations échangeables pour chaque fraction est très proche des mesures de CEC, ce qui appuie la cohérence de ces mesures. Ces mesures confortent le fait de se placer en milieu calcique pour nos expériences de rétention et de transport.

Concernant la fraction < 25 µm du matériau BO10 conditionné Ca, les concentrations en cations échangeables mesurées montrent que Ca²⁺ est le cation échangeable largement majoritaire et représente 97 % des cations échangeables. La valeur de CEC mesurée pour cette fraction est de 32,62 ± 1,99 meq/100g. Elle est cohérente avec la somme des concentrations en cations échangeables de 31,20 ± 2,15 meq/100g. Ces valeurs sont également en accord avec les valeurs de CEC et de cations échangeables d'environ 30 meq/100g données par les fractions 20-2 µm et < 2 µm pondérées de leur proportion dans la fraction < 25 µm (environ 20 et 80 %).

Tableau 7 : Capacité d'échange cationique mesurée en échange K/Cs sur les fractions granulométriques acquises par voie sèche et humide et sur la roche totale

Echantillon		[Na ⁺]	[K ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	CEC
		(mmol/100g)				(meq/100g)
Brut		0,04	6,00	0,20	1,75	9,96 ± 0,60
Fractions obtenues de la granulométrie par voie humide	Ca-BO10 < 25 µm	0,00	20,74	0,19	5,76	32,62 ± 1,99
	BO10 < 2 µm	0,08	23,12	0,59	3,62	31,63 ± 2,02
	BO10 20-2 µm	0,09	17,98	0,35	3,66	26,08 ± 1,61
	BO10 50-20 µm	0,02	5,19	0,21	2,03	9,70 ± 0,54
	BO10 100-50 µm	0,05	1,28	0,00	0,45	2,22 ± 0,12
	BO10 200-100 µm	0,05	0,61	0,00	0,24	1,13 ± 0,06
Fractions obtenues de la granulométrie par voie sèche	BO10 500-200 µm	0,01	0,31	0,00	0,13	0,58 ± 0,04
	BO10 50-25 µm	0,05	17,19	0,50	3,40	25,05 ± 1,56
	BO10 100-50 µm	0,00	14,78	0,37	2,87	21,26 ± 1,33
	BO10 200-100 µm	0,00	3,86	0,22	1,21	6,27 ± 0,38
	BO10 300-200 µm	0,00	3,28	0,44	1,15	6,45 ± 0,34
	BO10 500-200 µm	0,02	2,79	0,16	0,81	4,75 ± 0,26

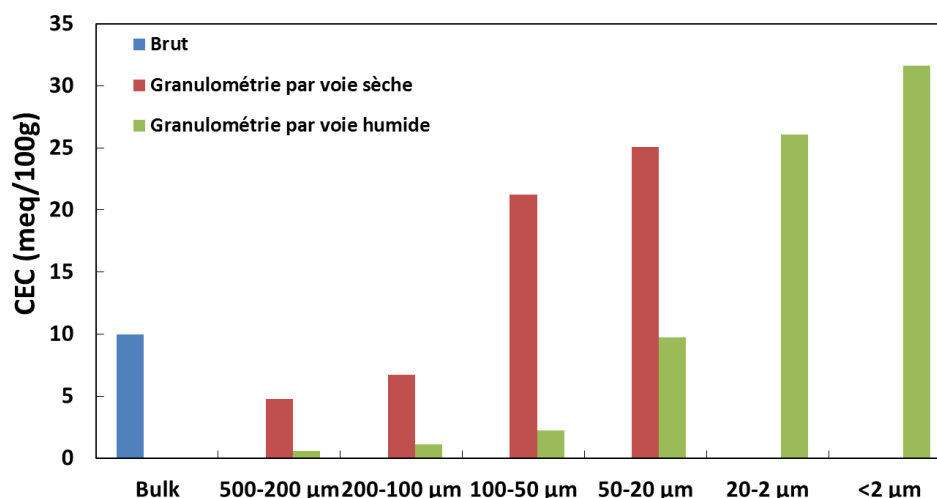


Figure 21 : Distribution de la CEC selon la granulométrie estimée par voie sèche et voie humide

Tableau 8 : Composition en cations échangeables de la roche totale et des fractions granulométriques extraites par voie sèche et voie humide

Echantillon		[Na ⁺]	[K ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	Somme des cations échangeables	CEC
		(mmol/100g)				(meq/100g)	
Brut		0,05	0,48	0,59	3,80	9,30 ± 0,62	9,96 ± 0,69
Fractions obtenues de la granulométrie par voie humide	Ca-BO10 < 25 µm	0,00	0,68	0,09	15,17	31,20 ± 2,15	32,62 ± 1,99
	BO10 < 2 µm	0,66	1,49	1,70	14,24	34,03 ± 2,06	31,63 ± 1,02
	BO10 20-2 µm	0,53	1,01	1,26	11,41	26,88 ± 1,62	26,08 ± 1,61
	BO10 50-20 µm	0,61	0,57	0,14	4,10	9,66 ± 0,52	9,70 ± 0,54
	BO10 100-50 µm	0,07	0,08	0,02	1,03	2,23 ± 0,12	2,22 ± 0,12
	BO10 200-100 µm	0,00	0,06	0,00	0,50	1,06 ± 0,06	1,13 ± 0,06
	BO10 500-200 µm	0,01	0,07	0,00	0,27	0,62 ± 0,04	0,58 ± 0,04
Fractions obtenues de la granulométrie par voie sèche	BO10 50-25 µm	0,92	0,97	1,59	12,26	29,59 ± 1,56	25,05 ± 1,56
	BO10 100-50 µm	0,95	0,71	1,36	10,33	25,05 ± 1,32	21,26 ± 1,33
	BO10 200-100 µm	0,16	0,36	0,37	2,97	7,18 ± 0,36	6,27 ± 0,38
	BO10 300-200 µm	0,00	0,27	0,68	2,34	6,31 ± 0,40	6,45 ± 0,34
	BO10 500-200 µm	0,07	0,35	0,27	2,12	5,20 ± 0,26	4,75 ± 0,26

3.5.2 Illite et smectite

Les résultats des mesures de CEC et d'analyse des cations échangeables sur l'illite du Puy et la montmorillonite SWy-2 purifiées et conditionnées sont présentés dans les Tableaux 9 et 10. Pour les deux minéraux, les concentrations mesurées par chromatographie ionique montre que Ca²⁺ est le cation échangeable largement majoritaire et qu'il représente environ 95% des cations échangeables.

La valeur de CEC obtenue pour la fraction < 25 µm conditionnée d'illite du Puy est de 23,97 ± 0,79 meq/100g. Elle est comparable aux valeurs issues de la littérature sur des fractions granulométriques conditionnées et décarbonatées de tailles légèrement supérieures (24,8 meq/100g sur une fraction < 80 µm par Gorgeon (1994), 23,2 meq/100g sur une fraction < 63 µm par Gaucher (1998), 22,5 meq/100g sur une fraction < 63 µm par Baeyens et Bradbury (2004)). On remarque cependant que la somme des cations échangeables de 21,06 ± 0,80 meq/100g est légèrement inférieure à la CEC, ce qui indiquerait que l'illite n'est pas complètement saturée en cations majeurs ou bien que tous ces cations n'ont pas été extraits.

La valeur de CEC obtenue pour la fraction < 25 µm conditionnée de montmorillonite SWy-2 de 97,48 ± 3,70 meq/100g est légèrement supérieure aux valeurs courantes trouvées dans la littérature (87,5 meq/100g sur une fraction < 2 µm (Sauzéat et al. (2001), Guillaume (2002)), 91,0 meq/100g sur une fraction < 0,5 µm (Michot et al. (2004) et 88,7 meq/100g pour Nolin (1997)). Cependant la valeur obtenue par la somme des cations échangeables de 84,80 ± 3,33 meq/100g est

légèrement inférieure. La différence entre la mesure de CEC et la mesure de cations échangeable pourrait s'expliquer par une extraction incomplète des cations échangeables dans cette dernière mesure.

Tableau 9. Capacités d'échange cationique de la Ca-illite < 25 µm et de la Ca-montmorillonite < 25 µm

Echantillon	[Na ⁺] (mmol/100g)	[K ⁺] (mmol/100g)	[Mg ²⁺] (mmol/100g)	[Ca ²⁺] (mmol/100g)	CEC (meq/100g)
Ca-Illite < 25 µm décarbonatée et conditionnée	0,14	17,56	0,00	3,13	23,97 ± 1,58
Ca- montmorillonite < 25 µm décarbonatée et conditionnée	0,00	85,55	0,36	5,78	97,48 ± 4,70

Tableau 10. Cations échangeables de la Ca-illite < 25 µm et de la Ca-montmorillonite < 25 µm

Echantillon	[Na ⁺] (mmol/100g)	[K ⁺] (mmol/100g)	[Mg ²⁺] (mmol/100g)	[Ca ²⁺] (mmol/100g)	Somme (meq/100g)
Ca-Illite < 25 µm décarbonatée et conditionnée	0,00	0,87	0,15	9,95	21,06 ± 1,60
Ca- montmorillonite < 25 µm décarbonatée et conditionnée	0,00	0,82	1,23	40,75	84,80 ± 4,33

3.6 Taux de carbonates

La mesure de calcimétrie Bernard a été effectuée sur 3 échantillons de carotte. Le premier échantillon était sous forme de poudre non broyée. Le taux de carbonates a alors été évalué à 1,4 %. La mesure de calcimétrie sur un 2^{ème} échantillon, cette fois broyé, a donné un taux de carbonates de 2 %. Enfin, la mesure sur un 3^{ème} échantillon broyé puis agité pendant la réaction donne un taux de carbonates de 2,5 %. Malgré les légères différences entre les valeurs sur ces 3 échantillons différents, le taux de carbonates de cette carotte peut être considéré comme très faible.

La mesure du taux de carbonate par perte au feu a été effectuée sur un échantillon de matériau BO10 brut. La perte de masse de cet échantillon séché à 105°C puis calciné à 950°C est de

0,147 g ($m_2 - m_1$) soit un taux de carbonates de 2,67%. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles obtenues par calcimétrie Bernard. Cette valeur de perte au feu est également du même ordre de grandeur que celle mesurée par le SARM de 3.55% (§3.4) et celle mesurée par ERM de 3,5% (Protocole en Annexe 2).

Il apparaît de ces deux méthodes que le taux de carbonates dans la carotte BO10 est très faible (< 3%).

3.7 Identification et quantification minéralogique

3.7.1 Matériau BO10

Le matériau BO10 brut, les différentes fractions granulométriques ainsi que la fraction < 25 μm purifiée et conditionnée pour les expériences de rétention ont été analysés par DRX. Les spectres DRX de la roche brute et des fractions grossières effectués au laboratoire ont confirmé la grande présence de quartz tandis que ceux des fractions fines ont mis en évidence la présence de minéraux argileux tels que de la kaolinite, de l'illite et de la smectite ou vermiculite.

Le diffractogramme de la fraction < 25 μm purifiée et conditionnée obtenue par ERM pour la quantification ainsi que leur mesure de calcimétrie Bernard a confirmé l'absence de carbonates (Annexe 2). La CEC mesurée par ERM sur cette fraction < 25 μm par la méthode au chlorure de magnésium (Righi et al. (1993)) a donné une valeur de 33 meq/100g conforme à la valeur que nous avons mesuré (32,62 meq/100g).

Les proportions de minéraux données par ERM (Tableau 11) ont été recalculées à partir de l'intensité des pics des spectres de DRX, de la CEC globale et des CEC propres à chaque minéral. L'incertitude sur ces proportions reste donc assez grande au vu des larges gammes de CEC possibles pour chaque minéral. Dans la fraction < 25 μm , on retrouve donc principalement de la kaolinite, de l'illite, un interstratifié illite-smectite, du quartz et des oxydes de fer. Le point de charge nul des oxydes de fer étant à un pH d'environ 8,5, la contribution de ces minéraux dans la CEC est faible. D'après le diffractogramme obtenu par traitement à l'éthylène glycol (Annexe 3) et les travaux de Srodon (1980), l'interstratifié illite-smectite est composé d'environ 90% de smectite et 10% d'illite.

Si on considère les proportions maximales de minéraux données par ERM ainsi que les CEC mesurées pour nos minéraux (24 meq/100g pour l'illite et environ 90 meq/100g pour la

montmorillonite) et les CEC courantes de la kaolinite et la chlorite (5 et 10 meq/100g), on retrouve une CEC globale à 26,8 meq/100g, ce qui est loin de la valeur mesurée. Ceci est certainement dû aux CEC des minéraux argileux utilisées par ERM, différentes de celles mesurées dans notre étude, pour recalculer ces proportions (40 meq/100g pour l'illite et environ 100 meq/100g pour la montmorillonite). Afin de rester cohérent avec les minéraux de notre base de données, nous avons recalculé les proportions d'illite et de smectite de façon à respecter la CEC totale mesurée, soit 32,62 meq/100g. Nous avons également considéré que les interstratifiés illite-smectite étaient composés de 90% de smectite (comme vu précédemment) et pris en compte les teneurs maximales en kaolinite et chlorite proposées par ERM. Les proportions obtenues sont de 27,67% d'illite et 26,68% de smectite, représentant 93,7% de la CEC totale, le reste étant représenté par la kaolinite et le chlorite.

Tableau 11. Quantification minéralogique de la fraction < 25 µm décarbonatée du matériau BO10 (par ERM Poitiers)

BO10< 25µm décarbonatée	Mica, illite, glauconite	Interstratifié illite/smectite	Kaolinite	Chlorite	Quartz	Feldspaths K	Plagioclases	Goethite /oxydes de fer	Gypse	TiO ₂
proportions moyennes	14,9	19,5	34,1	0,4	16,3	1,9	0,8	9,9	1,8	0,4
gamme de proportions	11-20	17-24	30–37	>0-2	13-19	>0-2	>0-2	4-12	0-2	0-0,5

3.7.2 Illite et smectite

Les diffractogrammes des fractions < 25 µm d'illite du Puy et de montmorillonite SWy-2 purifiée et conditionnée ont confirmé la purification par l'absence de carbonates (Fig. 22 et 23). Ces spectres montrent également la présence de kaolinite dans l'illite et l'absence d'illite dans la smectite.

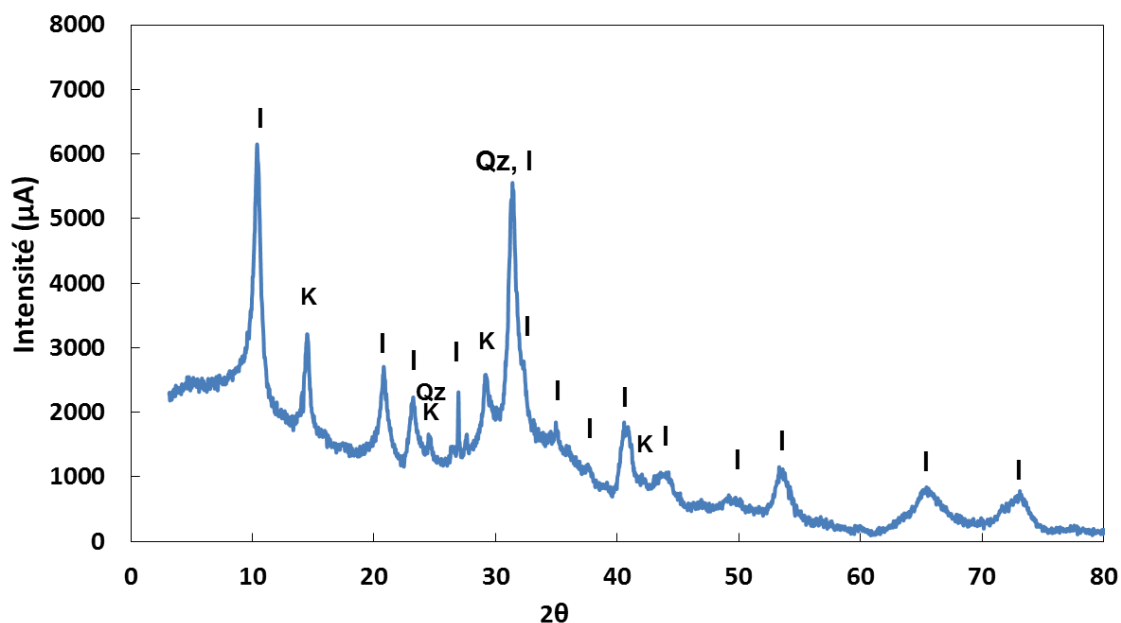


Figure 22 : Diffractogramme à RX de la fraction < 25 μm de la Ca-illite du Puy

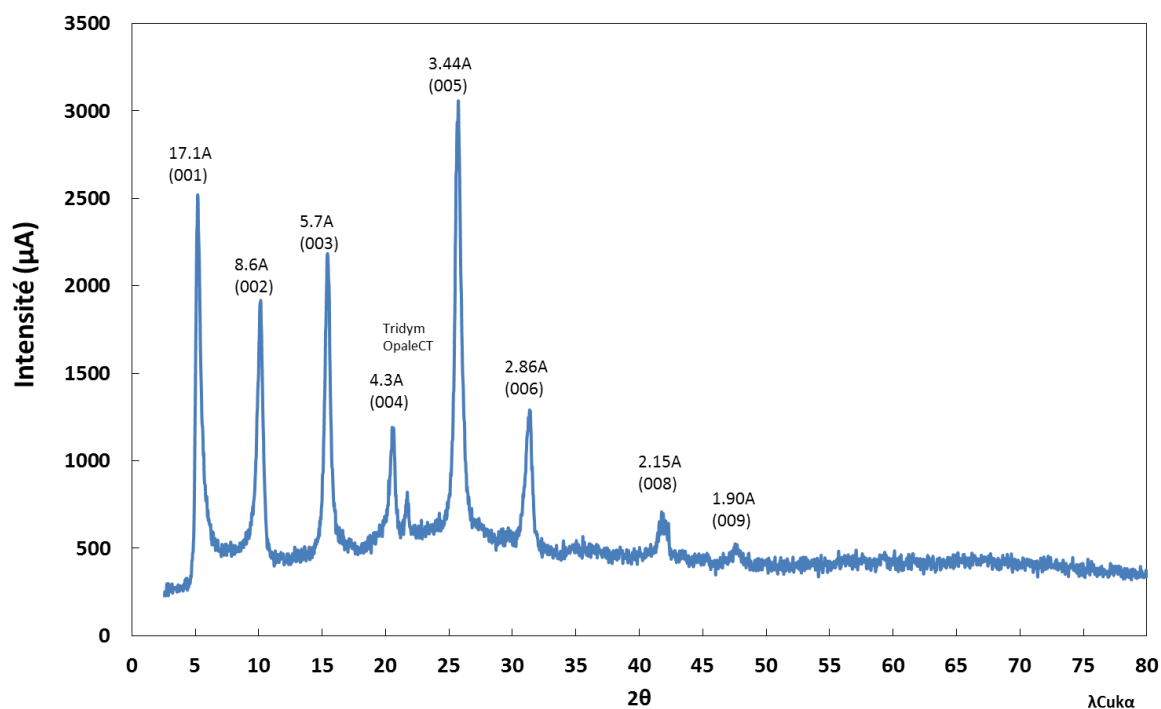


Figure 23 : Diffractogramme à RX de la fraction < 25 μm de la Ca-montmorillonite Swy-2

4 EXPERIENCES DE RETENTION SUR LES MATERIAUX D'ETUDE

4.1 Protocole expérimental

Des expériences de rétention ont été réalisées sur deux types de matériaux, les minéraux purs (illite et smectite) et sur le matériau naturel BO10. Dans chacun des cas, nous avons utilisé des

fractions solides < 25 μ m, conditionnées calciques. Elles sont réalisées en fonction du pH ou de la concentration en solution. Nous avons successivement étudié la rétention de Cs et Sr sur les deux types de matériau. A cela s'ajoute la courbe de saturation en Ca²⁺ acquise uniquement sur l'illite.

Les différentes isothermes de rétention ont été effectuées à une même force ionique ($I=0,03$ M) dans une solution de fond CaCl₂ (conditions proches de celle des eaux de Cadarache) et au même rapport solide/solution (20 g/l). Pour chaque isotherme, une série d'expériences en *batch* a été préparée dans des tubes de centrifugation en polycarbonate. Dans chaque tube, 0,11 g de solide conditionné a été dispersé dans 5 ml d'une solution de CaCl₂ 10⁻² M dégazée et les suspensions ont été mises en agitation une semaine pour que le matériau se mette en équilibre avec la solution.

Pour les isothermes en fonction du pH, les pH de chaque tube ont été ajustés par ajout de solution de HNO₃ (de 0,1 à 10⁻⁴ M) ou Ca(OH)₂ (de 0,02 à 2.5 10⁻⁴ M) afin d'atteindre une gamme de pH entre 2 et 12. Les suspensions ont ensuite été mises en agitation quelques heures pour l'équilibration du pH.

Pour les isothermes en fonction de la concentration, les pH ont été maintenus constants par l'effet tampon du matériau BO10, de l'illite et de la smectite pour les isothermes de Sr (respectivement 6,4, 6,3 et 7,5). Le pH de l'isotherme de Cs sur la smectite a été maintenu à 4. Ce pH résulte de l'ajout du traceur dont l'acidité n'a pas été préalablement neutralisée. Les concentrations en Sr et Cs ont ensuite été fixées par ajout de solution de SrCl₂ et CsCl (de 0.1 à 10⁻⁴ M) pour atteindre des concentrations en solution comprises entre 10⁻¹ et 10⁻⁷ M à l'équilibre.

Pour la courbe de saturation en Ca et les deux types d'isothermes, il a été choisi d'utiliser des traceurs radioactifs pour une mesure de K_d plus précise. Les solutions ont donc été marquées par ajout de 50 μ L d'une solution de ⁴⁵Ca, ⁸⁵Sr ou ¹³⁴Cs d'une activité d'environ 70000 Bq/ml et mises en agitation pendant 6 jours. Les concentrations introduites par le traceur dans chaque tube sont comprises entre 10⁻⁶ et 10⁻⁷ M. Après ultracentrifugation pendant 30 min à 15000 tours/min, l'activité d'une aliquote de 1 ml, prélevée dans chaque tube, a été mesurée par scintillation liquide (⁴⁵Ca) ou comptage gamma (⁸⁵Sr, ¹³⁴Cs). Les concentrations en Ca à l'équilibre ont été mesurées par chromatographie ionique (étalons en Annexe 1) et les concentrations en Sr et Cs à l'équilibre par ICP-MS. Le pH de chaque surnageant a également été mesuré par une électrode pH en verre (Ag/AgCl, Mettler Toledo).

La réversibilité de ces processus de rétention a également été étudiée. Pour cela, après centrifugation et prélèvement pour les mesures d'activité, de pH et de concentration à l'équilibre, l'intégralité du surnageant a été remplacée par 5mL d'une solution de CaCl₂ 10⁻² M. Pour les isothermes en fonction du pH, les pH de chaque tube ont été réajustés aux mêmes pH initiaux imposés pour l'acquisition de la courbe d'adsorption, par l'ajout ad hoc de solution de HNO₃ ou

Ca(OH)₂. Les suspensions ont ensuite été mises en agitation pendant 6 jours et centrifugées, dans des conditions similaires à celles utilisées pour les mesures d'adsorption. Des aliquotes ont à nouveau été prélevées pour déterminer les activités et les concentrations en Ca à l'équilibre en solution.

L'adsorption et la désorption de soluté est exprimée par le coefficient de distribution solide/solution K_d (L/Kg). Il est calculé pour chaque batch par la relation suivante (9):

$$K_d = \frac{[Me]}{[Me]} = \left(\frac{A_0}{A} - 1 \right) \frac{V}{m} \quad (63)$$

où $[M_e]$ et $[Me]$ sont respectivement les concentrations totales à l'équilibre de M adsorbé et en solution, A_0 est l'activité initiale en solution, A l'activité à l'équilibre en solution, m la masse sèche de solide et V le volume total de la solution.

Le coefficient de distribution solide-solution K_{d_des} (L/Kg) pour la désorption est calculé par la relation suivante (2):

$$K_{d_des} = \left(\frac{A_0 - A}{A_{des}} - 1 \right) \frac{V}{m} \quad (64)$$

où A_{des} est l'activité à l'équilibre en solution après désorption.

Une expérience de cinétique d'adsorption/désorption a également été effectuée pour Cs sur la fraction < 25 µm de matériau BO10. Dans quatre tubes, 0,11 g de BO10 conditionné a été dispersé dans 5 ml d'une solution de CaCl₂ 10⁻² M dégazée. Les concentrations en Cs ont ensuite été fixées par ajout d'une solution CsCl 10⁻⁴ M pour atteindre une concentration en solution à l'équilibre d'environ 10⁻⁹ M. Le pH a été maintenu constant à 6,4 par l'effet tampon du matériau BO10. Chaque suspension a été ensuite mise en agitation pendant 3, 15, 48 ou 72h. Le K_d a ensuite été calculé à partir de la concentration initiale en Cs introduite et de la mesure de la concentration en Cs à l'équilibre par ICP-MS.

La réversibilité de la rétention a été étudiée en remplaçant le surnageant de chaque suspension par 5mL d'une solution de CaCl₂ 10⁻² M. Les suspensions ont ensuite été mise en agitation avec une durée identique à l'adsorption. Le K_{d_des} a ensuite été calculé à partir de la concentration Cs restante et la mesure de la concentration en Cs à l'équilibre par ICP-MS.

4.2 Modélisation des données de rétention

Les courbes de rétention sur les minéraux purs ont été modélisées dans Excel à partir des équations de la théorie des échangeurs d'ions multi-sites définies dans le Chapitre 1 (§2.2.2.3) afin de déterminer les coefficients de sélectivité. Ceci sera exposé plus en détail dans le Chapitre 3.

Les isothermes de rétention de Sr et Cs obtenus sur le matériau d'étude ont été interprétées par le modèle de rétention basé sur ces mêmes équations. Ce modèle de rétention a été implémenté dans le code PHREEQC en intégrant les équations d'échange dans le module EXCHANGE et les coefficients de sélectivité. Ces derniers doivent cependant être corrigés (voir Annexe 4) afin de s'adapter au formalisme Gaines-Thomas imposé par PHREEQC. Il a également été implémenté de la même manière dans CrunchFlow. Ces deux codes seront testés.

5 EXPERIENCES DE TRANSPORT SUR COLONNE A ECHELLE CENTIMETRIQUE ET DECIMETRIQUE

Cette partie présente les dispositifs expérimentaux permettant de réaliser les expériences de transport en colonne 1D ainsi que les conditions opératoires. Les expériences de transport en colonne permettent d'étudier le déplacement de soluté à l'échelle 1D à travers un matériau contenu dans une colonne dans laquelle circule une solution de fond à débit constant. Selon le soluté choisi et de sa réactivité chimique vis à vis du solide, le déplacement de l'eau, d'un anion ou d'un cation est examiné. Le principe est le même que pour la chromatographie ionique sur colonne. Il consiste à injecter en entrée de colonne, un traceur de concentration connue, pendant une durée fixée, et de suivre en sortie de colonne l'évolution de sa concentration en fonction du temps. La courbe de concentration de traceur en fonction du temps obtenue en sortie de colonne est appelée courbe de percée. L'analyse de la courbe de percée permet d'obtenir certains paramètres comme le temps de séjour ou le coefficient de retard mais également de choisir un modèle de transport adapté au système. Certains dispositifs expérimentaux permettent de suivre le signal du traceur en tout point de la colonne et d'obtenir ainsi des informations quant à l'homogénéité de la colonne vis-à-vis du transport. C'est le cas du dispositif BEETI (Cartalade et al. (2007), Latrille et al. (2007,2008, 2010, 2013)) qui sera utilisé par la suite.

Dans cette partie sont présentés tout d'abord le principe et les conditions opératoires utilisées pour effectuer des expériences de transport réactif sur une colonne centimétrique. Ces premières expériences vont permettre de tester le modèle de transport réactif à petite échelle et à

dimensionner des expériences à plus grande échelle.

Dans un second temps sont présentées le principe et les conditions opératoires utilisées pour effectuer des expériences de transport réactif sur une colonne décimétrique de volume environ 100 fois plus grand que la colonne précédente. Ces expériences vont permettre principalement de voir si le modèle est transposable à différentes échelles.

5.1 Transport en colonne 1D à l'échelle centimétrique

5.1.1 Principe des expériences et présentation du dispositif expérimental

Le dispositif mis en place pour les expériences de pré-dimensionnement sur petite colonne est présenté Fig. 24. Il comprend une colonne remplie du matériau d'étude, saturé par une solution de fond injectée à l'aide d'une pompe imposant un débit constant, une boucle d'injection de 4,2 ou 20,8 cm³ contenant le traceur, une sonde pH et un conductimètre électrique placés en entrée et en sortie de la colonne et un collecteur de fraction. Le pH et la conductivité peuvent être enregistrés en continu en entrée et sortie de colonne.

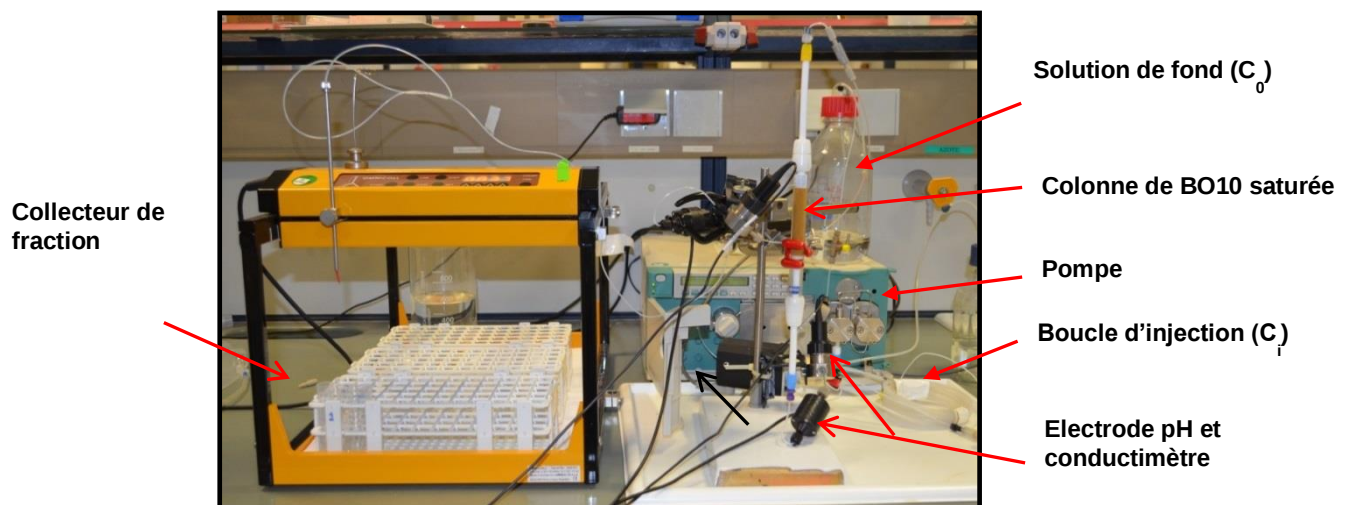


Figure 24. Dispositif expérimental pour le transport en petite colonne

5.1.2 Conditions opératoires

Les conditions opératoires pour réaliser les expériences de transport sur le dispositif présenté sont les suivantes. Tout d'abord, on injecte une solution de fond de CaCl_2 10^{-2} M préalablement dégazée. La solution est pompée d'un flacon de plusieurs litres, passe par la boucle d'injection, la

sonde pH et le conductimètre d'entrée, traverse la colonne puis la sonde pH et le conductimètre de sortie et est récoltée dans des tubes par un collecteur de fractions. L'injection dans la colonne s'effectue par le bas de la colonne afin que le milieu reste saturé. Les intervalles de temps de collecte sont définis en fonction du temps d'expériences. Ils sont compris entre 3 min pour les plus rapides et 20 min pour les plus lentes. Les conductivités et les pH en entrée et sortie de colonne sont enregistrés en continu. On contrôle que le débit imposé dans la colonne est constant à partir de la pesée de plusieurs fractions collectées pendant un intervalle de temps bien défini en sortie de colonne. Une fois que le débit est stabilisé, la boucle d'injection est remplie par la solution de traceur et celui-ci est injecté dans la colonne. Toutes les fractions collectées sont ensuite pesées pour obtenir un débit moyen. L'incertitude du débit est calculée à partir de l'écart-type des débits pesés. Les fractions sont ensuite analysées pour obtenir la courbe de percée.

5.1.3 Caractéristiques de la colonne de matériaux BO10

5.1.3.1 Caractéristiques physico-chimiques de la petite colonne

La fraction granulométrique 200-300 μm , issue de tamisage à sec du matériau BO10, a été choisie pour les expériences de transport qui serviront au pré-dimensionnement des expériences de transport pratiquées sur une colonne décimétrique. Les critères de sélection de cette taille de grain porte sur la préservation du caractère homogène et représentatif du matériau d'origine tout en conservant la stabilité mécanique des agrégats au cours de l'écoulement en limitant le décrochement de particules fines. La CEC de cette fraction mesurée est de $6,45 \pm 0,34$ meq/100g (§3.5.1). Les proportions d'illite et de smectite considérées dans cette fraction sont celles calculées dans la fraction $< 25 \mu\text{m}$ (§3.7.1) rapportées à la CEC de cette fraction, soit 5,84 % d'illite et 5,63% de smectite.

Cette fraction, séchée à l'étuve à 60°C , a été introduite dans une colonne de chromatographie Omnifit® en verre par ajouts successifs et réguliers de faibles quantités. Ces petites quantités ont été tassées au fur et à mesure à la presse uniaxiale pour obtenir une densité apparente proche de celle mesurée sur la carotte intacte de $1,70 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$. La colonne de chromatographie en verre a auparavant été pesée à vide avec les raccords et les filtres afin de pouvoir connaître la masse exacte de matériau introduit. Les dimensions du remplissage de la colonne sont de $7,10 \pm 0,05 \text{ cm}$ de long pour un diamètre de $1,00 \pm 0,05 \text{ cm}$ soit un volume de $5,58 \text{ cm}^3$ (Fig. 25). La masse volumique apparente mesurée par le rapport de la masse de matériau introduit dans la colonne sur le volume est de $1,695 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$. La porosité correspondante est ainsi de $36,20 \pm 0,01 \%$. Ces valeurs sont proches de celles mesurées sur la carotte intacte

($1,70 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$). Le volume de pore est donc de $2,02 \pm 0,01 \text{ cm}^3$. Les caractéristiques de la colonne sont répertoriées dans le Tableau 12.



Figure 25. Petite colonne de matériau BO10 saturé

Tableau 12. Caractéristiques de la colonne centimétrique

Longueur de colonne (cm)	7,1
Diamètre (cm)	1
Volume (cm³)	5,58
Fraction granulométrique sèche (µm)	300-200
Masse volumique réelle (g/cm³)	2,65
Masse volumique apparente (g/cm³)	1,695
Porosité	0,362
V pore (cm³)	2,02
Rapport solide-solution (g/L)	4677
CEC (meq/100g)	6,45
% illite	5,84
% smectite	5,63

5.1.3.2 Saturation de la petite colonne

La mise en eau de la colonne a été effectuée par l'écoulement d'une solution de $\text{CaCl}_2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ préalablement dégazée. L'écoulement s'est fait de bas en haut et avec un débit très faible ($0,100 \pm 0,005 \text{ cm}^3/\text{min}$) afin de minimiser le piégeage de l'air et d'optimiser une saturation homogène. La colonne a ensuite été pesée afin de vérifier sa saturation. La différence de masse sèche et saturée permet d'estimer un volume de pore de $2,05 \pm 0,01 \text{ cm}^3$ soit une porosité de $36,80 \pm 0,01 \%$, valeurs proches de celles obtenues avec la masse de matière sèche au remplissage.

Nous avons donc considéré que la colonne était entièrement saturée.

5.1.3.3 Conditionnement de la petite colonne

Comme pour les expériences en *batches*, il est nécessaire de conditionner la colonne sous forme homo-ionique et de mettre le matériau en équilibre avec la solution de fond (CaCl_2 10^{-2} M) choisie pour les expériences de traçage. Pour cela, plusieurs litres (environ 5 L) de solution de CaCl_2 10^{-2} mol/L dégazée ont été écoulés dans la colonne. Des volumes de 100 ml de solution de CaCl_2 10^{-1} mol/L ont également été introduits dans la colonne pour faciliter le conditionnement calcique. Les variations de pH et de conductivité ont permis de suivre le conditionnement et la mise en équilibre du matériau avec la solution. En effet, lors du conditionnement, le pH en sortie diminue lorsque l'on remplace des protons adsorbés sur le matériau par des cations Ca^{2+} , et ce jusqu'à atteindre un équilibre entre le matériau et la solution. Des prélèvements effectués en sortie de colonne lors du conditionnement ont également permis de vérifier le conditionnement calcique. Les analyses par chromatographie de ces échantillons ont montré la présence des cations majeurs Na, K, Mg et Ca en début de conditionnement. La Fig. 26 montre l'état du conditionnement après 500 volumes de pore, puis pendant et juste après l'injection du premier volume de 100 ml de CaCl_2 10^{-1} mol/L (550 et 600 volume de pore) et enfin à 750 volumes de pore après d'autres injections de CaCl_2 10^{-1} mol/L. Bien que les valeurs mesurées en sodium ne soient pas significatives au vu de leur trop faible concentration après dilution (10 fois pour les solutions de CaCl_2 à 10^{-2} mol/L et 100 pour la solution CaCl_2 à 10^{-1} mol/L), on remarque que le sodium extrait est déjà en très faible concentration avant l'injection du premier volume puis en concentration quasiment nulle pendant et après les injections. Concernant le potassium, sa concentration mesurée avant le volume d'injection de 100 ml de CaCl_2 10^{-1} mol/L est significative ($3 \cdot 10^{-4}$ mol/L). Les valeurs de concentration obtenues en chromatographie ionique après dilution pour K pendant l'injection, et Mg, avant et après l'injection sont trop faibles pour être significatives. Au vu des très faibles concentrations de Na, K, Mg extraites de la colonne après 600 volumes de pore injectés, on peut donc considérer que la colonne de sédiment est bien conditionnée calcique.

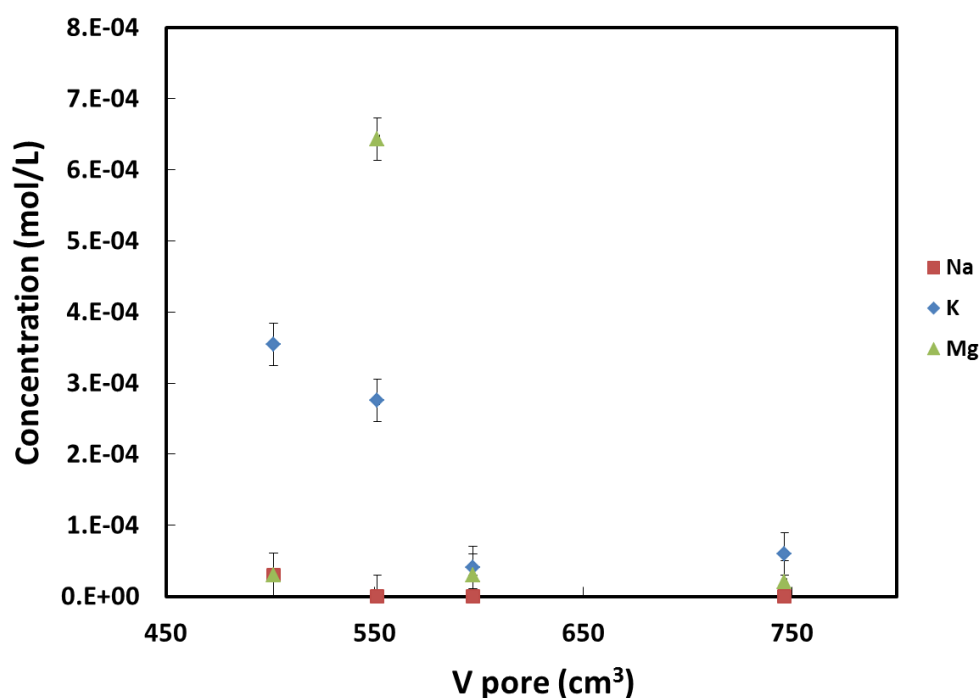


Figure 26. Concentration en Na, K et Mg lors du conditionnement

5.1.4 Conditions expérimentales

Deux types d'expériences sont effectués sur cette colonne. Les premières expériences sont des expériences de transport non-réactif qui vont permettre d'accéder aux paramètres d'écoulement comme la dispersivité. Les expériences suivantes sont les expériences de transport réactif de Sr et Cs.

Les expériences de transport non-réactif ont été réalisées à différents débits avec trois traceurs différents : le deutérium (^2H), les anions chlorure (Cl^-) et les anions iodure (I^-). Les concentrations en deutérium des solutions collectées en sortie de colonne ont été mesurées directement par un analyseur deutérium (Los Gatos Research Liquid-Water Stable Isotope Analyser). Les concentrations en Cl^- et I^- ont l'avantage de pouvoir être suivies directement par conductivité électrique en entrée et sortie de colonne. Il devient alors possible de s'affranchir des mesures de concentrations en sortie de colonne par chromatographie ionique s'avérant parfois assez longues. La concentration en Cl^- en sortie de colonne a tout de même été mesurée par chromatographie ionique pour vérifier sa concordance avec la mesure de conductivité électrique.

Des expériences de transport réactif de Sr et Cs ont ensuite été réalisées à différents débits. Les concentrations en Sr et Cs des volumes collectées en sortie de colonne ont pu être mesurées par ICP-MS. Les paramètres utilisés pour les différentes expériences sont regroupés dans les Tableaux 12 et 13. Les débits ont été choisis de sorte à respecter des nombres de Péclet > 5 afin de limiter les phénomènes de diffusion (Chapitre 1, §3.3.1). La diffusion moléculaire D_0 utilisée pour le calcul de

Pe est celle de l'iode dans l'eau d'environ $2.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (Mills et Lobo, 1989) et la longueur caractéristique est la taille moyenne des grains (250 μm pour la fraction 300-200 μm).

Tableau 13. Paramètres des expériences de transport non-réactif

Expérience	Solution de fond	Traceur	Concentration en traceur	Volume d'injection (cm^3)	Débit (cm^3/h)	Pe	pH
1	$\text{CaCl}_2 \ 10^{-2} \text{ M}$	^2H	$^2\text{H}/^1\text{H} = 2200$	4,2	$7,09 \pm 0,68$	8,65	6,5
2	$\text{CaCl}_2 \ 10^{-2} \text{ M}$	^2H	$^2\text{H}/^1\text{H} = 1800$	4,2	$8,90 \pm 0,36$	10,85	6,5
3	$\text{CaCl}_2 \ 10^{-2} \text{ M}$	^2H	$^2\text{H}/^1\text{H} = 1800$	4,2	$13,25 \pm 0,29$	16,2	6,5
4	$\text{CaCl}_2 \ 10^{-2} \text{ M}$	Cl^-	10^{-1} M	4,2	$5,97 \pm 0,20$	7,3	6,5
5	$\text{CaCl}_2 \ 10^{-2} \text{ M}$	I^-	10^{-1} M	4,2	$5,90 \pm 0,34$	7,2	6,5

Tableau 14. Paramètres des expériences de transport réactif

Expérience	Solution de fond	Traceur	Concentration en traceur	Volume d'injection (cm^3)	Débit (cm^3/h)	Pe	pH
1	$\text{CaCl}_2 \ 10^{-2} \text{ M}$	Sr	$6,2.10^{-5} \text{ M}$	20,8	$5,71 \pm 0,18$	6,95	6,5
2	$\text{CaCl}_2 \ 10^{-2} \text{ M}$	Sr	10^{-4} M	20,8	$9,21 \pm 0,28$	11,25	6,5
3	$\text{CaCl}_2 \ 10^{-2} \text{ M}$	Sr	$5,4.10^{-5} \text{ M}$	20,8	$12,68 \pm 0,21$	15,5	6,5
4	$\text{CaCl}_2 \ 10^{-2} \text{ M}$	Sr	$9,2.10^{-5} \text{ M}$	20,8	$17,54 \pm 0,31$	21,45	6,5
5	$\text{CaCl}_2 \ 10^{-2} \text{ M}$	Cs	$8,6.10^{-5} \text{ M}$	20,8	$8,42 \pm 0,14$	10,3	6,5
6	$\text{CaCl}_2 \ 10^{-2} \text{ M}$	Cs	$8,6.10^{-5} \text{ M}$	20,8	$12,46 \pm 0,20$	15,25	6,5
7	$\text{CaCl}_2 \ 10^{-2} \text{ M}$	Cs	$8,6.10^{-5} \text{ M}$	20,8	$16,88 \pm 0,50$	20,65	6,5

5.2 Transport en colonne 1D à l'échelle décimétrique

5.2.1 Principe des expériences et présentation du dispositif expérimental BEETI

Le dispositif expérimental BEETI (Banc Expérimental pour l'Etude du Transport en Insaturé (Fig. 27) a été spécifiquement conçu pour accéder à la dynamique d'un traceur dans l'espace et le temps le long d'une colonne remplie d'un milieu poreux. Ce dispositif comprend une colonne verticale de 5 cm de diamètre et 35 cm de long, un système hydraulique permettant de contrôler l'écoulement d'une solution et un spectromètre à rayons X dichromatiques constitué d'un générateur X et d'un détecteur NaI permettant de mesurer les rayonnements X et γ .

Le dispositif de gestion de l'écoulement et de la collecte de fraction de solutions en sortie de colonne mis en place pour les expériences de transport réactif sur une colonne décimétrique avec le dispositif expérimental BEETI est similaire à celui présenté précédemment pour les expériences sur petite colonne. Ce circuit hydraulique comprend :

- une pompe HPLC imposant un débit d'injection constant de solution en entrée de colonne. Ce débit est contrôlé par la pesée en entrée et sortie de la masse de solution écoulee,
- un système d'injection, composé d'une double vanne qui permet la succion alternative des solutions de fond et de traceur pendant un intervalle de temps choisi (injection de créneau),
- une sonde pH et un conductimètre placés en entrée et sortie de colonne permettant de contrôler les conditions physico-chimiques,
- et un collecteur de fraction permettant de prélever des volumes de solution sortant à intervalle de temps fixé.

Le spectromètre à rayons X (Fig. 28) est monté sur un rail motorisé vertical qui permet le déplacement simultané du générateur et du détecteur, alignés de part et d'autre de la colonne, tout le long de la colonne. Ce système de déplacement permet de sélectionner des positions le long de la colonne pour lesquelles peuvent être faites des mesures de rayonnement transmis à travers le milieu poreux.

A l'échelle d'une colonne, le milieu poreux peut être constitué de plusieurs solides entourés ou non de phases fluides de différentes natures. La mesure de l'atténuation d'un faisceau X à deux énergies (dichromatique) transmis à travers ce milieu permet de déterminer les proportions relatives de trois phases différentes à partir de la loi de Beer-Lambert. En effet, le taux de comptage des rayons X déterminé par le détecteur dépend de l'épaisseur et de la nature des phases traversées (fluide,

matériau poreux ou traceur). La mesure de l'atténuation des taux de comptage par la loi de Beer-Lambert pour deux énergies de faisceau (40 et 75 keV) s'exprime :

$$R^{(k)} = R_0^{(k)} \exp\left(-\sum_i \mu_i^{(k)} \rho_i x_i\right) = R_0^{(k)} \exp\left(-\sum_i \mu_i^{(k)} m_i\right) \quad (65)$$

$R_0^{(k)}$ est le taux de comptage émis par le générateur à l'énergie k et $R^{(k)}$ est le taux de comptage mesuré par le détecteur à cette même énergie. L'indice i indique le milieu traversé par le faisceau (sable, argile, solution), les coefficients $\mu_i^{(k)}$, ρ_i , x_i et m_i indiquent respectivement l'atténuation massique du milieu i traversé exprimée en $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$, sa masse volumique ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$), la longueur de milieu traversé par le faisceau (cm) et la masse surfacique du matériau traversé par le faisceau tel que $m_i = \rho_i x_i$ en ($\text{g}.\text{cm}^{-2}$).

Ainsi, connaissant les coefficients d'atténuation massique de chaque phase déterminés à l'aide d'un étalonnage approprié, il est possible d'en déterminer leur masse surfacique et donc leur proportion.

La détermination des masses surfaciques permet ainsi d'accéder à la densité apparente, la porosité, la teneur en eau et la proportion d'argile et sable du matériau.

Il est également possible de calculer la concentration d'un traceur à partir de l'atténuation des taux de comptage. En effet, la loi de Beer-Lambert peut également s'exprimer de la façon suivante pour les concentrations :

$$R^{(k)} = R_0^{(k)} \exp\left(-l \sum_i \xi_i^{(k)} C_i\right) \quad (66)$$

avec l l'épaisseur d'eau contenant les différents composés, $\xi_i^{(k)}$ le coefficient d'extinction molaire du composé i ($\text{L}/\text{mol}/\text{cm}$) et C_i la concentration du composé i (mol/L). Il est possible de déterminer le coefficient d'extinction molaire à partir de l'étalonnage.

Le dispositif BEETI permet ainsi d'obtenir des informations quant à l'homogénéité du matériau contenu dans la colonne et de suivre la concentration d'un traceur à différentes positions. Cette méthode de détermination des proportions ou des concentrations est non intrusive et non destructive.



Figure 27. Dispositif expérimental BEETI

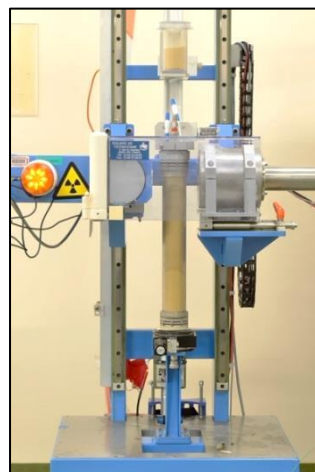


Figure 28. Montage du dispositif BEETI pour la caractérisation de la colonne de BO10 compacté. La colonne est placée dans l'entrefer du générateur X et du détecteur qui se déplacent le long de la colonne. Un étalon « quotidien » est placé au-dessus de la colonne

5.2.2 Etalonnage du dispositif BEETI

Afin de quantifier les masses surfaciques précédemment citées, il importe de connaître les coefficients d'atténuation massique des différentes phases du milieu poreux (sédiment BO10, argile extraite du sédiment BO10 ($> 5 \mu\text{m}$), solution). Ces coefficients d'atténuation peuvent être calculés par la loi de Beer-Lambert à partir de mesures d'atténuation du faisceau sur des étalons de masse surfacique connues. L'épaisseur de sédiment ou d'argile traversée par le faisceau étant difficile à

maitriser due à la porosité, on a recours à des étalons dits « simulants » pour la détermination des coefficients d'atténuation massique. Ces étalons sont conçus par la combinaison de plusieurs matériaux, de composition chimique et d'épaisseur connues et contrôlées, ayant un coefficient d'atténuation le plus proche possible du matériau à simuler. A partir de la base de données des coefficients d'atténuation atomique et de la composition chimique totale des composés du sédiment BO10 et de sa fraction argileuse, il a été possible de sélectionner trois composés dont la combinaison permet une atténuation équivalente à celle de notre matériau d'étude dans la gamme d'énergie 40-75 keV. Les composés sélectionnés sont l'aluminium, le plexiglass et le cuivre.

Bien que les épaisseurs et masses volumiques de chaque matériau soient facilement mesurables et que les coefficients d'atténuation des étalons simulants soient proches de ceux du sédiment et de la fraction argileuse, ils ne sont pas parfaitement égaux. De plus, l'atténuation des rayons X n'est pas parfaitement linéaire selon la distance traversée et une dérive du détecteur intervient au cours du temps. Ceci entraîne une erreur dans la mesure de la masse surfacique du milieu poreux. De ce fait, un étalon dit « quotidien » (Fig. 28) est fabriqué dans les mêmes conditions que la colonne et avec une masse volumique apparente qui doit être égale à celle de la colonne. Son homogénéité est contrôlée par une mesure du taux de comptage tous les 5 mm. Une mesure quotidienne est réalisée sur ce « quotidien » afin d'initialiser des mesures de masse surfacique en solide et liquide sur la colonne.

Le coefficient d'extinction molaire $\xi_i^{(k)}$ d'un composé i nécessaire pour la détermination d'une concentration peut être calculé à partir d'un étalon d'une solution de composé i de concentration et d'épaisseur connues.

5.2.3 Conditions opératoires

Les conditions opératoires pour réaliser les expériences de transport sur le dispositif BEETI sont proches de celles utilisées pour la colonne centimétrique. Tout d'abord, on injecte une solution de fond de CaCl_2 10^{-2} M dégazée par le bas de la colonne pour que le milieu reste saturé. La solution est pompée d'un flacon de plusieurs litres posé sur une balance par la pompe, passe par la sonde pH et le conductimètre d'entrée, traverse la colonne puis la sonde pH et le conductimètre de sortie et est récoltée soit dans des tubes par un collecteur de fractions, soit dans un flacon posé sur une balance. Les balances en entrée et sortie de colonne permettent de contrôler le débit par enregistrement sur des intervalles de temps défini. Si les fractions ont besoin d'être collectées pour analyse, le débit de sortie est mesuré par pesée de ces fractions. Les débits moyens et leurs écart-types peuvent donc être mesurés. Les intervalles de temps de collecte sont compris entre 20 min pour les expériences les plus rapides et 40 min pour les plus lentes. Les conductivités et les pH en

entrée et sortie de colonne sont enregistrés en continu. Les mesures d'atténuation des rayons X peuvent également être enregistrées. Ces mesures sont lancées avant injection pour déterminer le bruit de fond. Une fois que le débit est stabilisé et que le bruit de fond est mesuré, on place sur la balance le flacon d'injection de la solution de traceur qui est relié directement à la pompe. Les flacons de solution de fond et d'injection disposent de vannes permettant de choisir la solution à injecter dans la colonne. La balance permet de contrôler le volume injecté. Une fois l'injection terminée, on replace le flacon de solution de fond sur la balance.

5.2.4 Caractéristiques de la colonne de matériau BO10

5.2.4.1 Caractérisation physico-chimiques de la colonne

Initialement, les expériences de transport réactif devaient être réalisées avec une carotte usinée de 5 cm de diamètre et de 40 cm de long (Fig. 13). Cependant, du fait de son séchage et de sa structure hétérogène, des fissures sont apparues au cœur du matériau le long de la carotte lors de l'usinage (Fig. 14 a et b). Du fait de sa fragilité, une carotte usinée n'a pu être obtenue. Il a alors été décidé de réaliser des mesures d'écoulement sur une carotte reconstituée. Le matériau a donc été désagrégé, tamisé à 500 μm et réhydraté à 60 % d'humidité relative (HR) pendant 3 semaines avant d'être compacté à la presse uniaxiale dans la colonne conçue pour le dispositif BEETI. Le remplissage de la colonne a été réalisé par compactage successif d'environ 90 g de matériau réduit en poudre et conditionné (tamisé 500 μm et stabilisé à 60 % HR). La pression de la presse uniaxiale n'a pas dépassé 22 kN pour chaque compaction. Le remplissage de la colonne présente un aspect homogène. Ce compactage présente quelques lisérés à distance répétitive (2,5 cm) correspondants aux différentes étapes de remplissage et compactage (Fig. 29). Les dimensions de la colonne sont de $5,00 \pm 0,05$ cm de diamètre et de $35,00 \pm 0,05$ cm de long dont 32 cm utiles pour le dispositif BEETI. Le volume est de 687 cm^3 . La masse volumique obtenue est de 1,788 g/cm^3 . En plus des 1.5 cm de colonne avant et après la longueur utile, des volumes morts de 1.2 cm de long, 5 cm de diamètre et 80% de porosité sont également présents en début et fin de colonne. Ces volumes morts pouvant joué un rôle sur la dispersivité seront à prendre en compte dans la géométrie des modèles. La carotte reconstituée est par conséquent plus homogène que la carotte initiale et rassemble toutes les fractions granulométriques obtenues par voie sèche. La CEC de cette colonne est donc celle obtenue sur le matériau brut qui est de $9,96 \pm 0,60$ meq/100g (voir § 3.5.1). Les proportions d'illite et de smectite considérées dans cette fraction sont celles calculées dans la fraction < 25 μm (§3.7.1) rapportées à la CEC de cette fraction, soit 9,02 % d'illite et 8,70 % de smectite. Les caractéristiques de la colonne sont rassemblées dans le Tableau 15.

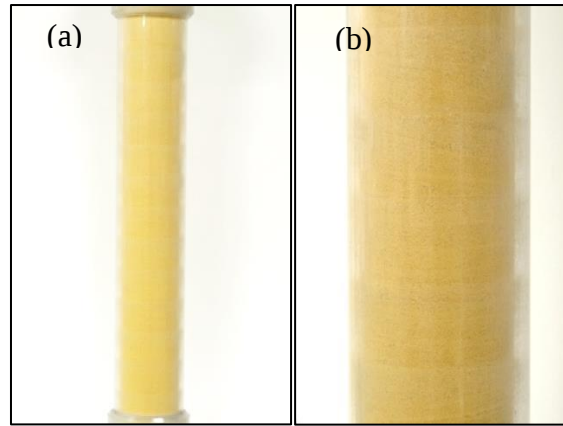


Figure 29 : Colonne de matériau BO10 compacté (a), détail du compactage (b)

Les paramètres de densité apparente, porosité et teneur en argile ($< 20 \mu\text{m}$) ont été mesurés directement par atténuation du faisceau X dichromatique transmis à travers la colonne de matériau.

Les mesures de densité apparente sur colonne sèche ont été effectuées sur des sections horizontales espacées verticalement de 5 mm selon trois angles de rotation de la colonne. La porosité est déduite de ces mesures. Les résultats obtenus sur colonne sèche sont présentées Fig. 30.

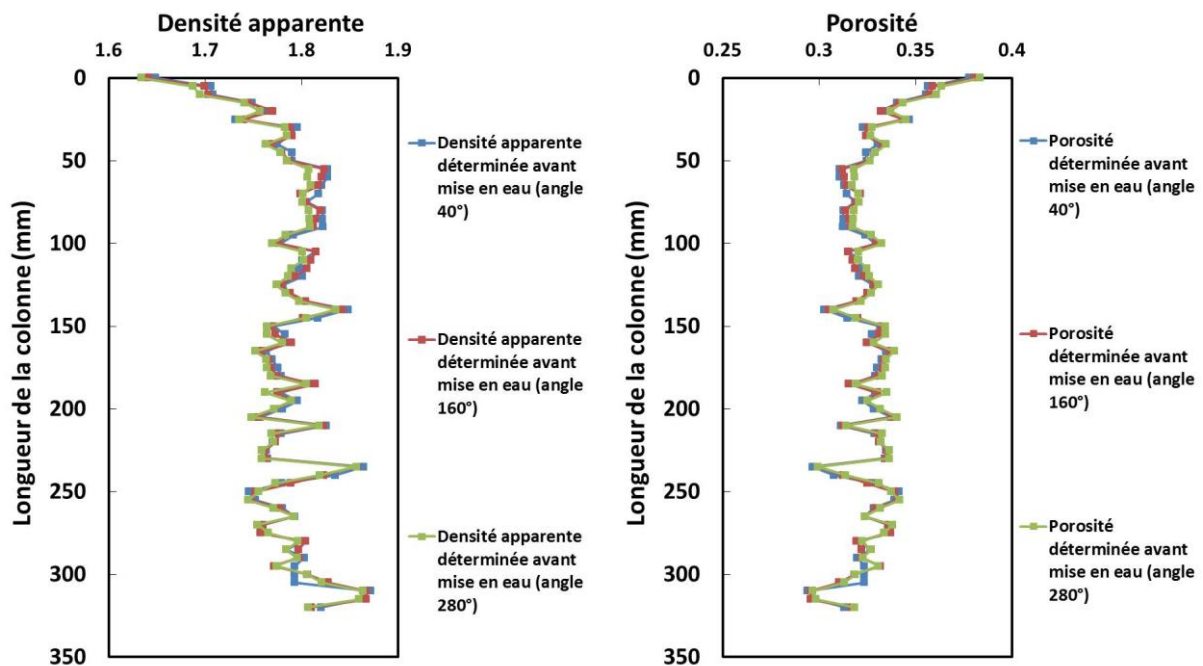


Figure 30. Densités apparentes et porosités moyennes de la colonne compactée

On remarque que les densités et les porosités mesurées le long de la colonne sont similaires pour les trois angles de rotation, ce qui indique une bonne homogénéité de ces paramètres sur chaque surface mesurée.

Les variations observées sont dues au remplissage de la colonne par tassement successif des ajouts de matériau. Les zones les plus denses correspondent au tassement. Suivant la longueur de la

colonne, la densité apparente apparaît la plus élevée à la position 320 mm (bas) avec une valeur max de 1,871 et la plus basse à la position 0 (haut) avec 1,634. Entre 20 mm et 300 mm, la valeur moyenne est de $1,788 \pm 0,037$, comparable aux valeurs moyennes (Tableau 15) établies sur la totalité de la colonne. La valeur moyenne établie sur la longueur totale de la colonne est de $1,785 \pm 0,037$ proche de celle obtenue par remplissage. De même, la porosité la plus basse est de 0,294 à la position 310 mm et la plus élevée est de 0,383 à la position 0. La valeur moyenne établie sur la longueur totale de la colonne est de $0,326 \pm 0,014$. Ces valeurs de densités apparentes et de porosités sont intermédiaires à celles mesurées sur la carotte intacte et celles mesurées lors du forage *in situ* ($2,07 \text{ g/cm}^3$). Le volume de pore est donc de $224 \pm 2 \text{ cm}^3$. Les caractéristiques de cette colonne sont rassemblées dans le Tableau 16.

Tableau 15. Valeurs de densités apparentes et porosités moyennées sur la longueur totale de la colonne

Angle de rotation	Densité apparente moyenne	Porosité moyenne
40°	$1,788 \pm 0,036$	$0,325 \pm 0,014$
160°	$1,781 \pm 0,037$	$0,328 \pm 0,014$
280°	$1,786 \pm 0,037$	$0,326 \pm 0,014$
Moyenne des 3 angles	$1,785 \pm 0,037$	$0,326 \pm 0,014$

La distribution de la proportion d'argile dans le matériau de remplissage le long de la colonne est présentée dans la Fig. 31.

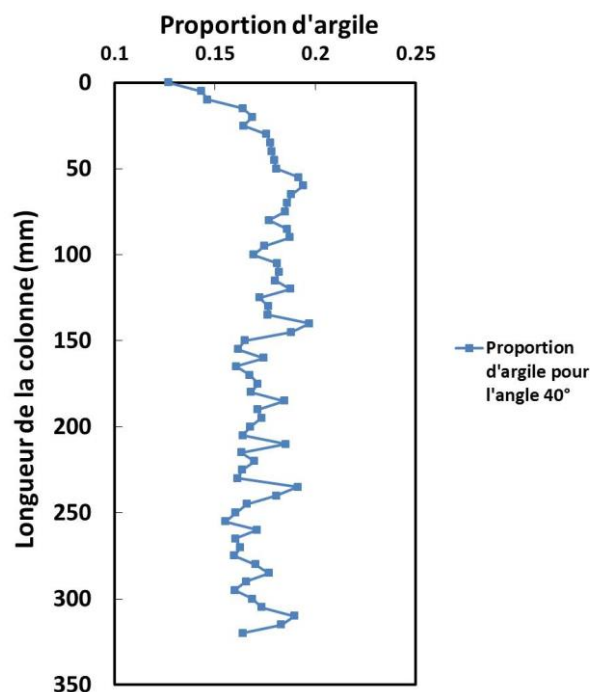


Figure 31. Distribution de la proportion d'argile BO10 dans la colonne compactée

Cette figure montre une moyenne de la proportion de fraction $< 5\mu\text{m}$ de $17,3 \pm 3 \%$ dans le matériau ce qui est cohérent avec les 12 % de fraction $< 2 \mu\text{m}$ dans le matériau brut déterminés par granulométrie par voie humide. On peut également observer l'apparition de quelques niveaux enrichis en argiles concomitants à une diminution de la porosité.

Tableau 16. Caractéristiques de la colonne décimétrique

Longueur de colonne (cm)	35
Diamètre (cm)	5
Volume (cm³)	687
Fraction granulométrique sèche (μm)	Brut
Masse volumique réelle (g/cm³)	2,65
Masse volumique apparente (g/cm³)	1,785
Porosité	0,326
V pore (cm³)	224
Rapport solide-solution (g/L)	5468
CEC (meq/100g)	9,96
% illite	9,02
% smectite	8,70

5.2.4.2 Saturation de la colonne reconstituée

La colonne reconstituée a ensuite été mise en eau et les densités apparentes, les porosités et les teneurs en eau ont été mesurées afin de vérifier son état de saturation. La mise en eau de la colonne a été effectuée par la mise en charge progressive d'une poche à perfusion de 2 L de solution de CaCl_2 10^{-2} mol/L préalablement dégazée. L'écoulement s'est donc fait de bas en haut et avec un débit très faible afin de minimiser le piégeage de l'air et d'optimiser la saturation. Les mesures de densités apparentes sont présentées Fig. 32.

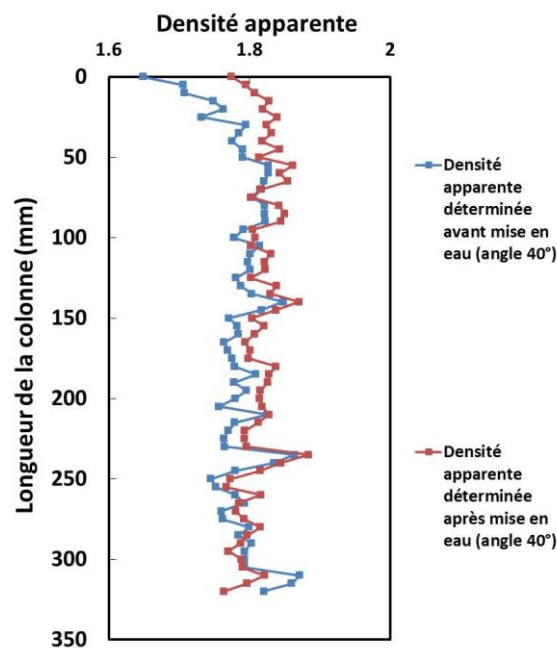


Figure 32. Comparaison entre les densités apparentes mesurées en condition sèche et saturée

Les densités apparentes obtenues avant et après mise en eau sont légèrement différentes. En effet, on peut voir que la densité moyenne obtenue après la mise en solution est de $1,814 \pm 0,025$ contre $1,785 \pm 0,037$ dans le cas de la colonne sèche. Cette différence peut être due à une différence d'étalonnage. En effet, l'étalon utilisé pour les mesures à sec était sec tandis que l'étalon utilisé pour les mesures après mise en solution était saturé de solution afin de pouvoir mesurer la teneur en eau. Il faut donc comparer les mesures de porosités et de teneurs en eau effectuées avec le même étalonnage saturé pour pouvoir déterminer l'état de saturation de la colonne. Ces mesures sont présentées Fig. 33.

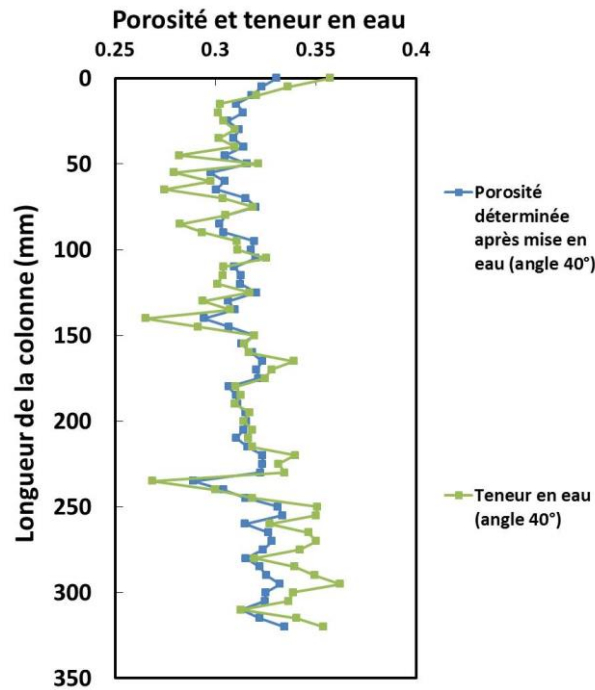


Figure 33. Comparaison entre la porosité et la teneur en eau

La teneur en eau moyenne le long de la colonne est de $0,317 \pm 0,022$ tandis que la porosité est de $0,315 \pm 0,009$. La teneur en eau moyenne est donc similaire à la porosité moyenne. Cependant, on aperçoit des pics où la teneur en eau est inférieure à la porosité et d'autres où elle est supérieure. Les pics inférieurs peuvent provenir d'une saturation incomplète, due à des bulles d'air piégées. Les pics peuvent être également dus à l'incertitude sur la mesure de teneur en eau qui est plus élevée que celle sur la mesure de porosité. On peut tout de même observer que la colonne est quasiment saturée. Des mesures de la porosité avant et après les expériences de transport ont été réalisées afin de vérifier que le milieu n'a pas évolué par l'écoulement de solutions.

5.2.4.3 Conditionnement de la colonne reconstituée

Comme pour les expériences en *batches* et en petite colonne, il est nécessaire de conditionner la colonne sous forme homo-ionique et de mettre le matériau en équilibre avec la solution de fond choisie pour les expériences (CaCl_2 10^{-2} M). Pour cela, plusieurs litres de solution de CaCl_2 10^{-2} mol/L dégazée ont été écoulés dans la colonne. Des créneaux de plusieurs litres de solution de CaCl_2 10^{-1} mol/L ont également été introduits dans la colonne pour faciliter le conditionnement calcique.

Des prélèvements effectués en sortie de colonne ont déjà pu être analysés. Les analyses par chromatographie de ces échantillons ont montré la présence des cations majeurs Na, K, Mg, Ca en début de conditionnement (Fig. 34). Les concentrations obtenues pour Na, K et Mg lors des analyses par chromatographie ionique sont suffisamment élevées pour être significatives. On peut donc voir que les concentrations en Mg en sortie de colonne après 11 volumes de pore sont plus élevées que celles de K et Na ($1,6 \cdot 10^{-3}$ mol/L contre $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L). Ceci est concordant avec le fait que Mg est le deuxième cation échangeable le plus important en concentration dans le matériau brut après Ca (§ 2.3.2). On peut donc voir que la quantité de solution nécessaire pour éliminer ces cations du milieu est importante. Les quantités de Na en sortie de colonne deviennent faibles dès les premiers volumes de pores de solution de CaCl_2 injectés. Les analyses après de nombreux litres de solution de CaCl_2 10^{-2} ou 10^{-1} mol/L injectés (après 100 volumes de pores) montrent une diminution des quantités de K et Mg en sortie de colonne jusqu'à atteindre une valeur très faible après 500 volumes de pores. Au vu des très faibles concentrations de Na, K, Mg extraites de la colonne après 500 volumes de pore injectés, on peut donc considérer que le système est conditionné calcique. On peut noter que le nombre de volume de pores injecté pour atteindre un bon conditionnement de la grande colonne reconstituée est proche de celui injecté pour le conditionnement de la petite colonne.

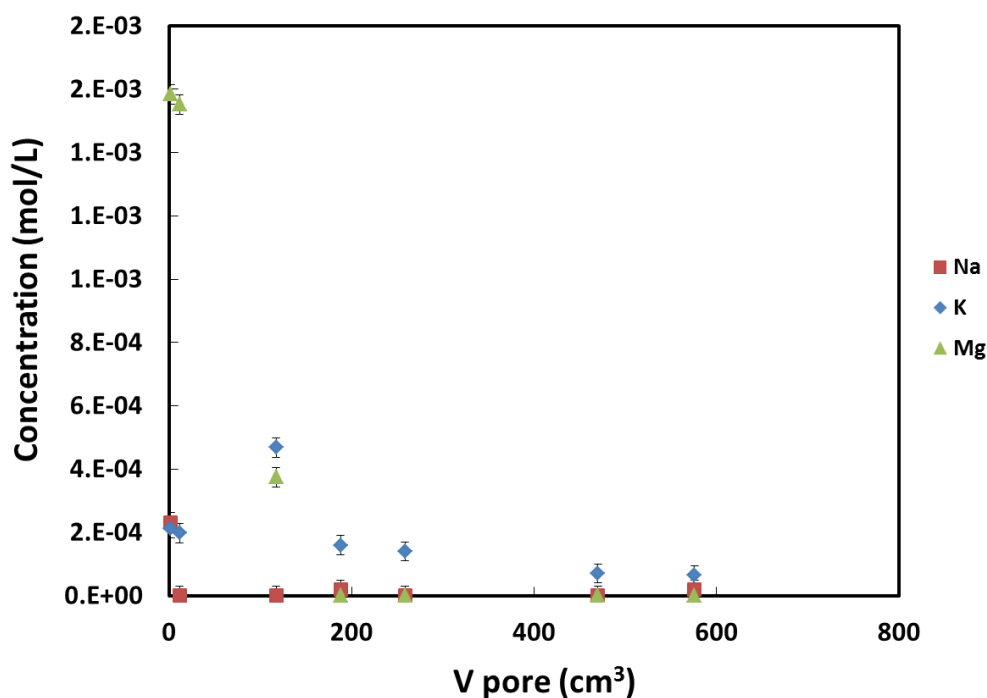


Figure 34. Concentration en Na, K et Mg lors du conditionnement de la colonne BEETI du matériau d'étude

5.2.5 Conditions expérimentales

Les expériences de transport-non réactif sur la colonne décimétrique à différents débits ont été effectuées par l'ion I^- . L'utilisation de cet anion est intéressante car le dispositif BEETI permet de mesurer en tout point de la colonne l'atténuation des rayons X passant à travers la colonne. Certains éléments comme I^- atténuent particulièrement les rayons X à forte concentration. L'évolution de la concentration en I^- a ainsi été suivie à différents points de la colonne à partir de la mesure de l'atténuation des rayons X. Le signal a également été suivi en entrée et sortie de colonne par conductivité électrique.

Des expériences de transport réactif de Sr et Cs ont ensuite été effectuées. Les expériences de transport de Sr ont été réalisées à différents débits dans des conditions proches de celles utilisées pour les expériences sur colonne centimétrique. Sr n'étant pas un élément assez atténuateur des rayons X même en forte concentration, nous avons seulement pu obtenir la courbe de percée en sortie de colonne. Les concentrations en Sr des volumes collectées en sortie de colonne ont pu être mesurées par ICP-MS. Contrairement à Sr, Cs est un élément très atténuateur des rayons X à forte concentration. Une expérience de transport réactif de Cs a donc été réalisée à forte concentration (0,1M) afin de pouvoir suivre l'évolution de sa concentration à différentes positions dans la colonne par atténuation des rayons X.

Les paramètres utilisés pour les différentes expériences sont regroupés dans les Tableaux 17 et 18. Les Pe ont été calculés de la même façon que pour la colonne centimétrique.

Tableau 17. Paramètres des expériences de transport non-réactif

Expérience	Solution de fond	Traceur	Concentration en traceur	Volume d'injection (cm^3)	Débit (cm^3/h)	Pe	pH
1	CaCl_2 10^{-2} M	I^-	10^{-1} M	250	$51,93 \pm 1,77$	2,8	6,5
2	CaCl_2 10^{-2} M	I^-	10^{-1} M	250	$28,09 \pm 1,79$	1,5	6,5
3	CaCl_2 10^{-2} M	I^-	10^{-1} M	230	$27,28 \pm 1,50$	1,5	6,5
4	CaCl_2 10^{-2} M	I^-	10^{-1} M	250	$37,17 \pm 1,60$	2,0	6,5

Tableau 18. Paramètres des expériences de transport réactif

Expérience	Solution de fond	Traceur	Concentration en traceur	Volume d'injection (cm^3)	Débit (cm^3/h)	Pe	pH
1	CaCl_2 10^{-2} M	Sr	$6 \cdot 10^{-5}$ M	2500	$38,24 \pm 1,35$	2.1	6,5
2	CaCl_2 10^{-2} M	Sr	$6 \cdot 10^{-5}$ M	2500	$19,86 \pm 0,47$	1.1	6,5
3	CaCl_2 10^{-2} M	Sr	$6 \cdot 10^{-5}$ M	2500	$27,21 \pm 0,36$	1.5	6,5
4	CaCl_2 10^{-2} M	Cs	10^{-1} M	2500	$34,15 \pm$	1.9	6,5

5.3 Traitement des données

5.3.1 Traitement des données de conductivité électrique et d'atténuation des rayons X

5.3.1.1 Analyse par conductivité électrique

Les conductivités électriques des solutions en entrée et en sortie de colonne ont été suivies au cours du temps par une sonde conductimétrique raccordée à un moniteur contrôle continu (GE Healthcare Monitor pH/C-900). L'appareil a été étalonné d'après la procédure de calibration de

l'appareil à partir d'une solution de NaCl 1M de conductivité connue. Des mesures de conductivité de solutions de CaCl_2 et CaI_2 ($5,10^{-1} \text{ M}$, 10^{-1} M et $5,10^{-2} \text{ M}$) ont ensuite été enregistrées afin de constituer une droite d'étalonnage permettant de convertir la conductivité en concentration.

5.3.1.2 Analyse par atténuation des rayons X

Comme précisé dans le paragraphe 5.2.1, il est possible de suivre la concentration d'un traceur (I ou Cs) à travers la colonne par la mesure de l'atténuation du taux de comptage des rayons X. Ce taux de comptage peut être converti en concentration à partir de la loi de Beer-Lambert. Afin d'obtenir le coefficient d'extinction molaire des traceurs nécessaire à l'application de cette loi, l'atténuation du taux de comptage a été mesurée sur deux étalons simulants associant des épaisseurs de matériau différentes à une cuve d'épaisseur connue contenant la solution d'injection de traceur à 10^{-1} M . Les valeurs de coefficients d'extinction molaire obtenues pour chacune des épaisseurs permet de calculer celui correspondant à l'épaisseur de matériau traversée pour différentes positions dans la colonne. Une correction du bruit de fond également été faites lors du traitement du signal.

5.3.2 Traitement des courbes de percée

Le bilan de masse, le temps de séjour du traceur dans la colonne, le coefficient de retard, la vitesse de pore et le coefficient de dispersion peuvent être obtenus en tout point de la colonne par l'analyse des courbes de percée ou des profils de concentration à partir de la méthode des moments temporels. Cette méthode a été utilisée par un grand nombre d'auteurs (Valocchi (1990), Padilla et al. (1999), Szenknect (2003), Dalla Costa (2007)).

D'une manière générale, le moment d'ordre n de la courbe de percée d'un soluté s'exprime :

$$M_n = \int_0^{\infty} t^n C(x, t) dt \quad (67)$$

avec C la concentration du soluté et t le temps.

On notera m_n le moment normalisé à la position x :

$$m_n^x = \frac{M_n}{M_0}$$

Le calcul du moment d'ordre 0 M_0 de la courbe de percée permet de vérifier le bilan de

masse. Il est exprimé par la somme de la concentration de soluté par intervalle de temps à une position donnée x :

$$M_0 = \int_0^\infty C(x, t) dt \quad (68)$$

Le bilan de masse BM est défini par le rapport de moment d'ordre 0 sur la quantité de traceur injecté :

$$BM = \frac{\int_0^\infty C(x, t) dt}{C_0 \tau} = \frac{\sum_i^n c(i) \cdot t(i), L}{\sum_i^n c(i) \cdot t(i), 0} \quad (69)$$

avec C_0 la concentration de traceur injecté, τ le temps d'injection et L la longueur de la colonne

Le moment d'ordre 1 M_1 de la courbe de percée permet de calculer le temps de séjour moyen du soluté à une position donnée.

$$M_1 = \int_0^\infty t \cdot C(x, t) dt \quad (70)$$

Le temps de séjour moyen d'un soluté correspond au temps de séjour relatif au temps d'injection et s'exprime par :

$$t_s = \frac{\int_0^\infty t \cdot C(L, t) dt}{\int_0^\infty C(L, t) dt} - \frac{\int_0^\infty t \cdot C(0, t) dt}{\int_0^\infty C(0, t) dt} = m_1^L - m_1^0 \quad (71)$$

Le temps de séjour de soluté peut également être obtenu par :

$$t_s^{\text{soluté}} = m_1 - \frac{\tau}{2} \quad (72)$$

Le coefficient de retard R du soluté par rapport à la solution de fond s'exprime par :

$$R = \frac{t_s^{\text{soluté}}}{t_s^{\text{solution de fond}}} \quad (73)$$

Le temps de séjour moyen de la solution de fond est le temps nécessaire à la solution de fond pour se déplacer d'une position donnée à une autre en prenant le parcours le plus rectiligne et peut être calculé de la façon suivante :

$$t_s^{\text{solution de fond}} = \frac{L}{u} = \frac{L\theta}{q} \quad (74)$$

avec u la vitesse de pore, L la longueur parcourue, θ la teneur en eau ou porosité à saturation ($\mathcal{E}$) et q la vitesse de Darcy.

Lorsqu'il n'y a pas de retard du soluté par rapport à la solution de fond ($R=1$), il est possible de calculer la vitesse de pore par :

$$u = \frac{L}{m_1 - \frac{\tau}{2}} \quad (75)$$

Le moment d'ordre 2, M_2 , de la courbe de percée exprime la variance en temps par rapport au temps de séjour et renseigne sur la dispersion. Il est alors possible d'exprimer le coefficient de dispersion par :

$$D = \frac{u^3}{2L} \left(m_2 - \frac{\tau^2}{12} \right) \quad (76)$$

avec

$$m_2 = \frac{\int_0^\infty [t - m_1]^2 C(x,t) dt}{\int_0^\infty C(x,t) dt} = \frac{\sum_i^n [t(i) - m_1]^2 c(i)}{\sum_i^n c(i)} \quad (77)$$

5.4 Modélisation des courbes de percée et des profils de concentration

Les courbes de percée des expériences de transport non-réactif de ^2H , Cl^- et I^- à l'échelle centimétrique ont tout d'abord été modélisées avec le module inverse du code de transport Hydrus-1D. Ce module inverse permet d'ajuster numériquement la dispersivité sur chacune des courbes obtenues et d'en déduire une valeur moyenne. Les courbes ont ensuite été modélisées par méthode directe avec la valeur moyenne de dispersivité à partir des trois codes de transport Hydrus-1D, CrunchFlow et PhreeqC présentant différentes approches de résolution numérique des équations de transport (Tableau 19). La comparaison des résultats obtenus par ces trois codes permet de s'assurer que le choix de l'approche numérique utilisée pour modéliser le transport n'est pas la cause d'éventuelles divergences de résultats lors de la modélisation du transport réactif.

Pour les expériences à l'échelle décimétrique, les volumes morts présents en entrée et en sortie de colonne ont été intégrés à la modélisation. Les courbes de percée ainsi que les profils de concentration des expériences de transport non-réactif de I^- ont été modélisées avec le module inverse du code de transport Hydrus-1D.

Les expériences de transport réactif de Sr et Cs aux deux échelles ont été modélisées par HP1 (couplage Hydrus-1D-PhreeqC) en utilisant le couplage du modèle de rétention étudié dans cette thèse avec un modèle de transport choisi à partir des expériences de transport non-réactif. Certaines de ces expériences ont également été modélisées avec CrunchFlow et PhreeqC pour s'assurer qu'il n'y a pas de différences entre les résultats obtenus avec différents mode de résolution numérique du couplage chimie-transport (Tableau 19). Les paramètres introduits dans ces codes sont les paramètres de discrétisation (Tableau 19), les paramètres d'écoulement déterminés dans les paragraphes §5.1.3 et 5.2.4 et la dispersivité qui sera déterminée au Chapitre 4, les conditions chimiques (§5.1.4 et 5.2.5) ainsi que les paramètres de rétention qui seront déterminés dans le Chapitre 3.

Hydrus-1D a également été utilisé pour interpréter les courbes à l'aide d'un coefficient de retard basé sur un K_d constant affecté aux équations de transport. Ainsi notre modèle de transport réactif a pu être comparé à un modèle basé sur un K_d constant (Chapitre 1, §3.3).

Tableau 19. Paramètres de modélisation utilisés dans les différents codes de transport-réactifs

	Code	Hydrus-1D	HP1	CrunchFlow	PhreeqC
Paramètres communs aux deux échelles d'expériences	Méthode de discrétisation	Eléments finis	Eléments finis	Différences finies	Différences finies
	Schéma de résolution du couplage chimie-transport	Approche globale implicite	Méthode séquentielle non-itérative	Approche globale implicite	Méthode séquentielle non-itérative
	Schéma de résolution numérique pour le temps	implicite	implicite	implicite	explicite
	Schéma de résolution numérique pour l'espace	Méthode de Galerkin	Méthode de Galerkin	Méthode Power-law	explicite
	Conditions initiales d'écoulement	Pression constante nulle	Pression constante nulle	Flux nul	Flux nul
	Condition aux limites	Pression constante	Pression constante	Flux constant	Flux constant
Paramètres pour les expériences à l'échelle centimétrique	Nombre de mailles	100	100	100	100
	Pas de temps initial	0.001 h	0.001 h	0.001 h	-
	Pas de temps maximal	0.01 h	0.01 h	0.01 h	-
Paramètres pour les expériences à l'échelle décimétrique	Nombre de mailles	375	375	375	375
	Pas de temps initial	0.0001 h	0.0001 h	0.0001 h	-
	Pas de temps maximal	0.001 h	0.001 h	0.001 h	-

CONCLUSION

Ce chapitre présente les méthodes utilisées pour l'étude du transport réactif de Sr et Cs dans un sédiment gréso-argileux "carbonaté" du site de Cadarache. Les analyses réalisées pour la caractérisation du matériau ont montré que le sédiment limono-sableux comporte environ 75 % de sables, principalement quartzeux, 10,5 % de limons et 12 % d'argiles. Les principaux minéraux argileux identifiés sont la kaolinite, l'illite et la smectite. Le faible taux de carbonates de la carotte étudiée est d'environ 2,6 %, ce qui explique la faible cimentation des particules. Les fractions fines présentent les plus grandes surfaces spécifiques et capacités d'échange cationique (CEC), ce qui indique l'importance de leur rôle dans la réactivité de surface. Les cations échangeables majoritaires sont le Ca suivi du Mg. Les masses volumiques réelles et apparentes déterminées sur des échantillons de la carotte étudiée sont respectivement de $2,64 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ et $1,70 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$, soit une porosité de $36,0 \pm 1,4 \%$. A partir de cette caractérisation, il a été choisi de travailler en milieu calcique pour l'ensemble des expériences de rétention et de transport réactif afin d'en faciliter l'interprétation et la modélisation tout en restant le plus proche possible des conditions naturelles.

CHAPITRE 3

MODELISATION DE LA RETENTION DE Sr ET Cs SUR LE MATERIAU D'ETUDE

INTRODUCTION

Dans le cadre de cette thèse nous avons fait le choix de tester le couplage d'un modèle de rétention basé sur la théorie des échangeurs d'ions multi-sites avec un modèle de transport.

Avant de tester ce modèle sur des expériences de transport réactif en colonne sur le matériau d'étude, il est essentiel de vérifier l'applicabilité du modèle de rétention au cas de Sr et Cs sur notre matériau d'étude indépendamment des phénomènes de transport. Les processus de rétention étant dus principalement à la présence d'illite et de smectite dans le matériau, une base de données de rétention de Sr, Cs et Ca (principal cation échangeable du milieu) sur ces minéraux purs est nécessaire pour pouvoir appliquer le modèle de rétention. Ce chapitre présente dans un premier paragraphe la constitution de cette base de données de rétention. Dans un second paragraphe est ainsi testée l'applicabilité de notre modèle de rétention au cas de Sr et Cs sur notre matériau BO10.

1 ELABORATION DE LA BASE DE DONNEES DE RETENTION

Malgré une littérature riche en données de rétention, nous avons pu constater le manque de données nécessaires à notre étude (Chapitre 1). Nous avons donc été amenés à acquérir plusieurs isothermes de rétention pour compléter cette base de données.

La démarche pour élaborer cette base de données a été dans un premier temps de rassembler les différentes données de la littérature décrivant le comportement des cations majeurs au travers des courbes de saturation, et dans certains cas d'acquérir les données manquantes. Ceci permet de déterminer les concentrations de sites des minéraux et les coefficients de sélectivité associés vis-à-vis de ces éléments. Dans un second temps nous nous sommes attachés à étudier la rétention de Sr et Cs en trace en milieu calcique afin d'en déterminer les coefficients de sélectivité. Cette partie repose essentiellement sur des données acquises lors de cette étude, pouvant être ponctuellement complétées par des données de la littérature (Annexe 1). L'élaboration de cette base de données a fait l'objet de l'article de Wissocq et al. (soumis) (Annexe 6).

1.1 Caractérisation des sites majeurs et détermination des coefficients de sélectivité des éléments majeurs

Comme vu précédemment au Chapitre 1 (§2.2.2), les différents sites d'adsorption majeurs sont généralement révélés par des courbes de saturation représentant la concentration de cations adsorbés en fonction du pH. Ces courbes de saturation permettent de mettre en évidence la saturation de

différents sites d'adsorption. Nous avons rassemblé différentes données de la littérature nous permettant de déterminer à la fois pour l'illite et la smectite un jeu de données cohérent, nécessaire à la constitution de la base de données.

1.1.1 Illite du Puy

Concernant l'illite, nous nous sommes référés aux courbes de saturation de Na, Cs (Gorgeon (1994)) et K (Gaucher (1998)) de la littérature (Fig. 35). N'ayant aucune donnée concernant la rétention de Ca sur l'illite, une courbe de saturation a été réalisée dans cette étude.

La courbe de saturation de l'illite par Ca^{2+} en fonction du pH est présentée Fig. 35. Cette courbe montre une augmentation de Ca adsorbé en fonction du pH correspondant à un remplacement successif des protons H^+ par les cations Ca^{2+} . Comme pour la courbe de saturation en Na (Ly et al. (1991), Gorgeon (1994)), cette courbe fait apparaître des paliers de saturation interprétés en termes de saturation successive des différents types de sites d'adsorption. On peut voir un palier principal pour une concentration de Ca^{2+} adsorbée de 8,7 mmol/100g, ce qui correspond à la somme des 1^{er} et 2^{ème} sites identifiés par Gorgeon (1994), soit 17,4 meq/100g. De plus, cette courbe fait apparaître un palier de saturation par Ca^{2+} à environ 12 mmol/100g, ce qui correspond à l'occupation de 24 mmol/100g de sites de charge négative monovalente. Cette valeur correspond donc à la valeur de CEC de l'illite d'environ 24 meq/100g déterminée précédemment, ce qui signifie que tous les sites sont alors occupés par Ca^{2+} à $\text{pH} > 9$.

La courbe de saturation de Na de Gorgeon (1994) n'atteignant pas la valeur de la CEC mesurée sur l'illite du Puy à pH basique, une nouvelle courbe de saturation de Na a été effectuée dans le cadre du stage de J. Calvaire au laboratoire L3MR. Le protocole utilisé est le même que celui décrit précédemment pour la courbe de saturation de Ca (Chapitre 2, §1.2). La concentration initiale en Na^+ est différente de celle prise par Gorgeon (1994) ($[\text{Na}^+]_i = 10^{-2}$ mol/L contre $[\text{Na}^+]_i = 2 \cdot 10^{-2}$ mol/L). La courbe obtenue est représentée Fig. 35. Celle-ci met en évidence le plateau correspondant à la saturation des deux premiers sites, comme précédemment avec Ca^{2+} , et décrit l'adsorption jusqu'à atteindre la valeur de la CEC du matériau correspondant à sa saturation. Cette courbe est très différente de celle obtenue par Ly et al. (1991) et Gorgeon (1994). Le décalage de la pente à pH acide peut s'expliquer par la différence de concentration initiale en Na^+ (voir Chapitre 1, §2.2.2.3). En revanche, la différence entre les valeurs des plateaux obtenus ne peut s'expliquer par cette différence. Cet écart peut être dû aux différences de conditions expérimentales (granulométrie, pureté de l'illite, conditionnement ...). Parmi les hypothèses possibles, l'illite du Puy étant riche en carbonates, elle aurait pu conserver une partie du calcium solubilisé lors de la phase de purification et d'élimination des carbonates. Le calcium adsorbé aurait dans ce cas limité la saturation sous

forme sodique de l'illite.

Les concentrations de sites sont des propriétés intrinsèques du minéral. Ainsi, la superposition des différentes courbes de saturation devrait mettre en évidence les mêmes paliers de saturation. Cependant, certains cations présentent moins d'affinité pour certains types de sites et ne permettent pas de voir les paliers correspondants. La superposition des courbes de saturation de Ca, Na, Cs et K (Fig. 1) met en évidence la présence des paliers de saturation à des concentrations de site communes pour l'ensemble des courbes. Ceci illustre bien le fait que les concentrations de sites sont des propriétés intrinsèques du minéral. Les concentrations de sites Xa, Xb et Xc correspondant à ces plateaux sont en accord avec celles déterminées par Gorgeon (1994) de 13,1, 4,3 et 7,4 meq/100g. Les concentrations de sites majeurs de l'illite semblent donc bien définies.

Les équations 25 et 26 présentées dans le Chapitre 1 (§ 2.2.2) ont permis d'interpréter ces courbes de saturation à partir des trois concentrations de site Xa, Xb et Xc déterminées par Gorgeon (1994) (13,1, 4,3 et 7,4 meq/100g). Ainsi, en imposant ces concentrations de site, les coefficients de sélectivité $K_{2H^+/Ca^{2+}}^{*i}$, associés à ces trois sites, ont pu être déterminés en ajustant les équations théoriques avec les données expérimentales à l'aide du solveur Excel par la méthode des moindres carrés. Les courbes ajustées sont visibles Fig. 35. Elles reproduisent bien le comportement de chaque élément. Les coefficients de sélectivité $K_{2H^+/Ca^{2+}}^{*i}$ obtenus sont présentés dans le Tableau 20. Les coefficients de sélectivité K_{H^+/Na^+}^{*i} , K_{H^+/K^+}^{*i} , obtenus sont présentés dans l'Annexe 5.

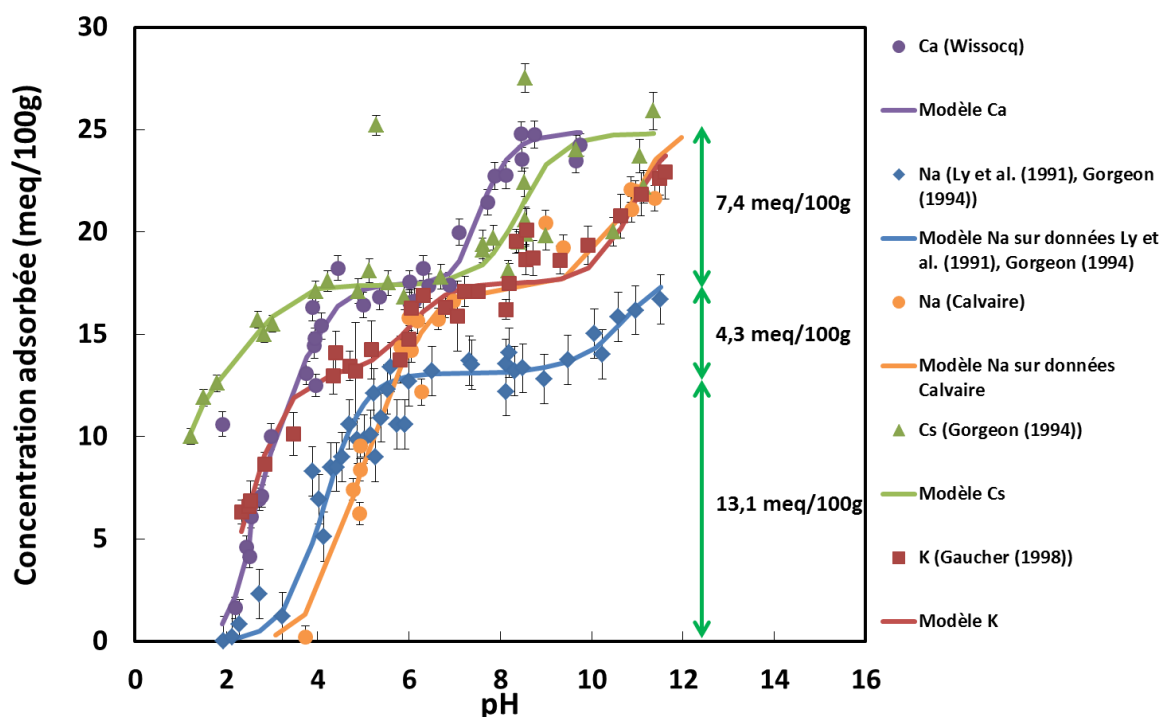


Figure 35. Courbes de saturation des éléments majeurs et modélisation sur l'illite

1.1.2 Smectite du Wyoming

Une démarche similaire a été menée en collaboration avec B. Siroux (Siroux et al. (2017)) pour la constitution d'une base de données de rétention sur la smectite.

De même que pour l'illite, un travail d'ajustement des coefficients de sélectivité a été effectué sur les courbes de saturation de Ca, Na, Cs sur la smectite présentes dans la littérature. La superposition des courbes de la littérature est présentée Fig. 36. On observe d'ores et déjà deux familles de données expérimentales, l'une représentée par les données traitant en particulier de la rétention de Na et K, avec une saturation du matériau étudié ne dépassant pas 50 % de la CEC totale, et une deuxième famille dont les données permettent de décrire la totalité de l'échangeur. Cette disparité dans la littérature des données expérimentales brutes mérite d'être soulignée car elle constitue une véritable difficulté pour l'élaboration d'une base de données cohérente. Parmi les raisons invoquées, il y a bien sûr l'origine du matériau : smectite du Wyoming pour Gorgeon et Nolin, bentonite Volclay pour Peynet et MX-80 pour Tournassat. Cependant, Gorgeon et Nolin ayant travaillé sur le même matériau et avec le même protocole ont cependant des courbes de saturation en Na très différentes, laissant penser que dans le cas de Gorgeon, la smectite n'aurait pas été complètement saturée par le sodium.

Parmi cette deuxième famille décrivant la totalité de l'échangeur, les courbes de saturation de Na et Ca sur la smectite obtenues par Tournassat (2004) n'ont pas été retenues par manque de points expérimentaux pour décrire les courbes de saturation. Par ailleurs, la saturation du matériau dès pH 6.0 rend très difficile l'estimation des coefficients de sélectivité. Nous avons donc privilégié la courbe de saturation de Ca obtenue par Peynet (2003).

Comme vu précédemment, les courbes obtenues par Gorgeon (1994) et Peynet (2003) (Fig. 36) montrent des concentrations en Na^+ adsorbé pour les pH basiques très inférieures à la CEC de la smectite (maximum 60 meq/100g pour une CEC de 90 meq/100g). En revanche, la courbe obtenue par Nolin (1997) montre des valeurs de concentration en Na^+ adsorbé beaucoup plus importantes en fonction du pH, qui atteignent une valeur proche de 90 meq/100g pour des pH > 10 (Fig. 36). Nous avons donc privilégié cet ensemble de données permettant de mettre en évidence l'ensemble des sites pour la détermination de coefficients $K_{\text{H}^+/\text{Na}^+}^i$.

De même, la courbe de saturation de K de Gaucher (1998) n'a pas été retenue du fait des trop faibles valeurs de concentrations de K adsorbé.

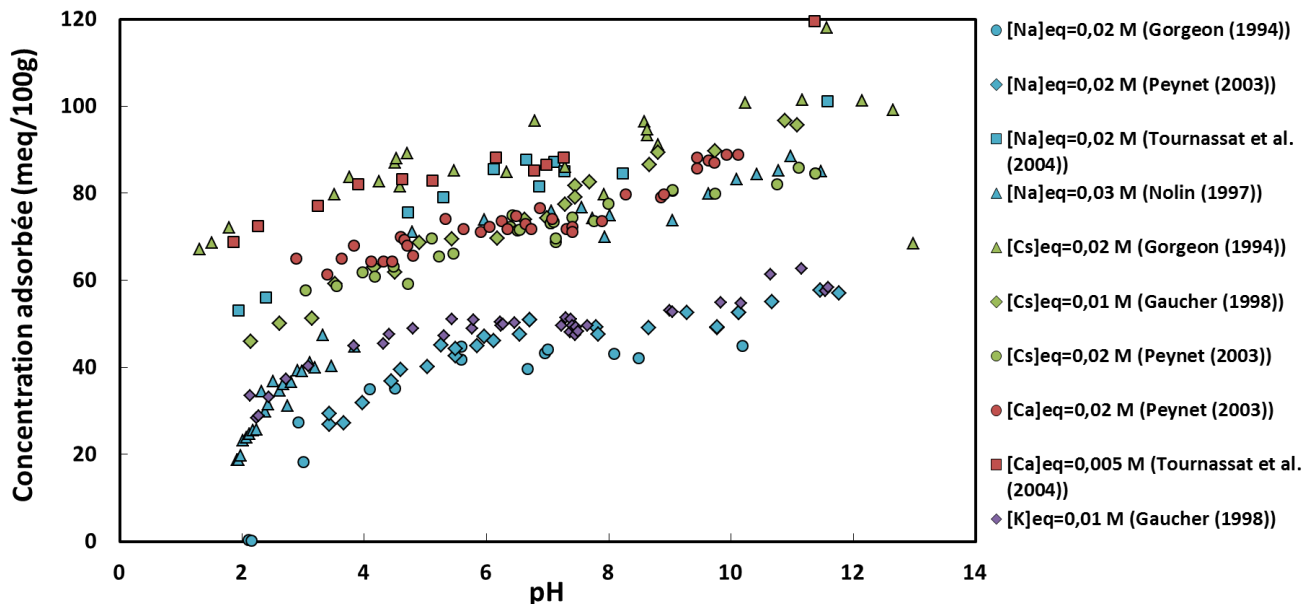


Figure 36. Courbes de saturation des éléments majeurs sur la smectite

La superposition des courbes de saturation sélectionnées (Fig. 37) a permis d'identifier différents paliers correspondants à la saturation de différents types de site d'adsorption. Ces différents paliers sont en accord avec les concentrations de site Xe, Xf et Xg déterminées par Nolin (1997) (38,7, 36,1 et 13,9 meq/100g). La somme de ces 3 concentrations (88,9 meq/100g) est en accord avec la CEC de la smectite proche de 90 meq/100g (89 meq/100g pour Nolin (1997), 87 meq/100g pour Baeyens et Bradbury (1997)).

Les coefficients de sélectivité K_{H^+/Na^+}^{*i} et $K_{2H^+/Ca^{2+}}^{*i}$ ont ainsi pu être ajustés numériquement sur ces courbes de saturation à partir des concentrations de sites de Nolin (1997). Cependant, la courbe de saturation de Ca montre la saturation du premier site Xe (38,7 meq/100g) dès pH 2. Il est alors difficile de contraindre le coefficient de sélectivité $K_{2H^+/Ca^{2+}}^{*i}$ associé à ce site, c'est-à-dire de lui attribuer une gamme de valeurs limitée et donc une incertitude raisonnable par rapport à sa valeur.

La difficulté à contraindre certains coefficients est une des limites rencontrées pour l'élaboration de la base de données. Afin de contraindre au mieux le coefficient de sélectivité $K_{2H^+/Ca^{2+}}^{*i}$ associé à ce site, nous avons utilisé des courbes de rétention obtenues par Peynet (2003) pour le calcium en trace sur une smectite conditionnée sodique (Fig. 38 et 39). L'ajustement simultané des équations 26 et 35 (Chapitre 1, § 2.2.2) sur la courbe de saturation de Ca (Fig. 37) et les courbes de rétention de Ca en trace en milieu sodique a permis la contrainte de ces coefficients. En effet, Ca étant en concentration trace pour ces dernières courbes, ils ne saturent pas les sites et leur compétition avec Na pour la rétention sur les sites peut être quantifiée. Les coefficients $K_{2H^+/Ca^{2+}}^{*i}$ associés au premier site Xe de 38,7 meq/100g ont alors pu être contraints à partir des coefficients K_{H^+/Na^+}^{*i} obtenus par la courbe de saturation de Na de Nolin (1997) (Annexe

1). Les courbes de Ca ajustées sont présentées Fig. 37, 38 et 39. Elles reproduisent bien le comportement de chaque élément. Les coefficients de sélectivité $K_{2H^+/Ca^{2+}}^{*i}$ obtenus sont présentés dans le Tableau 20.

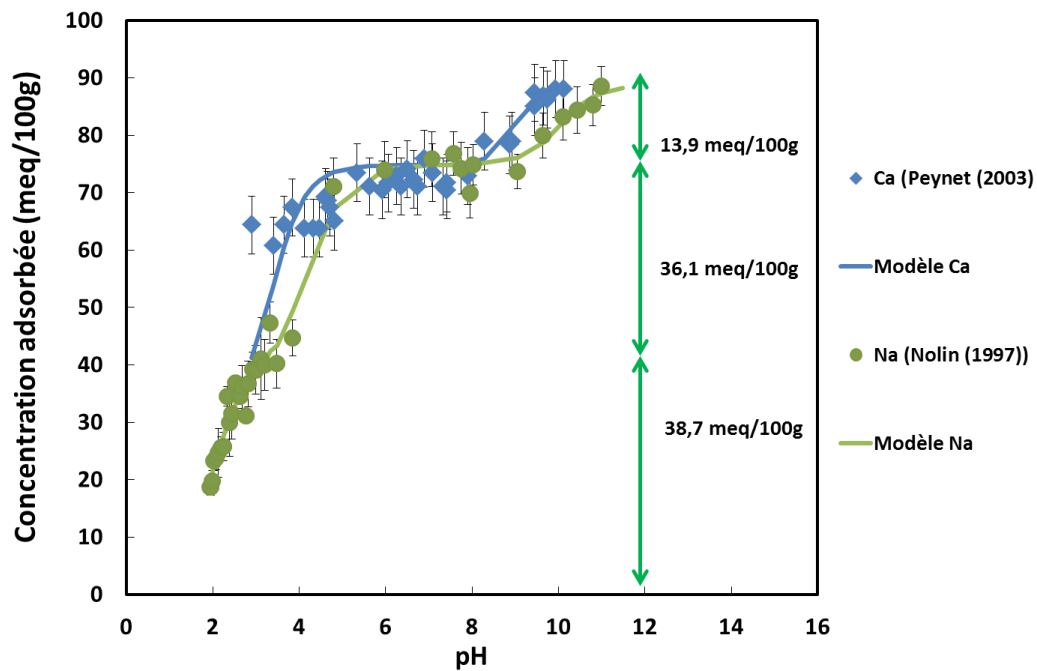


Figure 37. Modélisation des courbes de saturation de Ca et Na sur la smectite (I=0,02 M et I=0,03M)

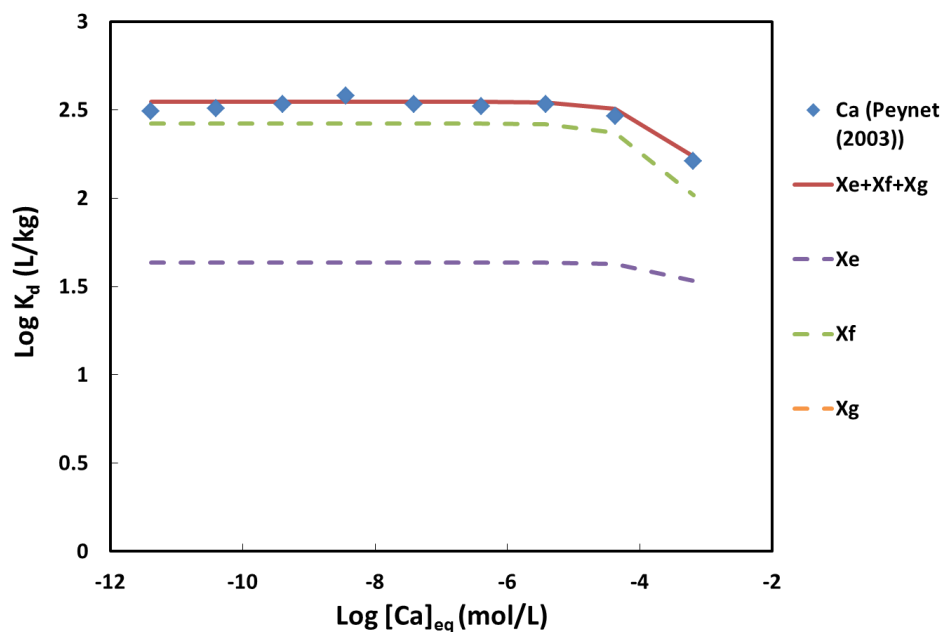


Figure 38. Modélisation de la courbe de rétention de Ca en milieu sodique (I=0,05 M) sur la smectite en fonction de la concentration en Ca à l'équilibre à pH 6,4

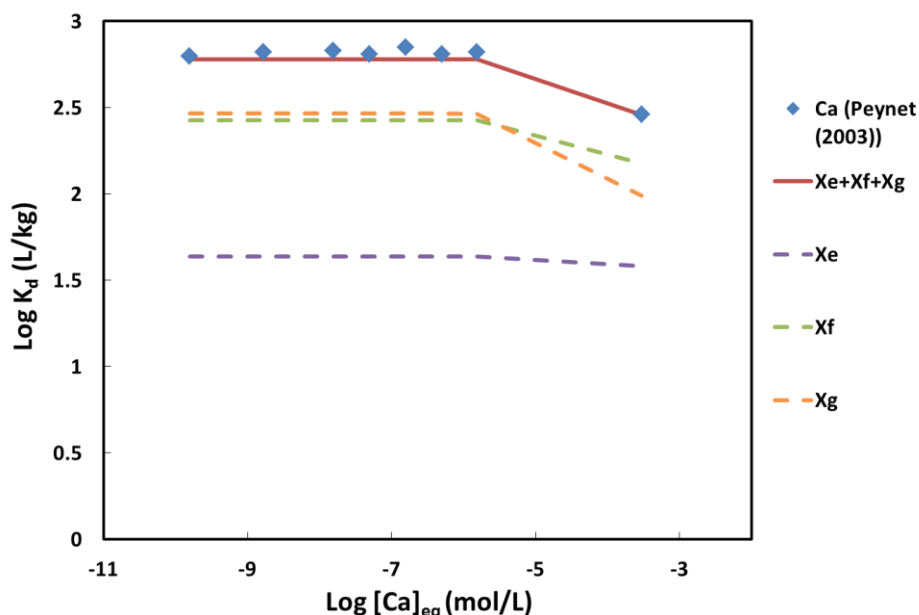


Figure 39. Modélisation de la courbe de rétention de Ca en milieu sodique ($I=0,05$ M) sur la smectite en fonction de la concentration en Ca à l'équilibre à pH 10,2

1.2 Caractérisation des sites de faible capacité et détermination des coefficients de sélectivité des éléments trace

Les sites de faible capacité et forte affinité ont des concentrations de site trop faibles (généralement inférieures à 0,5% de la CEC totale (Brouwer et al. (1983), Peynet (2003), Bradbury et Baeyens (2000), Missana et al. (2014b)) pour être mis en évidence à partir de courbes de saturation. Ces sites sont reconnus pour être impliqués dans la rétention d'élément en concentration trace sur des minéraux argileux et interviennent principalement à faible concentration (Sawhney (1972), Brouwer et al. (1983), Comans et al. (1991), Baeyens et Bradbury (1997), Poinssot et al. (1999), Peynet (2003), Missana et al. (2004), Jacquier et al. (2004), Tertre et al. (2009)). Ces sites de faible capacité et forte affinité peuvent être mis en évidence à partir d'isotherme de rétention en fonction de la concentration. Ces isothermes permettent de contraindre les coefficients de sélectivité associés à ces sites. Les isothermes en fonction du pH privilégient la contrainte des coefficients de sélectivité des sites majeurs dépendant du pH. Afin de contraindre au mieux les coefficients de sélectivité d'éléments en concentration trace, il est préférable d'avoir ces deux types d'isothermes. Cette partie présente les isothermes de rétention de Sr et Cs en trace réalisées ou issues de la littérature qui ont été utilisées pour l'élaboration de la base de données.

1.2.1 Illite du Puy

Dans ce paragraphe sont présentées les isothermes de rétention de Sr obtenues dans cette étude sur l'illite en milieu calcique en fonction du pH et de la concentration à l'équilibre en solution, (Fig. 40 et 41) ainsi que l'isotherme de rétention de Cs en milieu calcique en fonction de la concentration (Missana et al. (2014a)). L'isotherme de rétention de Sr sur l'illite en milieu calcique en fonction du pH montre une augmentation du $\text{Log}(K_d)$ de 0,7 à 1,6 L/kg, soit de la quantité de Sr^{2+} adsorbé en fonction du pH. L'isotherme de rétention de Sr en fonction de la concentration, réalisée à pH 6.5, montre une diminution du $\text{Log}(K_d)$ de 1,30 à 0,70 L/kg due à la saturation des sites majeurs avec la concentration.

Sur ces deux isothermes, on remarque que la courbe de désorption se superpose à celle de l'adsorption, ce qui signifie que la réaction d'adsorption est réversible.

L'allure de l'isotherme en fonction de la concentration est proche de celle obtenue par Wahlberg et al. (1965). Cependant les valeurs de $\text{Log}(K_d)$ que l'on obtient sont supérieures d'environ une demi unité log pour la même force ionique et un pH supposé proche de 7. Cette différence peut être due à la CEC plus faible de l'illite de Fithian utilisé par Wahlberg et al. (1965) qui est de 15 meq/100g, contre 24 meq/100g dans le cas de l'illite du Puy.

Concernant la rétention de Cs en milieu calcique, nous nous référons aux données de Missana et al. (2014a). L'isotherme de rétention de Cs en milieu calcique en fonction de la concentration montre une très forte affinité de l'illite pour Cs à faible concentration ($<10^{-6}$ M) (Fig. 42). Nous avons vu Chapitre 1 que ce comportement est typique de la présence d'un site de forte affinité. La désorption n'a pas été étudiée.

L'observation des courbes d'évolution de la concentration adsorbée en Sr et Cs en fonction de la concentration à l'équilibre (Fig. 49) fait apparaître une légère rupture de pente pour des concentrations adsorbées comprises entre 0,03 et 0,3 mol/kg, respectivement pour Cs et Sr. Cette rupture de pente est généralement interprétée comme la saturation de sites de faible capacité et de plus forte affinité. Ces sites de faibles capacité et forte affinité reconnus pour des éléments comme Cs et Zn (Poinssot et al. (1999), Altmann et al. (2014)) n'ont jamais été observés pour le cas de Sr. La rétention de Sr est généralement caractérisée par des isothermes linaires de la concentration adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre (Rafferty et al. (1981)).

L'ensemble de ces isothermes a été interprété avec le formalisme de la théorie des échangeurs d'ions multi-sites en ajustant les équations 34 et 36 avec les résultats expérimentaux par

la méthode des moindres carrés avec le solveur Excel. Pour cela, les concentrations de sites majeurs (13,1, 4,3 et 7,4 meq/100g) ainsi que les coefficients de sélectivité $K_{2H^+/Ca^{2+}}^{i*}$ déterminés précédemment ont été fixés. Considérant que les concentrations de site sont des propriétés intrinsèques des minéraux argileux, la concentration du site de faible capacité et forte affinité a été ajusté simultanément sur les courbes de rétention de Sr, Cs et la courbe de saturation de Ca, ainsi que les coefficients de sélectivité $K_{2H^+/Sr^{2+}}^{*i}$ et K_{H^+/Cs^+}^{*i} des sites majeurs et $K_{2H^+/Sr^{2+}}^{*i}$, K_{H^+/Cs^+}^{*i} et $K_{2H^+/Ca^{2+}}^{*i}$ du site de forte affinité. Par ces ajustements, la concentration du site de forte affinité a été évaluée à 0,1 meq/100g. Cette valeur est plus faible que celle trouvée par Altmann et al. (2014) pour modéliser la rétention de Zn sur une Na-illite (0,2 meq/100g) et plus élevée que celle déterminée par Poinssot et al. (1999) à 0,05 meq/100g par une isotherme de rétention de Cs sur une illite en milieu sodique. Cependant, cette dernière reste proche de celle déterminée par l'isotherme de rétention de Cs de Missana et al. (2014a) à 0,03 meq/100g. De plus, on peut voir à partir des courbes expérimentales Fig. 15 que les valeurs correspondant aux ruptures de pente semblent différentes et plus ou moins marquées selon l'élément. Ces différences mettent en évidence la difficulté à contraindre ces concentrations de sites de forte affinité par des courbes de rétention. Par ailleurs la variabilité des matériaux d'origine, leur conditionnement ou leur état d'altération sont autant de paramètres pouvant expliquer la variabilité de ces concentrations de sites dont la signification structurale est assez mal définie.

Les courbes ajustées numériquement sur les points expérimentaux sont présentées en rouge sur les Fig. 40, 41 et 42. Ces figures font également apparaître par des courbes en pointillées la contribution de chacun des sites dans la rétention. Dans le cas de Cs, l'adsorption est largement dominée par le site de plus forte capacité et pour les faibles concentrations par le site de faible concentration et de forte affinité, selon un schéma commun avec l'adsorption de Cs sur l'illite. Notons que la contribution des sites à 4,3 et 7,4 meq/100g pour le cas de Cs est trop faible pour être quantifiée. Par conséquent, les coefficients de sélectivité K_{H^+/Cs^+}^{*i} associés à ces sites sont difficilement contraints. Une isotherme de rétention de Cs en fonction du pH pourrait aider à contraindre ces coefficients. Dans le cas du strontium, l'ensemble des sites semble contribuer à l'adsorption de Sr, avec une contribution du site de faible capacité qui reste limitée.

Les coefficients de sélectivité $K_{2H^+/Sr^{2+}}^{*i}$ et K_{H^+/Cs^+}^{*i} obtenus pour l'illite sont rassemblés dans le Tableau 20. Les incertitudes de ces coefficients ont été calculées par la macro Excel SolverAid.

Nous disposons donc à ce jour d'un jeu de données permettant de modéliser l'adsorption de Sr et Cs sur une illite calcique. Ce modèle de rétention étant basé sur la thermodynamique des équilibres chimiques en solution, nous avons voulu confronter ce modèle et son applicabilité aux données de la littérature obtenue pour Cs et Sr sur une illite sodique (Fig. 43 et 44). Les coefficients

de sélectivité K_{H^+/Na^+}^{*1} utilisés pour ces simulations sont ceux déterminées à partir de la courbe de saturation Na de cette étude (valeurs en Annexe 5).

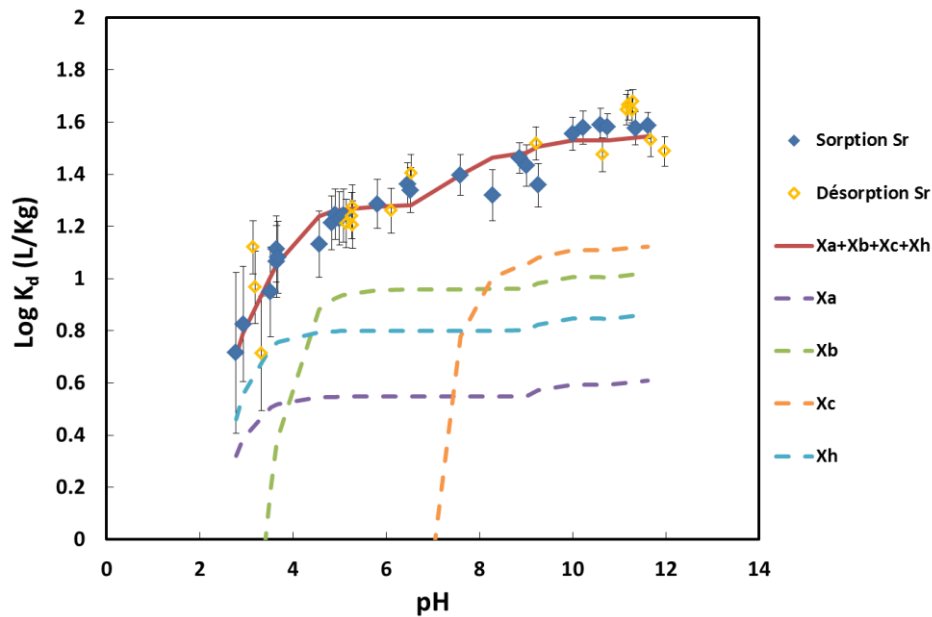


Figure 40. Courbe de rétention de Sr en milieu calcique ($I=0,03$ M) sur l'illite en fonction du pH et modélisation

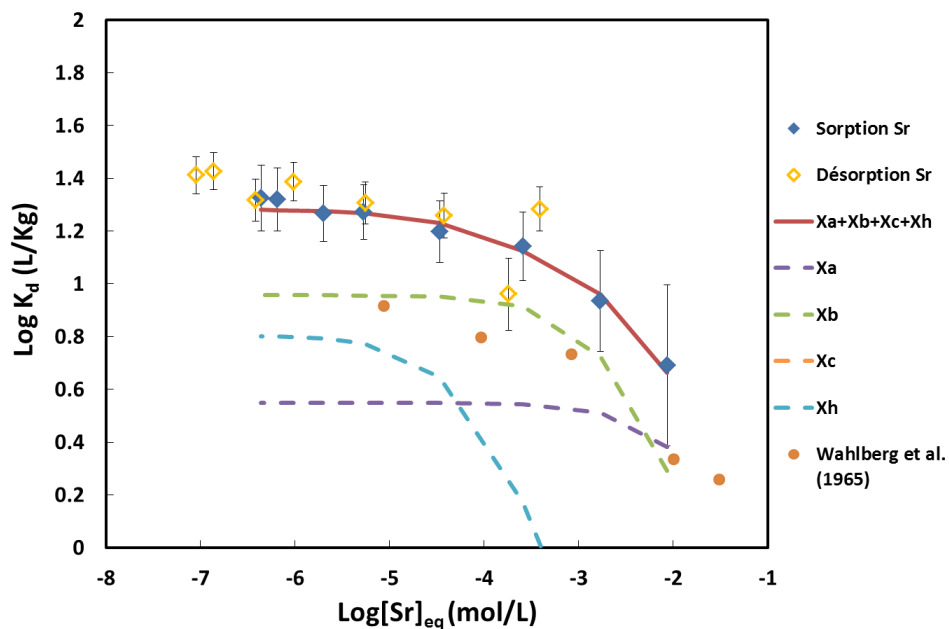


Figure 41. Courbe de rétention de Sr en milieu calcique ($I=0,03$ M) sur l'illite en fonction de sa concentration à l'équilibre à pH=6,5 (adsorption et désorption) et pH=7 (Wahlberg et al. (1965)) et modélisation

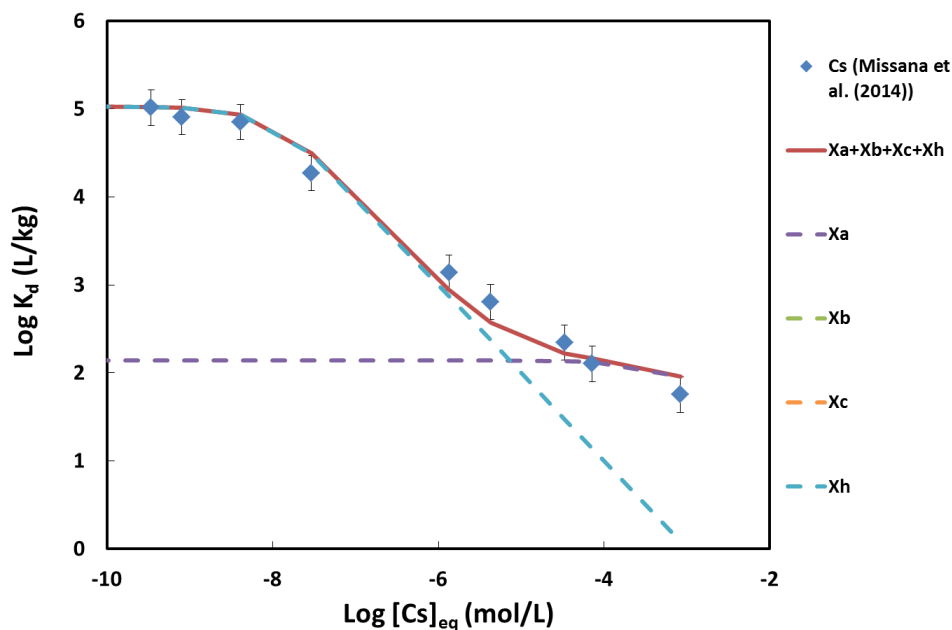


Figure 42. Courbe de rétention de Cs en milieu calcique ($I=0,1$ M) sur l'illite en fonction de sa concentration à l'équilibre à pH=7 (Missana et al. (2014a)) et modélisation

Dans le cas de l'adsorption de Sr obtenue sur l'illite du Puy conditionnée sodique (Poinssot et al. (1999)), Altmann et al. (2014)) (Fig. 43 et 44), nous obtenons des simulations très différentes de celles attendues, avec une estimation des K_d d'adsorption 100 à 1000 fois plus élevés que les valeurs observées.

A contrario, dans le cas de Cs, la comparaison des simulations avec les données expérimentales obtenues sur l'illite sodique (Poinssot et al. (1999)), montre une courbe d'évolution générale assez semblable, avec cependant une plus forte adsorption à faible concentration dans le cas de l'illite calcique et une plus faible rétention à plus forte concentration en Cs (Fig. 44).

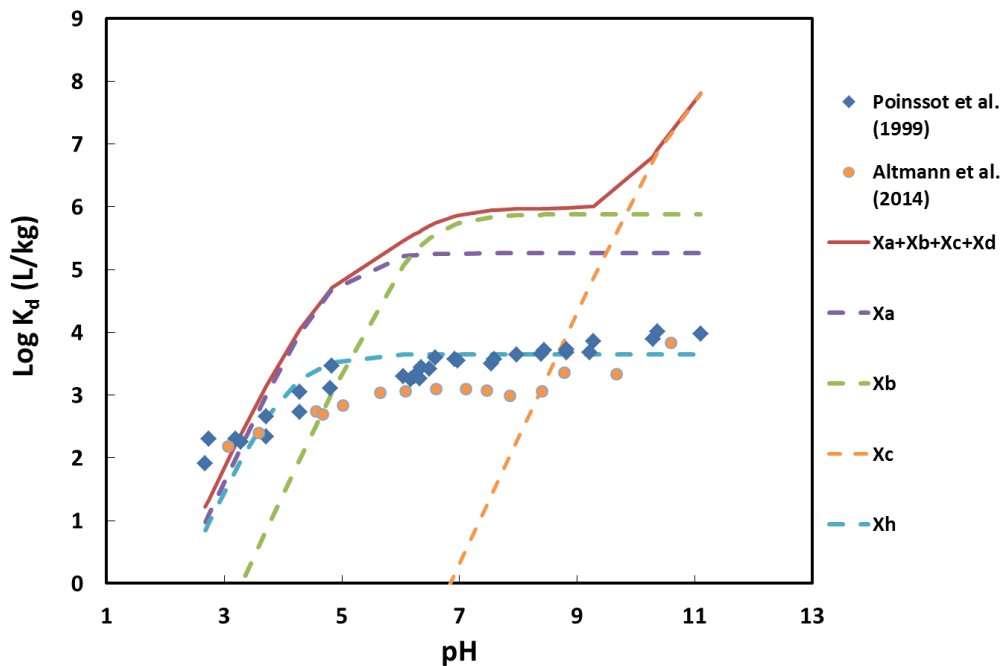


Figure 43. Modélisation des courbes de rétention de Sr en milieu sodique ([Na]=0,1 M) sur l'illite en fonction du pH (Poinssot et al. (1999), Altmann et al. (2014)) à partir des coefficients de sélectivité $K_{2H^+/Sr^{2+}}^{*i}$ obtenus en milieu calcique

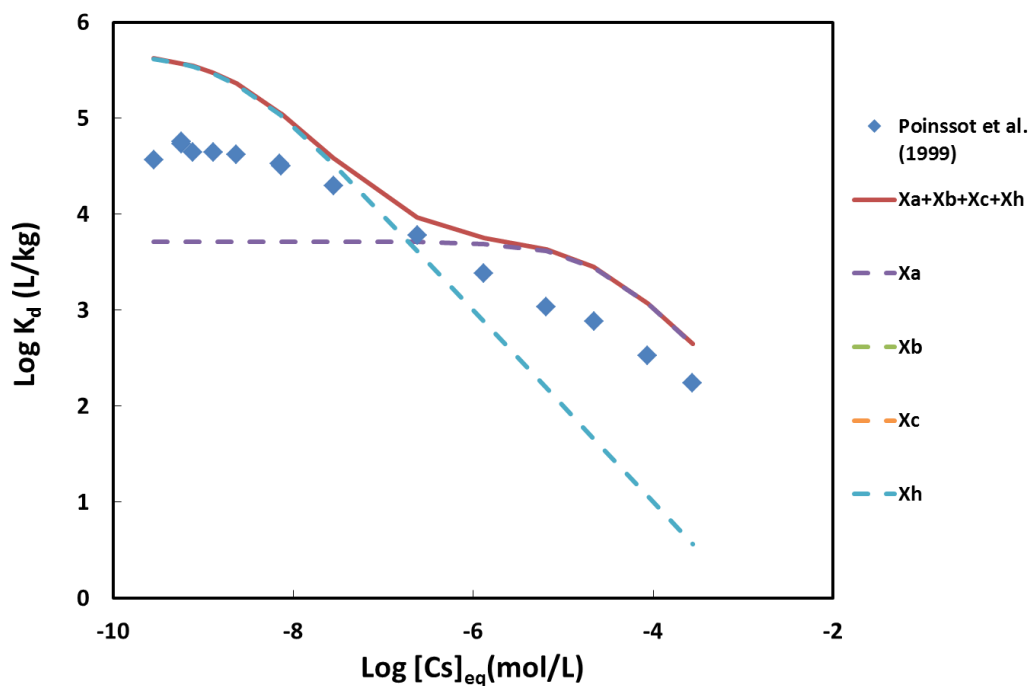


Figure 44. Modélisation de la courbe de rétention de Cs en milieu sodique ([Na]=0,1 M, pH =7) sur l'illite en fonction de la concentration (Poinssot et al. (1999)) à partir des coefficients de sélectivité K_{H^+/Cs^+}^{*i} obtenus en milieu calcique

On observe donc que les coefficients obtenus en milieu calcique ne permettent pas de simuler les données obtenues en milieu sodique. Lu (2013) avait déjà pu observer des différences de

coefficients de sélectivité de Zn en fonction du milieu sodique ou calcique. Nous avons vu que la répartition des concentrations de sites d'adsorption de forte capacité était équivalente quel que soit le cation utilisé. Par contre les concentrations de site de forte affinité pourraient changer selon la nature du cation majeur du milieu (Sawhney (1972)). Ceci pourrait influencer en particulier dans le cas du césium. Mais cet effet est difficilement applicable dans le cas du strontium. Cela laisse penser que les coefficients de sélectivité pourraient varier selon le milieu de conditionnement utilisé. Ce phénomène pourrait être dû à des arrangements différents des particules selon que la saturation de la smectite soit sodique ou calcique (Meunier, 2003). On peut alors penser à des phénomènes similaires concernant l'illite. Les coefficients seraient alors acquis sur des phases différentes, ce qui pourrait expliquer qu'ils ne s'appliquent pas à d'autres milieux. Tertre et al. (2011a & b) ont également remarqué que les coefficients de sélectivité sur la smectite ($< 1 \mu\text{m}$) pouvaient dépendre du rapport solide-solution ou de la concentration en chlorure. Ces auteurs et plus récemment Robin et al. 2015 ont mis en évidence un changement de la nature du système solide-solution en fonction du cation compétiteur et de la force ionique (gels, floccs) sur les fractions fines. Ces changements de phases en fonctions des conditions expérimentales pourraient donc expliquer les différences de coefficients de sélectivité selon le milieu et également la grande disparité des jeux de données de rétention de la littérature pour un même couple minéral/élément et par conséquent les différents jeux de coefficients de sélectivité obtenus. Nous verrons ce qu'il en est pour la smectite dans la partie suivante.

1.2.2 Smectite

Les isothermes de rétention de Sr et Cs sur la smectite en milieu calcique obtenus dans cette étude (Fig. 45, 46, 47 et 48) ont été interprétés avec la même approche que pour l'illite. Comme déjà observé par Missana et al. (2014b) pour Cs sur une Na-smectite, les Fig. 45 et 47 montrent que la rétention de Sr et Cs sur la smectite en milieu calcique varie très peu entre pH 4 et 10. Comme pour Ca, le premier site de concentration 38,7 meq/100g est déjà saturé dès les faibles valeurs de pH (inférieure à 4,5). Les courbes de désorption superposées aux courbes d'adsorption suggèrent une réversibilité de celle-ci.

Les isothermes de Cs en fonction de la concentration (Fig. 47 et 48) révèlent la présence d'un site de faible capacité et forte affinité intervenant aux faibles concentrations ($< 10^{-5} \text{ M}$). Cependant, l'implication de ce type de site n'est pas évidente dans le cas de Sr (Fig. 46). Les ruptures de pentes Fig. 49 sont moins marquées pour la smectite que pour l'illite. Cela peut être dû à une plus grande proportion des sites de bordure par rapport aux sites planaires pour l'illite que pour la smectite et une moins forte affinité du Cs pour la smectite. La contribution de ce type de site sur

une smectite sodique a déjà été observée dans le cas de Zn (Baeyens et Bradbury (1997), Bradbury et Baeyens (1999)) et de Cs (Peynet (2003)). Missana et al. (2014b) a également observé ce type de site sur une smectite calcique mais ceci a été attribué par l'auteur à la présence d'illite dans la smectite. Comparées aux précédentes données de Wahlberg et al. (1965) et Wahlberg et Fishman (1962) pour la même force ionique, les valeurs de $K_d(\text{Sr})$ obtenues sur la Ca-smectite à partir des isothermes en fonction de la concentration sont similaires (Fig. 46). Ce n'est pas le cas pour Cs (Fig. 48), où les valeurs de $K_d(\text{Cs})$ de Wahlberg et Fishman (1962) sont supérieures d'environ 0,5 unité log à la même force ionique (0,03 M) et celles de Missana et al. (2014b) sont supérieures d'environ 1 unité log à une force ionique supérieur (0,1 M) pour des pH supposés à 7. La rétention de Cs sur la smectite étant constante entre pH 4 et 7, ces différences ne peuvent être dues au pH. En revanche, il est possible qu'elles proviennent de la nature des smectites utilisées. Nous n'avons pas d'information concernant le smectite utilisée par Wahlberg et Fishman. (1962).

Ces isothermes ont été interprétées avec le formalisme de la théorie des échangeurs d'ions multi-sites en ajustant les équations 34 et 36 avec les résultats expérimentaux par la méthode des moindres carrés avec le solveur Excel. Les concentrations de sites majeurs Xe, Xf et Xg (38,7, 36,1 et 13,9 meq/100g) ainsi que les coefficients de sélectivité $K_{2\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}}^{i*}$ déterminés précédemment ont été fixés.

La concentration du site de faible capacité et forte affinité Xj a été ajustée simultanément sur les courbes de rétention de Cs et Sr, ainsi que les coefficients de sélectivité $K_{\text{H}^+/\text{Cs}^+}^{*i}$ et $K_{2\text{H}^+/\text{Sr}^{2+}}^{*i}$ des sites majeurs ainsi que les coefficients de sélectivité $K_{\text{H}^+/\text{Cs}^+}^{*i}$ et $K_{2\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}}^{*i}$ du site de forte affinité. Par ces ajustements, la concentration du site de forte affinité a été évaluée à 0,01 meq/100g, ce qui est plus faible que la valeur trouvée par Bradbury et Baeyens (1999) par une isotherme du Zn en milieu calcique à 0,2 meq/100g ou la valeur de Peynet (2003) à 0,05 meq/100g sur le cas de Cs en milieu sodique. Cette variabilité a déjà été observée par Missana et al. (2014b), obtenant trois valeurs différentes de sites de faible capacité/forte affinité pour la Ca, Na ou K-montmorillonite FEBEX (respectivement 0,012, 0,0028 et 0,047 meq/100g) à partir de l'étude de la rétention de Cs. Ces différences obtenues par un même auteur sur un même minéral laissent penser que les concentrations de site de forte affinité pourraient changer selon l'élément et la nature du cation majeur du milieu. On en revient donc à la discussion précédente concernant le changement de la nature du système solide-solution en fonction du cation compétiteur.

Les courbes ajustées numériquement sur les points expérimentaux sont présentées Fig. 45, 46, 47 et 48. Notons que dans le cas de Cs, la contribution des sites à 36,1 et 13,9 meq/100g est trop faible pour être quantifiée. Par conséquent, les coefficients de sélectivité $K_{\text{H}^+/\text{Cs}^+}^{*i}$ associés à ces

sites sont difficilement contraints d'où une forte incertitude sur sa valeur. L'ensemble des coefficients de sélectivité $K_{2H^+/Sr^{2+}}^{*i}$ et K_{H^+/Cs^+}^{*i} obtenus pour la smectite sont rassemblés dans le Tableau 20. Les incertitudes de ces coefficients ont été calculées par la macro Excel SolverAid.

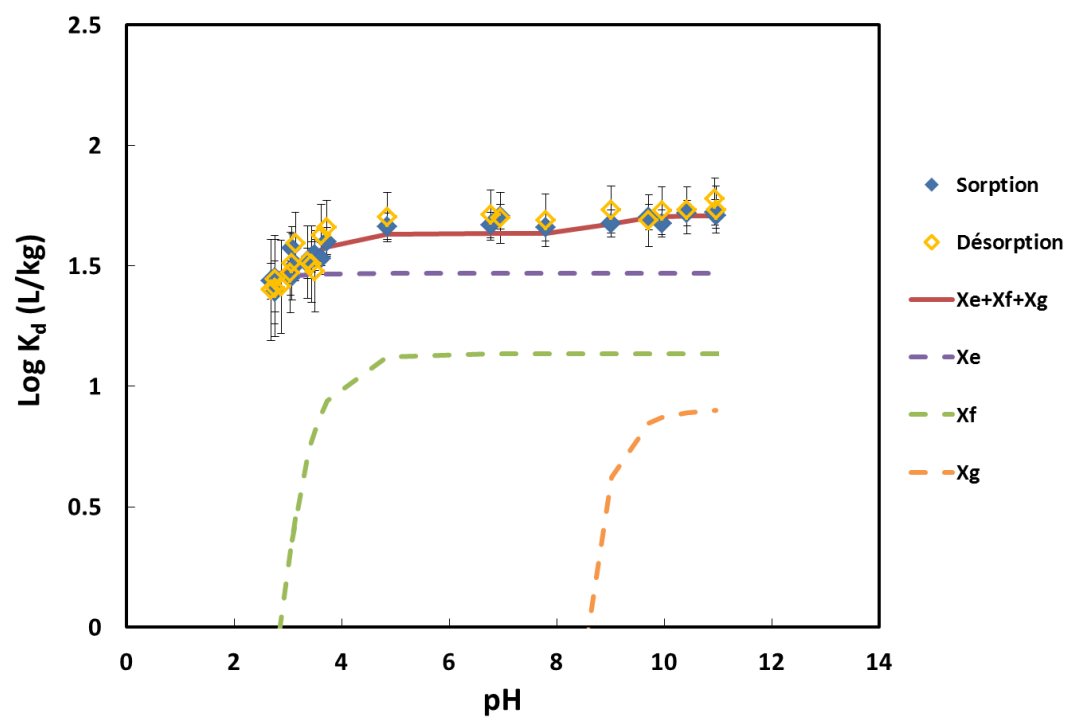


Figure 45. Courbe de rétention de Sr en milieu calcique (I=0,03 M) sur la montmorillonite en fonction du pH et modélisation

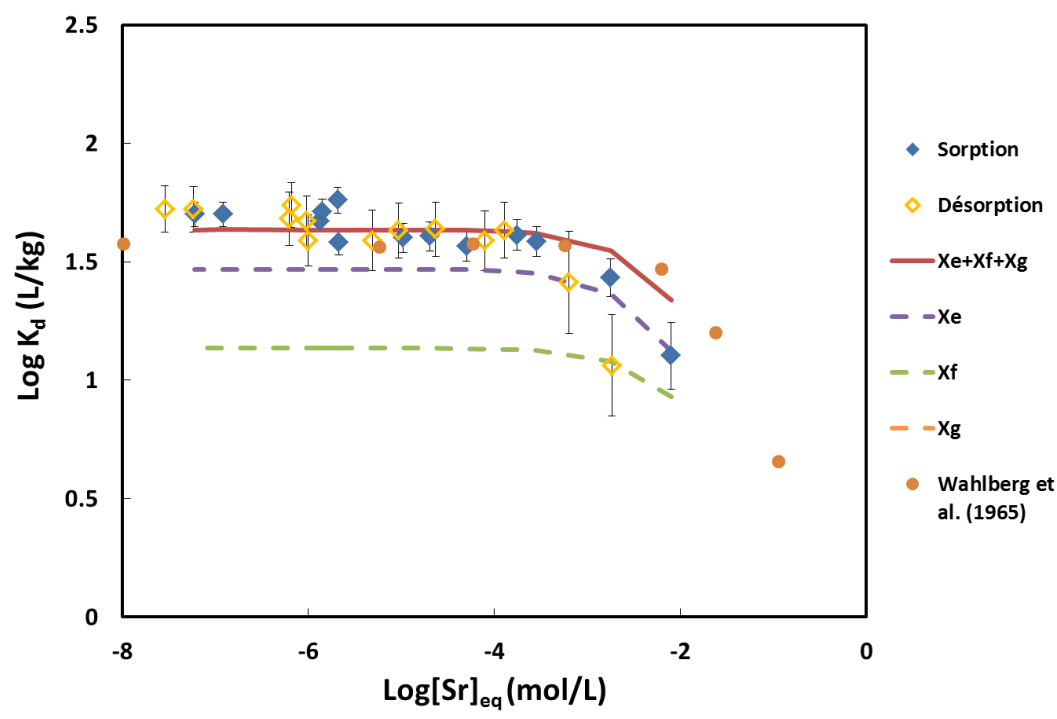


Figure 46. Courbe de rétention de Sr en milieu calcique (I=0,03 M) sur la montmorillonite en fonction de sa concentration à l'équilibre à pH=7,5 (adsorption et désorption) et pH=7 (Wahlberg et al. (1965)) et modélisation

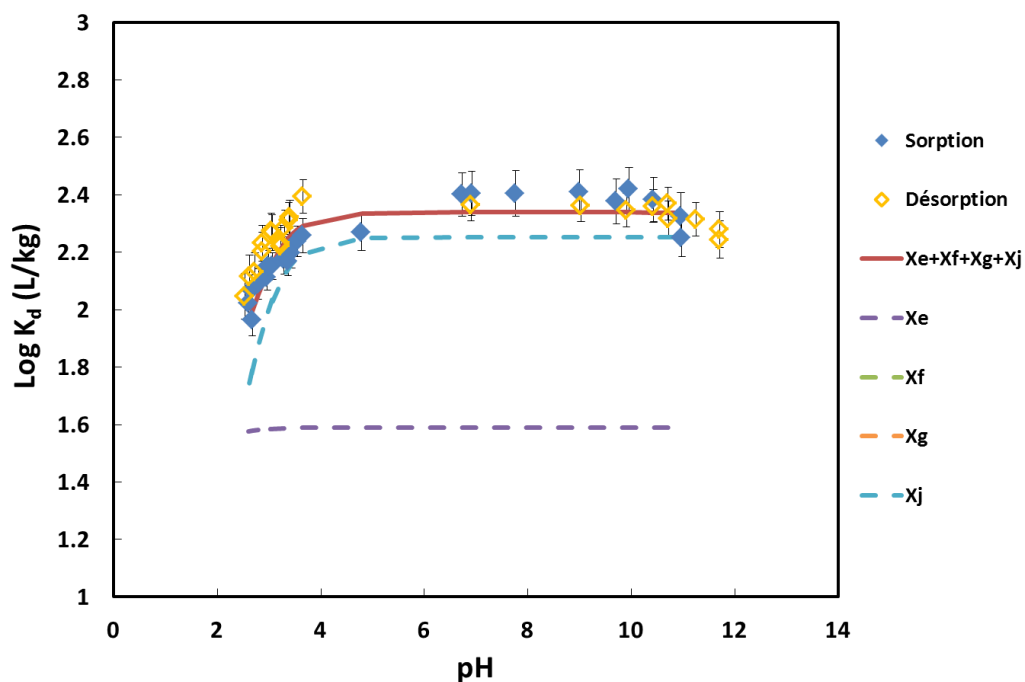


Figure 47. Courbe de rétention de Cs en milieu calcique ($I=0.03M$) sur la montmorillonite en fonction du pH et modélisation

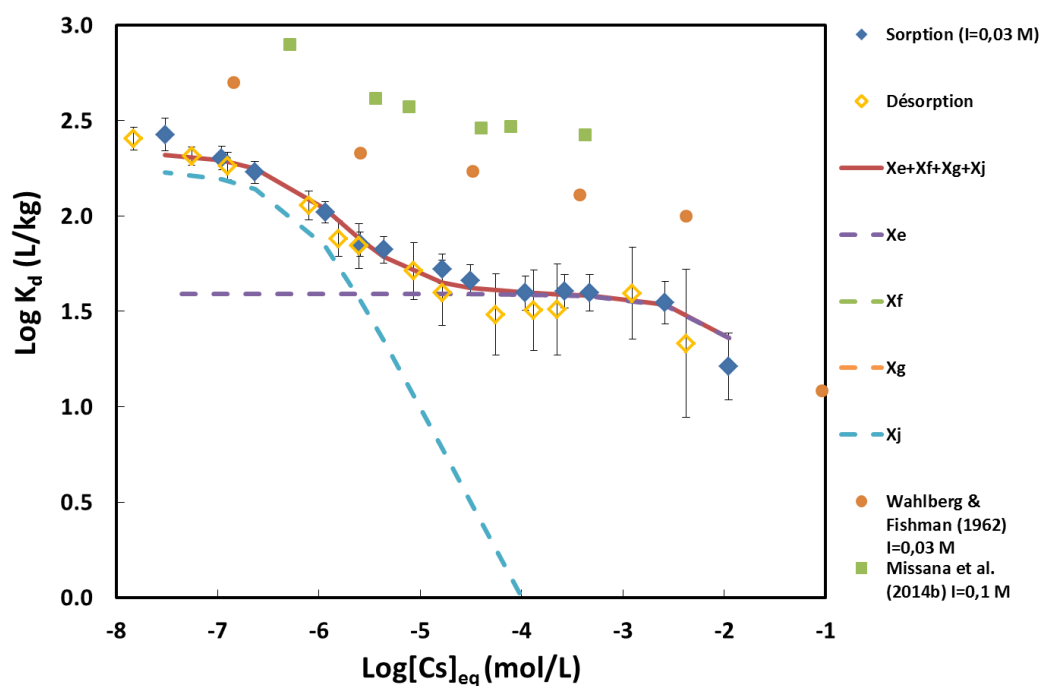


Figure 48. Courbe de rétention de Cs en milieu calcique) sur la montmorillonite en fonction de sa concentration à l'équilibre à pH=4 et $I=0,03 M$ (adsorption et désorption), pH=7 et $I=0,03 M$ (Wahlberg et al. (1965)) et pH=6,5 et $I=0,1 M$ (Missana et al., 2014b) et modélisation

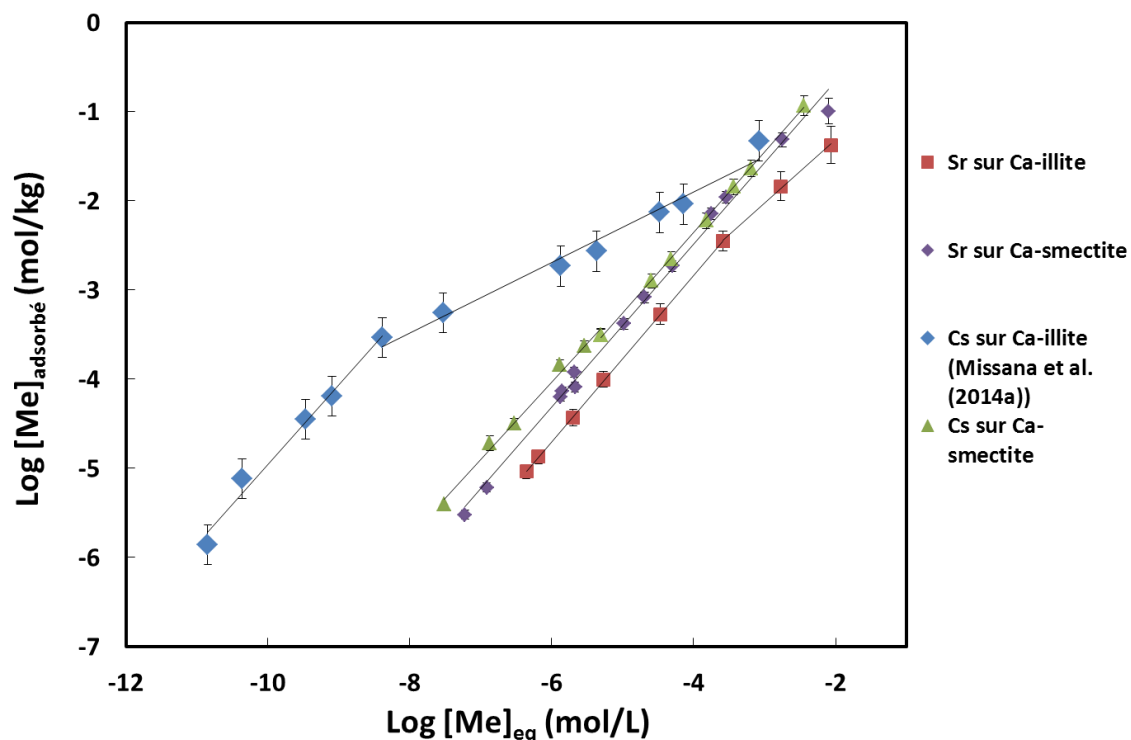


Figure 49. Concentration en Sr ou Cs adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre

Tableau 20. Concentrations de sites et coefficients de sélectivité de l'illite et de la smectite en milieu calcique

	Sites	CE _i (meq/100g)	Log $K_{2H^+/Ca^{2+}}^{*i}$	Log $K_{2H^+/Sr^{2+}}^{*i}$	Log K_{H^+/Cs^+}^{*i}
Illite	Xh	0,1	-0,403 ± 1,977	1,700 ± 1,823	5,679 ± 1,004
	Xa	13,1	-2,166 ± 0,073	-2,435 ± 0,640	0,852 ± 0,512
	Xb	4,3	-4,311 ± 0,216	-3,685 ± 0,367	-4,909 ± ∞
	Xc	7,4	-11,745 ± 0,205	-11,250 ± 0,713	-13,853 ± ∞
Smectite	Xj	0,01	-0,217 ± 0,182	-	3,252 ± 0,076
	Xe	38,7	-0,491 ± 0,486	-0,310 ± 0,030	0,647 ± 0,074
	Xf	36,1	-4,352 ± 0,032	-4,475 ± 0,089	-7,798 ± ∞
	Xg	13,9	-14,837 ± 0,063	-14,778 ± 0,221	-13,502 ± ∞

Comme pour l'illite nous avons voulu confronter ce modèle et son applicabilité aux données de la littérature obtenue pour Cs et Sr sur une smectite sodique (Fig. 50, 51 et 52). Les coefficients de sélectivité K_{H^+/Na^+}^{*i} utilisés dans ces simulations sont ceux obtenus par Siroux et al. (2017) (Annexe 5).

Dans le cas de l'adsorption de Sr obtenue sur une smectite du Wyoming conditionnée sodique (Siroux et al. (2017)) (Fig. 50), la simulation sous-estime les données expérimentales avec des valeurs de K_d d'adsorption environ 3 fois moins élevées que les valeurs observées.

Dans le cas de Cs, nous avons testé nos coefficients obtenus en milieu calcique sur la courbe de rétention de Cs en milieu sodique 0,1 M de Siroux et al. (2017) et également sur des courbes de Cs en milieu sodique 0,01M réalisées en complément de cette étude par le même protocole que les courbes en milieu calcique (Fig. 51 et 52). Les différences de valeurs de K_d obtenus pour ces deux courbes de rétention résident de la différence de force ionique. Plus la force ionique est importante, plus il est difficile pour le cation en trace de s'adsorber dû à la compétition avec le cation majeur..

La comparaison avec le milieu sodique est plus complexe pour Cs car nous ne disposons pas du coefficient de sélectivité K_{H^+/Na^+}^{*i} associé au site Xj. Nous avons donc testé une première simulation en considérant seulement les sites majeurs Xe, Xf et Xg et nous avons également testé une seconde simulation à 4 sites en ajustant le coefficient de sélectivité K_{H^+/Na^+}^{*i} associé au site Xj à partir des 3 courbes de rétention. On peut voir Fig. 51 et 52 que les simulations à 3 sites sous-estiment les courbes expérimentales du Cs. En revanche, la prise en compte du site de forte affinité Xj permet aux simulations de reproduire convenablement les 3 courbes expérimentales par ajustement du coefficient de sélectivité K_{H^+/Na^+}^{*i} associé au site Xj ($\text{Log}K_{H^+/Na^+}^{*i} = -1,865 \pm 0,041$). De plus la courbe en fonction de la concentration (Fig. 52) montre que les coefficients K_{H^+/Cs^+}^{*i} associés aux sites majeurs reproduisent bien la courbe pour les concentrations supérieures à $10^{-4}M$. Par ailleurs, les coefficients K_{H^+/Cs^+}^{*i} pouvant être déterminés à partir de ces courbes en milieu sodique sont très proches de ceux obtenus en milieu calcique (valeurs en Annexe 5).

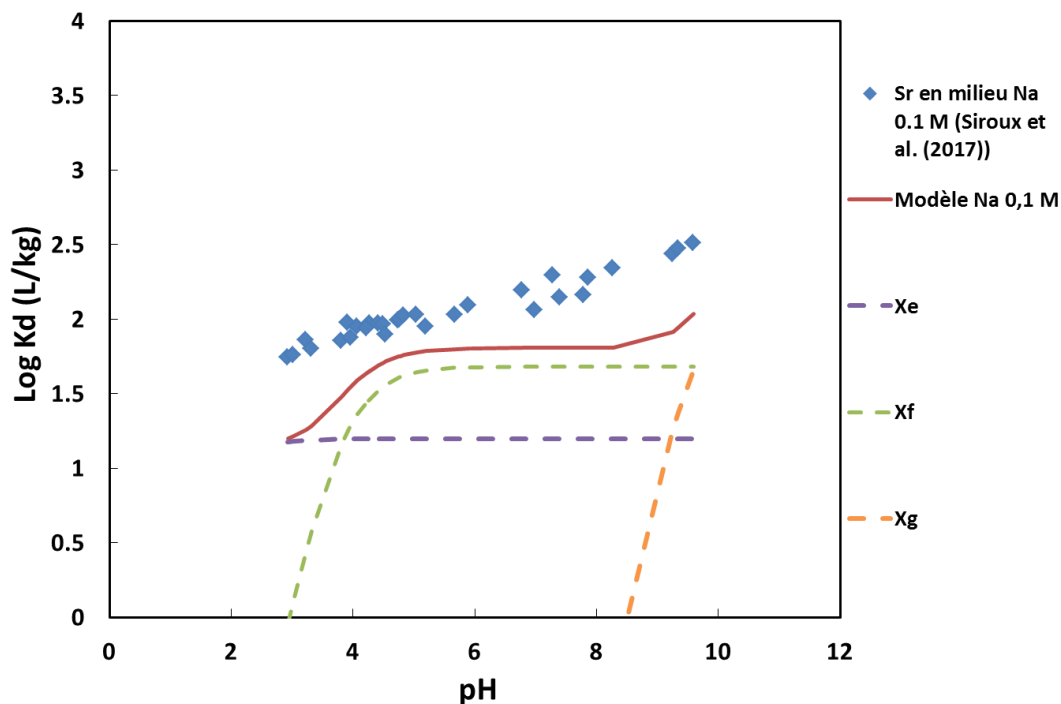


Figure 50. Modélisation des courbes de rétention de Sr en milieu sodique ($[Na]=0,1$ M) sur la smectite en fonction du pH (Siroux et al. (2017)) à partir des coefficients de sélectivité

$K_{2H^+/Sr^{2+}}^{*i}$ obtenus en milieu calcique

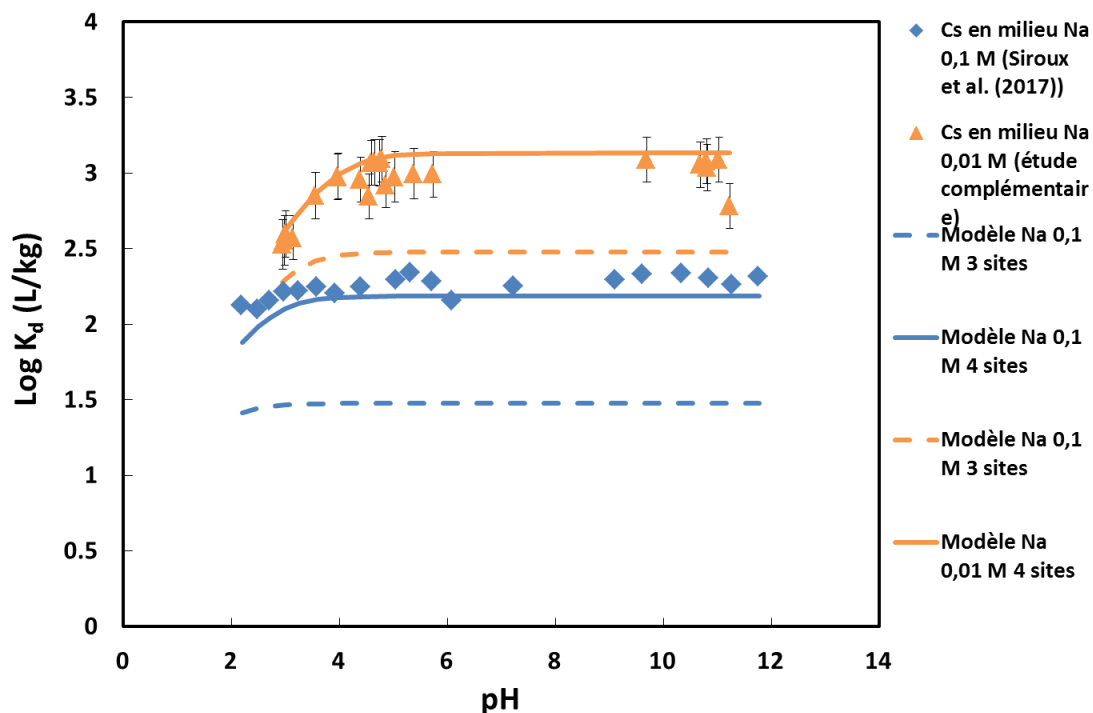


Figure 51. Modélisation des courbes de rétention de Cs en milieu sodique ($[Na]=0,1$ M et $[Na]=0,01$ M) sur l'illite en fonction du pH (Siroux et al. (2017); étude complémentaire) à partir des coefficients de sélectivité K_{H^+/Cs^+}^{*i} obtenus en milieu calcique

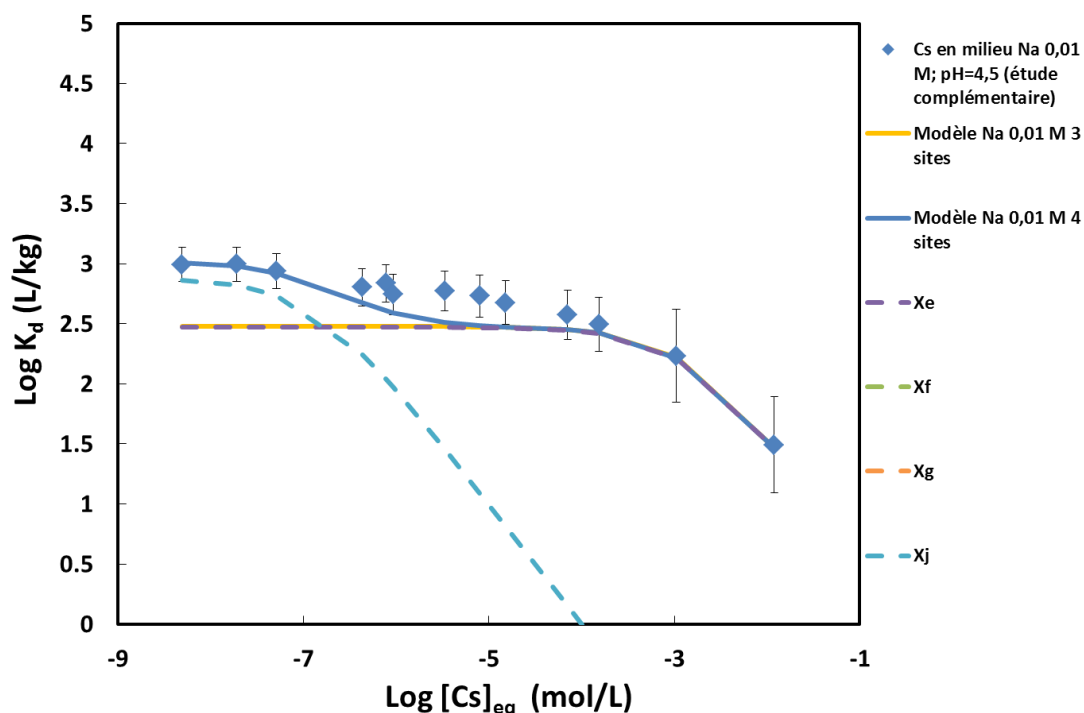


Figure 52. Modélisation de la courbe de rétention de Cs en milieu sodique ($[Na]=0,01$ M, $pH=4,5$) sur l'illite en fonction de la concentration (étude complémentaire) à partir des coefficients de sélectivité K_{H^+/Cs^+}^{*i} obtenus en milieu calcique

Nous avons donc pu voir que les coefficients $K_{2H^+/Sr^{2+}}^{*i}$ obtenus en milieu calcique reproduisaient difficilement les données obtenues en milieu sodique que ce soit pour l'illite comme pour la smectite. Cependant, contrairement au cas de l'illite, les coefficients K_{H^+/Cs^+}^{*i} obtenus en milieu calcique sur la smectite permettent de reproduire raisonnablement les données obtenues en milieu sodique, lorsque avec les protocoles mis en place dans les deux milieux sont très proches.

Il apparait ainsi que le comportement de Sr est plus sensible que celui de Cs selon que l'on soit en milieu sodique ou calcique. Dans le premier cas, nous avons un échange hétérovalent avec le proton qui peut entraîner une plus grande incertitude du fait de la difficulté qu'on peut avoir à stabiliser et à mesurer le pH au cours des expériences. Par ailleurs, l'écart entre simulation et expériences lors du changement de coefficient de sélectivité (du milieu sodique vs. calcique) est moindre dans le cas des expériences conduites avec le même protocole. On peut donc envisager une influence non négligeable du protocole sur la nature des résultats.

2 EXPERIENCES DE RETENTION DE Sr ET Cs SUR LE MATERIAU

D'ETUDE ET MODELISATION

Dans la partie précédente, nous avons pu élaborer une base de données de coefficients de sélectivité nécessaire à l'application du modèle de rétention basé sur la théorie des échangeurs d'ions multi-sites à des milieux plus ou moins complexes. Il reste maintenant à caractériser les propriétés de rétention du matériau vis-à-vis de Sr et Cs en conditions statiques afin de pouvoir vérifier la pertinence de la base de données mise en place. Pour cela, deux courbes de rétention de Sr et Cs en milieu calcique en fonction de leur concentration à l'équilibre ont été réalisées, afin de comprendre le comportement de ces éléments en conditions statiques vis-à-vis du matériau.

2.1 Expériences de rétention de Sr et Cs sur le matériau BO10

Les isothermes d'adsorption et de désorption de Sr et Cs en fonction de la concentration sur un temps d'expérience de 6 jours (Fig. 53 & 54) ont été acquis sur la fraction $< 25\mu\text{m}$ purifiée et conditionnée Ca à un pH de 6,4 en milieu CaCl_2 10^{-2} M. Ces deux isothermes indiquent que Sr et Cs ont des comportements différents vis-à-vis du matériau. Pour Sr, la valeur de $\text{Log}(K_d)$ semble constante à 1,30 pour des concentrations en Sr comprises entre 10^{-7} et 10^{-3} M, ce qui signifie que l'adsorption augmente régulièrement avec la concentration. On observe cependant une diminution de l'adsorption quand la CEC commence à être atteinte.

Au contraire, l'adsorption de Cs semble dépendre de sa concentration en solution avec un $\text{Log}(K_d)$ qui varie de 4,70 pour les faibles concentrations en Cs (10^{-7} M) à 0,70 à 10^{-1} M quand la CEC est atteinte. La très forte rétention à faible concentration est en accord avec la présence de sites de forte affinité pour Cs préalablement observés sur l'illite (Poinssot et al. (1999), Missana et al. (2014)). Pour ces deux courbes, la désorption se superpose à l'adsorption, signifiant que les réactions d'adsorption sur ce matériaux sont réversibles dans nos conditions expérimentales.

Ces expériences ne permettent pas de mettre en évidence des cinétiques d'adsorption ou de désorption de Sr sur des temps courts (< 6 jours), cependant plusieurs auteurs ont pu mettre en évidence la rapidité des processus d'adsorption de Sr et Cs sur les minéraux argileux (de quelques heures à quelques jours) (Torstenfelt et al. (1982), Hsu et al. (1994), Galambos et al. (2013)). L'équilibre semble donc atteint en 6 jours. Ces résultats sont cohérents avec la réversibilité d'adsorption de Sr observée précédemment sur l'illite et la smectite (cette étude, Axe et al. (1998), Chen et Hayes (1999), Wang et Staunton (2005)).

Une expérience de cinétique d'adsorption et de désorption a été effectuée pour Cs sur la

fraction < 25 µm de matériau BO10 pour des temps de mise en contact de 3, 15, 48 ou 72 h pour des faibles concentration en Cs ($[Cs]_{\text{initial}}=8.10^{-7}\text{M}$). Les valeurs de K_d obtenues pour chaque temps d'expérience (Fig. 54) montrent que l'équilibre d'adsorption est presque atteint seulement après 72h, soit 3 jours de temps de contact. Concernant la désorption, on constate que 72h ne suffisent pas à attendre l'équilibre des 6 jours d'expérience. On observe donc une cinétique de désorption plus lente que la cinétique d'adsorption. Cependant, cette cinétique reste relativement rapide puisque l'équilibre est atteint en seulement 6 jours. Ceci semble aller à l'encontre de nombreuses études de la littérature où la réversibilité d'adsorption de Cs sur l'illite est toujours controversée. Comme vu au Chapitre 1 (§1.4.2), la non-réversibilité d'adsorption observée par certains auteurs peut souvent être attribuée à des différences entre leurs protocoles d'adsorption et de désorption. Parmi ceux qui étudient réellement la réaction inverse à l'adsorption, certains d'entre eux n'ont pas observé de réversibilité après 2h (Staunton et Roubaud (1997)), 24h (Bellenger et Staunton (2008)) et même 12 jours de désorption (Comans et al. (1991)). Cette irréversibilité a été attribuée à la présence de sites de fortes affinité. Cependant ce phénomène n'est pas toujours mis en évidence puisque la désorption semble dépendre du temps d'expérience, de la nature des cations compétiteurs et également de la force ionique (Koning et al. (2004)). Par conséquent, Gorgeon (1994) a pu constater une réversibilité d'adsorption de Cs sur l'illite du Puy en milieu NaCl 1 M sur une durée d'expérience de quelques heures. Il n'est donc pas incompatible d'avoir une réversibilité d'adsorption de Cs en présence d'illite. Nous avons donc une réversibilité d'adsorption de Sr et Cs dans notre système traduisant un état d'équilibre. Il est donc tout à fait pertinent de traiter le processus de rétention à l'aide d'un modèle d'échange d'ions, basé sur la thermodynamique des équilibres chimiques.

2.2 Modélisation de la rétention de Sr et Cs sur le matériau BO10

La modélisation de la rétention de Sr et Cs sur le matériau par le modèle de rétention basé sur la théorie des échangeurs d'ions repose sur l'hypothèse de l'additivité des propriétés de rétention des minéraux purs constituant le matériau global. Ainsi il est possible d'écrire la capacité d'échange du matériau $[X^-]$ par l'équation suivante :

$$[X^-] = \text{CEC}_{\text{BO10}} = \sum_i (x_{\text{illite}} * \text{CE}_{i_{\text{illite}}} + x_{\text{smectite}} * \text{CE}_{i_{\text{smectite}}}) \quad (78)$$

avec x_{illite} et x_{smectite} les proportions d'illite et de smectite dans le matériau, $\text{CE}_{i_{\text{illite}}}$ and $\text{CE}_{i_{\text{smectite}}}$

les concentrations de sites respectivement de l'illite et de la smectite de la base de données. Les coefficients de sélectivité qui sont intégrés au modèle de rétention sont alors ceux de la base de données établie pour l'illite et la smectite. Ces simulations ont été réalisées par PhreeqC et CrunchFlow afin de vérifier que ces deux codes fournissent des résultats similaires.

Nous avons vu dans le Chapitre 2 (§3.7) que nous devions recalculer les proportions d'illite et de smectite en accord avec les CEC utilisées pour nos minéraux purs. En gardant la contrainte d'un interstratifié illite-smectite composé de 90% de smectite et 10% d'illite d'après les spectres DRX, nous avons pu déterminer que la fraction < 25 µm était composée de 27% d'illite et 26% de smectite. Une grande incertitude réside bien évidemment sur ces proportions de minéraux (voir Chapitre 2, §3.7). Les contributions de ces proportions illite-smectite dans la CEC totale de cette fraction (32,6 meq/100g) sont respectivement de 6,8 et 23,3 meq/100g soit 21 % et 73 % de la CEC. Par conséquent, dans notre modèle l'échangeur est assimilé à un mélange de 27% d'illite et 26% de smectite, soit une CEC totale du matériau de 30,6 meq/100g, légèrement inférieure à la CEC mesurée, du fait que les contributions de la kaolinite et de la chlorite sont négligées. Les concentrations de site attribuées à l'illite et à la smectite sont donc pondérées des proportions de ces phases dans le matériau. Les coefficients de sélectivité utilisés dans le modèle sont ceux du Tableau 20.

Les courbes de rétention de Sr et Cs sur notre matériau d'étude ont ainsi pu être simulées par le modèle de rétention (PHREEQC et CrunchFlow) sans aucun ajustement de paramètre (Fig. 53 et 54). Ces deux codes PHREEQC et CrunchFlow donnent le même résultat. Des courbes enveloppes prenant en compte l'incertitude des coefficients de sélectivité qui ont la plus grande influence ($\text{Log}K_{2\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}}^{*e}$, pour Sr, $\text{Log}K_{\text{H}^+/\text{Cs}^+}^{*a}$ et $\text{Log}K_{\text{H}^+/\text{Cs}^+}^{*h}$ pour Cs) ont également été tracées. On peut voir une légère sous-estimation de la courbe simulée de Sr. Ce léger écart peut-être dû aux incertitudes sur les coefficients d'après les courbes enveloppes. Il peut également être dû au fait que nous avons négligé les contributions de la kaolinite et de la chlorite. Cependant, les courbes simulées par le modèle de rétention représentent globalement bien le comportement de Sr et Cs vis-à-vis du matériau BO10. Ainsi, l'utilisation d'un tel modèle pour prédire la rétention de Sr et Cs sur un matériau naturel est pertinente et confirme la robustesse de la base de données établie dans cette étude. De plus, ces résultats vérifient l'hypothèse de l'additivité des propriétés d'adsorption des minéraux purs dans un assemblage minéralogique complexe.

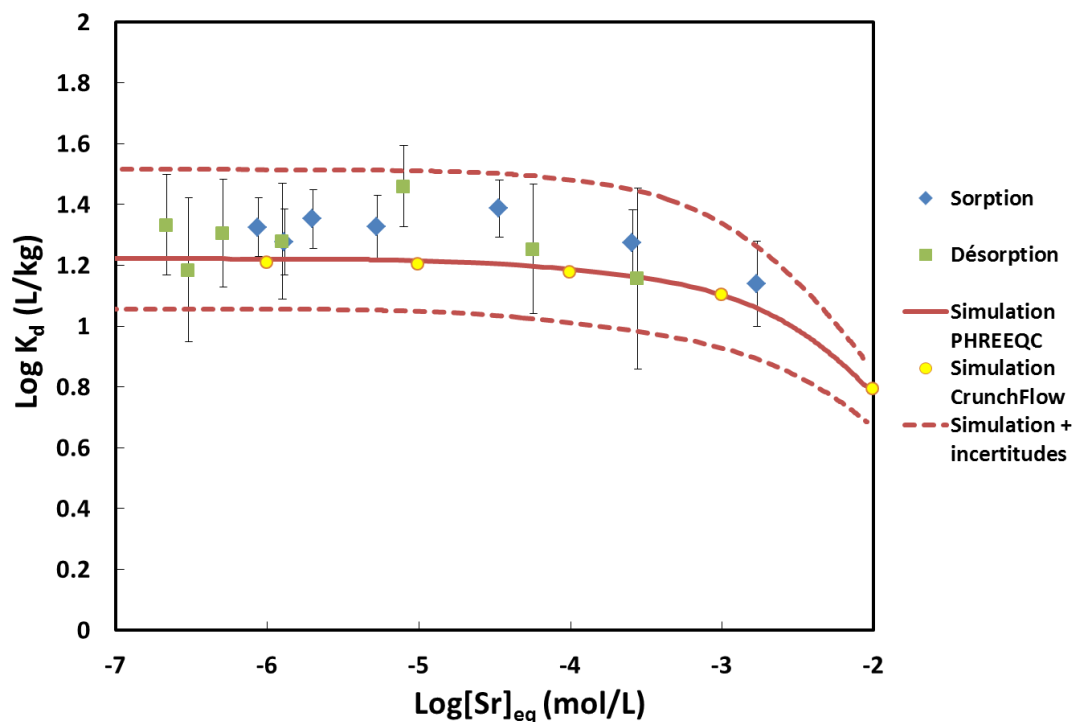


Figure 53. Courbe de rétention de Sr en milieu calcique ($I=0,03$ M, pH 6,4) sur le matériau BO10 et modélisation

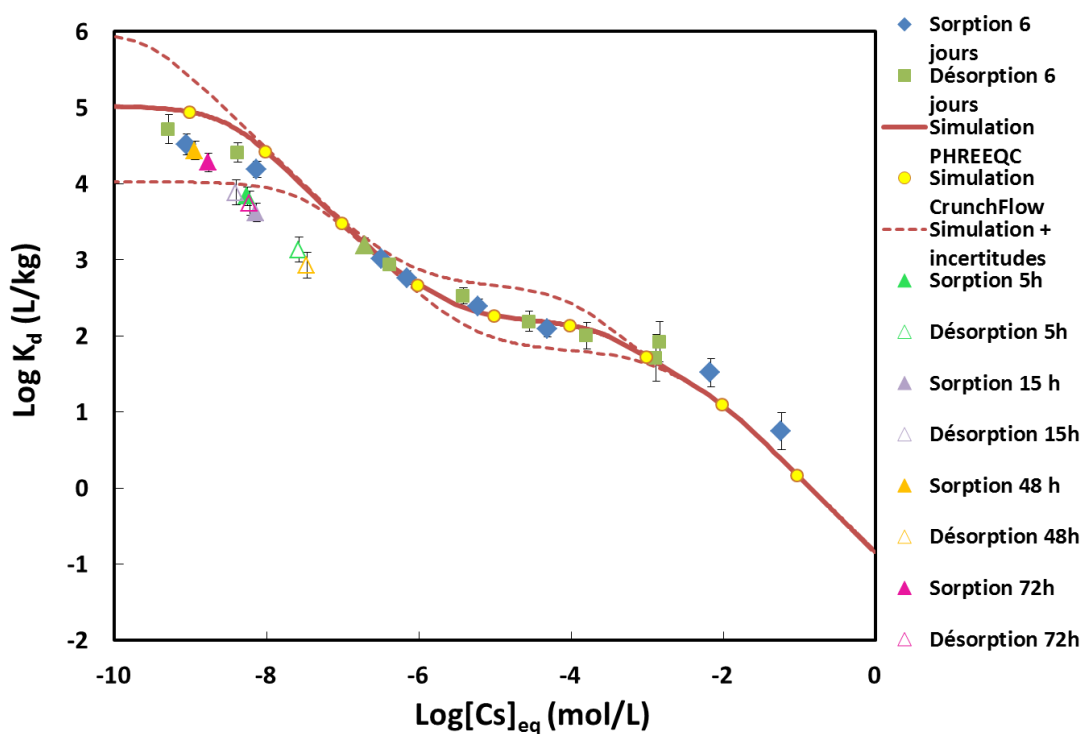


Figure 54. Courbe de rétention de Cs en milieu calcique ($I=0,03$ M, pH 6,4) sur le matériau BO10 et modélisation

Nous avons également simulé ces courbes à partir des coefficients de sélectivités obtenus en milieu sodique par Siroux et al. (2017) (Annexes 5) afin d'évaluer la répercussion des différences de coefficients de sélectivité selon le milieu sur un assemblage.

On peut voir que pour le cas de Sr (Fig. 55), les coefficients obtenus en milieu sodique surestiment la rétention de 0,2 unités log contrairement aux coefficients obtenus en milieu calcique qui la sous-estiment. Cependant, les deux courbes simulées restent dans l'incertitude des valeurs de K_d .

De même, les résultats de simulation pour Cs précédemment obtenus sont proches de ceux obtenus avec les coefficients en milieu sodique (Fig. 56). Les coefficients de sélectivité du milieu sodique n'ayant été déterminés que pour les 3 sites majeurs, seule l'illite contribue à la rétention du Cs à faible concentration sur le site de forte affinité. Ceci explique la sous-estimation que l'on peut observer dans le domaine des faibles concentrations en Cs en prenant les coefficients obtenus en milieu sodique.

D'une manière générale, les conséquences des différences de coefficients selon le milieu sur un mélange sont moindres. Cela s'explique par des proportions d'illite et de smectite moins importantes dans un mélange que sur des minéraux purs.

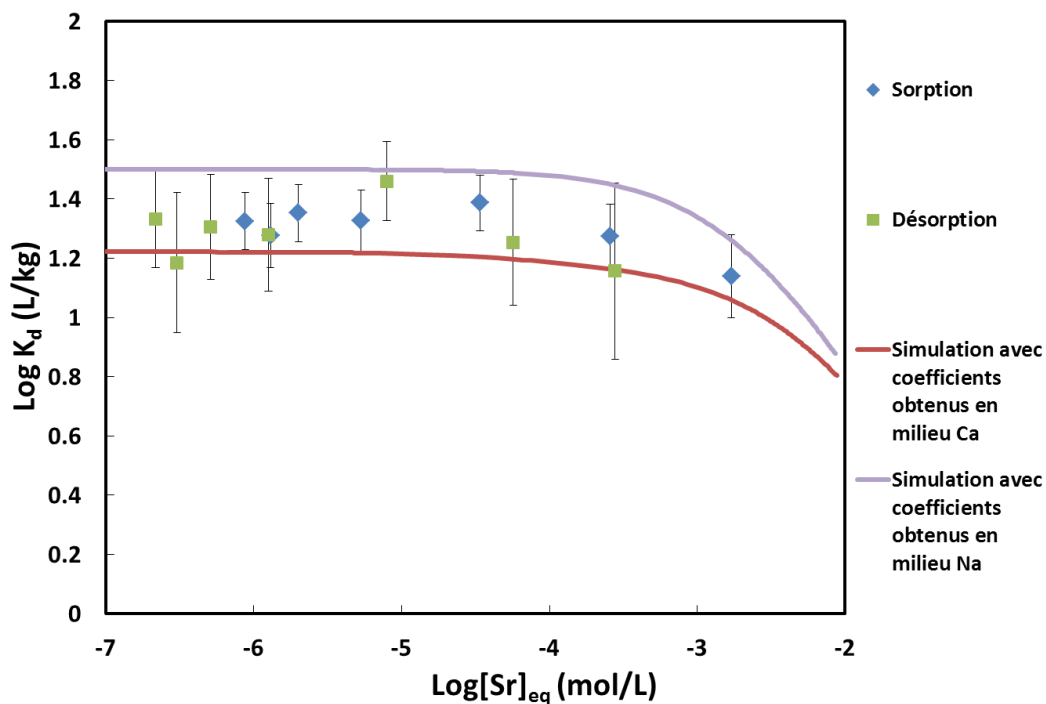


Figure 55. Modélisation de la courbe de rétention de Sr en milieu calcique ($I=0,03$ M, pH 6,4) sur le matériau BO10 à partir des coefficients $K_{2H^+/Sr^{2+}}^{*i}$ obtenus en milieu sodique ou calcique

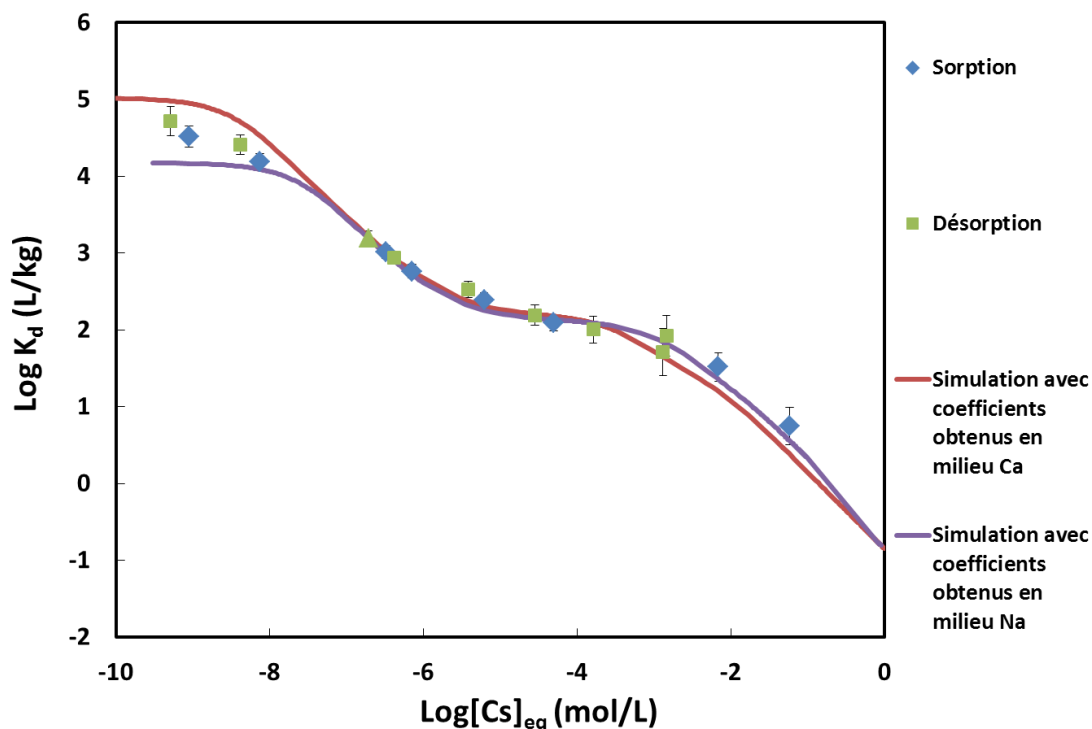


Figure 56. Modélisation de la courbe de rétention de Cs en milieu calcique ($I=0,03$ M, pH 6,4) sur le matériau BO10 à partir des coefficients obtenus K_{H^+/Cs^+}^{*i} en milieu sodique ou calcique

3 SYNTHÈSE ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous avons donc pu élaborer une base de données rassemblant les propriétés de rétention de Sr et Cs sur l'illite et la smectite. Le modèle d'échange d'ions associé à cette base de données a permis de reproduire convenablement l'adsorption de Sr et Cs sur le matériau BO10 sans ajustement de paramètre. Cependant, nous nous sommes heurtés à plusieurs sujets de discussion tout au long de ce chapitre.

Un des premiers sujets de discussion concerne les nombreuses divergences entre les différentes données de la littérature pour des protocoles d'adsorption en batch proches (ex : cas des courbes de saturation de Na sur la smectite de Gorgeon (1994) et Nolin (1997) ou de Ly et al. (1991), Gorgeon (1994) et J. Calvaire sur l'illite) et parfois les mêmes auteurs. Par exemple, notons le cas des isothermes de Sr en fonction du pH de Poinssot et al. (1999) qui ont différentes allures selon la force ionique. Des phénomènes peuvent expliquer ces divergences, comme des purifications ou des conditionnements incomplets, des natures de minéraux différentes, des granulométries fines ou des forces ioniques facilitant la dissolution...Tertre et al. (2011a & b) ont également remarqué que les coefficients de sélectivité pouvaient dépendre du rapport solide-

solution ou de la concentration en chlorure. Ceci pourrait également expliquer la difficulté à obtenir un même jeu de données de rétention pour un même minéral. Ceci montre donc qu'il n'est pas aisé de constituer une base de données de rétention sur des minéraux purs.

Par ailleurs, nous avons également pu mettre en évidence à plusieurs reprises au cours de ce chapitre que les coefficients de sélectivité sur les minéraux purs pouvaient être différents selon qu'ils étaient acquis en milieu sodique ou calcique. De plus, nous avons pu voir qu'il était difficile d'obtenir une valeur unique de concentration des sites de forte affinité pour un même minéral. La concentration semble effectivement varier selon l'élément avec lequel on la détermine ou bien la nature de l'électrolyte. Il est possible que certaines différences entre les différents auteurs soient dues à la variabilité des matériaux d'origine, leur conditionnement, ou leur granulométrie qui favorise ou non ce type de sites. Cependant, des différences de concentration de sites de forte affinité ont été observées par un même auteur sur un même minéral (Missana et al. (2014b)). Des arrangements de particules différents en fonction du cation compétiteur (Meunier (2003)) pourrait être à l'origine de telles différences. Des différences d'accessibilité à ce type de site en fonction du cation en concentration trace pourrait également être une piste d'explication. Si les coefficients de sélectivité s'avèrent réellement différents selon le milieu, ceci pourrait poser problème lors de la modélisation de la rétention avec plusieurs cations compétiteurs en concentration équivalente. Cependant, il semble que ces différences restent moindres dans un mélange de minéraux.

Un autre sujet de discussion concerne la contrainte des coefficients de sélectivité associés aux sites de forte affinité. Ces sites n'étant pas détectables à partir des courbes de saturation, le coefficient $K_{2H^+/Ca^{2+}}^{*i}$ ne peut être contraint à partir de ces courbes. Par conséquent, le coefficient $K_{KH^+/Me^{k+}}^{*i}$ associé à l'élément trace étudié, qui est calculé par rapport à $K_{2H^+/Ca^{2+}}^{*i}$ est également difficilement contraint. On a donc à la fois des grandes incertitudes sur la concentration de ces sites et également sur les coefficients de sélectivité associés. De plus, nous avons également pu voir que certains coefficients K_{H^+/Cs^+}^{*i} sur des sites majeurs étaient mal contraints même avec un ajustement simultané sur des isothermes en fonction du pH et de la concentration. Il serait peut-être possible d'améliorer la contrainte de ces coefficients à l'aide de nouvelles isothermes en fonction de la concentration à différents pH. L'incertitude importante sur ces coefficients diminue la confiance que l'on peut accorder aux simulations, surtout en limite du domaine de validation expérimentale.

A côté des incertitudes associées à la base de données, il faut ajouter d'autres incertitudes relatives à la caractérisation du matériau. Une des grandes difficultés est certainement d'obtenir une bonne caractérisation des phases minérales présentes dans le matériau complexe, que nous devons prendre en compte dans le modèle de rétention, ainsi que de leur proportion au sein du matériau.

Ceci est particulièrement sensible dans le cas des minéraux argileux. De plus, rappelons que la base de données fait appel à des minéraux de référence qui sont potentiellement différents de ceux rencontrés dans le milieu, et dont les propriétés de rétention doivent être également sensiblement différentes. Ce sont autant de paramètres qui participent à évaluer la confiance que nous pouvons apporter à ce type de modélisation.

Enfin, nous avons pu voir que la réversibilité de Cs sur l'illite était controversée. Cependant, nous avons constaté dans ce chapitre qu'il était possible d'avoir des réactions d'adsorption réversibles au bout de seulement 6 jours en présence de sites de forte affinité de l'illite dans nos conditions expérimentales. Il semblerait que cette réversibilité dépende des conditions expérimentales. Il est donc regrettable de ne pas avoir une étude de désorption sur la courbe de rétention de Cs sur la Ca-illite de Missana et al. (2014a) pour pouvoir vérifier la réversibilité de l'adsorption de Cs dans ces conditions.

CHAPITRE 4

MODELISATION DU TRANSPORT REACTIF DE Sr ET Cs SUR LE MATERIAU D'ETUDE

INTRODUCTION

Afin de répondre à l'objectif de l'étude, il est indispensable de tester le couplage du modèle de rétention basé sur la théorie des échangeurs d'ions multi-sites à un modèle de transport. Dans un premier temps, il est nécessaire de vérifier la possibilité d'appliquer le modèle couplé à l'échelle du laboratoire dans des conditions physico-chimiques bien maîtrisées. Pour cela, il a été choisi d'étudier le transport réactif de Sr et Cs dans des conditions de transport simples : régime permanent, 1 dimension et en milieu saturé. Ainsi, nous allons tester ce modèle au travers d'expériences de transport réactif en colonne. Le transport du Cs et du Sr étant dépendant de la réactivité chimique des minéraux constitutifs du matériau et de la taille de l'échantillon, le temps de résidence du traceur dans la colonne peut être de quelques heures à plusieurs mois. De ce fait, la restitution d'élément comme le Cs en sortie de colonne peut nécessiter un temps expérimental dépassant plusieurs mois (Szenknect, 2003) pour un volume d'échantillon de 700 cm^3 . Afin de respecter les délais d'une thèse en 3 ans, il a été nécessaire, en premier lieu, de mettre en place des expériences de transport au laboratoire sur un échantillon de taille centimétrique afin d'évaluer les conditions opératoires adaptées à des expériences menées sur un échantillon décimétrique (35 cm). De plus, ces expériences à différentes échelles permettront d'évaluer si le modèle est transposable à plus grande échelle en vue d'une modélisation à l'échelle du terrain à long terme.

1 EXPERIENCES EN COLONNE A L'ECHELLE CENTIMETRIQUE

1.1 Caractérisation de l'écoulement : expériences de transport-non réactif

Les expériences de transport non-réactif en milieu saturé ont pour objectif de vérifier que le transport dans notre système suit l'équation d'advection-dispersion (ADE), que l'écoulement se fait dans la porosité totale du matériau et de déterminer la dispersivité.

Les différents codes capables de modéliser le transport 1D de soluté en solution nécessitent la connaissance des paramètres suivants : géométrie de la colonne, vitesse d'écoulement, porosité, concentration du soluté en solution, volume de solution injecté et dispersivité. La détermination de la dispersivité repose sur l'ajustement des équations de transport sur des courbes de percée résultant d'expériences de transport d'un traceur inerte.

Dans un premier temps, trois expériences de transport du deutérium ont été réalisées à différents débits en régime d'écoulement uniforme et permanent (Fig. 57). La dispersivité étant une

propriété intrinsèque du matériau, elle ne dépend pas de la vitesse d'écoulement en milieu saturé.

L'étude du transport non-réactif en fonction de différentes vitesses d'écoulement permet donc de déceler d'éventuels effets extra-colonne (par exemple des effets de bord) en cas de divergence des résultats des trois expériences.

Le choix du deutérium (^2H) comme traceur inerte a semblé être pertinent pour cette étude, car en tant qu'isotope de l'eau il est un bon traceur de l'écoulement. De plus, il ne risque pas l'exclusion anionique comme certains anions inerts (Wierenga et Van Genuchten (1989), Porro et al. (1993)). En effet, du fait des charges négatives présentes sur les minéraux argileux, des phénomènes de répulsion électrostatique vis-à-vis des anions peuvent intervenir à leur abord. Les anions sont alors reconcentrés au centre des pores et n'explorent pas toute la porosité, ce qui avance leur sortie de colonne par rapport à l'écoulement.

Des expériences de transport non-réactif avec Cl^- et I^- comme traceur inerte ont également été réalisées. L'utilisation de ces traceurs est intéressante puisqu'ils peuvent être suivis facilement par conductivité électrique. La comparaison entre les résultats obtenus par le deutérium et ces deux anions va permettre de mettre en évidence une éventuelle exclusion anionique de ces derniers. En cas d'absence d'exclusion anionique, ces traceurs pourront être utilisés pour les expériences à plus grand échelle.

Les caractéristiques de la colonne déterminées dans le Chapitre 2 sont rappelées dans le Tableau 21 et les paramètres relatifs aux différentes expériences sont mentionnés dans le Chapitre 2 (§ 5.1.4). Les courbes de percée correspondant aux expériences sont rapportées Fig. 58. Comme les seuls paramètres d'entrée qui diffèrent dans ces expériences sont le débit et la concentration initiale en traceur (C_0), il est possible de normaliser ces courbes en traçant le rapport de la concentration mesurée sur la concentration initiale C/C_0 en fonction du volume de pore (V_{pore}) proportionnel au débit. Si tous les autres paramètres sont identiques, les courbes des différentes expériences doivent se superposer et les courbes obtenues par les modèles pour chaque expérience sont les mêmes. Les bilans de masse de ces expériences ont été contrôlés par la méthode des moments temporels sur les courbes de percée et sont tous proches de 1 (Tableau 22). Les retards par rapport à l'écoulement ainsi que la dispersivité ont également été calculés par la méthode des moments temporels sur ces courbes.

Tableau 21. Paramètres d'écoulement pour la modélisation des expériences de transport à l'échelle centimétrique

Paramètres	Colonne de BO10
Longueur de colonne (cm)	7,1
Masse volumique réelle (g/cm ³)	2,65
Masse volumique apparente (g/cm ³)	1,692
Porosité	0,362

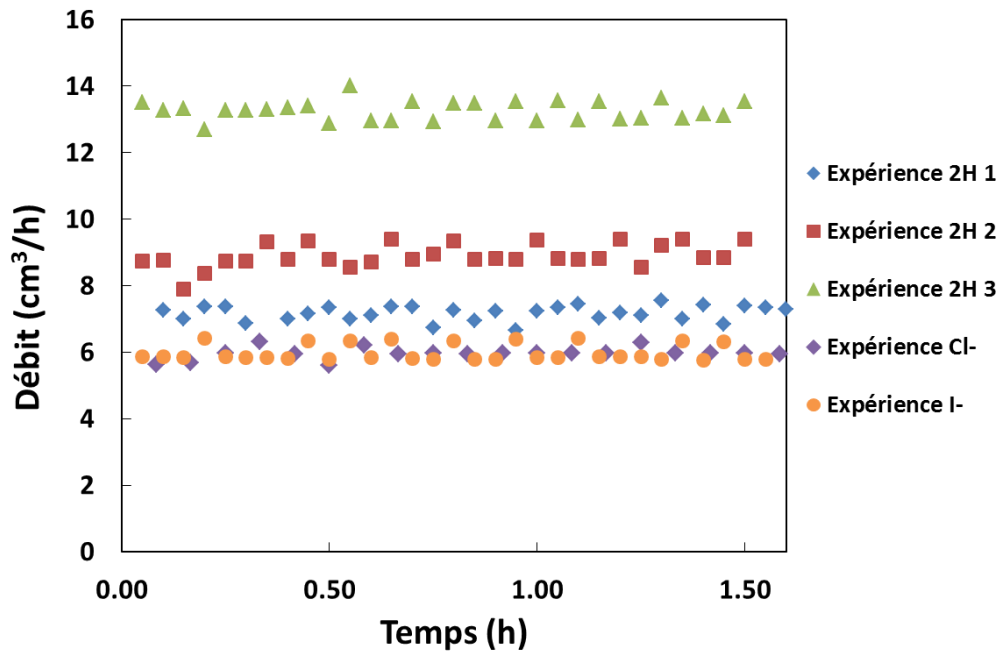


Figure 57. Débits mesurés pour les différentes expériences de transport non-réactif

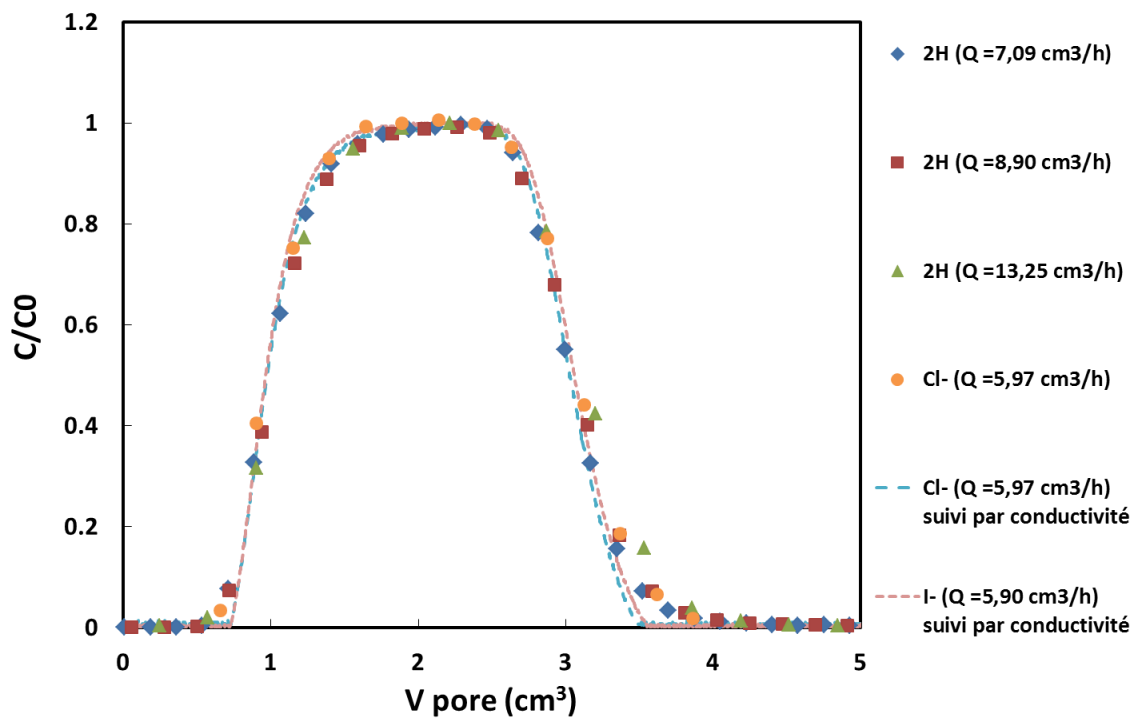


Figure 58. Courbes de percée des expériences de transport non-réactif

La Fig. 58 montre une superposition des courbes de percée de ^2H , Cl^- et I^- pour différents débits. Cette superposition indique que la dispersivité ne dépend pas du débit. On remarque également que les courbes obtenues sont symétriques. On peut donc conclure que l'on a un milieu homogène à une seule porosité et exclure des effets extra-colonne.

De plus, la superposition des courbes montre qu'il n'y a pas d'exclusion anionique de Cl^- et I^- dans la fraction utilisée pour le remplissage de la colonne puisqu'ils ne sortent pas en avance par rapport à l'écoulement. Les retards sont également très faibles ce qui signifie qu'il n'y a pas de rétention (Tableau 22). La courbe de percée de Cl^- obtenue par la mesure de conductivité électrique est très proche de celle obtenue par la mesure de la concentration en ion chlorure par chromatographie ionique. Il est donc possible de s'affranchir des mesures de concentrations de Cl^- en sortie de colonne par chromatographie ionique. Il est donc judicieux d'employer ces anions comme traceur de l'écoulement pour caractériser les paramètres d'écoulement à l'échelle décimétrique.

Nous nous plaçons donc à en régime uniforme et permanent dans un milieu saturé et homogène, ce qui est le domaine d'application de l'équation d'advection-dispersion (ADE). Celle-ci devrait donc suffire pour décrire le comportement des différents traceurs lors de leur passage dans la colonne, comme l'ont constaté Fesch et al. (1998) avec le deutérium. Les modélisations de ces expériences ont été réalisées avec le code Hydrus-1D. L'utilisation du module inverse de Hydrus-1D a permis d'ajuster numériquement la dispersivité à l'aide de l'équation d'advection-dispersion sur chaque courbe de percée expérimentale. Les paramètres d'entrée du modèle sont regroupés dans le Tableau 21 et les Tableaux 13 et 19 du Chapitre 2 (§5.1.4 et §5.4). Les valeurs de dispersivité obtenues pour chaque expérience ainsi que la moyenne de ces valeurs sont données dans le Tableau 22. On remarque que ces valeurs sont proches pour toutes les expériences. Ceci est cohérent avec le fait que la dispersivité est une propriété intrinsèque du matériau et ne dépend pas de la vitesse d'écoulement. Les valeurs de dispersivité obtenues par la méthode des moments temporels (Tableau 22) sont proches de celles obtenues par méthodes inverse avec Hydrus-1D.

La courbe de percée de l'expérience 1 obtenue par méthode directe dans Hydrus 1-D en injectant la moyenne des dispersivités (0,2373 cm) dans le modèle est présentée Fig. 59. Nous avons pu vérifier que la courbe obtenue était la même quelle que soit l'expérience (en traçant le rapport C/C_0 en fonction du volume de pore). On peut voir que cette courbe de percée se superpose très bien aux points expérimentaux de chaque expérience. La moyenne des valeurs de dispersivité déterminées par méthode inverse est donc tout à fait satisfaisante et l'équation d'advection-dispersion suffit ainsi à reproduire le comportement hydrodynamique du matériau en condition saturée, ce qui confirme que notre milieu est homogène à une seule porosité et qu'il n'y a pas d'effet extra-colonnes significatifs. Il n'est donc pas nécessaire de prendre un modèle de transport

plus complexe pour modéliser ces expériences. De plus, la bonne reproduction des courbes de percée par l'ADE sans prise en compte de la diffusion moléculaire suggère que ce phénomène est négligeable. L'absence de diffusion significative est en accord avec les conditions d'écoulement choisies (nombres de Péclet supérieures à 5 (Chapitre 2, §5.1.4). La valeur moyenne de dispersivité obtenue par le module inverse de Hydrus-1D sera alors utilisée pour traiter l'ensemble des expériences à l'échelle centimétrique.

Les modélisations de ces expériences ont également été réalisées en méthode directe avec CrunchFlow et PhreeqC, en considérant la moyenne des valeurs de dispersivité. La Fig. 59 montre que les trois codes donnent des courbes de percée simulées très proches malgré leurs différentes approches de résolution numérique des équations de transport (Chapitre 2, §5.4). Cela permet de nous assurer que le choix de l'approche numérique utilisée pour modéliser le transport n'est pas la cause d'éventuelles divergences de résultats que nous pourrions rencontrer lors de modélisation de transport réactif avec ces différents codes.

Tableau 22. Bilans de masse, retards et dispersivités obtenus des expériences de transport non-réactif sur colonne centimétrique

	Expérience 1 (² H) (Q=7,09 cm ³ /h)	Expérience 2 (² H) (Q=8,90 cm ³ /h)	Expérience 3 (² H) (Q=13,25 cm ³ /h)	Expérience 4 (² H) (Q=5,97 cm ³ /h)	Expérience 5 (² H) (Q=5,90 cm ³ /h)	Moyenne	Ecart- type
Bilan de masse*	0,97	0,98	1,03	1,02	1,02	1,00	0,02
Retard*	1,04	1,06	1,05	1,08	1,18	1,08	0,05
Dispersivité (cm) *	0,2378	0,2829	0,2439	0,2333	0,2845	0,2564	0,0251
Dispersivité (cm) par le module inverse de Hydrus-1D	0,2427	0,2373	0,2426	0,2318	0,2321	0,2373	0,0053

* obtenu par les moments temporels

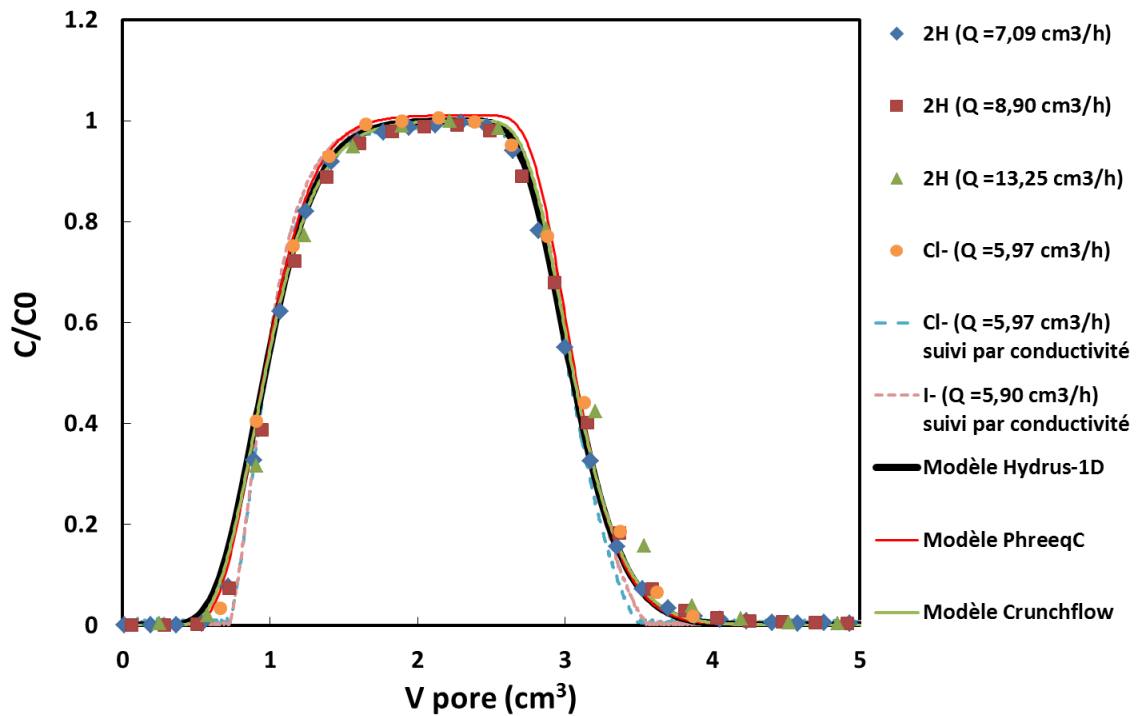


Figure 59. Modélisation des courbes de percée des expériences de transport non-réactif

Les paramètres hydrodynamiques nécessaires à la modélisation du transport de soluté ayant donc été déterminés, nous pouvons maintenant nous concentrer sur les expériences de transport réactif du Cs et Sr.

1.2 Expériences de transport réactif de Sr

1.2.1 Expériences de transport réactif

Des expériences de transport réactif de Sr à différents débits ont été effectuées sur la colonne centimétrique. Les paramètres relatifs aux différentes expériences sont mentionnés dans le Chapitre 2 (§5.1.4).

Les courbes de percée obtenues par les quatre expériences de transport réactif de Sr sont présentées Fig. 60. Ces courbes de percées sont normalisées par rapport à la concentration initiale en Sr introduit et exprimées en volumes de pore afin de les comparer entre elles et d'évaluer le comportement du Sr en fonction de la vitesse d'écoulement. On remarque que les courbes de percée de ces expériences à différents débits imposés se superposent plutôt bien. L'obtention de ces courbes ne dépend donc pas du débit. Les bilans de masse de ces expériences ont été contrôlés par la méthode des moments temporels sur les courbes de percée et sont tous proches de 1 (Tableau 23). Les retards par rapport à l'écoulement ainsi que les K_d ont également été calculés par la méthode des moments temporels sur ces courbes.

Tableau 23. Bilans de masse, retards et K_d obtenus des expériences de transport réactif de Sr sur colonne centimétrique

	Expérience 1 (Q=5,8 cm ³ /h)	Expérience 2 (Q=9,2 cm ³ /h)	Expérience 3 (Q=12,5 cm ³ /h)	Expérience 4 (Q=17,5 cm ³ /h)	Moyenne	Ecart- type
Bilan de masse*	1,03	1,03	1,04	1,05	1,04	0,01
Retard*	16,56	16,49	17,27	16,56	16,72	0,35
K_d (L/kg)*	2,13	2,12	2,22	2,13	2,15	0,05

* obtenu par les moments temporels

1.2.2 Modélisation des expériences de transport réactif de Sr

1.2.2.1 Modèle TEI

Le modèle de transport réactif choisi dans cette étude pour simuler ces expériences repose sur le couplage de l'équation d'advection-dispersion et du modèle de rétention basée sur la théorie des échangeurs d'ions multi-sites. Nous l'appellerons modèle TEI. Les codes HP1, PhreeqC et CrunchFlow ont été utilisés en mode direct pour appliquer ce modèle et leurs résultats ont été comparés pour s'assurer qu'il n'y a pas de différences entre les résultats obtenus avec différents mode de résolution numérique du couplage chimie-transport (Fig. 60).

Les paramètres introduits dans ces codes sont les paramètres de discrétisation (Chapitre 2, §5.4), les paramètres d'écoulement (Tableau 21 + dispersivité), les conditions chimiques (Chapitre 2, §5.1.4) ainsi que les paramètres de rétention déterminés dans le Chapitre 3 qui sont rappelés dans le Tableau 24. Les concentrations de sites ont été rapportées aux proportions de minéraux (5,84 % d'illite et 5,63 % de smectite) présent dans la fraction de remplissage de cette colonne (Chapitre 2, §5.1.3). Il est important de noter que ce modèle de transport réactif ne fait appel à aucun ajustement de paramètres.

Tableau 24. Concentration de sites et coefficients de sélectivité pour la modélisation du transport réactif de Sr à l'échelle centimétrique

	Sites	CE _i (meq/100g) rapportés aux proportions de minéraux	Log K ^{*i} _{2H⁺/Ca²⁺}	Log K ^{*i} _{2H⁺/Sr²⁺}
Illite	Xh	0,006	-0,403 ± 1,977	1,700 ± 1,823
	Xa	0,759	-2,166 ± 0,073	-2,435 ± 0,640
	Xb	0,249	-4,311 ± 0,216	-3,685 ± 0,367
	Xc	0,429	-11,745 ± 0,205	-11,250 ± 0,713
Smectite	Xi	-	-0,217 ± 0,182	-
	Xe	2,163	-0,491 ± 0,486	-0,310 ± 0,030
	Xf	2,017	-4,352 ± 0,032	-4,475 ± 0,089
	Xg	0.777	-14,837 ± 0,063	-14,778 ± 0,221

Les courbes de percée obtenues par le modèle à l'aide de différents codes donnent des résultats très proches ce qui montre que les différents couplages chimie-transport interfèrent peu dans la modélisation (Fig. 60). Nous avons pu vérifier que les courbes obtenues étaient les mêmes quelle que soit l'expérience modélisée. On peut voir que le modèle de transport réactif choisi dans cette étude décrit bien les différents jeux de données expérimentales. Les coefficients de sélectivité introduits dans le modèle apparaissent adaptés à ces expériences de transport réactif, bien que leur acquisition en *batch* repose sur des temps de réaction beaucoup plus longs qu'en dynamique et des rapports solide-solution très inférieurs à celui de la colonne. L'additivité des propriétés de rétention des phases pures permet donc de reproduire le comportement de Sr à la fois en condition *batch* et en condition de transport. Ces résultats appuient donc la robustesse de la base de données établie. De plus, il est important de rappeler que ce modèle ne fait appel à aucun paramètre directement ajusté, ce qui lui procure un caractère prédictif pour le cas de Sr. Cependant, il faut évaluer la fiabilité de ce modèle à plus grande échelle pour pouvoir l'exploiter dans des contextes environnementaux. C'est ce que nous ferons à partir d'expériences de transport réactif à l'échelle décimétrique sur le dispositif BEETI.

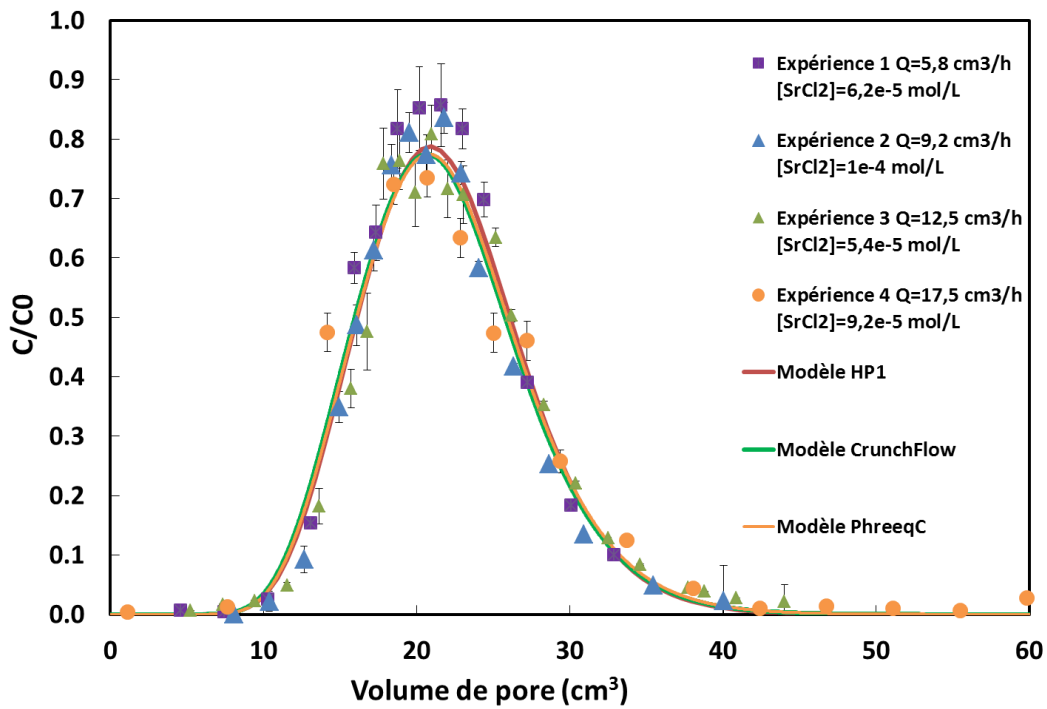


Figure 60. Modélisation des courbes de percée des expériences de transport réactif de Sr par HP1, CrunchFlow et PhreeqC

1.2.2.2 Analyse de sensibilité du modèle TEI

Nous allons maintenant évaluer la sensibilité de ce modèle par rapport aux paramètres de transport et de réactivité chimique. Pour cela, nous avons fait des simulations de l'expérience 2 (débit $9,20 \text{ cm}^3/\text{h}$) en prenant en compte les valeurs d'incertitudes des paramètres ($\pm 2\sigma$), c'est-à-dire en prenant les valeurs hautes et basses des différents paramètres d'après les incertitudes. Nous avons aussi testés différents nombres de mailles et pas de temps. Ces simulations ont été réalisées avec HP1.

Les Fig. 61 à 71 montrent la sensibilité aux paramètres suivants : nombre de maille, pas de temps, dispersivité, débit, porosité, concentration des solutions, CEC, proportions, et coefficients de sélectivité ayant les plus grandes incertitudes.

Les courbes simulées avec différents maillages (Fig. 61) montrent seulement différences minimales au niveau de l'intensité. En effet, les simulations à 200 et 300 mailles se superposent, tandis que les maillages de 100 et 50 mailles donnent une intensité légèrement inférieure de 1 à 2 %. Nous avons donc choisi un maillage de 100 mailles pour ces simulations, étant un bon compromis entre des résultats satisfaisants et des temps de calculs raisonnables.

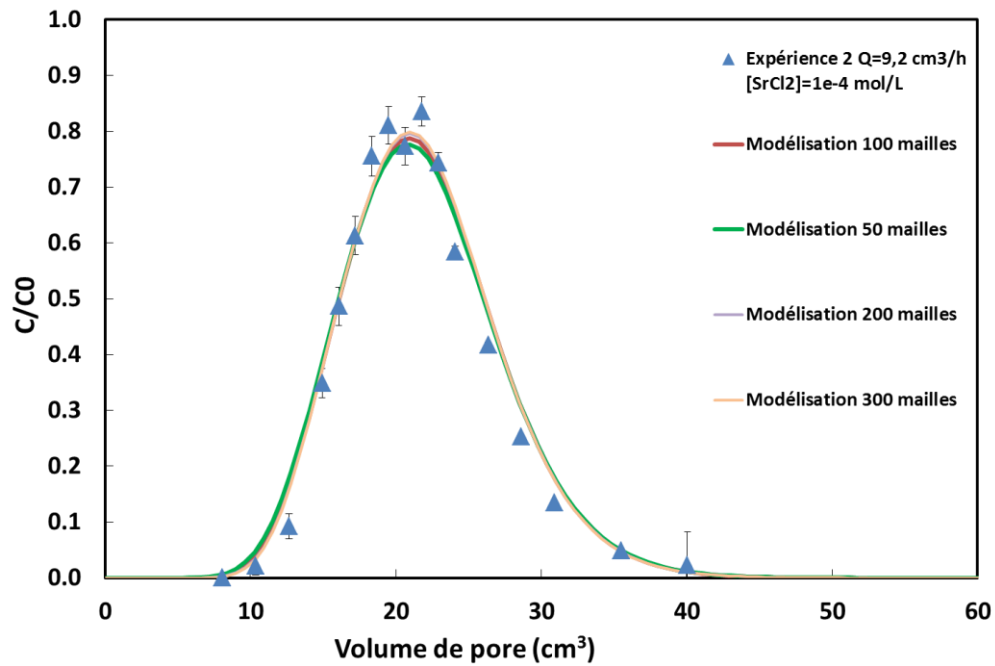


Figure 61. Sensibilité au nombre de mailles

Les courbes simulées avec différents pas de temps initiaux et maximaux ne présentent aucune différence significative (Fig. 62). Des pas de temps plus élevés ont été testés mais ceux-ci n'ont pas permis à HP1 de converger. Les pas de temps choisis pour les simulations sont ceux de la courbe rouge laissant des temps de calculs raisonnables.

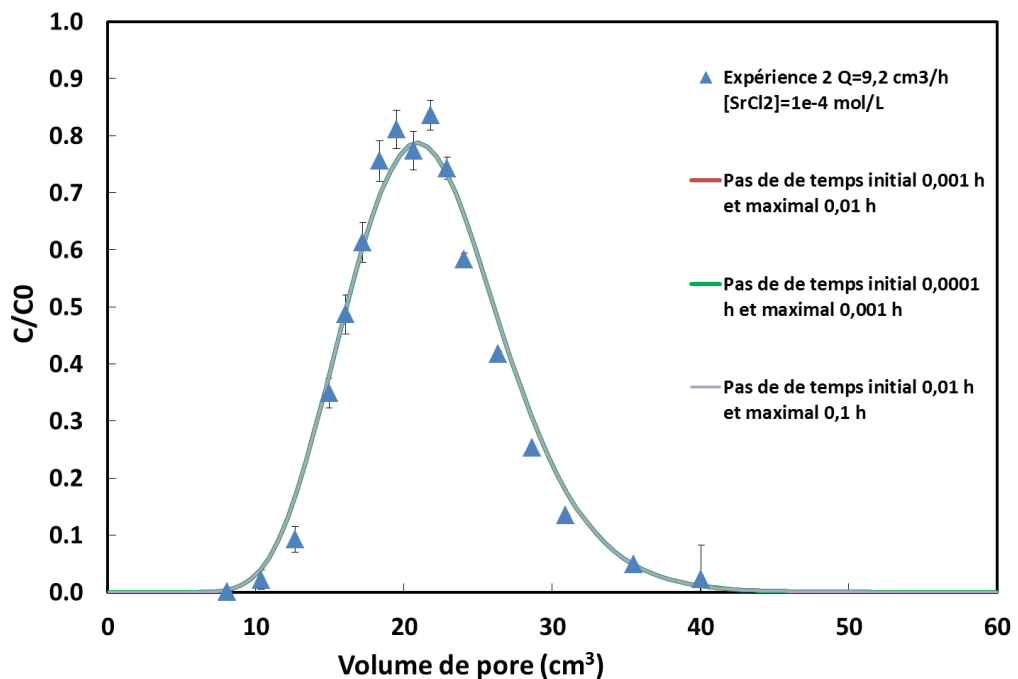


Figure 62. Sensibilité au pas de temps maximal

Une analyse de sensibilité a ensuite été effectuée sur les paramètres physico-chimiques à partir de leurs incertitudes. La Fig. 63 présente la sensibilité du modèle par rapport à la dispersivité. Les valeurs de dispersivités prenant en compte les incertitudes hautes ($0,2373+0,0053 \text{ cm}$) et basses

(0,2373-0,0053 cm) ont été testées. L'influence des différentes valeurs de dispersivités sur les courbes simulées sont à peine visibles. Les valeurs d'incertitudes sur la dispersivité étant faibles, le modèle est faiblement sensible à ces valeurs, d'autant plus que ce paramètre n'est qu'un paramètre d'ordre 2 dans l'ADE puisqu'il est impliqué dans le coefficient de dispersion et qu'il n'a donc pas autant d'influence qu'un paramètre d'ordre 1 sur le résultat.

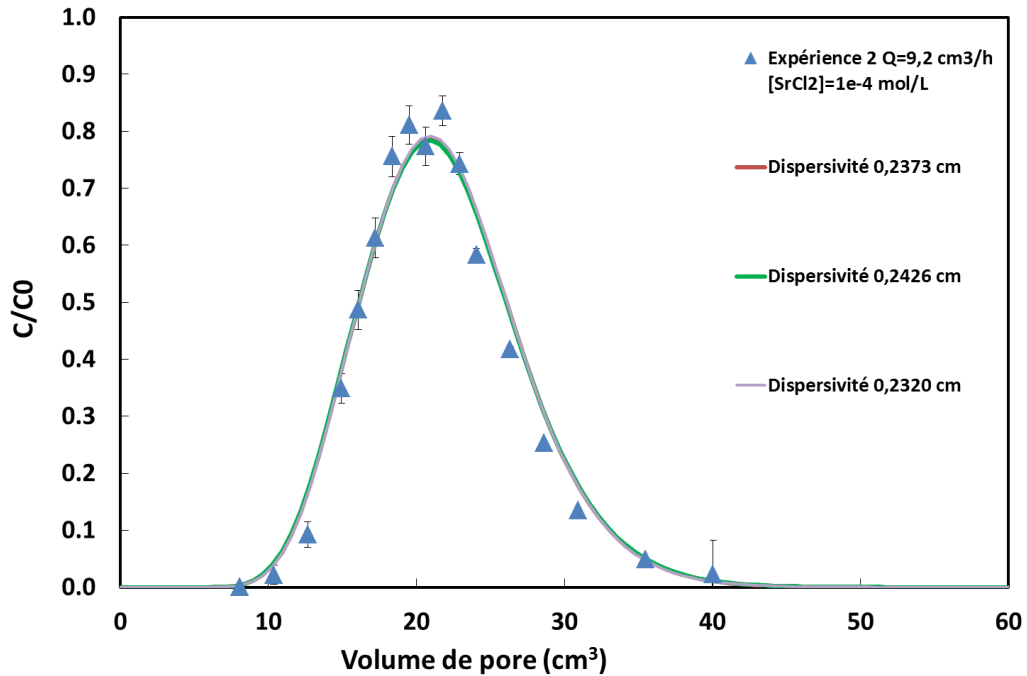


Figure 63. Sensibilité à la dispersivité

La Fig. 64 présente la sensibilité du modèle aux débits pour l'expérience 2 de débit $9,21 \pm 0,28 \text{ cm}^3/\text{h}$. Les valeurs de débits prenant en compte les incertitudes hautes ($9,21 + 0,28 \text{ cm}^3/\text{h}$) et basses ($9,21 - 0,28 \text{ cm}^3/\text{h}$) ont été testées. Les courbes sont décalées d'environ 0,5 volume de pores. On peut donc voir que le modèle est légèrement plus sensible au débit qu'à la dispersivité pour des incertitudes équivalentes. Ceci n'est pas surprenant puisque le débit est impliqué dans la vitesse d'écoulement qui est un paramètre d'ordre 1 dans l'ADE et qui a donc une répercussion directe sur le résultat de l'équation. Le débit est également impliqué dans le temps d'injection de la solution de traceur.

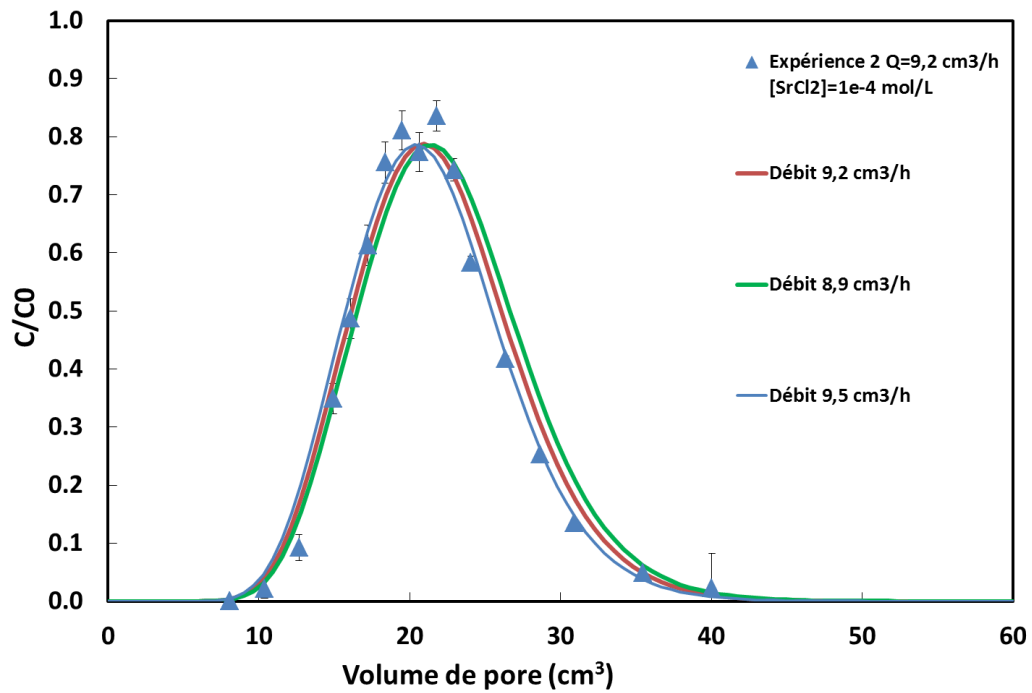


Figure 64. Sensibilité au débit

La Fig. 65 présente la sensibilité à la concentration en solution de fond CaCl_2 0,01 M. L'incertitude sur cette concentration a été évaluée à environ 0,0005 M par la variabilité des concentrations des nombreuses solutions faites pour l'alimentation du flacon d'injection. L'influence de cette concentration est également assez faible. On observe un léger retard (1 volume de pore) et une diminution de l'intensité maximale (2 %) de la courbe par rapport à la courbe initiale avec la diminution de la concentration due à une compétition avec Sr plus importante et au contraire une avance et une augmentation de l'intensité avec l'augmentation de la concentration.

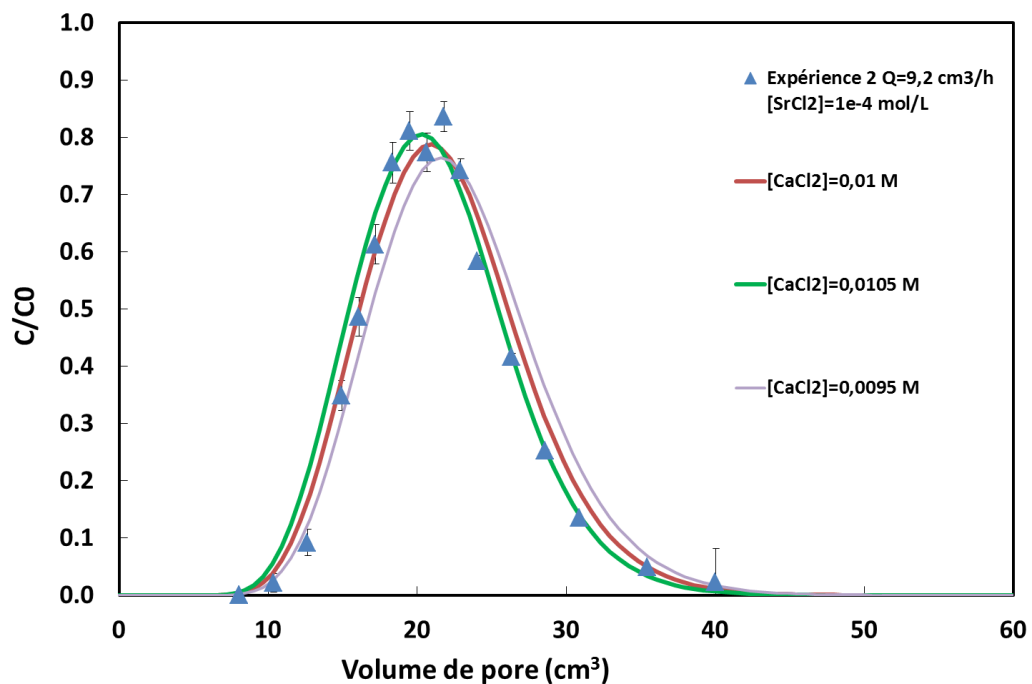


Figure 65. Sensibilité à la concentration de la solution de fond

La Fig. 66 présente la sensibilité à la concentration d'injection de SrCl_2 10^{-4} M. L'incertitude sur cette concentration a été estimée à $3 \cdot 10^{-6}$ M à partir de sa mesure par ICP-MS. On peut voir que cette concentration influe sur l'intensité de la courbe d'environ 3 %. Les incertitudes sur cette concentration pourraient expliquer le faible écart d'intensité entre la courbe expérimentale et la courbe simulée.

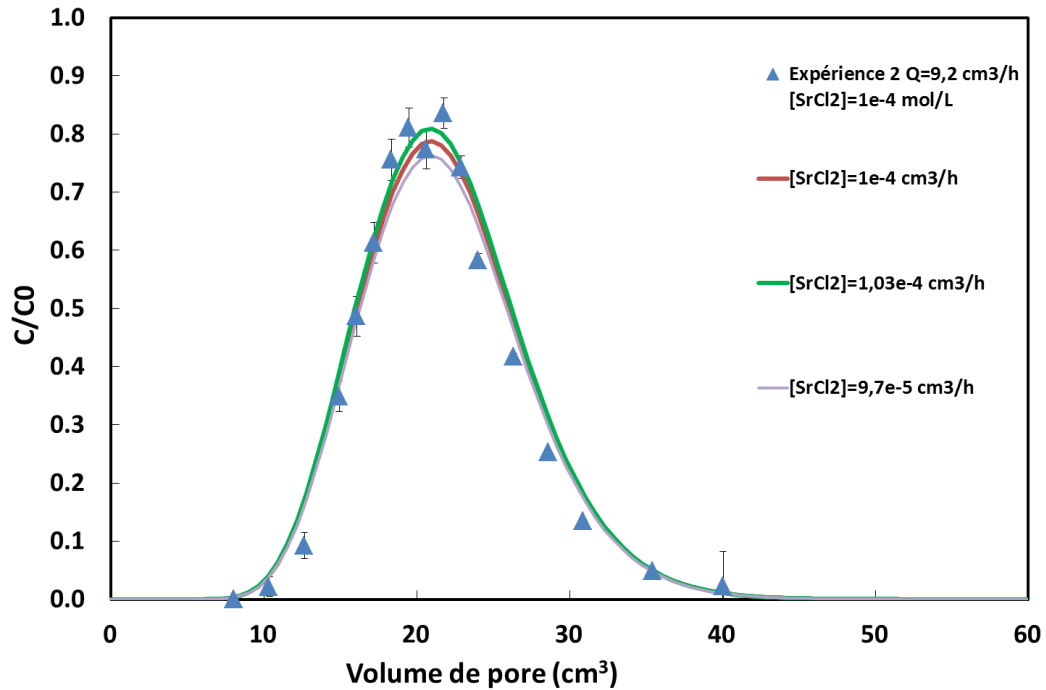


Figure 66. Sensibilité à la concentration de la solution d'injection

La Fig. 67 présente la sensibilité à la CEC totale du matériau. Cela revient à étudier l'influence des proportions de minéraux réactifs sans changer le rapport de proportion illite/smectite. Les valeurs de CEC prenant en compte les incertitudes hautes ($6,45 + 0,1$ meq/100g, soit 6,15 % d'illite et 5,93 % de smectite) et basses ($6,45 - 0,34$ meq/100g, soit 5,53 % d'illite et 5,33 % de smectite) ont été testées.

On observe un retard (2 volume de pore) et une diminution de l'intensité maximale (4 %) de la courbe avec l'augmentation de la CEC, s'expliquant par une rétention plus importante de Sr et, au contraire, une avance et une augmentation de l'intensité avec sa diminution. La sensibilité à la CEC est assez importante par rapport à sa très faible incertitude introduite dans le modèle.

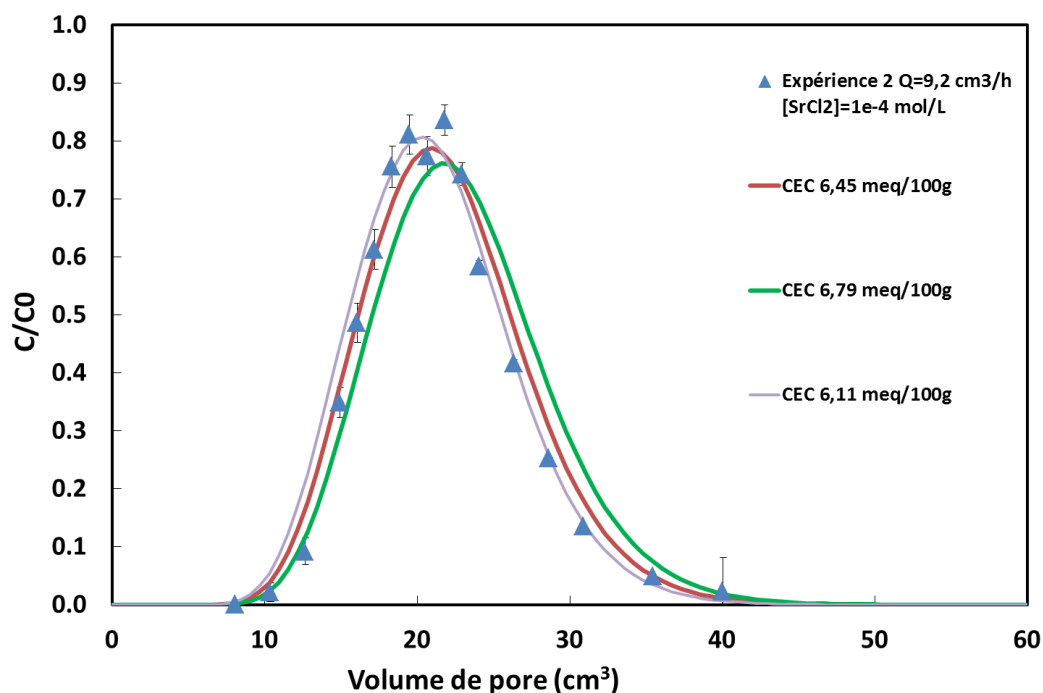


Figure 67. Sensibilité à la CEC

La Fig. 68 présente la sensibilité aux proportions d'illite par rapport à la smectite dans l'interstratifié. Le rapport illite-smectite étant évalué à 10-90 % (Chapitre 2, §3.7.1), nous avons testé des rapports de 20-80 % et 0-100 %. On peut voir que l'influence de ce rapport est faible.

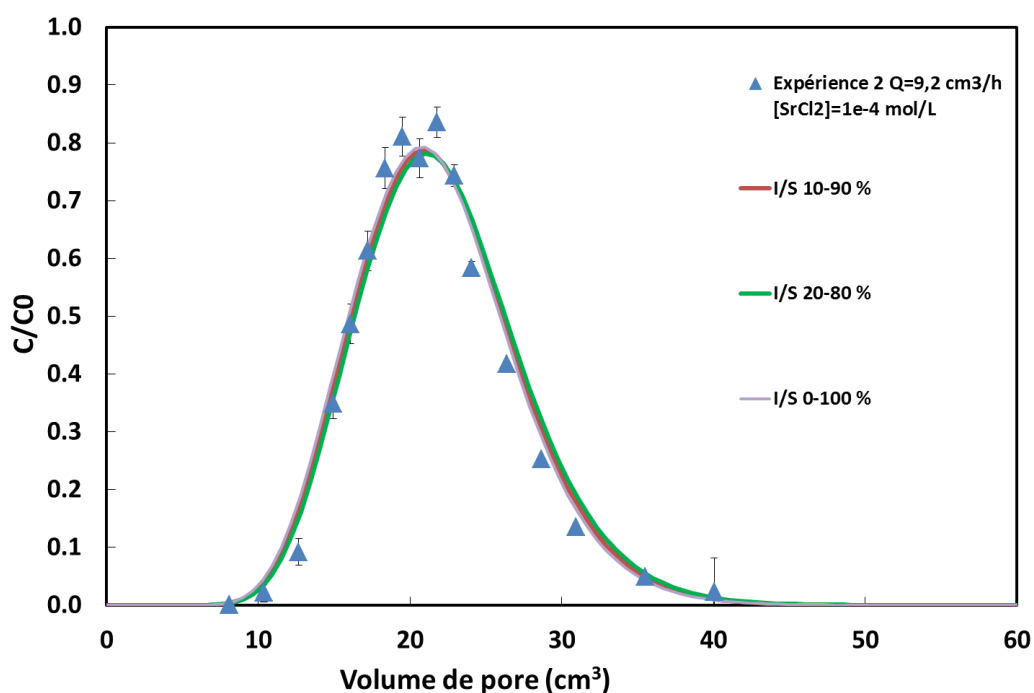


Figure 68. Sensibilité au rapport illite-smectite

Enfin, l'influence des coefficients de sélectivité a été testée en prenant en compte les valeurs d'incertitudes hautes et basses. La Fig. 69 montre l'influence du coefficient $\text{Log } K_{2\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}}^{\text{i}}$ ($-0,491 \pm 0,486$) associé au site Xe sur la smectite, les Fig. 14 et 15 celle des coefficients $\text{Log } K_{2\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}}^{\text{i}}$ ($-$

$0.403 \pm 1,977$) et $\text{Log } K_{2\text{H}^+/\text{Sr}^{2+}}^{*i}$ ($5,697 \pm 1,823$) associés au site de forte affinité Xh de l'illite. Ces constantes ayant des incertitudes considérables, leur influence sur les simulations l'est également, notamment pour le coefficient $K_{2\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}}^{*i}$ du site Xe qui est associé à une concentration de site importante (38,7 meq/100g). Le décalage de la courbe par les incertitudes sur ce coefficient montre soit une avance d'environ 5 volumes de pore avec une augmentation de l'intensité de 20%, soit un retard d'environ 10 volumes de pore avec un étalement de la courbe et une baisse d'intensité d'environ 40%. Les coefficients de sélectivité $K_{2\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}}^{*i}$ et $K_{2\text{H}^+/\text{Sr}^{2+}}^{*i}$ associés au site Xh ont des influences similaires dues à leurs valeurs d'incertitudes mais de moindre importance que dans le cas du coefficient $K_{2\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}}^{*i}$ associé au site Xe, qui est en concentration de site plus importante. On remarque également que les coefficients du site Xh influent sur la forme de la courbe puisqu'on observe une première pente plus abrupte suivie d'une légère trainée pour certains de ces coefficients.

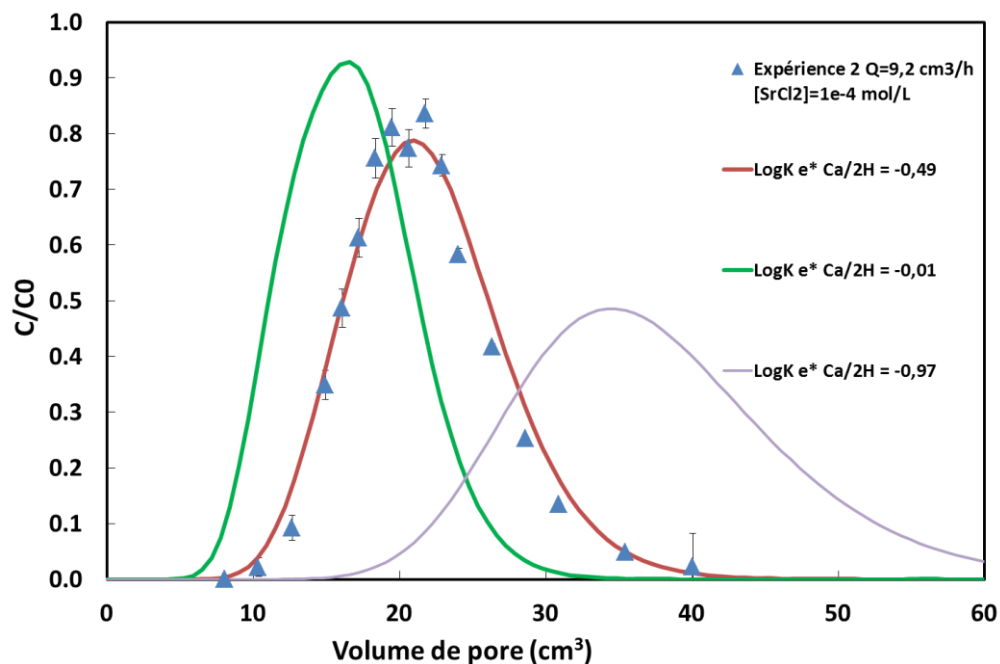


Figure 69. Sensibilité au coefficient de sélectivité $K_{2\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}}^{*i}$ sur le site Xe de la smectite

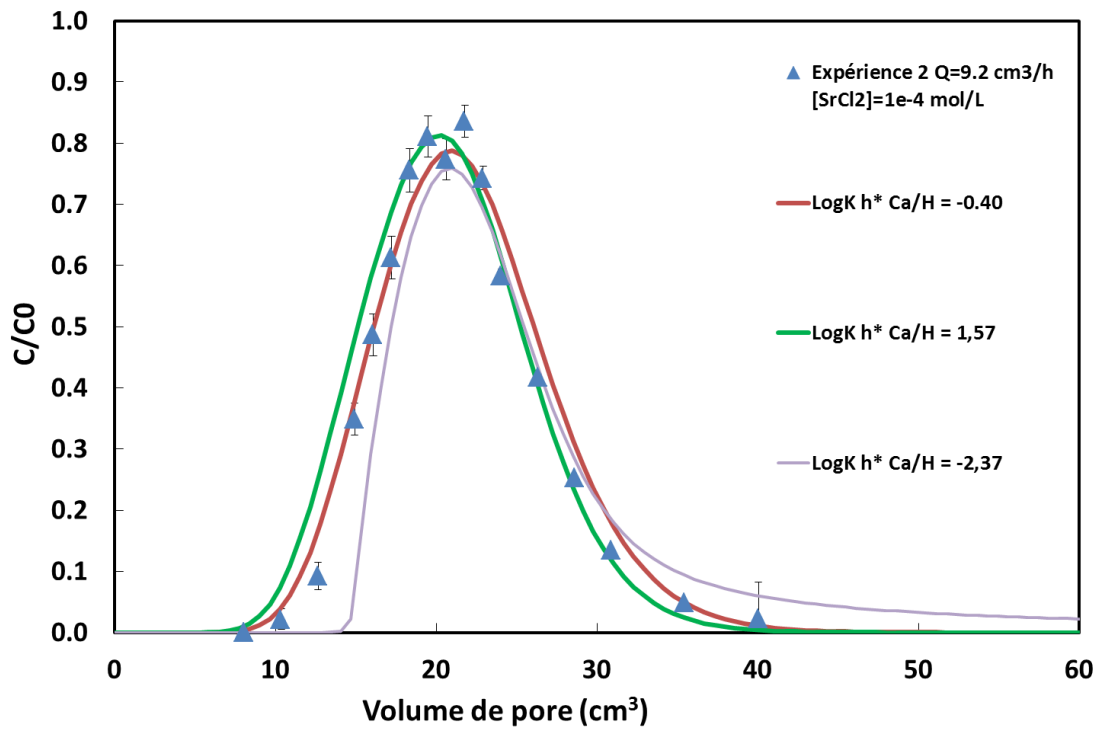


Figure 70. Sensibilité au coefficient de sélectivité $K_{2H^+/Ca^{2+}}^*$ sur le site Xh de l'illite

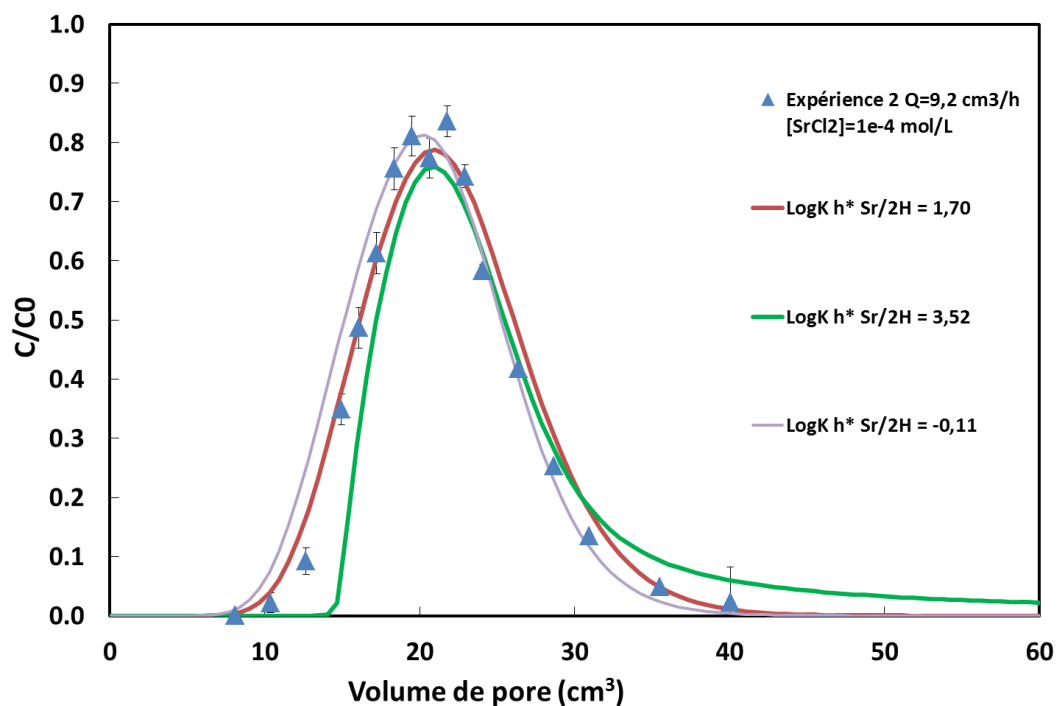


Figure 71. Sensibilité au coefficient de sélectivité $K_{2H^+/Sr^{2+}}^*$ sur le site Xh de l'illite

Cette analyse de sensibilité montre que les paramètres les plus sensibles sont les coefficients de sélectivité. Cela montre la nécessité d'avoir des coefficients de sélectivité bien contraints. Cependant, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, certains de ces coefficients le sont difficilement. Il se peut donc que l'on atteigne une limite de l'applicabilité de ce modèle en cas de grandes incertitudes sur ces paramètres.

1.2.2.3 Comparaison entre simulations obtenues avec des coefficients de sélectivité déterminés en milieu calcique et simulations obtenues avec coefficients de sélectivité déterminés en milieu sodique

De même que pour les expériences de rétention, nous avons voulu évaluer l'impact de l'utilisation de coefficients de sélectivité obtenus en milieu sodique pour interpréter le transport réactif de Sr en milieu calcique. La simulation effectuée à partir des coefficients de sélectivité du milieu sodique a été faite avec HP1. Cette courbe est présentée Fig. 72.

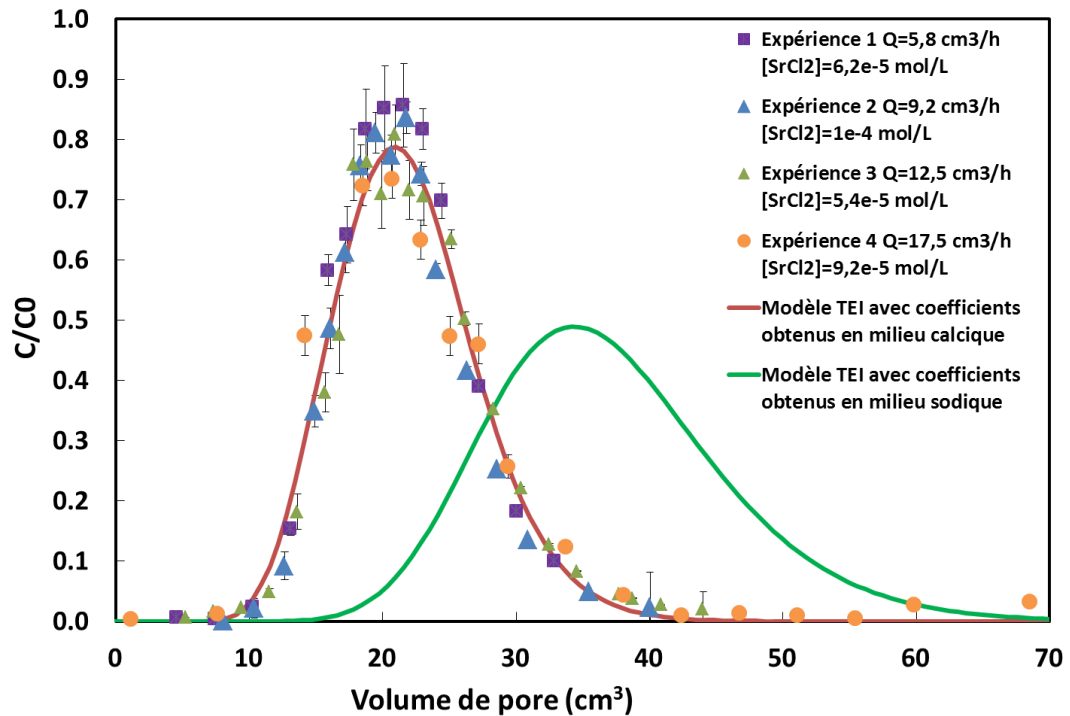


Figure 72. Modélisation des courbes de percée des expériences de transport réactif de Sr à partir des coefficients obtenus en milieu sodique ou calcique

La Fig. 72 montre que les coefficients obtenus en milieu Na ne permettent pas de reproduire convenablement les courbes de percée obtenues en milieu calcique. La répercussion de ces différences de coefficients de sélectivité est donc plus importante sur le transport réactif qu'en batch où les simulations restent dans l'incertitude des valeurs de K_d qu'elles soient obtenues à partir de coefficients du milieu calcique ou sodique. Ceci peut s'expliquer par la grande sensibilité du modèle de transport réactif à ces coefficients. Il paraît donc important de choisir des coefficients obtenus dans le milieu étudié pour la modélisation du transport réactif de Sr.

1.2.2.4 Comparaison entre le modèle TEI et un modèle utilisant un K_d constant

Notre modèle a également été comparé à un modèle associant aux équations de transport un coefficient de retard basé sur un K_d constant. Une valeur de K_d choisie pour cette simulation Hydrus-1D est la valeur moyenne de 2,15 L/kg déterminée par la méthode des moments temporels (Tableau 23). Des valeurs de K_d peuvent également être recalculées pour la fraction 300-200 μm à partir de ceux obtenus par l'isotherme de rétention de Sr sur la fraction $< 25 \mu\text{m}$ (Chapitre 3, Fig 53), en appliquant le rapport des CEC de ces deux fractions aux valeurs de K_d . La valeur de K_d obtenue pour une concentration initiale de 10^{-4}M correspondant à la concentration initiale introduite dans les expériences de transport réactif est ainsi de 2,8 L/kg. Cette valeur est comparable à celle obtenue par la méthode des moments temporels et a été testée dans Hydrus-1D.

Les courbes simulées avec ces deux valeurs de K_d sont présentées Fig. 73. On peut voir que le modèle incluant ces deux valeurs de K_d reproduit moins bien les courbes de percée que notre modèle de transport réactif puisque celles-ci sont avancées par rapport aux courbes expérimentales avec une intensité plus grande pour ces deux valeurs de K_d . Nous nous sommes donc demandé si ce décalage pouvait provenir des incertitudes sur la valeur de K_d . Une valeur de K_d de 3,5 L/kg a été testée. On peut voir que dans ce cas précis, le modèle K_d reproduit aussi bien les courbes expérimentales que le modèle TEI.

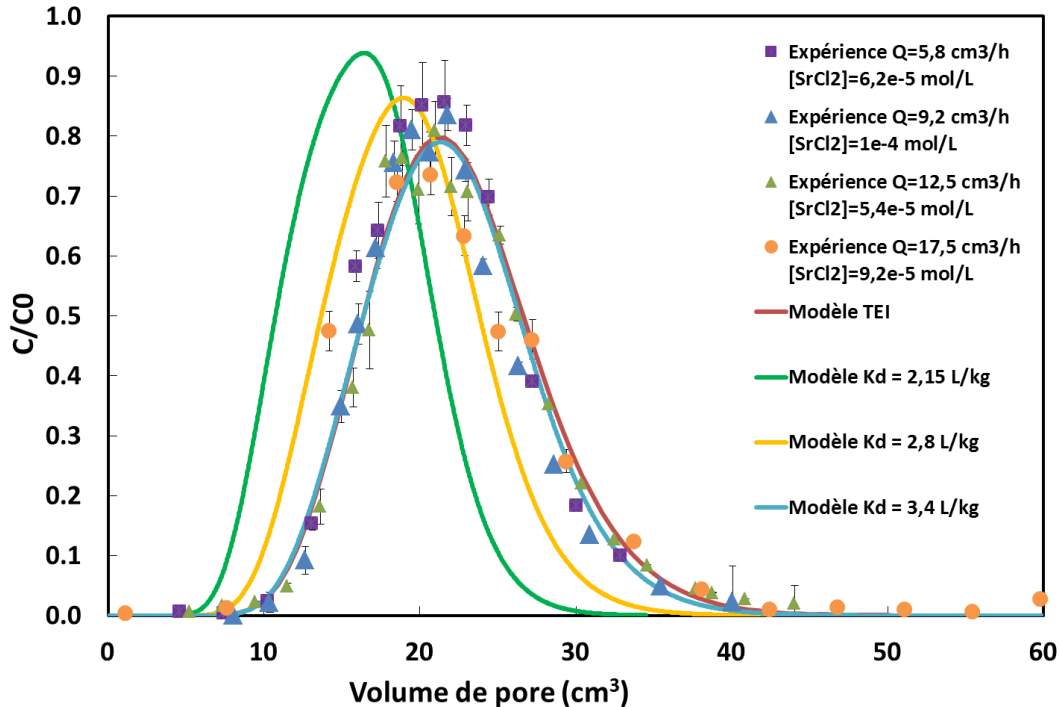


Figure 73. Comparaison entre notre modèle de transport réactif et un modèle au K_d constant

1.3 Expériences de transport réactif de Cs

Suivant la même démarche que pour Sr, trois expériences de transport ont été réalisées à des débits différents. Les courbes de percée obtenues par ces trois expériences de transport réactif de Cs sont présentées Fig. 74. Ces courbes de percées sont toujours normalisées par rapport à la concentration initiale en Cs introduit et exprimées en volume de pore afin de les comparer entre elles et d'évaluer le comportement du Cs en fonction de la vitesse d'écoulement. On remarque que la courbe obtenue au plus bas débit (Exp. 3 en bleu) est décalée dans le temps par rapport aux deux autres courbes de percées. Ceci traduit que le comportement du Cs est dépendant du temps.

Les bilans de masse, les temps de résidence de Cs et de la solution de fond sont calculés par les moments temporels (Tableau 25) et permettent d'évaluer un coefficient de retard et une valeur de K_d relatifs à chaque expérience.

Tableau 25. Bilans de masse, temps de résidence, retards et K_d obtenus des expériences de transport réactif de Cs sur colonne centimétrique

	Expérience 1 Q=16,9 cm ³ /h	Expérience 2 Q=12,5 cm ³ /h	Expérience 3 Q=8,4 cm ³ /h
Bilan de masse (BM)	0,74	0,70	0,98
Temps de résidence (h)	12,41	17,8	55,9
Retard	104	110	233
K_d (L/kg)	14,0	23,4	31,7

Les bilans de masse établis sur chaque courbe de percée indiquent que seule l'expérience menée au débit le plus faible (Exp. 3, Q = 8,4 cm³/h) permet de récupérer la totalité du Cs introduit (BM =0,98). Pour les expériences menées à plus fort débit (Exp. 1 et 2), environ 30% du Cs introduit est resté dans la colonne dans l'intervalle de temps imparti à l'expérience. Les bilans de masse avoisinent 0,7. De plus, les coefficients de retard évalués pour ces deux expériences (Exp. 1 et 2) sont inférieurs à celui de l'expérience à faible débit. Ceci indique une arrivée anticipée du Cs dans les expériences 1 et 2. Les valeurs de K_d évaluées sur ces courbes de percée à partir des valeurs de coefficients de retard diminuent avec le débit. Comme pour Sr, ces valeurs peuvent être comparées à celle estimée pour le milieu poreux sur la base des isothermes de rétention du Cs sur la fraction < 25 µm du BO10 (Chapitre 3, Fig. 54) en batch. Pour une concentration en Cs initiale de 8,6.10⁻⁵ mol/L, un K_d de 149,6 L/kg ($[Cs]_{eq} = 2.10^{-5}$ M) est estimé dans la fraction < 25 µm de BO10. Le rapport de CEC entre la fraction 200-300 µm et < 25 µm est de 0,209. Ce qui permet

d'évaluer un K_d du remplissage de colonne à 31,33 L/kg. Il apparaît donc que l'expérience 3 menée au plus faible débit a une valeur de K_d équivalente à celle pouvant être mesurée en batch dans les mêmes conditions physico-chimiques. De ce fait, le comportement du Cs dans la colonne pour cette expérience 3 semble s'expliquer par une réaction d'échange cationique à l'équilibre dont la totalité des sites d'échange est accessible au cours de l'expérience.

Ainsi l'expérience 3 apparaît conforme aux hypothèses posées dans notre modèle de transport réactif. Cependant le résultat de simulation présenté Fig. 74, montre une courbe simulée en retard par rapport à la courbe expérimentale. Comme pour Sr, ces courbes ont été modélisées par HP1 à partir des paramètres d'écoulement (Tableau 21) et des paramètres de rétention (Tableau 26).

Par conséquent, les trois expériences de transport de Cs réalisées dans cette colonne centimétrique ne sont pas concordantes avec un transport réactif du Cs suivant un échange d'ions à l'équilibre, tel que considéré dans notre modèle. Un ou plusieurs autres phénomènes non pris en compte dans le modèle semble affecter le transport du Cs dans nos conditions expérimentales. Nous allons par la suite essayer de comprendre quel(s) phénomène(s) sont impliqués. De plus, le contrôle des bilans de masse a montré que seule la courbe au plus faible débit en avait un proche de 1. Pour les deux autres expériences (en orange et vert), ce bilan de masse est d'environ 0,70. Il se peut donc qu'une partie de Cs ait été retenu. Ceci peut être dû à des effets de cinétique de désorption. Cependant, le fait que le maximum des courbes de percée pour les débits les élevées soit en avance par rapport à la courbe à plus faible débit laisse penser que Cs sort plus rapidement et que la réaction d'adsorption n'a pas entièrement le temps de se faire. Il se peut donc qu'une cinétique d'adsorption intervienne également dans les expériences à plus haut débit. Nous allons donc examiner les deux cas séparément.

Tableau 26. Concentration de sites et coefficients de sélectivité pour la modélisation du transport réactif de Cs à l'échelle centimétrique

	Sites	CE _i (meq/100g) rapportés aux proportions de minéraux	Log $K_{2H^+/Ca^{2+}}^{*i}$	Log $K_{H^+/Cs^{2+}}^{*i}$
Illite	Xh	0,006	-0,403 ± 1,977	5,679 ± 1,004
	Xa	0,759	-2,166 ± 0,073	0,852 ± 0,512
	Xb	0,249	-4,311 ± 0,216	-4,909 ± ∞
	Xc	0,429	-11,745 ± 0,205	-13,853 ± ∞
Smectite	Xi	-	-0,217 ± 0,182	3,252 ± 0,076
	Xe	2,163	-0,491 ± 0,486	0,647 ± 0,074
	Xf	2,017	-4,352 ± 0,032	-7,798 ± ∞
	Xg	0,777	-14,837 ± 0,063	-13,502 ± ∞

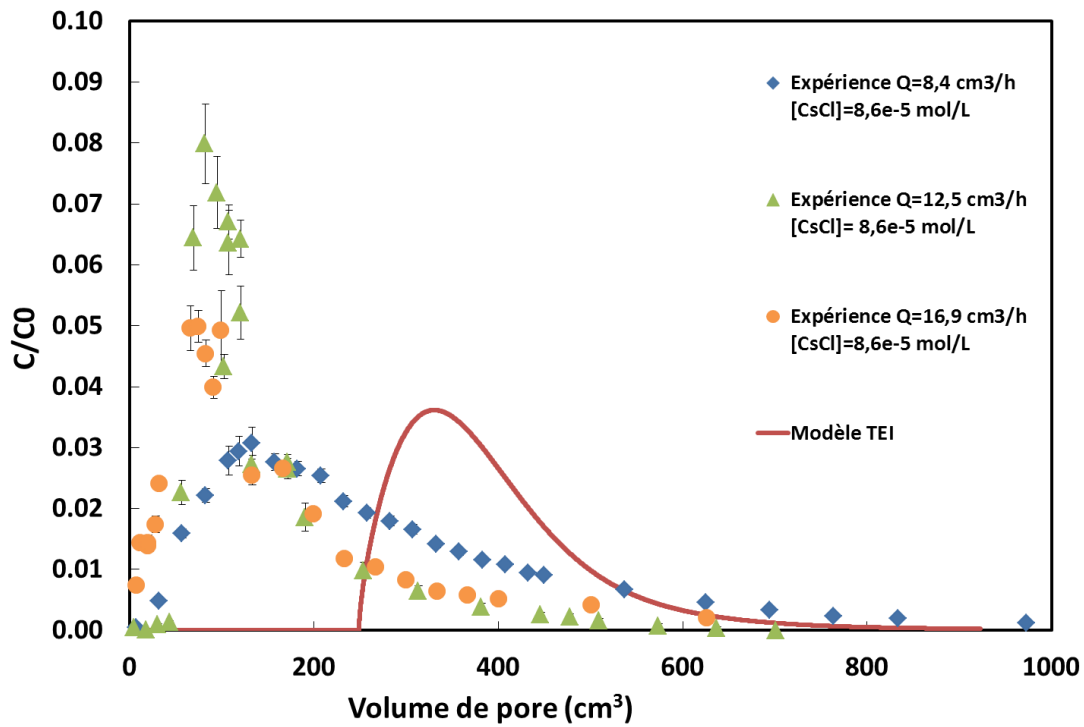


Figure 74. Modélisation des courbes de percée des expériences de transport réactif de Cs

1.3.1 Cas de l'expérience 2 de transport du Cs dans la colonne centimétrique (débit $Q = 12,46 \text{ cm}^3/\text{h}$).

A partir des moments temporels, le bilan de masse établi sur la courbe de percée est de 0,70. Le temps de séjour du Cs est plus de 100 fois supérieure à celui de l'eau, ce qui permet d'évaluer un retard R de 110 soit un K_d de 23,4 L/Kg. Cette valeur de K_d représente environ 75 % de la valeur de K_d estimée en milieu dispersé (31,33 L/kg). Le bilan de masse étant inférieur à 1 implique que le nombre de moles de Cs injecté dans la colonne n'est pas totalement restitué en sortie de colonne. La partie restant dans le milieu poreux (30%) est soit fixée de façon irréversible sur le solide ou est affectée par une cinétique de désorption lente. Dans ce cas, on attend un temps de séjour du Cs dans la colonne supérieur à celui correspondant à une réaction instantanée.

Le rapport des K_d de la courbe de percée avec celui estimé en milieu dispersé (= 0,75) peut s'expliquer par une réaction d'échange incomplète au cours de cette expérience, ce qui est en adéquation avec un bilan de masse inférieur à 1. Les simulations réalisées avec ces deux valeurs de K_d sont présentées Fig. 75. La simulation avec le K_d obtenu des moments temporels s'approche des points expérimentaux en temps mais sans les superposer. La simulation avec le K_d obtenu en batch est en retard par rapport à cette dernière mais avancée par rapport à la simulation par le modèle TEI, sans reproduire les points expérimentaux. Par conséquent, le processus de rétention

met en jeu les spécificités réactionnelles des sites d'échange de notre système.

Il est alors possible d'envisager que les réactions d'échanges n'ont pas atteint l'état d'équilibre ou bien que l'ensemble des sites n'ont pas été accessibles au Cs. De ce fait, seule une partie des sites d'adsorption semblent être impliquée. Ces constats indiquent que le Cs restitué dans la courbe de percée peut résulter d'une réaction d'échange d'ions partielle qui concerne, soit une partie du Cs introduit, soit une partie du support réactif. Afin d'approfondir la compréhension de cette expérience, plusieurs hypothèses peuvent être posées :

Hypothèse 1 : le Cs bloqué dans la colonne est fixé sur les minéraux réactifs.

Cette hypothèse reste valable si la réaction d'adsorption est irréversible ou partiellement réversible (cinétique chimique de désorption). Or nous avons vu Chapitre 3 que la réaction d'adsorption du Cs sur notre sédiment BO10 est réversible suivant un temps de contact de 6 jours. Il n'y a donc pas de fixation irréversible mais un délai de restitution de Cs long.

Hypothèse 2 : seule la quantité de Cs restitué en sortie de la colonne participe à un échange d'ions.

On peut tester cette hypothèse en simulant la courbe de percée avec une concentration en Cs introduite réduite de la quantité de Cs bloqué. La quantité de Cs introduite est de $1,79 \cdot 10^{-6}$ moles et 30% est retenue, soit $5,37 \cdot 10^{-7}$ moles. Or une seule diminution de la concentration en Cs introduite n'a que pour effet de retarder la sortie du traceur et non d'obtenir une arrivée anticipée, comme le montre la Fig. 75 (courbe de simulation jaune).

Hypothèse 3 : le Cs injecté dans la colonne est soumis à une cinétique d'adsorption/désorption.

Les tests de cinétique d'adsorption/désorption du Cs réalisés sur la fraction $< 25 \mu\text{m}$ de BO10 ont été obtenus à des concentrations en Cs à l'état de trace ($[\text{Cs}]_{\text{eq}} \approx 10^{-9} \text{M}$) (Chapitre 3, Fig. 54). Ces résultats indiquent d'une part que pour de faibles concentrations (par conséquent pour une contribution de ces sites de forte affinité principalement) les processus d'adsorption et désorption n'ont pas atteint l'état d'équilibre réactionnel et d'autre part que les cinétiques réactionnelles d'adsorption et désorption sont différentes. De plus, dans le temps total de l'expérience 2 (temps de résidence de 18 h seulement), ces résultats montrent que les processus d'adsorption et de désorption n'ont pas atteint l'état d'équilibre (6 jours), ce qui traduit que l'adsorption et la désorption n'est pas au maximum des capacités du matériau. Ceci peut en partie expliquer que la valeur de K_d calculée sur la courbe de percée est inférieure à celle de la colonne à l'équilibre, mais à condition que les cinétiques réactionnelles pour les éléments en trace soient équivalentes à celles des plus fortes concentrations que l'on rencontre dans la colonne.

Dans les domaines de concentrations étudiés ($< 10^{-5} \text{M}$), on peut considérer que la rétention de Cs est largement dominée par la réactivité des sites de faible capacité et forte affinité (Chapitre 3,

Fig. 54). Nous ferons ici l'hypothèse que la cinétique d'adsorption/désorption est associée à ces sites de faible capacité et forte affinité. Dans le cas de cette expérience de transport (temps de séjour du traceur d'environ 18 h), une vitesse réduite et une plus longue durée de l'expérience seraient nécessaires, pour obtenir une restitution complète du Cs. Cependant nos données de cinétique chimique sont peu précises, il serait alors nécessaire d'affiner ces résultats.

Un test de simulation réalisé sans prendre en compte les sites de forte affinité (Fig. 75) montre une courbe retardée par rapport aux données expérimentales mais plus étalée, avec une arrivée anticipée par rapport à la courbe simulée de référence, cette dernière prenant en compte tous les types de sites d'adsorption. Il apparait que ces sites de forte affinité jouent un rôle indéniable dans la réactivité chimique du matériau mais ne sont pas l'unique paramètre qui détermine le comportement du Cs dans cette expérience.

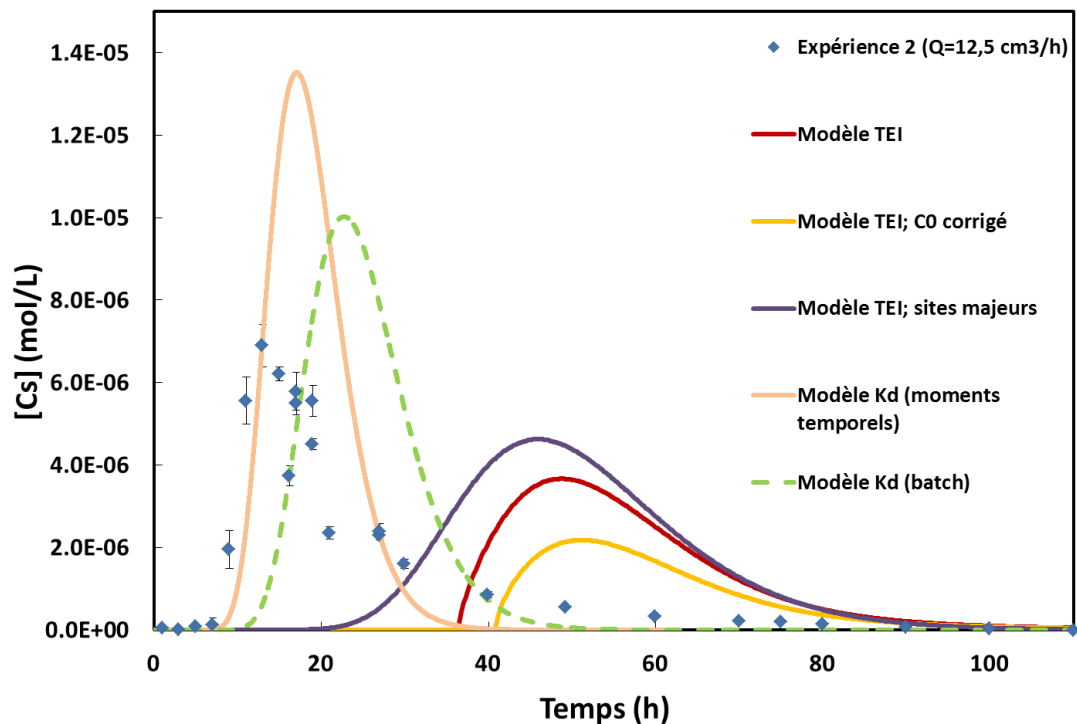


Figure 75. Simulation HP1 (modèle TEI) et Hydrus-1D (modèle K_d) de l'expérience 2

Ces constats impliquent qu'une partie du Cs injecté dans le milieu poreux n'a probablement pas eu le temps nécessaire de s'adsorber sur le support réactif et/ou de s'en désorber. Du fait que le bilan de masse soit inférieur à 1 et que le processus d'échange peut être confirmé sur la base des K_d estimés dans la colonne, la cinétique de désorption semble être le processus dominant pour expliquer le déficit en Cs en sortie de colonne.

Hypothèse 4 : une seule partie du support réactif a participé au processus d'échange d'ion.

On peut envisager que la vitesse d'écoulement est trop rapide pour que la totalité des sites

réactionnels soit accessible au Cs. Ceci s'exprime dans la simulation du transport par une diminution de la proportion d'illite et de smectite, par conséquent des concentrations de sites considérés dans notre modèle, et/ou une dispersivité accrue (équivalent à la complexité du chemin parcouru par Cs).

En effet, le K_d de la courbe de percée est inférieur au K_d batch. Ceci peut s'interpréter comme un accès impossible aux sites réactionnels dans le temps de l'expérience, équivalent soit à une diminution de la porosité accessible, soit à une diminution de la capacité d'échange du milieu et donc de la proportion d'illite et smectite dans la colonne. Une simulation prenant en compte une diminution de la porosité tout en maintenant les proportions initiales d'illite et smectite a montré que la porosité avait peu de poids dans la modélisation avec HP1.

Afin de tester l'implication d'une cinétique d'adsorption sur notre résultat de modélisation, le choix a été de diminuer les proportions d'illite et de smectite dans notre modèle. Leur proportion relative est préservée. Le coefficient affectant les proportions de ces minéraux a été déterminé sur la base de la cinétique d'adsorption et désorption sur la fraction $< 25 \mu\text{m}$ de BO10. Nous avons considéré que lors de notre expérience de transport notre matériau ne pouvait pas atteindre une valeur de K_d supérieure à celle donnée à 15 h. De ce fait les proportions d'illite et de smectite dans la fraction $< 25 \mu\text{m}$ ont été diminuées proportionnellement au rapport $K_d(15\text{h})/K_d(6\text{j})$ ($=0,13$). Ainsi, les proportions de ces minéraux dans notre colonne ont été calculés à partir du rapport de leurs proportions dans la fraction $< 25 \mu\text{m}$ et de la CEC de la colonne ($= 4,77$). Nous considérons alors que tous les types de sites sont affectés de la même façon.

Des simulations (Fig. 76) ont été réalisées en considérant :

- Le rapport des K_d relatif à la cinétique d'adsorption et la concentration de Cs injectée égale à celle injectée expérimentalement,
- Le rapport des K_d relatif à la cinétique de désorption et la concentration de Cs injectée égale à celle injectée expérimentalement,
- Le rapport des K_d relatif à la cinétique d'adsorption et la concentration de Cs injectée égale à celle injectée expérimentalement corrigée de la quantité de Cs bloqué dans la colonne,
- Le rapport des K_d relatif à la cinétique de désorption et la concentration de Cs injectée égale à celle injectée expérimentalement corrigée de la quantité de Cs bloqué dans la colonne,

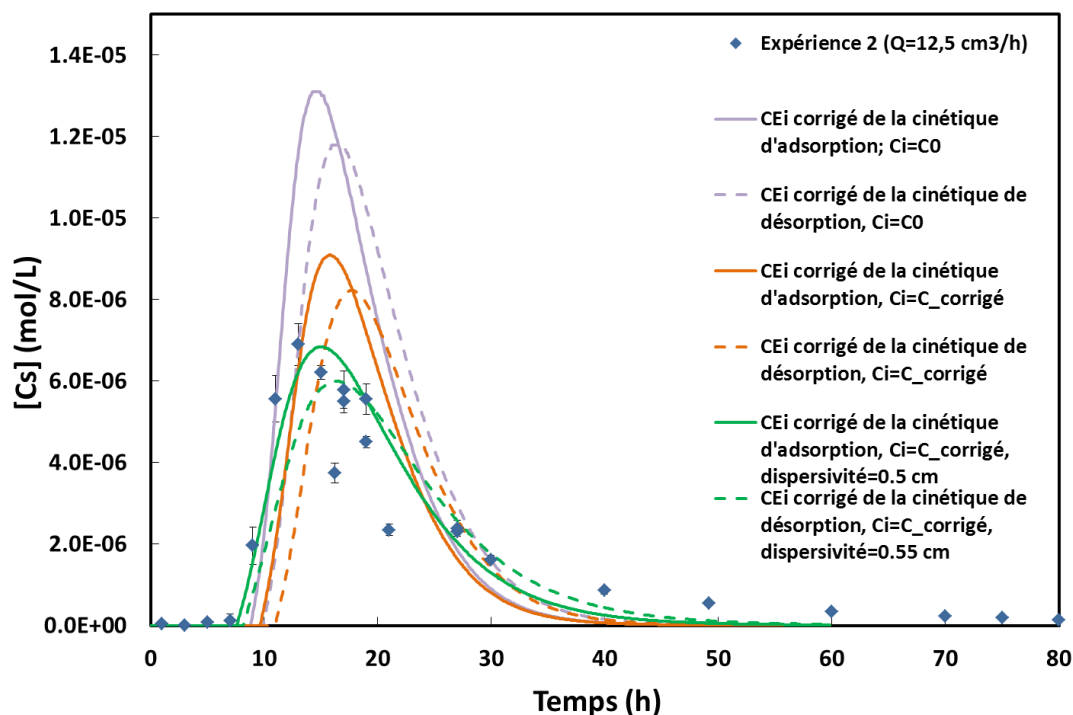


Figure 76. Simulation HP1 (modèle TEI) et Hydrus-1D (modèle K_d) de l'expérience 2

Il apparaît alors que la prise en compte de la diminution de capacité d'échange de notre colonne due à une cinétique d'échange permet un résultat de simulation qui encadre au mieux des données expérimentales. L'intensité du pic semble liée à la concentration en Cs injectée. Elle diminue lorsque l'on retire à la concentration initiale la quantité de Cs bloqué dans la colonne. La trainée est cependant mal restituée car elle dépend de la cinétique de désorption qui pourrait dépendre soit du type de site soit de la concentration ou soit d'un temps de parcours.

L'accessibilité aux sites d'adsorption pour le Cs au cours du transport peut aussi se traduire par la complexité du chemin que le traceur a à parcourir pour atteindre un site et procéder à la réaction d'échange (adsorption/désorption) et le chemin qu'il a à parcourir de ce site jusqu'à la sortie de la colonne. D'un point de vue du transport, ceci s'exprime à travers la dispersivité (diffusion négligeable dans ce contexte).

Deux simulations considérant une concentration totale en Cs réduite, une diminution apparente des sites d'adsorption due à une cinétique chimique d'adsorption ou désorption et une augmentation de la dispersivité (0,5 avec la cinétique d'adsorption et 0,55 avec la cinétique de désorption au lieu de 0,23) sont présentées Fig. 76. Ces résultats sont en assez bonne adéquation avec les données expérimentales. Il est montré que la prise en compte d'une cinétique d'adsorption permet une meilleure simulation des données d'arrivée du traceur (partie gauche de la courbe) et la cinétique de désorption une meilleure simulation des données associées à la trainée. Ainsi la simulation du transport du Cs dans la colonne peut faire intervenir une cinétique d'adsorption associée à un parcours plus complexe que celui de l'eau (dispersivité) qui induit une sortie anticipée

du Cs et une trainée dans le temps.

Compte tenu du manque de connaissance sur les cinétiques d'adsorption/désorption, ces résultats de simulation ne mettent en évidence que des phénomènes potentiellement impliqués dans le transport du Cs, et restent à l'état d'hypothèse. Il s'avère indispensable dans le futur d'intégrer au modèle une loi cinétique reposant sur des données de cinétique d'adsorption précises et de procéder à d'autres expériences de transport pour corroborer ces hypothèses. Celles-ci sont également valables pour l'expérience 1.

1.3.2 Cas de l'expérience 3 à faible débit ($Q=8,4 \text{ cm}^3/\text{h}$)

Nous avons pu constater que le bilan de masse de la courbe de percée de cette expérience est de 1 et que le K_d calculé sur le coefficient de retard est similaire à celui attendu sur la colonne sur la base des isothermes de rétention. De ce fait, la totalité du Cs introduit dans la colonne en est ressortie. Cependant la simulation de cette expérience par notre modèle (sans prise en compte de cinétique chimique) est retardée par rapport aux données expérimentales (Fig. 77). Suivant la même démarche de traitement de cette courbe de percée que l'expérience 2, nous avons testé une cinétique d'adsorption en prenant en compte le rapport de K_d (72h)/ K_d (6j) (0,58). Dans ce cas, l'adsorption est proche de l'état d'équilibre mais la différence est assez notable pour entraîner une sortie anticipée du traceur, comme le montre la Fig. 77. La cinétique d'adsorption est exprimée en terme de diminution de sites réactionnels dans notre système. Le résultat de cette simulation reste cependant décalé dans le temps par rapport aux données expérimentales (Fig. 77). Un effet de cinétique « physique » supplémentaire, exprimé à travers la dispersivité, est pris en compte. Le meilleur ajustement sur les données expérimentales est obtenu avec une dispersivité de 2,5cm en associant une diminution du nombre de sites d'adsorption (effet cinétique chimique). Le bilan de masse étant à 1 et le K_d de la courbe de percée étant équivalent à celui en milieu dispersé, la prise en compte d'une cinétique chimique n'apparaît pas pleinement justifiée. Cependant la simulation prenant en compte la totalité des sites inclus dans la colonne et juste un parcours plus complexe du Cs (augmentation de la dispersivité) montre une courbe qui n'atteint pas l'intensité (en concentration) des points expérimentaux. De ce fait, même minime, une cinétique d'adsorption est nécessaire à prendre en compte pour traiter le transport réactif du Cs dans notre matériau.

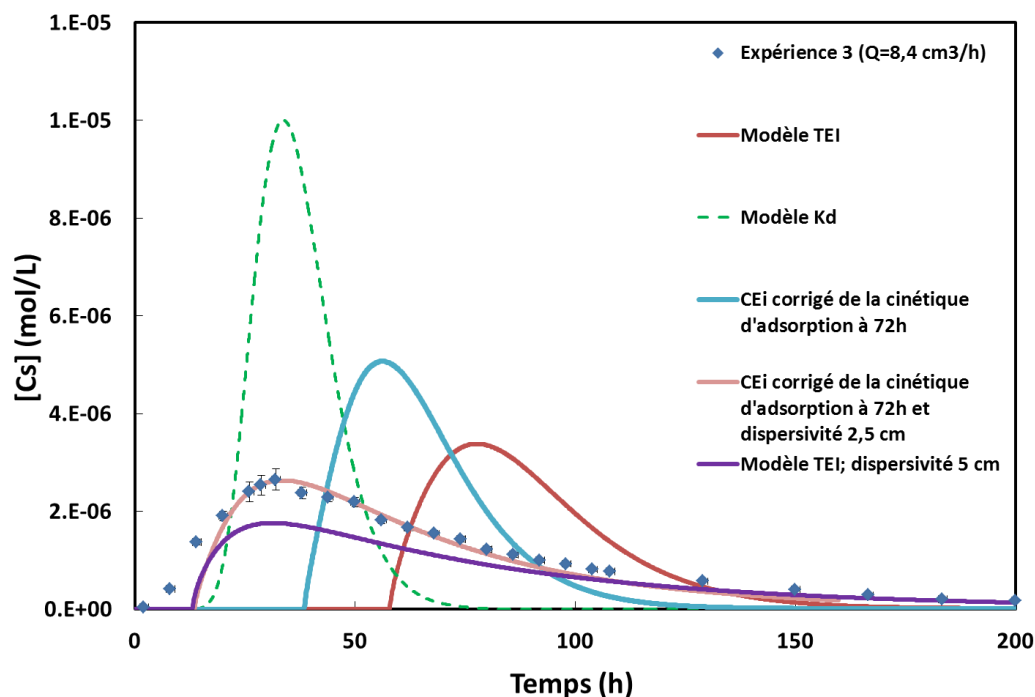


Figure 77. Simulation HP1 (modèle TEI) et Hydrus-1D (modèle K_d) de l'expérience 3

1.4 Synthèse et discussion

Les expériences de transport non-réactif ont permis de montrer que le matériau introduit dans la colonne centimétrique est homogène et que la totalité de la porosité est explorée.

Le couplage du modèle de rétention basé sur la théorie des échangeurs d'ions couplé avec une ADE permet de reproduire convenablement les expériences de transport réactif de Sr sans ajustement de paramètres. Une analyse de sensibilité des paramètres a montré l'importance d'avoir des coefficients de sélectivité bien contraints. Cependant, nous avons déjà pu voir dans les chapitres précédents que certains de ces coefficients étaient difficiles à obtenir. De plus, nous avons pu tester les coefficients de sélectivité obtenus en milieu sodique. Du fait de la grande sensibilité du modèle à ces coefficients, ces coefficients ne permettent pas de reproduire convenablement les résultats expérimentaux du transport réactif de Sr contrairement aux résultats obtenus en batch. Pour cet élément, l'application de ce modèle à des milieux plus complexes tels que calco-sodiques, devra être instruite dans le futur. Les écarts entre les jeux de coefficients obtenus en milieu sodique ou calcique ont donc une plus grande répercussion en condition de transport.

Au contraire pour le cas de Cs, nous avons pu voir que notre modèle de transport réactif reproduisait difficilement nos données expérimentales. Nous avons également vu qu'il était difficile de reproduire convenablement ces données à l'aide d'un modèle basé sur un K_d constant, ce qui nous conforte dans l'utilisation d'un modèle de rétention thermodynamique pour interpréter le

transport réactif de Cs. De plus, les courbes de percée obtenue montrent une dépendance au débit. Des simulations suivant plusieurs hypothèses ont été testées afin d'identifier les phénomènes pouvant être à l'origine des différences entre les courbes expérimentales et également des écarts avec les courbes simulées. Il est apparu que des phénomènes de cinétiques, comme observés en batch, pourraient expliquer ces différences et seraient à prendre en compte dans le modèle. Une étude avancée de la cinétique de Cs sur le matériau est donc nécessaire pour pouvoir intégrer ce phénomène au modèle.

2 EXPERIENCES EN COLONNE A L'ECHELLE DECIMETRIQUE

2.1 Caractérisation de l'écoulement : expériences de transport non-réactif

De même que pour les expériences à l'échelle centimétrique, ces expériences de transport non-réactif vont permettre de déterminer la dispersivité et d'identifier le modèle de transport adapté à notre milieu. Les expériences de transport non-réactif sur les petites colonnes ont montré que l'on pouvait utiliser I^- comme traceur de l'écoulement. L'utilisation de I^- pour les expériences de transport non-réactif à l'échelle décimétrique a paru judicieux puisqu'il est possible de suivre sa concentration à la fois tout au long de la colonne par mesure d'atténuation des rayons X à partir du dispositif BEETI et également en entrée et en sortie de colonne par conductivité électrique. Les profils de concentration obtenus en différents points de la colonne vont ainsi permettent d'évaluer l'influence des hétérogénéités locales sur le transport. Le suivi du transport par conductivité électrique en entrée et en sortie de colonne permet d'obtenir la dispersivité moyenne du matériau.

Des expériences de transport d' I^- ont été réalisées à différents débits en régime d'écoulement uniforme et permanent.

Les caractéristiques de la colonne sont rappelées Tableau 27 et les paramètres des différentes expériences sont mentionnés dans le Chapitre 2 (§5.2.5). Les courbes de percée et les profils de concentration à plusieurs positions dans la colonne des quatre expériences sont rapportées Fig. 78, 79, 80 et 81. Les bilans de masse de ces expériences ont été contrôlés par la méthode des moments temporels sur les courbes de percée et sont tous proches de 1 (Tableau 28). Les retards par rapport à l'écoulement ont également été calculés par la méthode des moments temporels sur les courbes de percée en sortie de colonne et les profils de concentration à 33,5 cm de colonne de BO10.

Tableau 27. Paramètres d'écoulement pour la modélisation des expériences de transport à l'échelle décimétrique

	Volume mort en entrée	Colonne de BO10	Volume mort en sortie
Longueur de colonne (cm)	1,2	35	1,3
Masse volumique réelle (g/cm ³)	-	2,65	-
Masse volumique apparente (g/cm ³)	-	1,785	-
Porosité	0,8	0,326	0,8

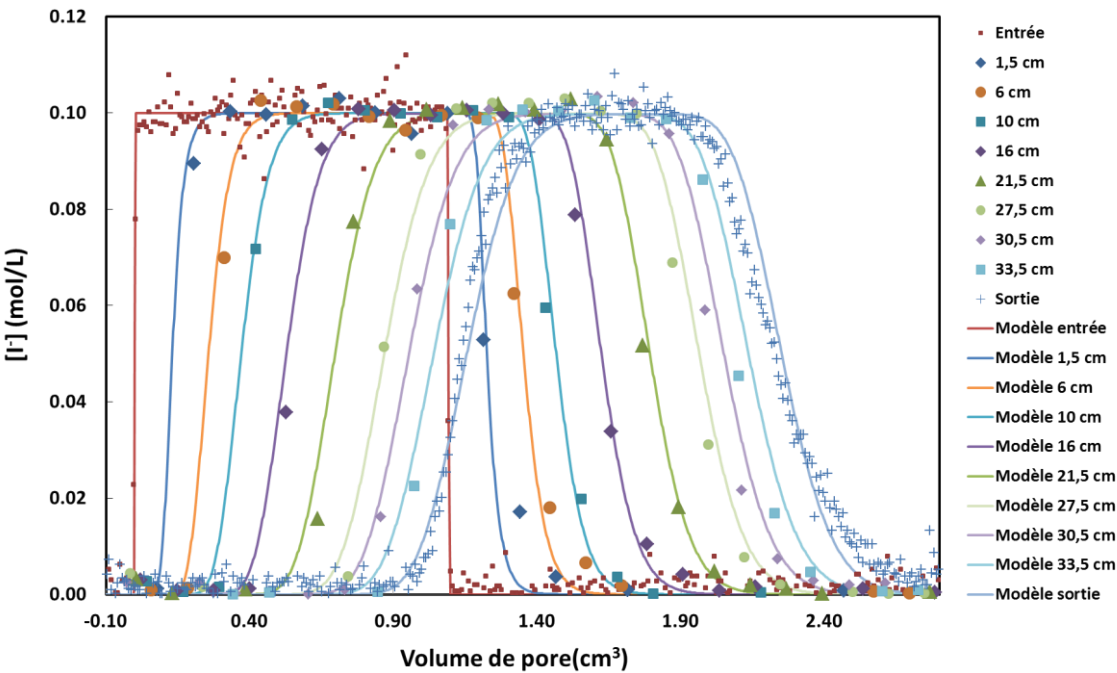


Figure 78. Courbes de percée et profils de concentration des expériences de transport non-réactif sur la colonne décimétrique et modélisation avec le module inverse de Hydrus 1-D (Expérience 1)

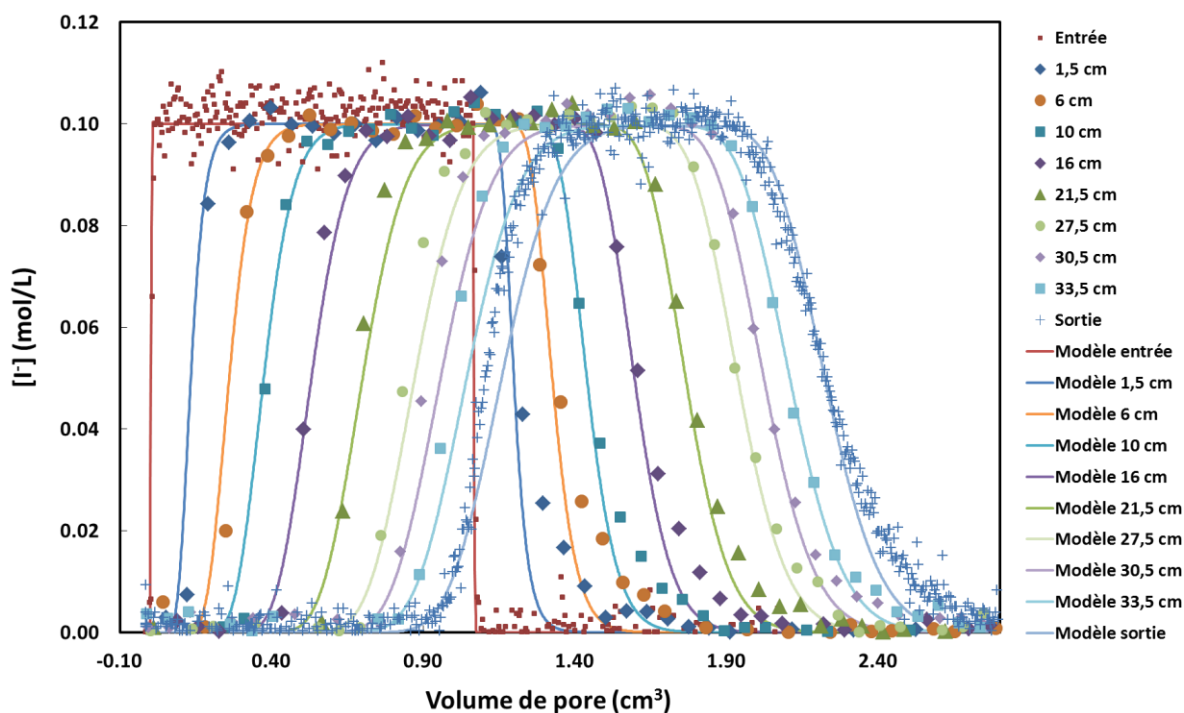


Figure 79. Courbes de percée et profils de concentration des expériences de transport non-réactif sur la colonne décimétrique et modélisation avec le module inverse de Hydrus 1-D (Expérience 2)

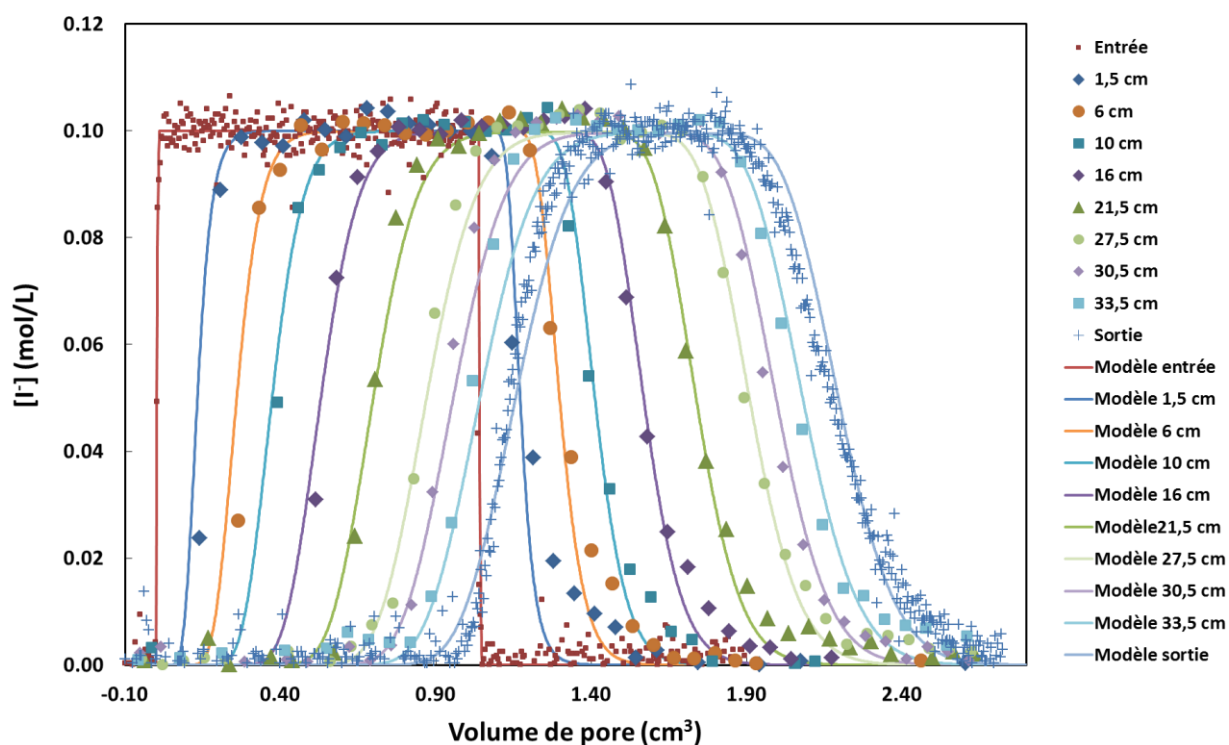


Figure 80. Courbes de percée et profils de concentration des expériences de transport non-réactif sur la colonne décimétrique et modélisation avec le module inverse de Hydrus 1-D (Expérience 3)

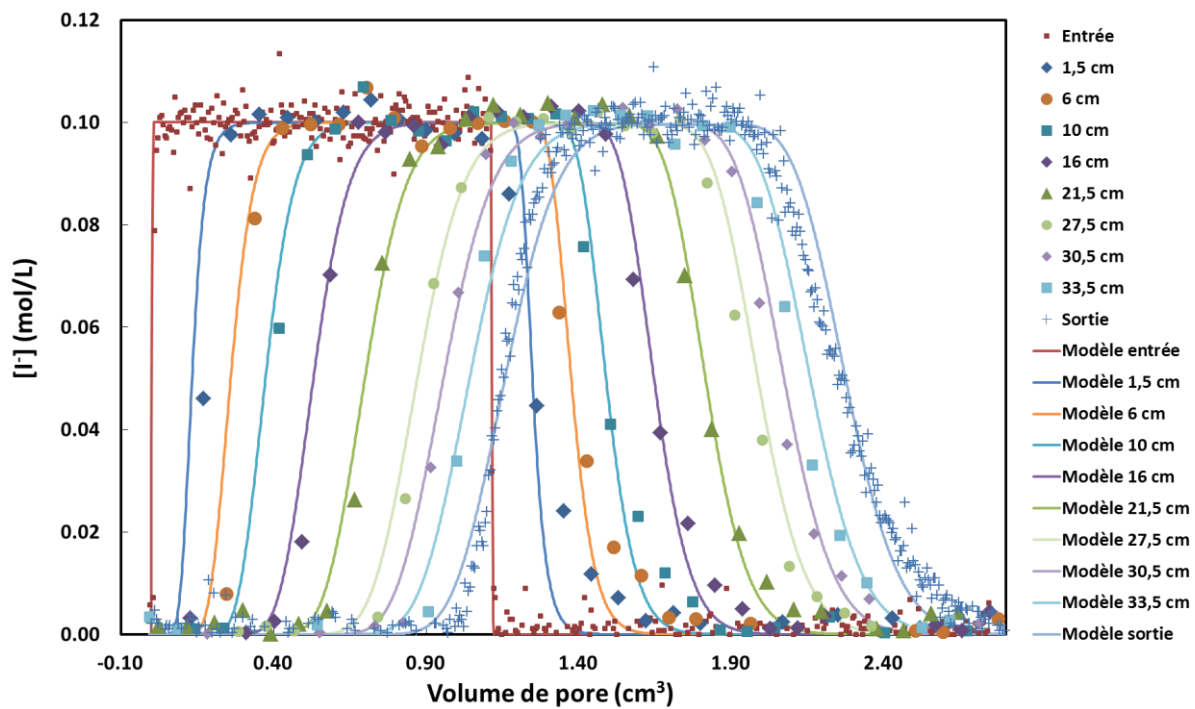


Figure 81. Courbes de percée et profils de concentration des expériences de transport non-réactif sur la colonne décimétrique et modélisation avec le module inverse de Hydrus 1-D (Expérience 4)

Ces figures montrent l'évolution du créneau d'I⁻ injecté en fonction de son avancement dans la colonne. Pour rappel, des volumes morts d'une longueur de 1,2 cm et d'une porosité de 0,8 sont présents en entrée et sortie de la colonne de roche et sont pris en compte dans la modélisation.

Les profils de concentrations sont symétriques jusqu'à la fin de la colonne. Cependant, on remarque une légère trainée sur la courbe de percée en sortie de colonne. Les retards calculés sur les courbes de percée montrent des valeurs légèrement supérieures à 1 et témoignent effectivement d'un léger retard de I⁻ par rapport à l'écoulement (Tableau 28) contrairement aux retards calculés sur les profils de concentration à 33,5 cm de colonne de BO10 qui affichent des valeurs plus proches de 1. Il se peut donc que cette trainée et ce léger retard soit dû à la présence du volume mort en sortie de colonne.

Malgré les hétérogénéités locales observées par atténuation à l'intérieur de la colonne de matériau BO10 (Chapitre 2 §5.2.4), la symétrie des profils de concentration semble indiquer que l'on a un milieu à une seule porosité assez homogène et ne mettent pas en évidence des effets de bord de la colonne majeurs.

Les modélisations de ces expériences présentées Fig. 78 à 81 ont été réalisées en prenant l'équation d'advection-dispersion. Le module inverse de Hydrus 1-D a été utilisé pour ajuster la dispersivité moyenne de la colonne de roche simultanément sur l'ensemble des profils de concentration et des courbes de percée. La diffusion moléculaire de I⁻ a été prise en compte dans les

modélisations au vue des faibles valeurs de Pe pour ces expériences inférieures à 5 indiquant un régime d'écoulement où la diffusion n'est pas négligeable (Chapitre 2 (§ 5.2.5)) et des meilleurs ajustements obtenus par sa considération. La dispersivité dans les volumes morts n'a pas été prise en compte car ceux-ci peuvent être assimilés à des tubes de diamètre de même ordre de grandeur que leur longueur.

Les paramètres d'entrée du modèle sont regroupés dans le Tableau 27 et les Tableaux 17 et 19 du Chapitre 2 (§5.2.5 et §5.4). Les valeurs de dispersivité obtenues par Hydrus-1D pour chaque expérience ainsi que la moyenne de ces valeurs sont données dans le Tableau 28. Les dispersivités sont donc proches pour toutes les expériences. Elle ne dépend donc pas de la vitesse d'écoulement. De plus, nous avons pu vérifier que l'ajustement de la dispersivité sur chaque profil de concentration donnait des valeurs proches entre elles et proches de la dispersivité moyenne ajustée simultanément sur l'ensemble des profils. On peut donc dire que le milieu poreux est homogène tout au long de la colonne.

De plus, il est possible de reproduire convenablement par l'équation d'advection-dispersion tous les profils de concentration à l'aide d'une porosité totale moyenne et d'une dispersivité moyenne sur la colonne. L'influence des hétérogénéités sur les paramètres d'écoulement est donc faible et l'équation d'advection-dispersion semble donc suffisante pour reproduire le comportement hydrodynamique du matériau en condition saturée. Ces résultats suggèrent que notre colonne se comporte comme un milieu homogène à une seule porosité vis-à-vis du transport. Comme pour la colonne à plus petite échelle, il n'apparaît ainsi pas nécessaire de prendre un modèle de transport plus complexe pour modéliser ces expériences.

Les valeurs moyennes des dispersivités de la colonne de roche seront alors utilisées pour traiter les expériences de transport réactif à l'échelle décimétrique.

Tableau 28. Bilans de masse, retards et dispersivités obtenus des expériences de transport non-réactif sur colonne décimétrique

	Expérience 1 (Q=51,93 cm ³ /h)	Expérience 2 (Q=28,09 cm ³ /h)	Expérience 3 (Q=27,28 cm ³ /h)	Expérience 4 (Q=37,17 cm ³ /h)	Moyenne	Ecart- type
Bilan de masse *	1,00	1,06	1,00	1,01	1,02	0,01
Retard en sortie de colonne par la courbe de percée*	1,16	1,16	1,16	1,11	1,14	0,03
Retard à 33,5 cm dans la colonne*	1,03	1,04	1,03	1,02	1,03	0,01
Dispersivité (cm) du matériau BO10**	0,3132	0,3410	0,3306	0,3073	0,3230	0,0142

* obtenue par les moments temporels

** obtenue par le module inverse de Hydrus 1-D en ajustant sur l'ensemble des profils de concentration et la courbe de percée

2.2 Expériences de transport réactif de Sr

Des expériences de transport réactif de Sr à différents débits ont ensuite été effectuées sur la colonne décimétrique. Les expériences de transport de Sr ont été réalisées dans des conditions proches de celles effectuées sur colonne centimétrique. Sr n'étant pas un élément assez atténuateur des rayons X, nous avons seulement pu obtenir la courbe de percée en sortie de colonne.

Les paramètres relatifs aux différentes expériences sont mentionnés dans le Chapitre 2 (§5.2.5). Les courbes de percée obtenues sont présentées Fig. 82. Comme à l'échelle centimétrique, ces trois courbes de percée obtenues à différents débits se superposent bien et ne dépendent donc pas du débit. Les bilans de masse de ces expériences ont été contrôlés et sont tous proches de 1 (Tableau 29). Les bilans de masse de ces expériences ont été contrôlés par la méthode des moments temporels sur les courbes de percée et sont tous proches de 1 (Tableau 29). Les retards par rapport à l'écoulement ainsi que les K_d ont également été calculés par la méthode des moments temporels sur ces courbes. On peut voir que les retards et les K_d sont 10 fois plus importants que dans la colonne centimétrique (Tableau 23).

Tableau 29. Bilans de masse, retards et K_d obtenus des expériences de transport réactif de Sr sur colonne centimétrique

	Expérience 1 (Q=38,24 cm ³ /h)	Expérience 2 (Q=19,86 cm ³ /h)	Expérience 3 (Q=27,21 cm ³ /h)	Moyenne	Ecart- type
Bilan de masse*	1,05	1,05	1,05	1,05	0,002
Retard	168,34	166,16	165,52	167,37	1,39
K_d (L/kg)	22,86	22,56	22,47	22,73	0,19

Ces trois courbes ont été modélisées par HP1 avec le modèle TEI. Les paramètres introduits dans ce code sont les paramètres de discrétisation (Chapitre 2, §5.4), les paramètres d'écoulement (Tableau 7 + dispersivité et diffusion moléculaire de chaque élément), les conditions chimiques (Chapitre 2, §5.2.5) ainsi que les paramètres de rétention déterminés dans le Chapitre 3 qui sont rappelés dans le Tableau 30. Les concentrations de sites ont été rapportées aux proportions de minéraux (9,02 % d'illite et 8,70 % de smectite) présents dans la fraction de remplissage de cette colonne (Chapitre 2, §5.1.3).

Tableau 30. Concentration de sites et coefficients de sélectivité pour la modélisation du transport réactif de Sr à l'échelle décimétrique

	Sites	CE _i (meq/100g) rapportés aux proportions de minéraux	Log $K_{2H^+/Ca^{2+}}^{*i}$	Log $K_{2H^+/Sr^{2+}}^{*i}$
Illite	Xh	0,009	-0,403 ± 1,977	1,700 ± 1,823
	Xa	1,182	-2,166 ± 0,073	-2,435 ± 0,640
	Xb	0,388	-4,311 ± 0,216	-3,685 ± 0,367
	Xc	0,667	-11,745 ± 0,205	-11,250 ± 0,713
Smectite	Xi	-	-	-
	Xe	3,37	-0,491 ± 0,486	-0,310 ± 0,030
	Xf	3,14	-4,352 ± 0,032	-4,475 ± 0,089
	Xg	1,21	-14,837 ± 0,063	-14,778 ± 0,221

La courbe de percée commune aux trois expériences et simulée avec les paramètres des Tableaux 27 et 30 est présentée Fig. 82. On peut voir qu'elle est en avance (5 volumes de pore) et d'une intensité supérieure d'environ 10% par rapport aux courbes expérimentales.

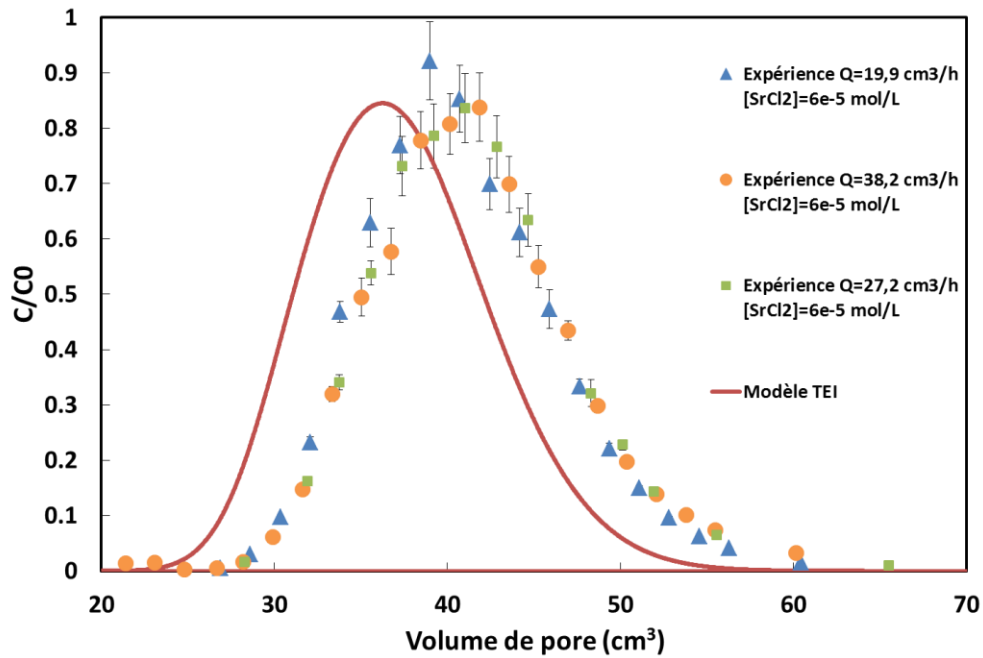


Figure 82. Modélisation des courbes de percée des expériences de transport réactif de Sr à l'échelle décimétrique

Nous avons donc effectué une analyse de sensibilité sur les paramètres propres à la colonne pour l'expérience 2 ($Q=19,9 \text{ cm}^3/\text{h}$) afin de déterminer si leurs incertitudes pouvaient être à l'origine de ce décalage. Pour cela, nous avons fait varier les débits, la dispersivité, les proportions de minéraux argileux et nous avons également essayé d'intégrer ou non de la diffusion moléculaire au modèle (Fig. 83, 84, 85 et 86).

On peut voir Fig. 83 que la prise en compte de l'incertitude du débit ne suffit pas à expliquer le décalage de la simulation avec la courbe expérimentale. La Fig. 84 montre que la prise en compte de l'incertitude de la dispersivité ($0,3230 \text{ cm}$) ne permet pas de reproduire la courbe et également que celle-ci n'est pas à l'origine de ce décalage puisque ce paramètre influe principalement sur l'allure de la courbe. La Fig. 85 présente la simulation avec la prise en compte ou non du coefficient de diffusion moléculaire de Sr, Ca et Cl ($D_{0(\text{Sr})}=7,91.10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $D_{0(\text{Ca})}=7,92.10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $D_{0(\text{Cl})}=2,03.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$), ce qui montre que le décalage n'est pas dû à ce phénomène. Enfin, l'influence des proportions de minéraux réactif a été testée. Nous avons pu voir Chapitre 2 (§5.2.4.1) que la proportion de fraction $< 5 \mu\text{m}$ dans la colonne est de $17,3 \pm 3 \%$. En considérant que cette fraction est constituée principalement d'illite et de smectite, une proportion de 20% de ces minéraux, soit une CEC de $11,2 \text{ meq}/100\text{g}$, a été testé (Fig. 86). On peut voir que ces proportions permettent de reproduire convenablement les courbes de percée. Le décalage initial de la courbe simulée peut donc s'expliquer par l'incertitude sur les proportions de minéraux argileux.

Ainsi, en tenant compte des incertitudes, les courbes de percées obtenues par le modèle reproduisent bien les trois courbes expérimentales (Fig. 86) comme à l'échelle centimétrique sans aucun ajustement de paramètres. Ainsi, nous pouvons voir que notre modèle de transport réactif est

transposable de l'échelle centimétrique à décimétrique 1D, ce qui lui procure une robustesse supplémentaire.

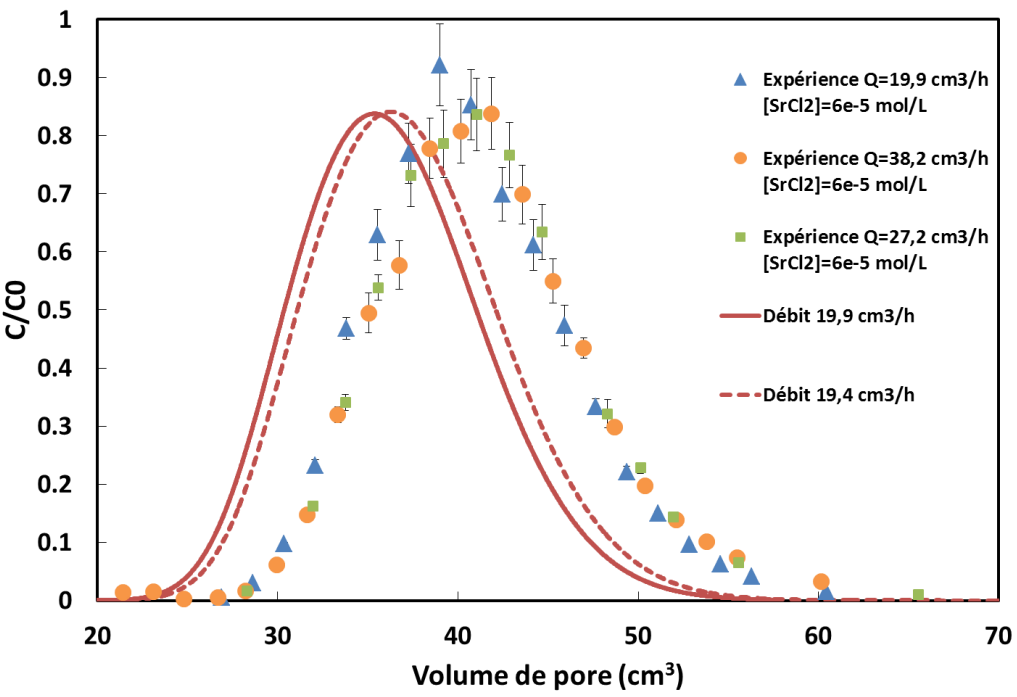


Figure 83. Sensibilité au débit

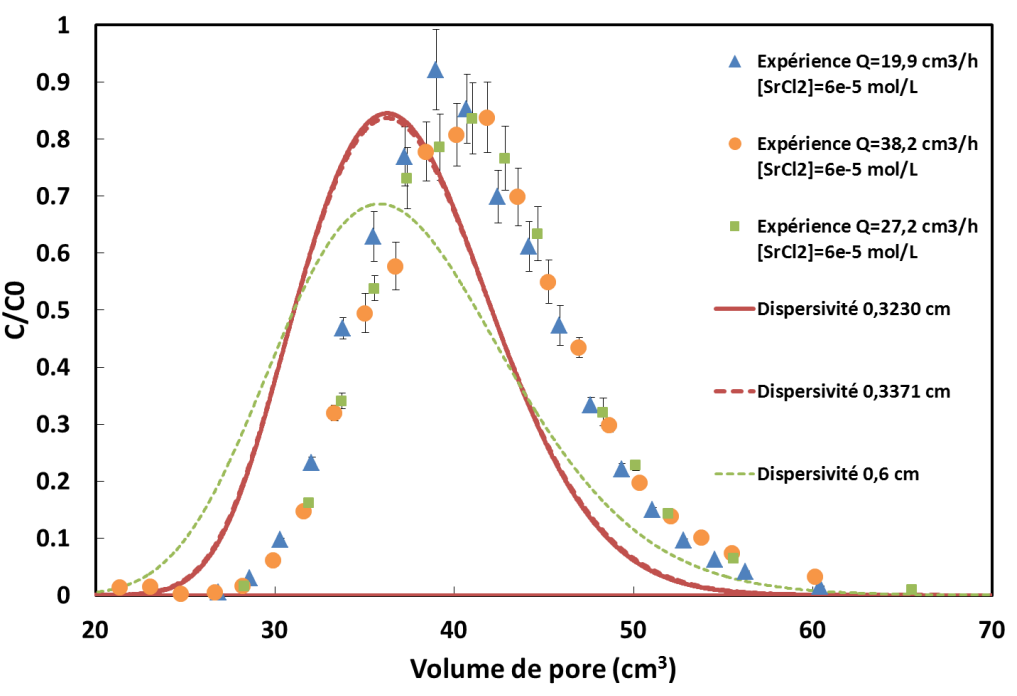


Figure 84. Sensibilité à la dispersivité

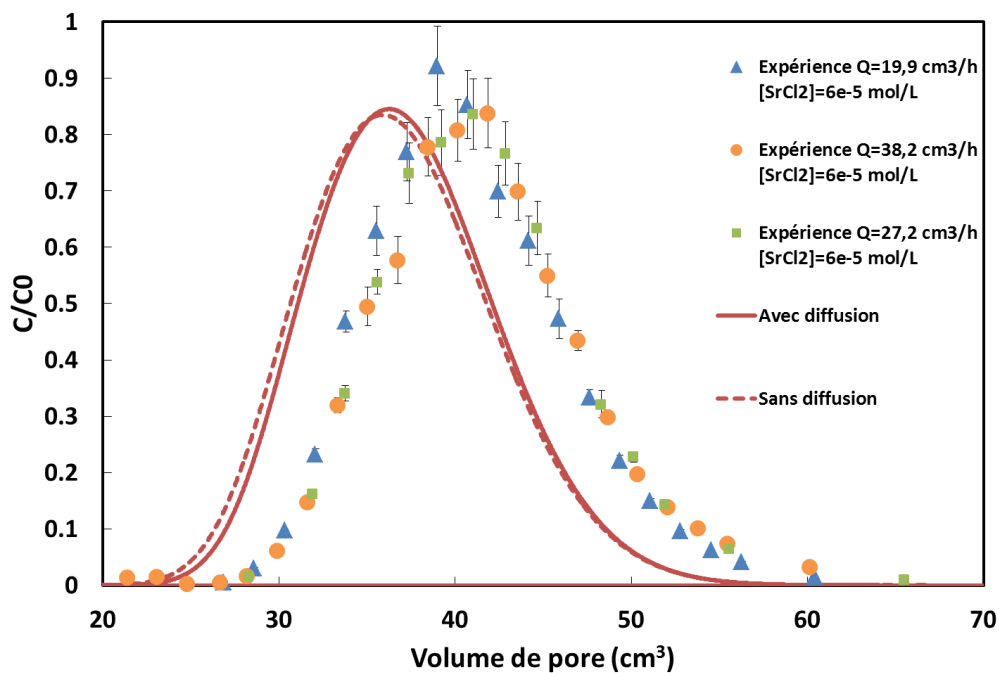


Figure 85. Simulation avec prise en compte de la diffusion

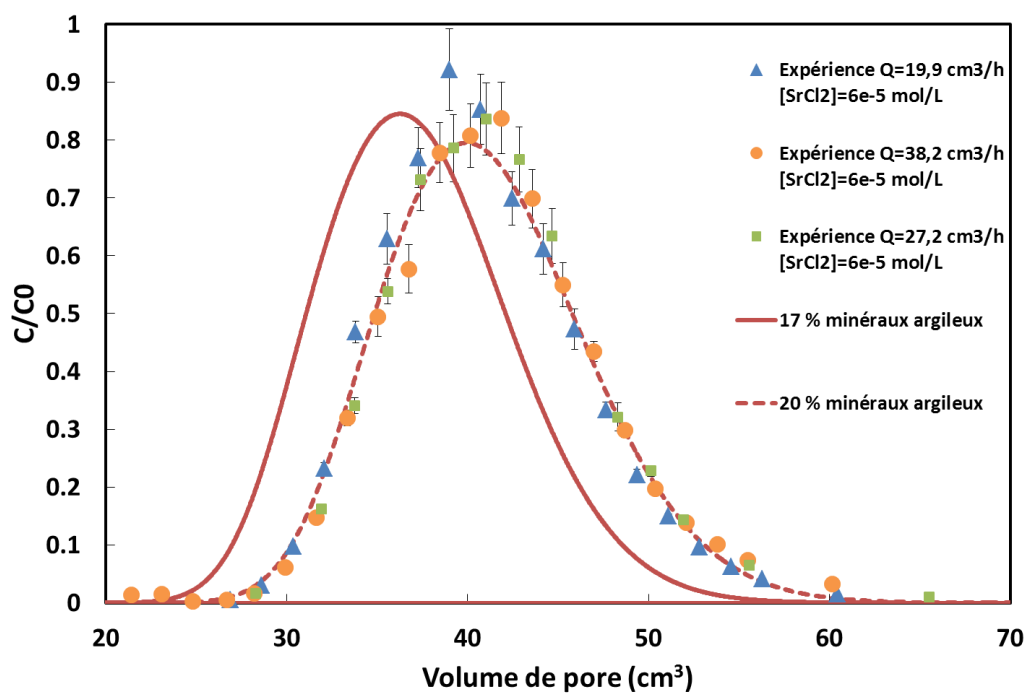


Figure 86. Sensibilité aux proportions de minéraux réactifs

2.3 Expériences de transport réactif de Cs

Contrairement à Sr, Cs est un élément atténuateur des rayons X pour des fortes concentrations. L'expérience de transport réactif de Cs à l'échelle décimétrique a ainsi été réalisée à

une forte concentration en Cs (0,1M) afin de pouvoir suivre le signal tout au long de colonne et également de limiter les effets de l'adsorption sur les sites de forte affinité pour avoir un temps d'expérience raisonnable pour la réalisation d'une thèse en 3 ans. Malgré cela, cette expérience n'est à ce jour pas terminée et ne le sera certainement pas d'ici la fin de la thèse. Les bilans de masses n'ont donc pas pu être vérifiés. Cependant, il nous a semblé intéressant de montrer les premiers résultats. La Fig. 87 présente les profils de concentration de Cs à différentes positions dans la colonne pour les premières heures d'expériences.

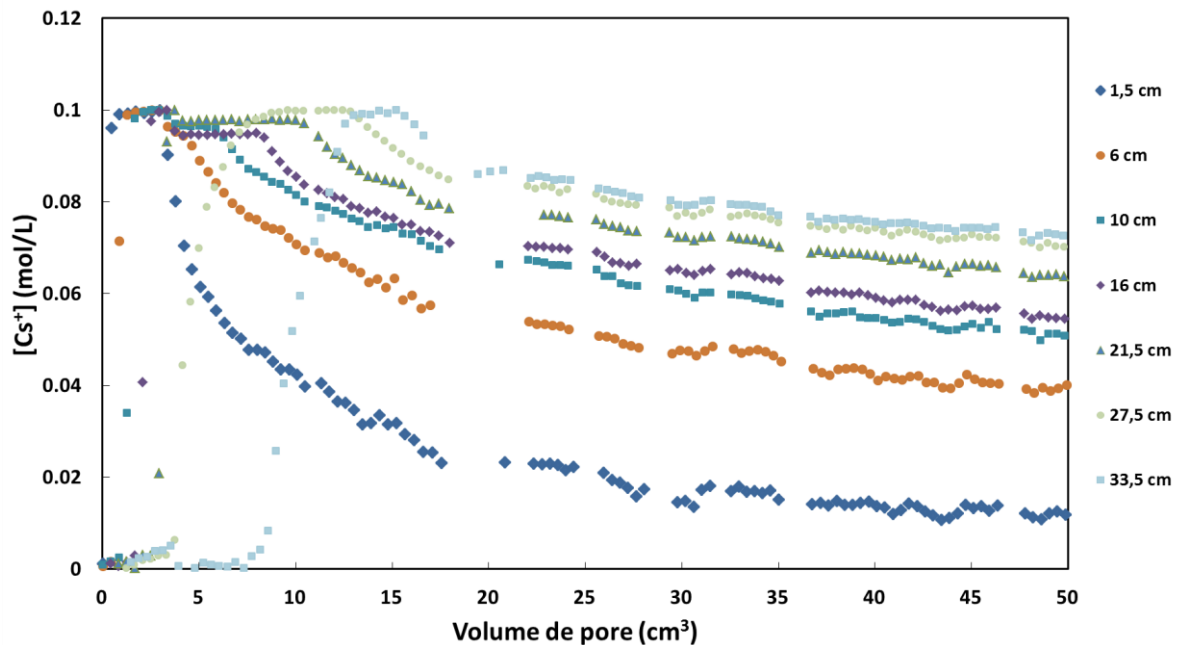


Figure 87. Expériences de transport réactif de Cs à l'échelle décimétrique

Ces profils de concentrations montrent une grande trainée du signal dès les premiers centimètres dans la colonne ce qui est surprenant pour une forte concentration en Cs. Ceci laisse penser que cette trainée n'est pas due aux sites de forte affinité intervenant pour de faibles concentrations en Cs.

Bien évidemment, le bilan de masse n'a pas encore pu être vérifié en sortie de colonne, néanmoins nous avons quand même pu essayer de modéliser ces courbes. Les paramètres entrés dans HP1 sont présentés dans le Tableau 31. La Fig. 88 montre le résultat de la simulation.

Tableau 31. Concentration de sites et coefficients de sélectivité pour la modélisation du transport réactif de Cs à l'échelle décimétrique

	Sites	CE _i (meq/100g) rapportés aux proportions de minéraux	Log K _{2H⁺/Ca²⁺} ^{*i}	Log K _{H⁺/Cs²⁺} ^{*i}
Illite	Xh	0,009	-0,403 ± 1,977	5,679 ± 1,004
	Xa	1,182	-2,166 ± 0,073	0,852 ± 0,512
	Xb	0,388	-4,311 ± 0,216	-4,909 ± ∞
	Xc	0,667	-11,745 ± 0,205	-13,853 ± ∞
Smectite	Xi	-	-0,217 ± 0,182	3,252 ± 0,076
	Xe	3,37	-0,491 ± 0,486	0,647 ± 0,074
	Xf	3,14	-4,352 ± 0,032	-7,798 ± ∞
	Xg	1,21	-14,837 ± 0,063	-13,502 ± ∞

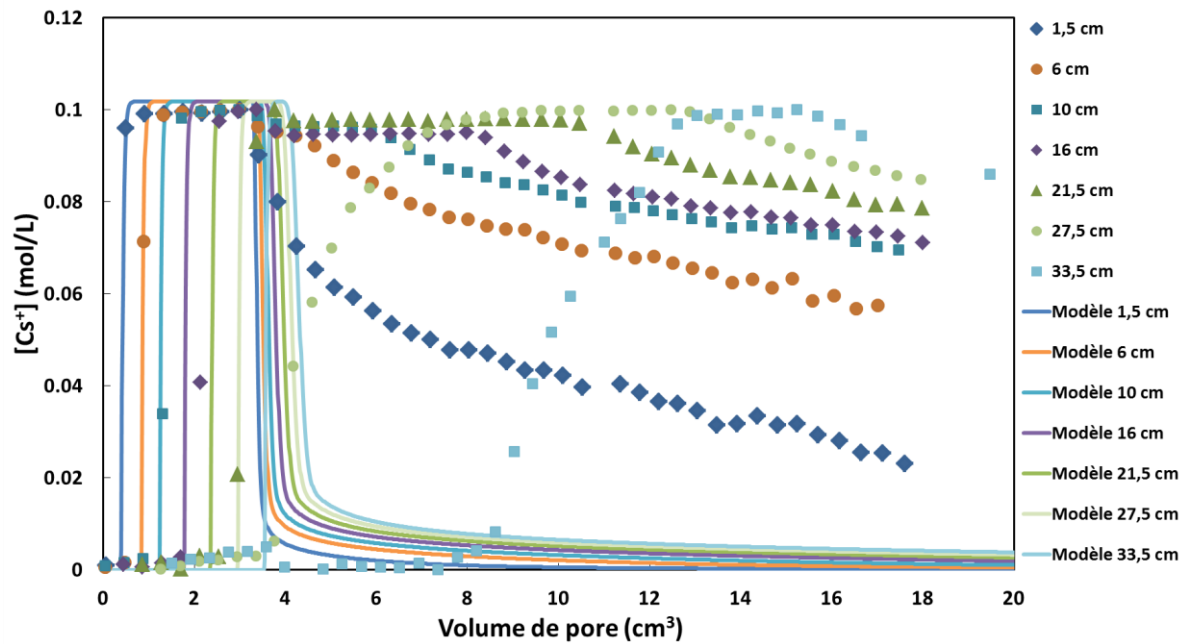


Figure 88. Modélisation des courbes de percée des expériences de transport réactif de Sr à l'échelle décimétrique

Contrairement aux modélisations à l'échelle centimétrique, la simulation des premières heures de cette expériences a montré que le temps d'arrivée des courbes simulées concentration pour les 10 premiers cm de colonne correspondait bien aux temps d'arrivées des profils de concentration expérimentaux. Ce résultat semble montrer que les coefficients de sélectivité associés aux sites majeurs et intervenant pour de fortes concentrations sont corrects et que l'adsorption de Cs a eu entièrement le temps de se faire. Cependant cette simulation n'est pas capable de reproduire la trainée. Par conséquent, il est difficile de reproduire les profils pour les derniers cm de colonne.

D'autres phénomènes sont donc certainement à prendre en compte pour reproduire cette trainée, comme de la cinétique de désorption.

2.4 Synthèse et discussion

Nous avons donc pu voir qu'il était également possible, en prenant en compte les incertitudes expérimentales, de reproduire convenablement les expériences de transport réactif de Sr sans ajustement de paramètres à l'échelle décimétrique à partir du couplage du modèle de rétention basé sur la théorie des échangeurs d'ions avec un modèle de transport simple. Ce modèle transposable à plus grande échelle est donc relativement robuste dans le cas de Sr.

Le début de l'expérience de transport réactif de Cs à forte concentration a fait apparaître une trainée dès les premiers centimètres de colonne, ce qui est surprenant pour une telle concentration. Il est donc possible que les trainées obtenues lors des expériences de transport réactif de Cs ne soient pas uniquement due à la forte rétention sur les sites de forte affinité. La modélisation des profils de concentration a montré une bonne concordance entre les temps d'arrivée des courbes simulées et ceux des courbes expérimentales pour les premiers centimètres de colonne, laissant penser que les coefficients de sélectivité intervenant pour de fortes concentrations sont finalement corrects. Cependant, la trainée n'étant pas reproduite, il est difficile de simuler convenablement les profils des derniers cm. Ces nouveaux résultats semblent confirmer, comme dans le cas des petites colonnes, que des phénomènes supplémentaires sont à prendre en compte dans la modélisation du transport réactif de Cs tels que de la cinétique. Dans un premier temps, il serait donc souhaitable d'effectuer une étude cinétique plus poussée afin de pouvoir intégrer ce phénomène à la modélisation.

3 IMPLICATIONS POUR L'APPROCHE OPERATIONNELLE

Cette étude s'inscrit dans le cadre des études d'impact des installations nucléaires du CEA sur l'environnement, en conditions nominales d'exploitation ou en situation accidentelle. Ces études d'impacts, nécessaires à l'élaboration des documents relatifs à la sûreté des installations nucléaires et à la protection de l'environnement, requièrent un modèle de transport réactif capable de prédire la migration des radionucléides dans les sols et les sédiments. Le modèle de transport réactif testé dans cette thèse sur le cas de la migration de Sr et Cs dans un sédiment du site de Cadarache couple le modèle de rétention basé sur la TEI avec l'équation d'advection-dispersion.

Le modèle de transport réactif proposé dans cette thèse reproduit bien le comportement de

Sr dans le matériau d'étude en milieu calcique et saturé pour des conductivités hydrauliques comprises entre 1 et 21 cm/h. Ces conditions sont proches de celles de la nappe de la couche Miocène de Cadarache où le calcium est le cation majoritaire des eaux et où la conductivité moyenne est d'environ 7,2 cm/h. On peut donc avoir une bonne confiance dans le modèle pour prédire le transport de Sr dans cette couche. La comparaison de ce modèle avec un modèle faisant appel à un K_d constant a montré, en tenant compte des incertitudes, que ce dernier était également capable de reproduire les courbes de percée de Sr. Cependant, comme précisé Chapitre 1, les modèles empiriques ne permettent pas de prendre en compte les variations de conditions physico-chimiques du milieu et ne peuvent être prédictifs. Ceci implique de nombreuses mesures de K_d à effectuer selon différentes conditions.

Le transport réactif de Cs s'est avéré plus compliqué à modéliser par notre modèle de transport réactif puisque celui-ci semble faire intervenir des réactions thermodynamiques et cinétiques. En effet, pour des conductivités hydrauliques supérieures à 10 cm/h, les réactions d'adsorption ne semblent pas avoir le temps de se faire complètement et une partie de Cs migre avec l'écoulement. Cependant, des conductivités hydrauliques inférieures à 10 cm/h, comme dans le cas de la nappe du Miocène, seraient favorables à l'établissement des réactions d'adsorption de Cs, d'autant plus qu'une cinétique de désorption peut intervenir. Dans tous les cas, sans la prise en compte d'effets cinétiques, la modélisation du transport réactif de Cs par couplage ADE-TEI fournit un scénario optimiste puisqu'il retarde la migration de Cs. Dans ce cas, un modèle au K_d constant est plus pénalisant en ce qui concerne l'arrivée de Cs, ce qui est souvent l'option retenue en terme de sûreté. Cependant, ce modèle n'est pas capable de reproduire les trainées et ne permet donc pas une bonne estimation du temps de résidence de Cs dans la nappe. Des phénomènes de cinétiques seraient à intégrer au modèle ADE-TEI pour lui permettre d'optimiser la prédiction de la migration de Cs.

D'une manière générale, nous avons pu voir au cours de cette étude que le modèle testé était sensible au débit, aux paramètres chimiques et aux paramètres de rétention, notamment à la proportion totale de minéraux réactifs et aux coefficients de sélectivité. Les paramètres physiques tels que la dispersivité ont moins d'influence sur les résultats. Pour pouvoir appliquer ce modèle avec confiance, il est donc impératif d'avoir une bonne connaissance des proportions de minéraux réactifs ($\pm 10\%$) ainsi qu'une base de données de rétention associée à ces minéraux constituée de coefficients de sélectivité bien contraints. Or, nous avons vu dans cette étude que la détermination des proportions de minéraux dans un échantillon de carotte pouvait s'avérer difficile. Elle le sera donc d'autant plus au niveau d'une couche géologique hétérogène où ces proportions peuvent varier. Cela implique une collecte d'échantillon pour évaluer la variabilité spatiale des proportions de minéraux. De plus, nous avons également mis en évidence la nécessité d'avoir ces coefficients de sélectivité obtenus dans un milieu proche du milieu d'étude pour la modélisation du transport réactif

de Sr. Dans ce cas, notre modèle reste encore à être testé dans d'autres conditions physico-chimiques plus complexes, en présence notamment de cations tels que Ca et Na en concentrations équivalentes et sur d'autres matériaux, pour confirmer sa capacité à prédire la migration de radionucléides.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La démarche mise en œuvre dans ce travail de thèse a permis dans un premier temps de caractériser les propriétés physico-chimiques et d'identifier la minéralogie de la roche sédimentaire BO10 étudiée. Cette caractérisation du matériau d'étude a mis en évidence un sédiment limono-sableux faiblement carbonaté. Les principaux minéraux jouant un rôle dans la rétention de Sr et Cs ont été identifiés comme étant la kaolinite, l'illite, la smectite et la chlorite. Au vu des proportions de chacun de ces minéraux, nous avons pu considérer que la rétention était essentiellement due à la présence d'illite et de smectite. Ainsi, nous avons mis en place une base de données de rétention de Sr, Cs et Ca (cation majoritaire du milieu) sur l'illite et la smectite à partir d'une revue critique des données de la littérature, complétée par l'acquisition de données manquantes en milieu calcique.

L'élaboration de cette base de données a soulevé plusieurs points critiques. Nous avons tout d'abord été confrontés à une large variabilité des données brutes issues de la littérature pour des protocoles parfois identiques, rendant difficile l'élaboration de cette base de données. Il serait donc souhaitable d'identifier les causes de cette variabilité (formules structurales, purification, conditionnement, granulométrie, rapport m/V...) afin *in fine* de proposer un protocole optimal pour l'élaboration de la base de données. De plus, des études de la rétention de Cs sur l'illite et la smectite supplémentaires, comme une isotherme en fonction du pH pour l'illite ou une en fonction de la concentration à $\text{pH} < 4$, permettraient de mieux contraindre les coefficients de sélectivité de cet élément.

Un second point critique concerne le milieu dans lequel les coefficients de sélectivité ont été acquis. En effet, nous avons pu voir à la fois pour l'illite et la smectite que les coefficients de sélectivité vis-à-vis de H^+ , pouvaient être très différents selon qu'ils aient été obtenus en milieu calcique ou sodique, notamment pour Sr. Ainsi les coefficients obtenus en milieu sodique ne permettent pas de reproduire les données de rétention sur ces minéraux en milieu calcique et vice versa. Ce constat pose question en ce qui concerne l'application des lois thermodynamiques pour les minéraux argileux. Une étude complémentaire concernant l'acquisition de données de rétention de Cs en milieu sodique sur la smectite par le même protocole que celui utilisé pour le milieu calcique montre cependant une concordance entre les coefficients de sélectivités obtenus pour les deux milieux. Ceci semble indiquer que la variabilité des coefficients selon leur milieu d'acquisition pourrait être due à des différences de protocoles. Des investigations plus poussées seraient nécessaires afin d'évaluer l'influence du milieu physico-chimique sur les propriétés de rétention de l'illite et de la smectite. En effet, des études antérieures ont déjà montré l'influence de la force ionique, le rapport m/V et la nature du cation sur l'organisation des particules de minéraux argileux

en suspension.

Un autre point critique concerne les sites de faible capacité et forte affinité. En effet, nous avons pu voir qu'il était difficile d'obtenir une valeur unique de concentration pour ces sites pour un même minéral et que les coefficients de sélectivité associées à ces sites étaient difficiles à contraindre, du fait de la difficulté à les mesurer expérimentalement.

Cette base de données intégrée au modèle de rétention basé sur la théorie des échangeurs d'ions a ensuite permis de reproduire de façon satisfaisante la rétention de Sr et Cs en milieu calcique sur le matériau BO10 sans ajustement de paramètres. Ainsi, l'utilisation d'un tel modèle pour prédire la rétention de Sr et Cs sur un matériau naturel est au premier abord pertinente et confirme la robustesse de la base de données établie dans cette étude. Ces résultats vérifient également l'hypothèse de l'additivité des propriétés d'adsorption des minéraux purs dans un assemblage minéralogique complexe. Ces expériences de rétention de Sr et Cs sur le matériau BO10 ont également été modélisées à partir des coefficients de sélectivité obtenus en milieu sodique. La modélisation effectuée à partir du jeu de coefficients obtenus en milieu sodique pour le cas de Sr est différente de celle obtenue avec les coefficients obtenus en milieu sodique. Ceci pourrait donc s'avérer problématique lors de l'application du modèle à des milieux calco-sodiques. Les différences obtenues pour la modélisation de la rétention de Cs sont cependant minimales.

Plusieurs expériences de transport non-réactif avec différents traceurs (^2H , Cl^- , I^-) ont ensuite été effectuées sur la colonne à l'échelle centimétrique. La modélisation de ces expériences a permis d'ajuster la dispersivité. Ces expériences ont montré que l'on obtenait des courbes de percée et des dispersivités très proches quel que soit le traceur. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence l'absence d'exclusion anionique dans notre matériau. De plus, les modélisations faites avec trois codes de transport différents ont montré des résultats similaires pour des approches numériques différentes. L'équation d'advection-dispersion (ADE) sélectionnée s'est avérée suffisante pour décrire le transport dans notre milieu uniforme saturé.

Des expériences de transport réactif de Sr et Cs ont ensuite été réalisées sur cette colonne. Pour le cas de Sr, les courbes de percée obtenues ne dépendent pas du débit, ce qui permet d'exclure des phénomènes de cinétique chimique. Le couplage du modèle de rétention basé sur la théorie des échangeurs d'ions couplé au transport a permis de reproduire convenablement les courbes de percée de ces expériences de transport réactif de Sr sans ajustement de paramètres. Nous pouvons en conclure que dans des conditions physico-chimiques bien contraintes, et dans la mesure où l'équilibre thermodynamique est établi, le modèle de rétention, avec la base de données associée que nous avons développée dans cette étude permet de simuler les résultats expérimentaux en condition dynamique comme en condition statique, confirmant comme précédemment que

l'additivité des propriétés d'adsorption des phases minérales de référence était vérifiée. Ces modélisations ont été effectuées avec trois codes différents et montre que les différents couplages numériques chimie-transport interfèrent peu dans la modélisation. Une analyse de sensibilité des paramètres pour la modélisation a montré l'importance d'une quantification des proportions minéralogiques et l'estimation des paramètres de rétention avec des incertitudes les plus faibles possibles. En effet, la combinaison des incertitudes des paramètres d'entrée au modèle génère plusieurs solutions de simulation, parfois au-delà d'une solution enveloppe aux données expérimentales acquises en milieu physico-chimique contrôlé. La maîtrise de ces incertitudes contribue à délimiter les résultats de simulation pour traiter un système complexe. Les courbes de percée de Sr obtenues en milieu calcique ont également été modélisées à partir du jeu de coefficients de obtenus en milieu sodique. Les courbes modélisées, éloignées des courbes expérimentales, soulignent encore une fois l'importance des conditions expérimentales d'acquisition des données de rétention et de la difficulté de l'utilisation des données issues de la littérature. Notre modèle a également été comparé à un modèle basé sur un K_d constant permettant de reproduire les courbes de percée en tenant compte des incertitudes sur la valeur de K_d . Cependant, ce modèle ne prend pas en compte les conditions physico-chimiques du milieu et les affinités des différents sites d'adsorption pour les cations présents en solution.

Pour le cas de Cs, nous avons pu observer que les courbes de percée obtenues dépendaient du débit et que la modélisation n'était pas capable de reproduire les courbes expérimentales. De plus, les bilans de masse n'ont pas été atteints pour les deux expériences à débit élevés. Ceci laisse penser à l'intervention de phénomène cinétique chimique dans ces expériences. Une étude cinétique de l'adsorption de Cs réalisée sur le matériau BO10 a effectivement confirmé que les équilibres d'adsorption et de désorption étaient difficilement atteints pour des temps d'expériences correspondant au temps de résidence des expériences. Des simulations suivant plusieurs hypothèses ont également suggéré que des phénomènes de cinétiques pouvaient être à l'origine des différences entre les courbes expérimentales et également des écarts avec les courbes simulées.

Des expériences de transport non-réactif et réactif ont également été menées sur le banc expérimental BEETI, sur une colonne à l'échelle décimétrique, permettant de suivre en continu les paramètres physico-chimiques du matériau tout au long de la colonne. A partir d'expériences de transport non-réactif réalisées avec l'anion I^- , il a été possible de modéliser les profils de concentration en I^- , en ajustant une dispersivité moyenne sur la colonne mettant en évidence le comportement homogène de la colonne vis-à-vis de l'écoulement.

Des expériences de transport réactif de Sr sur cette colonne ont ensuite été réalisées. Comme pour la colonne à plus petite échelle, les courbes de percée ont pu être reproduites par notre modèle, sans avoir à ajuster de paramètres. Ainsi, le modèle de transport réactif que nous avons développé

est transposable à plus grande échelle, ce qui lui confère une robustesse supplémentaire.

Enfin, une expérience de transport réactif de Cs à l'échelle décimétrique a été réalisée à une forte concentration en Cs (0,1M). Cette expérience toujours en cours a mis en évidence une grande trainée du signal malgré une concentration en Cs élevée. La simulation de ces expériences n'a pas permis de reproduire cette trainée, ce qui laisse entendre que d'autres phénomènes sont certainement à prendre en compte dans la modélisation du transport réactif de Cs.

A cet égard, nous avons constaté au cours de cette étude qu'il serait judicieux d'intégrer des phénomènes de cinétiques à la modélisation du transport réactif de Cs. Des études en réacteur ouvert pourraient permettre de déterminer les lois cinétiques nécessaires à la modélisation.

Enfin, il serait intéressant de tester ce modèle dans d'autres conditions physico-chimiques (pH, concentration...) pour le cas de Sr ainsi que sur d'autres matériaux afin de vérifier son applicabilité à divers environnements naturels.

RÉFÉRENCES

- Aagaard, P., Helgeson, H.C., 1983 Activity/composition relations among silicates and aqueous solutions: II. Chemical and thermodynamic consequences of ideal mixing of atoms on homological sites in montmorillonites, illites and mixed-layer clays. *Clays Clay Min.* 31, 207-217.
- Aarkrog, A., 1988. The radiological impact of the Chernobyl debris compared with that from nuclear weapons fallout. *J. Environ. Radioact.*, 6, 151-162.
- Aja, S.U., Rosenberg, P.E., 1992. The thermodynamic status of compositionally-variable clay minerals. *Clays Clay Min.*, 40, 292-299.
- Altin, O., Özbelge, H.O., Dogu, T., 1998. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal–clay mineral interactions. *J. Colloid Int. Sci.* 198, 130–140.
- Altmann, S., Aertsens, M., Appelo, T., Bruggeman, C., Gaboreau, S., Glaus, M., Jacquier, P., Kupcik, T., Maes, N., Montoya, V., Rabung, T., Robinet, J-C., Savoye, S., Schaefer, T., Tournassat, C., Van Laer, L., Van Loon, L., 2014. Processes of cation migration in clayrocks. *CatClay Final Scientific Report D1.6*.
- Anderson, M.A., Ferguson, J.F., Gavis, J., 1976. Arsenate adsorption on amorphous aluminum hydroxide. *J. Colloid Int. Sci.* 54, 391–399.
- Arshad, M.A., St. Arnaud, R.J. and Huang, P.M., 1972. Dissolution of trioctahedral layer silicates by ammonium oxalate, sodium dithionate-citratebicarbonate, and potassium pyrophosphate. *Can. J. Soil Sci.*, 52, 19-26.
- Axe, L., Bunker, G.B., Anderson, P.R., Tyson, T.A., 1998. An XAFS analysis of strontium at the hydrous ferric oxide surface. *J. Colloid Int. Sci.* 199, p. 44-52.
- Baeyens, B., Bradbury, M.H., 1997, A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part I: Titration and sorption measurements. *J. Cont. Hydrol.*, 27, p. 199-222.
- Baeyens, B., Bradbury, M.H., 2004. Cation exchange capacity measurements on illite using the sodium and cesium isotope dilution technique: effects of the index cation, electrolyte concentration

and competition: modeling. *Clays Clay Min.*, 52, p.421-431.

Bai, M., Roegiers, J.C., 1997. Triple-porosity analysis of solute transport. *J. Cont. Hydrol.*, 28, p. 247–266.

Bea, S.A., Carrera, J., Soler, J. M., Ayora, C., Saaltink, M., 2004. Simulation of remediation alternatives for a ^{137}Cs contaminated soil. *Radiochim. Acta*, 92, p. 827–833.

Bellenger, J-P., Staunton, S., 2008. Adsorption and desorption of ^{85}Sr and ^{137}Cs on reference minerals, with and without inorganic and organic surface coatings. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99, p. 831-840.

Bergaya, F., Theng, B.K.G., Legaly, G., 2006. *Handbook of clay science*. Elsevier, Amsterdam.

Bolt, G.H., De Boodt, M.F., Hayes, H.B., McBride, M.B., 1991. *Interactions at the Soil Colloid – Soil Solution Interface*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

Bouchet, A., 2016. Caractérisation minéralogique de six échantillons sur roches totales et sur fractions fines. Rapport d'analyse final, SARL Etudes Recherches Matériaux (E.R.M.).

Bradbury, M.H., Baeyens B., 1997. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite, Part II: modelling. *J. Cont. Hydrol.*, 27, p. 223-248.

Bradbury M.H., Baeyens B., 1999. Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, p. 325-336.

Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2000. A generalized sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *J. Cont. Hydrol.*. Volume 42, Issues 2–4, p. 141–163.

Brady, P.V., Walther, J.V., 1989. Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 2823-2830

Brindley, G.W., Brown, G., 1980. *Cristal structure of clay minerals and their X-ray identification*. Min. Soc., London.

Brouwer, E., Baeyens, B., Maes, A., Cremers, A., 1983. Cesium and rubidium ion equilibriums in

illite clay. J. Phys. Chem., 87, p. 1213-1219.

Brown, G., Newman, A. D. C., Rayner, J. H., and Weir, A. H., 1978. The structures and chemistry of soil clay minerals. In *The Chemistry of Soil Constituents*, D. J. Greenland and M. H. B. Hayes, eds., Wiley, Chichester, p. 29-178.

Caillère, S., Hénin, S., 1963. *Minéralogie des argiles*. Masson & Cie, Paris.

Caillère, S., Hénin, S., Rautureau, M., 1982a. *Minéralogie des argiles, structure et propriétés physico-chimiques*. Masson, Paris.

Caillère, S., Hénin, S., Rautureau, M., 1982b. *Minéralogie des argiles, classification et nomenclature*. Masson, Paris.

Caner, L., 2011. *Phyllosilicates des sols: de l'identification à la quantification*. Mémoire de HDR, Université de Poitiers, Poitiers.

Cartalade, A., Latrille, C., Lappasset, G., Chambellan, D., Cadalen S., 2007. Dispositif Expérimental BEETI : démarche d'identification d'une loi de dispersivité, interprétation des mesures du dichromatique X et conception d'un système d'étalonnage. SFME/MTMS/RT/07-018/A, 80 pp.

Chapman, D. L., 1913. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Phil. Mag.*, Volume 25, p. 475-481.

Chen, C.-C., Hayes, K.F., 1999. X-ray absorption spectroscopy investigation of aqueous Co(II) and Sr(II) sorption at clayewater interfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 19/20, p. 3205-3215.

Coats, K. H., Smith, B.D., 1964. Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *Soc. Pet. Eng. J.*, 4, p. 73-84.

Comans, R.N.J., Haller, M., De Preter, P., 1991. Sorption of cesium on illite: nonequilibrium behavior and reversibility. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 433-440.

Cornell R.M., 1993. Adsorption of cesium on minerals: a review. *J. Radioanal. Nucl. Chem*, 171, 2, p. 483-500

- Dalla Costa, C., 2007. Transferts de traceur en milieu poreux consolidé et milieu poreux fissuré : Expérimentations et Modélisations. Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier Grenoble I.
- Darcy, H., 1856. Les Fontaines Publiques De La Ville De Dijon. Dalmont, Paris.
- Davis, J.A., Kent, D.B., 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. Hochella, M.F., White, A. F., Mineral-Water Interface Geochemistry, Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, Volume 23, p. 177-260.
- Davis, J.A., Coston, J.A., Kent, D.B., Fuller, C.C., 1998. Application of the Surface Complexation Concept to Complex Mineral Assemblages. . Environ. Sci. Technol., 32, p. 2820-2828.
- Davis, J.A., Leckie, J.O., 1978a. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. J. Colloid Int. Sci, 63, p. 480-499.
- Davis, J.A., Leckie, J.O., 1978b. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. J. Colloid Int. Sci, 67, p.90-107.
- Davis, J.A., Meece, D.E., Kohler, M., Curtis, G.P., 2004. Approaches to surface complexation modeling of Uranium (VI) adsorption on aquifer sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 68, 3621–3641.
- De Marsily, G., 1981. Hydrogéologie quantitative. Masson, Paris.
- Delgado, J.M.P.Q. 2007. Longitudinal and transverse dispersion in porous media. Chem. Eng. Res. Des., 85, 1245–1252.
- De Pourcq, K., Ayora, C., Garcia-Gutierrez, M., Missana, T., Carrera J., 2015. A clay permeable reactive barrier to remove Cs-137 from groundwater: column experiments. J. Environ. Radioact. 149, 36-42.
- Dong, W., Tokunaga, T.K., Davis, J.A., Wan, J., 2012. Uranium (VI) adsorption and surface complexation modeling onto background sediments from the F-Area Savannah River Site. Environ. Sci. Technol., 46, 1565–1571.

- Eeckman, J.P., Landelout, H., 1961. Chemical Stability of hydrogen-montmorillonite suspension. *Kolloid-Zeitschr.*, 178, 99-107.
- El Aamrani, F.Z., Duro, L., De Pablo, J., Bruno, J., 2002. Experimental study and modeling of the sorption of uranium(VI) onto olivine-rock. *Appl. Geochem.* 17, 399–408.
- Fesch, C., Simon, W., Haderlein, S.B., Reichert, P., Schwarzenbach, R.P., 1998. Nonlinear sorption and nonequilibrium solute transport in aggregated porous media: Experiments, process identification and modelling. *J. Cont. Hydrol.*, 31, p. 373-407.
- Filipovic-Vincekovic, N., Barisic D., Masic N., Lulic S., 1991. Distribution of fallout radionuclides through soil surface layer. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 148, 53-62.
- Freundlich, H., 1926. *Colloid and Capillary Chemistry*. Methuen, London, p. 114-122.
- Fuller, C.C, Davis, J.A., 1987. Processes and kinetics of Cd^{2+} sorption by calcareous aquifer sand. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 5, p. 1491-1502.
- Gabis V. (1958) Etude préliminaire des argiles oligocènes du Puy-en-Velay (Haute-Loire). *Bull. Soc. Franc. Minéral. Cristallog.* 81, 183–185.
- Gabriel, U., Gaudet, J., Spadini, L., Charlet, L., 1998. Reactive transport of uranyl in a goethite column: an experimental and modelling study. *Chem. Geol.*, 151, p. 107–128.
- Gailhanou, H., Blanc, P., Rogez, J., Mikaelian, G., Kawaji, H., Olives, J., Amouric, M., Denoyel, R., Burrelly, S., Montouillout, V., Vieillard, P., Fialips, C.I., Michau, N., Gaucher, E.C., 2012. Thermodynamic properties of illite, smectite and beidellite by calorimetric methods: enthalpies of formation, heat capacities, entropies and Gibbs free energies of formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 89, 279–301.
- Galambos, M., Krajnak, A., Roskopfova, O., Viglasova, E., R. Adamcova, R., Rajec, P., 2013. Adsorption equilibrium and kinetic studies of strontium on Mg-bentonite, Fe-bentonite and illite/smectite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 298, p. 1031-1040.
- Garrels, R.M, 1984. Montmorillonite/illite stability diagrams. *Clays Clay Min.* 32, 161-166.

- Gaucher, E., 1998. Interactions eaux-argiles : étude expérimentale. Thèse de doctorat, Université Denis Diderot (Paris VII), Paris.
- Gaudet J.P., Jegat, H., Vachaud, G., Wierenga, P.J., 1977. Solute transfer with exchange between mobile and immobile water, through unsaturated sand. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 41, p. 665-671.
- Gerke, H.H., van Genuchten, M.Th., 1993. A dual-porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media. *Water Resour. Res.*, 29, p. 305–319.
- Gerke, H.H., Köhne, J.M., 2004. Dual-permeability modeling of preferential bromide leaching from a tile-drained glacial till agricultural field. *J. Hydrol.*, 289, p. 239-257.
- Germann, P.F., Beven, K., 1985. Kinematic wave approximation to infiltration into soils with sorbing macropores. *Water Resour. Res.*, 21, p. 990–996.
- Gillot, G., 1964. Géologie des argiles. Masson & Cie, Paris.
- Goldberg, S., Glaubig, R. A., 1986. Boron Adsorption and Silicon Release by the Clay Minerals Kaolinite, Montmorillonite, and Illite. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 50, p. 1442-1448.
- Goldberg, S., Criscenti, L.J., Turner, D.R., Davis, J.A., Cantrell, K.J., 2007. Adsorption–desorption processes in subsurface reactive transport modeling. *Vadose Zone J.*, 6, p. 407-435.
- Gorgeon, L., 1994. Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris.
- Gossuin, Y., Colet, J.M., Roch, A., Muller, R.N., Gillis, P., 2002. Cesium Adsorption in Hydrated Iron Oxide Particles Suspensions: An NMR Study. *J. Mag. Reson.*, 157, p. 132–136.
- Gouy, G., 1910. Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte. *J. Phys. Théor. Appl.*, 9, p. 457-467.
- Guillaume, D., 2002. Etude expérimentale du système fer-smectite en solution à 80 et 300°C. Thesis, Univ. Henri Poincaré, Nancy.

- Heilman, M.D., Carter, D.L., Gonzalez C.L., 1965. The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil-surface area. *Soil Sci.*, 100, 409-413.
- Helmholtz, H.V., 1879. Studien über electrische Grenzsichten. *Annalen der Physik*, Volume 243, Issue 7, p. 337–382.
- Hiemstra T., De Wit J. C. M., and Van Riemsdijk W. H., 1989. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach. II. Application to various important (hydr)oxides. *J. Colloid Int. Sci*, 133, p. 105-117.
- Hiemstra, T., Riemsdijk, W.H., 1996. A surface structural approach to ion adsorption: the charge distribution (CD) model. *J. Colloid Int. Sci*, 179, p. 488-508.
- Hofmann, A., Beinum, W., Meeussen, J.C.L., Kretzschmar, R., 2005. Sorption kinetics of strontium in porous hydrous ferric oxide aggregates: II. Comparison of experimental results and model predictions. *J. Colloid Int. Sci*, 283, p. 29–40.
- Hsu, C-N., Liu, D-C., Chuang, C-L. 1994. Equilibrium and Kinetic Sorption Behaviors of Cesium and Strontium in Soils. *Appl. Radiat. Isot.*, 45, p. 981-985.
- Jacques, D., Šimůnek, J., Mallants, D., van Genuchten, M.T., 2008. Modelling coupled water flow, solute transport and geochemical reactions affecting heavy metal migration in a Podzol soil. *Geoderma*, 145, p. 449–461.
- Jacquier, P., Meier, P., Ly, J., 2001. Adsorption of radioelements on mixtures of minerals: Experimental study. *Appl. Geochem.*, 16, p. 85-93.
- Jacquier, P., Ly, J., Beaucaire, C., 2004. The ion-exchange properties of the Tournemire argillite, I. Study of the H, Na, K, Cs, Ca and Mg behaviour. *Appl. Clay Sci.*, 26, p. 163-170.
- Jarvis, N., 1994. The MACRO model (version 3.1): technical description and sample simulations. Reports and Dissertations 19, Swedish University of Agricultural Sciences, Department of Soil Science, Uppsala, p. 51.
- Kittrick, J.A., 1982. Solubility of two high-Mg and two high-Fe chlorites using multiple equilibria. *Clays Clay Min.*, 30, 167-169.

- Kittrick, J.A., 1984. Solubility measurements of phases in three illites. *Clays Clay Min.*, 32, 115-124.
- Kittrick, J.A., Peryea, F.J., 1988. Experimental validation of the monophase structure model for montmorillonite solubility. *Soil Sci.*, 52, 1199-1201.
- Kittrick, J.A., Peryea, F.J., 1989. The monophase model for magnesium-saturated montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 53, 292-295.
- Köhler, S.J., Bosbach, D., Oelkers, E.H., 2005. Do clay minerals dissolution reach steady state? *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 1997–2006.
- Köhler, S.J., Dufaud, F., Oelkers, E.H., 2003. An experimental study of the illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 3583–3594.
- Koning, A., Comans, R.N.J., 2004, Reversibility of radiocaesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 13, 2815–2823.
- Kurosawa, S., James, S.C., Yui, M., Ibaraki, M., 2006. Model analysis of the colloid and radionuclide retardation experiment at the Grimsel Test Site. *J. Colloids Interf. Sci.*, 298, 467–475.
- Landry, C.J., Koretsky, C.M., Lund, T.J., Schaller, M., Das, S., 2009. Surface complexation modeling of Co(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 3723-3737.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass mica and platinum. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 40 (9), p. 1361-1403.
- Larsson, M.H., Jarvis, N.J., 1999. Evaluation of a dual-porosity model to predict field-scale solute transport in a macroporous soil. *J. Hydrol.*, 215, p. 153–171.
- Latrille C., 2007. Présentation et caractéristiques techniques du Banc Expérimental pour l'Etude du Transport Insaturé (BEETI). Note Technique DPC/SECR 07-024 A, 30 pp.
- Latrille C., Hedhli B., 2008. Premières expériences de transport en milieu poreux saturé pour l'étude

de la dispersion hydrodynamique, Validation du dispositif BEETI. Note Technique DPC/SECR 08-047 A, 68 pp.

Latrille C., Cartalade A., 2010. New experimental device to study transport in unsaturated porous media. Water Rock Interaction 13- Birkle & Torres-Alvarado (eds) Taylor & Francis Group, Balkema Proceeding and Monographs in Engineering, Water and Earth Sciences, p.299-302.

Latrille C., Néel M.C., 2013. Transport study in unsaturated porous media by tracer experiment in a dichromatic X-ray experimental device. EPJ Web of Conferences, 50, 04002, Tracer 6 – Sixth International Conference on Tracers and tracing methods, 7p.

Limousin, G., Gaudet, J-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., Krimissa, M., 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. Appl. Geochem., 22, p. 249–275.

Lippmann, F., 1982. The thermodynamic status of clay minerals. Proc. 7th Int. Clay Conf, 1981, 475-485.

Lu, J., 2013. Développement de modèles prédictifs décrivant le couplage chimie-transport dans les sédiments naturels. Thèse de doctorat. Université de Poitiers, Poitiers.

Lu, J., Tertre, E., Beaucaire, C., 2014. Assessment of a predictive model to describe the migration of major inorganic cations in a Bt soil horizon. Appl. Geochem., 41, 151-162.

Ly, J., Stammose, D., Pitsch H., 1991. Description of actinides sorption onto clay by ion exchange mechanism. Migration 91, Jerez de la Frontera, Espagne.

Maes, E., Delvaux, B., Thiry, Y., 1999. Influence of the nature of clay on the fixation of radiocaesium traces in an acid brown earth-podzol weathering sequence. Eur. J. Soil Sci., Volume 50, Issue 1, p. 117-125.

Mareschal, L., Ranger, J., Turpault, M.P., 2009. Stoichiometry of a dissolution reaction of a trioctahedral vermiculite at pH 2.7. Geochim. Cosmochim. Acta, 73, p. 307-319.

Mattson, S., Wiklander, L., 1940. The “amphoteric” double layer and the double ionic exchange in

soils. *Trans. Faraday Soc.*, 35, 306-319.

Mayer, K.U., Frind, E.O., Blowes, D.W., 2002. Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. *Water Resour. Res.*, 38, 1174.

May, H.M., Kinniburgh, D.G., Helmke, P.A., Jackson, M.L., 1986. Aqueous dissolution, solubilities and thermodynamic stabilities of common aluminosilicate clay minerals: Kaolinite and smectites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, p. 1667-1677.

Meunier, A., 2003. *Argiles*. Contemporary Publishing International, GB Science Publisher, 1012, 435 p.

Michot, L.J., Villieras, F., Francois, M., Yvon, J., LeDred, R., Cases, J.M., 1994. The structural microscopic hydrophilicity of talc. *Langmuir* 10, p. 3765–3773.

Michot, L., Bihannic, I. Porsch, K., Maddi, S., Baravian, C., Mougél, J., Levitz, P., 2004. Phase diagrams of Wyoming Na-montmorillonite clay. Influence of particle anisotropy. *Langmuir* 20, 10829–10837.

Miller R.J. 1968. Electron micrographs of acid-edge attack of kaolinite. *Soil Sci.*, 105, 166-171.

Mills, R., Lobo, V.M.M., 1989. *Self-diffusion in Electrolyte Solutions: A Critical Examination of Data Compiled from the Literature*, Elsevier, Amsterdam. 346p.

Missana, T., Garcia-Gutierrez, M. Alonso, U., 2004. Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. *Appl. Clay Sci.* 26, 137–150.

Missana, T, Garcia-Gutierrez, M, Alonso, U., 2008. Sorption of strontium onto illite/smectite mixed clays. *Phys. Chem. Earth.* 33, 156–162.

Missana, T., Garcia-Gutierrez, M., Alonso U., 2014a. Modelling of Cs sorption in natural mixed-clays and the effects of ion competition. *Appl. Geochem.* 49, p. 95-102.

Missana, T., Benedicto, A., Garcia-Gutierrez, M., Alonso U., 2014b. Modeling cesium retention

- onto Na-, K- and Ca-smectite: Effects of ionic strength, exchange and competing cations on the determination of selectivity coefficients. *Geochim. Cosmochim. Acta* 128, 266-277.
- Morel R., 1996. *Les sols cultivés*. Lavoisier, Paris.
- Muljadi, D., Posner, A. M., Quirk, J. P., 1966. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudoboehmite. Part I. The isotherms and the effect of pH on adsorption. *J. Soil Sci.*, 17, 212-229
- Nkedi-Kizza, P., Biggar, J. W., van Genuchten, M. Th., Wierenga, P. J., Selim, H. M., Davidson, J. M., Nielsen, D. R., 1983. Modeling tritium and chloride 36 transport through an aggregated Oxisol. *Water Resour. Res.*, 19, p. 691–700.
- Nolin, D., 1997. *Rétention de radioélément à vie longue par des matériaux argileux-Influence d'anions contenus dans les eaux naturelles*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris.
- Nulens, K.H.L., Toufar H., Janssens, G.O.A., Schoonheydt, R.A., Johnston, C.T., 1998. Clay minerals and clay mineral–water interactions: a combined EEM–Monte Carlo study. Yamagishi, A., Aramata, A., Taniguchi, M. (Eds.), *The Latest Frontiers of the Clay Chemistry*. Proceedings of the Sapporo Conference on the Chemistry of Clays and Clay Minerals, 1996. The Smectite Forum of Japan, Sendai, p. 116–133.
- Ohnuki T. 1994. Sorption characteristics of strontium on sandy soils and their components. *Radiochim. Acta*, 64, p. 237-245.
- Ohnuki T., Kozai N., 1994. Sorption characteristics of radioactive cesium and strontium on smectite. *Radiochim. Acta*, 66/67, p. 327-331.
- Padilla, I.Y., Yeh, T.C.J., Conklin, M.H., 1999. The effect of water content on solute transport in unsaturated porous media. *Water Resour. Res.*, 35, 3303-3313.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQ C (Version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. *Water Resour. Invest. Report* 99–4259.

Parkman, R. H., Charnock, J. M., Livens, F.R., Vaughan, D.J., 1998. A study of the interaction of strontium ions in aqueous solution with the surfaces of calcite and kaolinite. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Volume 62, p. 1481–1492.

Payne, T.E., Davis, A.D., Ochs, M., Olin, M., Tweed, C.J., 2004. Uranium adsorption on weathered schist—intercomparison of modeling approaches. *Radiochim. Acta* 92, 651–661.

Peynet, V., 2003. Rétention d'actinides et de produits de fission par des phases solides polyminérales. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris.

Pfannkuch, H.O. 1963. Contribution à l'étude des déplacements de fluides miscibles dans un milieu poreux. *Revue de l'Institut Français de Pétrole* 2, pp. 215–270.

Poinssot, C., Baeyens, B., Bradbury, M.H., 1999. Experimental studies of Cs, Sr, Ni and Eu sorption on Na-illite and the modelling of Cs sorption. Nagra Technical Report 99-04.

Porro, I., Wierenga, P. J., Hills, R.G., 1993. Solute transport through large uniform and layered soil columns, *Water Resour. Res.*, 29, 1321-1330.

Rafferty, P., Shiao, S.Y., Binz, C.M., Meyer, R.E., 1981. Adsorption of Sr(II) on clay minerals: effects of salt concentration, loading and pH. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 797-805.

Reich, T.J., Das, S., M., Koretsky, C.M., Lund, T.J., Landry, C.J., 2010; Surface complexation modeling of Pb(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite. *Chem. Geol.* 275, 262-271.

Reinoso-Maset, E., Ly, J., 2014. Study of major ions sorption equilibria to characterize the ion exchange properties of kaolinite. *J.Chem. and Eng. Data*, 59 (12), p. 4000-4009.

Righi, D., Petit, S., Bouchet A., 1993. Characterization of hydroxy-interlayered vermiculite and illite/smectite interstratified minerals from the weathering of chlorite in a cryorthod. *Clays Clay Min.*, 41, 484-495.

Robin,V., Tertre, E., Beaufort, D., Regnault, O., Sardini, P., Descostes, M., 2015. Ion exchange reactions of major inorganic cations (H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+) on beidellite: experimental results and new thermodynamic database. Towards a better prediction of contaminant mobility in

natural environments. *Appl. Geochem.* 59, 74–84.

Rosenberg, P.E., Kittrick, J.A., Aja, S.U., 1990 Mixed-layer illite/smectite: a multiphase model. *Am. Miner.*, 75, 1182-1185.

Rozalen, M. L., Brady, P. V., Huertas F. J. 2009. Experimental study of the effect of pH on the kinetics of montmorillonite dissolution. *Geochim. Comochim. Acta*, 73, 3752–3766.

Samper, J., Ma, H., Cormenzana, J.L., Lu, C., Montenegro, L., Cuñado, M.A., 2010. Testing K_d models of Cs^+ in the near field of a HLW repository in granite with a reactive transport model. *Phys. Chem. Earth*, 35, p. 270-283.

Sauzéat, E., Villiéras, F., François, M., Pelletier, M., Barrès, O., Yvon, J., Guillaume, D., Dubessy, J., Peiffert C., Mosser-Ruck R. & Cathelineau M. (2000) Caractérisation minéralogique, cristallographique et texturale de l'argile MX80. Rapport ANDRA C RP 0LEM 01-001.

Savoye, S., Beaucaire, C., Fayette, A., Herbette, M., Coelho, D., 2012. Mobility of caesium through the Callovo-Oxfordian claystones under partially saturated conditions. *Environ. Sci. Technol.* 46, 2633–2641..

Savoye, S., Beaucaire, C., Grenut, B., Fayette, A., 2015. Impact of the solution ionic strength on strontium diffusion through the Callovo-Oxfordian clayrocks: an experimental and modelling study. *Appl. Geochem.*, 61, 41e52.

Sawhney, B.L., 1970. Potassium and cesium ion selectivity in relation to clay mineral structure. *Clays Clay Min.*, 18, p. 47-52.

Sawhney, B.L., 1972. Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: a review. *Clays Clay Min.*, 20, p. 93-100.

Schaller, M., Koretsky, C.M., Lund, T.J., Landry, C.J., 2009. Surface complexation modeling of Cd(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite. *J. Colloids Interf. Sci.* 339, 302–309.

Schindler, P.W., Kamber, HR., 1968. Die Aciditate von Silanogruppen. *Helv. Chim. Acta*, 51, 203

p. 1781–1786.

Schindler, P. W., Stumm, W., 1987. The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals. *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface*. John Wiley and Sons, New York, p. 83-110.

Schofield, R.K., 1950. Effect of pH on electric charges carried by clay particles. *J. Soil Sci.*, Volume 1, Issue 1, p. 1-8.

Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2000. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. WILEY-VCH, Germany.

Sikalidis, C.A., Misaelides, P., Alexiades, C.A., 1988. Caesium selectivity and fixation by vermiculite in the presence of various competing cations. *Environ. Pollut.*, 52, p. 67-79.

Šimůnek, J., K. Huang, M. Šejna, and M. Th. van Genuchten, 1998. The Hydrus-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. Version 1.0. IGWMC - TPS - 70, International Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Colorado.

Small, T.D., Warren, L.A., Roden, E.E., Ferris, F.G., 1999. Sorption of Strontium by Bacteria, Fe(III) Oxide, and Bacteria-Fe(III) Oxide Composites. *Environ. Sci. Technol.*, 33, p. 4465-4470.

Sposito, G., 1984. *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press, New-York.

Sposito, G., 1996. *Chemical equilibria and kinetics in soils*. Oxford University Press, New-York.

Siroux, B., Beaucaire, C., Benedetti, M.F., Reiller, P.E., (soumis). Adsorption of strontium and cesium onto a Na-MX80 bentonite: experiments and building of a coherent thermodynamic modelling. *Appl. Geochem.*

Srodon, J., 1980. Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction. *Clays Clay Min.*, 28, 401-411.

Staunton S., Roubaud, M., 1997. Sorption of ^{137}Cs on montmorillonite and illite : effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clays Clay Min.*, 45(2), p. 251-260.

Steeffel, C.I., Carroll, S., Zhao, P., Roberts, S., 2003. Cesium migration in Hanford sediment: a multisite cation exchange model based on laboratory experiments. *J. Cont. Hydrol.*, 67, p. 219 – 246.

Steeffel, C.I., Appelo, C.A.J., Arora, B., Jacques, D., Kalbacher, T., Kolditz, O., Lagneau, V., Lichtner, P.C., Mayer, K.U., Meeussen, J.C.L., Molins, S., Moulton, D., Shao, H., Šimůnek, J., Spycher, N., Yabusaki, S.B., Yeh, G.T., 2015. Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Comput. Geosci.*, 19, p. 445-478.

Stern, O., 1924. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 30, p. 508.

Stoessel, R. K., 1979. Refinements in a site-mixing model for illites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, p. 1151-1159.

Stumm, W., Huang, C. P., Jenkins, S. R., 1970. Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems. *Croat. Chem. Acta*, 42, p.223-231.

Stumm, W., 1992. *Chemistry of the solid-water interface: Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*. Wiley-Interscience, New-York.

Szenknect, S., 2003. Transfert de radioéléments en zone non saturée: étude expérimentale et modélisation appliquées au site pilote de Tchernobyl. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble.

Tardy, Y., Fritz, B., 1981. An ideal solid solution model for calculating solubility of clay minerals: *Clay Min.*, 16, 361-373.

Tertre, E., Berger, G., Castet, S., Loubet, M., Giffaut, E., 2005. Experimental sorption of Ni^{2+} , Cs^+ and Ln^{3+} onto montmorillonite up to 150°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 21, 4937-4948.

Tertre, E., Beaucaire, C., Coreau, C., Juery, A., 2009. Modelling Zn(II) sorption onto clayey sediments using a multi-site ion-exchange model. *Appl. Geochem.*, 24, p. 1852–1861.

Tertre, E., Prêt, D., Ferrage, E., 2011a. Influence of the ionic strength and solid/solution ratio on Ca(II)-for-Na⁺ exchange on montmorillonite. Part 1: Chemical measurements, thermodynamic modeling and potential implications for trace elements geochemistry. *J. Colloid Int. Sci.*, 353, 248–256.

- Tertre, E., Ferrage, E., Bihannic, I., Michot, L.J., Prêt, D., 2011b. Influence of the ionic strength and solid/solution ratio on Ca(II)-for-Na⁺ exchange on montmorillonite. Part 2: Understanding the effect of m/V ratio. Implications for pore water composition and element transport in natural media. *J. Colloid Int. Sci.*, 363, 334–347.
- Tertre, E., Page, J., Beaucaire, C., 2012. Ion Exchange Model for Reversible Sorption of Divalent Metals on Calcite: Implications for Natural Environments. *Environ. Sci. Technol.*, 46, p. 10055–10062.
- Tertre, E., Hubert, F., Bruzac, S., Pacreau, M., Ferrage, E., Prêt, D., 2013. Ion exchange reactions on clay minerals coupled with advection/dispersion processes; application to Na⁺/Ca²⁺ exchange on vermiculite; reactive transport modeling, batch and stirred flow-through reactor experiments. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, July 01, 2013, Volume 112, p. 1-19.
- Thiessen, P.A., 1942. Wechselseitige Adsorption von Kolloiden. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 48, p. 675–681.
- Torstenfelt B., Andersson K., Allard B., 1982. Sorption of cesium and strontium on rocks and minerals. *Chem. Geol.*, 36, p. 123-137.
- Tournassat, C., Ferrage, E., Poinssignon, C., Charlet, L., 2004. The titration of clay minerals. Part II. Structure based model and implications for clay reactivity. *J. Colloid Int. Sci.*, 273, p. 234-246.
- Trémillon, B., 1965. Les séparations par les résines échangeuses d'ions. Gauthier-Villars, Paris.
- Vandenhove, H., Van Hees, M., Wouters, K., Wannijn, J., 2007. Can we predict uranium bioavailability based on soil parameters? Part 1: effect of soil parameters on soil solutions uranium concentration. *Environ. Pollut.* 145, 587–595.
- Valocchi A.J., 1990. Use of temporal moment analysis to study reactive solute transport in aggregated porous media. *Geoderma* 46, 233-247.
- Van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P., 2003. Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Comput. Geosci.*, 29, p. 265–275.
- Van Genuchten, M.T., Wierenga, P.J., 1976. Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media I. Analytical Solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 40, p. 473-480.

- Van Genuchten, M.T., Wierenga, P.J., 1977. Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media II. Experimental evaluation with tritium ($^3\text{H}_2\text{O}$). *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 41, p. 272-278.
- Van Genuchten, M.T., Šimůnek, J., 1996. Evaluation of pollutant transport in the unsaturated zone. In P.E. Rijtema and V. Eliáš (ed.) *Regional approaches to water pollution in the environment*. NATO ASI Series: 2. Environment, p. 139-172. Kluwer, Dordrecht, The Netherlands.
- Van Olphen, H., 1951. Rheological phenomena of clay soils in connection with the charge distribution of the micelles. *Discuss. Faraday Soc.*, 11, p. 82-84.
- Van Olphen, H., Fripat, JJ., 1979. *Data Handbook for Clay Materials and Other Non-metallic Minerals*. Pergamon, New-York, 346 pp.
- Voegelin, A., Vulava, V.M., Huhnen, F., Kretzschmar, R., 2000. Multicomponent transport of major cations predicted from binary adsorption experiments. *J. Cont. Hydrol.*, 46, p. 319–338.
- Voegelin, A., 2001. Competitive sorption and transport of heavy metal cations in soils. Thèse de doctorat, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich.
- Vulava, V.M., Kretzschmar, R., Barmettler, K., Voegelin, A., 2002. Cation competition in a natural subsurface material: prediction of transport behaviour. *Water Resour. Res.*, 38, p. 71-77.
- Wahlberg, J.S, Fishman M.J., 1962. Adsorption on cesium on clay minerals. *Geological survey bulletin* 1140-A.
- Wahlberg, J.S, Baker, J.H., Vernon, R.W., Dewar, R.S., 1969. Exchange adsorption of strontium on clay minerals. *Geological survey bulletin* 1140-C.
- Wang, G., Staunton, S., 2005. Evolution of Sr distribution coefficient as a function of time, incubation conditions and measurement technique. *J. Environ. Radioactiv.*, 81, p. 173-185.
- Way, J.T., 1850. On the power of soils to absorb manure. *Journal of the Royal Agricultural Society of England*, 11, p. 313–379.
- Wierenga, P. J., and van Genuchten, M. Th., 1989, Solute transport through small and large unsaturated soil columns. *Ground Water*, 27, 35-42.

Yariv, S., 1992. Wettability of clay minerals. Schrader, M.E., Loeb, G. (Eds.), *Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications*. Plenum Press, New-York, p. 279-326.

Yates, D. E., Levine, S., Healy, T. W., 1974. Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface. *J. Chem. Soc., Faraday Transactions, I*, 70, p. 1807-1818.

Yoshida, N., Kanda, J., 2012. Tracking the Fukushima radionuclides. *Science*, 336, 1115–1116.

Zachara, J.M., Cowan, C.E., Resch, C.T., 1991. Sorption of divalent metals on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Volume 55, p. 1549-1562.

Zachara, J.M., Smith, S.C., Liu, C, McKinley, J.P., Sernea, R.J., Gassman, P.L., 2002. Sorption of Cs^+ to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, p. 193-211.

ANNEXE 1 : INVENTAIRE DES DONNEES DE RETENTION DE LA LITTERATURE SUR L'ILLITE ET LA SMECTITE

Tableau 32. Données de rétention de Na, K, Ca, Sr et Cs sur l'illite

Elément	Auteurs	Type de courbe	Taille de particule	Rapport solide-solution (g/L)	Concentration, force ionique, pH	CEC (meq/100g)
Na	Ly et al. (1991), Gorgeon (1994)	Courbes de saturation en fonction du pH	Na-illite du Puy < 80 µm	10	[Na] _i =0,02 M	24,8
	Poinssot et al. (1999)	Courbes de saturation en fonction du pH	Na-illite du Puy < 0,5 µm	1,5-1,9	[Na] _i =0,02 M	22,5
K	Gaucher (1998)	Courbes de saturation en fonction du pH	K-illite du Puy < 63 µm	20	[K] _i =0,01 M	23,2
Sr	Wahlberg et al. (1965)	Isothermes Sr en fonction de la concentration	Illite Fithian		[Na] _i =0,2-0,1-0,02-0,01 M	15
					[K] _i =0,2-0,1-0,02-0,01 M	
					[Mg] _i =0,007-0,0014-0,0007-0,00014-0,00007 M	
					[Ca] _i =0,1-0,05-0,01-0,005-0,001 M	
	Rafferty et al. (1981)	Isothermes Sr en fonction du pH	Illite de l'Oklahoma	-	[Na] _i =0.5-0,1-0,05-0.01 M pH=5	10.1
		Isothermes Sr en fonction de la concentration			[Na] _i =0,1-0,05-0.005 M pH=5	

	Poinssot et al. (1999)	Isothermes Sr en fonction du pH	Na-illite du Puy < 0,5 μm	1,5-1,9	[Na] _i =0,1M [Na] _i =0,01M [Sr] _i = 10 ⁻⁹	22,5
	Bradbury et al. (2005)	Isotherme Sr en fonction de la concentration	Illite du Puy < 0,5 μm	1,8	[Na] _i =0,1M pH=7	22,5
	Missana et al. (2008)	Isothermes Sr en fonction du pH	Illite de Silver Hill	0,5-2	[Na] _i =0,1M [Na] _i =0,2M [Sr] _i =1,8.10 ⁻⁹	17
		Isothermes Sr en fonction de la concentration			[Na] _i =0,1M [Na] _i =0,2M pH=6.5	
	Altmann et al. (2014) (SCK-CatClay)	Isothermes Sr en fonction du pH	Na-illite du Puy <100 μm	1-5	[Na] _i =0,1M [Na] _i =0,01M [Sr] _i = 10 ⁻⁸ -5.10 ⁻⁹	19
	Altmann et al. (2014) (KIT-CatClay)	Isothermes Sr en fonction de la concentration		2	[Na] _i =0,1M pH=5,5 pH=8,3	
Cs	Wahlberg et Fishman (1962)	Isothermes Cs en fonction de la concentration	Illite Fithian		[Na] _i =0,2-0,1-0,02-0,01-0,002 M	15
					[K] _i =0,2-0,1-0,02-0,01-0,002 M	
	Gorgeon (1994)	Courbe de saturation en fonction du pH	Illite du Puy < 80 μm	10	[Cs] _i =0,02 M	CEC 24.8
	Poinssot et al. (1999)	Isotherme Cs en fonction du pH	Illite du Puy < 0,5 μm	1,5-1,9	[Na] _i =0,1M	22,5
		Isotherme Cs en fonction de la concentration			[Na] _i =0,1M pH=7	

	Missana et al. (2014a)	Isotherme Cs en fonction de la concentration	Illite de Rojo Carbonero < 2 µm	1-3	[Ca] _i =0,035M (I=0,1M) pH=7	19
--	------------------------	---	---------------------------------	-----	---	----

Tableau 33. Données de rétention de Na, K, Ca, Sr et Cs sur la smectite

Elément	Auteurs	Type de courbe	Taille de particule	Rapport solide-solution (g/L)	Concentration, force ionique, pH	CEC (meq/100g)
Na	Gorgeon (1994)	Courbes de saturation en fonction du pH	Na-montmorillonite SWy-2 < 80 µm	10	[Na] _i =0,02 M	79,2 meq/100g
	Nolin (1997)	Courbes de saturation en fonction du pH	Na-montmorillonite SWy-2	25	[Na] _i =0,02 M	104,5
	Peynet (2003)	Courbes de saturation en fonction du pH	Bentonite SPV < 63µm	11	[Na] _i =0,02 M	
	Tournassat et al. (2004)	Courbes de saturation en fonction du pH	MX-80	4,69	[Na] _i =0,02 M	76
K	Gaucher (1998)	Courbes de saturation en fonction du pH	Bentonite SPV < 63 µm	8	[K] _i =0,01 M	64,2
Ca	Peynet (2003)	Courbes de saturation en fonction du pH	Bentonite SPV < 63µm	11	[Na] _i =0,02 M	
		Isothermes Cs en fonction de la concentration			[Na] _i =0,05 M pH=6,4-10,2	

	Tournassat et al. (2004)	Courbes de saturation en fonction du pH	MX-80	3,03 1,53	[Ca] _i =0,007 [Ca] _i =0,05 M	76
Sr	Wahlberg et al. (1965)	Isothermes Sr en fonction de la concentration	Montmorillonite de Burns (Mississippi)		[Na] _i =0,2-0,1-0,02-0,01 M	130
					[K] _i =0,2-0,1-0,02-0,01 M	
					[Mg] _i =0,007-0,0014-0,0007-0,00014-0,00007 M	
					[Ca] _i =0,1-0,05-0,01-0,005-0,001 M	
	Rafferty et al. (1981)	Isothermes Sr en fonction de la concentration	Na-montmorillonite SWy-1	-	[Na] _i =0,1-0,5-10 M pH=5	95
	Missana et al. (2008)	Isothermes Sr en fonction du pH	Montmorillonite FEBEX	0,5-2	[Na] _i =0,5-0,1-0,01-0,002 M [Sr] _i = 1,6.10 ^{-6M}	102
		Isothermes Sr en fonction de la concentration			[Na] _i =0.1-0.05-0.01 M pH=6.5	
	Siroux et al. (2017)	Isothermes Sr en fonction du pH	Montmorillonite MX-80	3,73	[Na] _i =0,1 M [Na] _i =0,05 M	100
		Isotherme Sr en fonction de la concentration			[Na] _i =0,15 M	
Cs	Wahlberg et Fishman (1962)	Isothermes Cs en fonction de la concentration	Montmorillonite de Burns (Mississippi)		[Na] _i =0,2-0,1-0,02-0,01-0,002 M	130
			Montmorillonite de Santa Rita (Nouveau		[K] _i =0,2-0,1-0,02-0,01-0,002 M	116
					[Mg] _i =0,1-0,05-0,01-0,005-	

			Mexique)		0,001 M	
					[Ca] _i =0,1-0,05- 0,01-0,005- 0,001 M	
	Gorgeon (1994)	Courbe de saturation en fonction du pH	Na- montmorillo nite Swy-2 < 80 µm	10	[Cs] _i =0,02 M	
		Isotherme Cs en fonction du pH			[Na] _i =1 M	
	Gaucher (1998)	Courbe de saturation en fonction du pH	Bentonite SPV < 63µm	8	[Cs] _i =0,02 M	
	Peynet (2003)	Courbe de saturation en fonction du pH	Bentonite SPV < 63µm	11	[Cs] _i =0,02 M	
		Isotherme Cs en fonction du pH			[Na] _i =1 M	
	Tertre (2005)	Isothermes Cs en fonction du pH	Montmorillo nite MX-80	2,5	[Na] _i =0,5 M [Na] _i =0,025 M	102
	Missana et al. (2014b)	Isothermes Cs en fonction de la concentration	Montmorillo nite FEBEX	0,5–3,5	[Na] _i =1-0,2-0,1- 0,01-0,001 M pH=6,5 [K] _i =0,1 M [K] _i =0,01 M pH=6,5 [Ca] _i =0,1 M [Ca] _i =0,03 M pH=6,5	102
	Siroux et al. (2017)	Isotherme Cs en fonction du pH	Montmorillo nite Swy-2 < 63 µm	3,73	[Na] _i =0,1 M	100

ANNEXE 2 : GAMME D'ETALONNAGE POUR L'ANALYSE DE CATIONS

PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

La gamme d'étalonnage utilisée pour la mesure de cation par chromatographie ionique se trouve Tableau 21. Les échantillons ont été dilués afin de se trouver des concentrations en milieu de gamme.

Tableau 34. Gamme d'étalonnage pour l'analyse de cations par chromatographie ionique.

	Na (mmol/L)	K (mmol/L)	Mg (mmol/L)	Ca (mmol/L)
Etalon 1	0.057	0.052	0.054	0.051
Etalon 2	0.201	0.350	0.513	0.504
Etalon 3	0.400	0.591	0.794	0.797
Etalon 4	0.591	0.796	0.994	0.995
Etalon 5	0.798	1.199	1.190	1.201
Etalon 6	0.876	1.814	1.536	1.517

ANNEXE 3 : PROTOCOLES UTILISES PAR ERM (BOUCHET (2016))

Les méthodes analytiques utilisées par ERM de manière usuelle sont décrites en détail dans les modes opératoires associés au manuel d'assurance qualité de la société (ERM, 2001). Leur description ne sera donc pas systématiquement reprise dans le présent rapport où seuls quelques points seront détaillés.

Pour les fractions granulométriques séparées, les analyses sont réalisées après destruction de la matière organique à l'eau oxygénée. Cette destruction est réalisée comme suit :

- * Pesée de l'échantillon dans un bécher de 800 ml,
- * Ajout d'environ 100 ml d'eau distillée,
- * Ajout de 15 à 20 ml d'eau oxygénée à 20 volumes,
- * Recouvrir d'un verre de montre et chauffer sur une plaque chauffante,
- * Ajouter de l'eau oxygénée jusqu'à élimination totale de la matière organique (fin de l'effervescence)
- * Laver l'échantillon à l'eau distillée.

Le taux de carbonates est mesuré par calcimétrie Bernard (précision : 2%).

L'acquisition des diffractogrammes de rayons X est réalisée sur un diffractomètre Bruker D8 Advance A25 équipé d'un goniomètre vertical et muni d'un détecteur rapide de type LynxEye. Le tube de rayons X est à anode de cuivre (radiation Cu K α). Les conditions d'analyse sont 40 kV et 40 mA. Les diffractogrammes sont enregistrés et traités sur micro-ordinateur.

A partir de l'échantillon (roche totale ou fraction granulométrique séparée), un diffractogramme de poudre désorientée (après broyage à 200 μ m de la matière récupérée et séchée) est enregistré afin de déterminer les phases cristallisées présentes en quantité supérieure à leur seuil de détection. L'identification des phases cristallisées présentes à partir des diffractogrammes de poudre est effectuée avec le logiciel EVA (DIFFRACplus BASIC, BRUKER) ; il opère par comparaison des résultats expérimentaux avec les informations fournies par la base de données de l'ICDD (International Center for Diffraction Data) [qui reprend le fichier J.C.P.D.S. (base de données du "Joint Committee on Powder Diffraction Standards")] et avec la base de données I.C.S.D. (Inorganic Crystal Structure Database).

Pour l'étude spécifique des minéraux argileux, une préparation orientée est utilisée. Deux diffractogrammes sont enregistrés : un diffractogramme de lame naturelle (c'est-à-dire enregistré à l'air ambiant) et un diffractogramme de lame saturée à l'éthylène glycol afin d'identifier avec

précision les différents minéraux argileux. L'avantage des préparations orientées est d'augmenter l'intensité des raies (00l) des minéraux argileux, ce qui rend plus facile leur identification et améliore la statistique de comptage pour le traitement informatique ultérieur. De plus, ces préparations facilitent la mise en oeuvre des traitements classiquement utilisés en minéralogie des argiles. Les diffractogrammes sont enregistrés de 2.5 à $35^\circ 2\theta$. Ce domaine angulaire regroupe les petits angles, où sont réunies les raies les plus intenses des minéraux argileux et des portions de diffractogramme où se trouvent des raies moins intenses, mais parfois déterminantes pour l'identification (Brown et Brindley, 1980). L'enregistrement dans ces domaines angulaires est notamment indispensable pour bien caractériser les minéraux argileux interstratifiés (Reynolds, 1980).

L'identification préliminaire des minéraux argileux est réalisée sur le domaine angulaire englobant les positions $d > 7\text{\AA}$ car l'exploration de cette zone peut suffire pour une identification rapide. Le programme ClayXR (Bouchet, 1992) est utilisé pour cette étape. Cette identification préliminaire des minéraux argileux est complétée et vérifiée par les informations apportées par l'étude de l'enregistrement dans le domaine angulaire correspondant à $d < 7\text{\AA}$ (soit au-delà de $15^\circ 2\theta$, Cu K α).

D'éventuels compléments d'information (notamment pour les minéraux argileux interstratifiés) sont obtenus en comparant les résultats expérimentaux avec des diffractogrammes théoriques calculés avec le programme NEWMOD[®] (Reynolds, 1985).

La C.E.C. est mesurée selon la méthode au chlorure de magnésium, développée au laboratoire de Pédologie de l'Université de Poitiers et décrite par Righi et al. (1993) : saturation de l'échantillon au chlorure de magnésium, lavage à l'éthanol pour éliminer l'excès de MgCl₂, échange du Mg²⁺ par NH₄⁺, puis dosage du Mg²⁺ en absorption atomique.

L'analyse chimique quantitative des éléments majeurs (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn et Fe) est réalisée par voie humide en spectrométrie d'absorption atomique. Un spectromètre AA240FS de marque Varian est utilisé. La série d'étalons pour le dosage des solutions est obtenue à partir de roches et de minéraux standards (Roubault et al., 1970). La perte au feu est calculée par la variation de masse mesurée sur environ 300 milligrammes de matière sèche minimum avant et après chauffage au four à 1080°C pendant 8 heures dans un creuset réfractaire. La spectrométrie d'absorption atomique est particulièrement adaptée à l'analyse de la composition chimique des silicates.

L'estimation semi-quantitative des proportions des différentes phases identifiées est réalisée à l'aide d'un calcul normatif basé sur l'analyse chimique du matériau. Les mesures de la C.E.C. et du

taux de carbonates de chaque échantillon permettent de contrôler les résultats du calcul et d'éliminer certaines solutions qui seraient visiblement erronées. La méthode utilisée est similaire à celle décrite par Calvert et al. (1989).

Préalablement au calcul, il est nécessaire de choisir la composition des minéraux majeurs de l'échantillon. Si cela est relativement facile pour des minéraux de composition fixe (quartz, kaolinite, etc...), il n'en est pas de même pour la plupart des minéraux argileux qui correspondent non pas à une composition fixe donnée, mais à une gamme de compositions. Le choix d'une composition trop éloignée de la composition réelle du minéral présent peut conduire à des inepties si aucun contrôle n'est exercé. Il est évident que la variabilité des compositions chimiques de nombreux minéraux argileux entraînera des incertitudes sur les quantités estimées bien plus importantes qu'elles ne le seraient si l'on travaillait sur des minéraux de composition invariable ou connue.

Les diffractogrammes obtenus sont présentés Fig. 25.

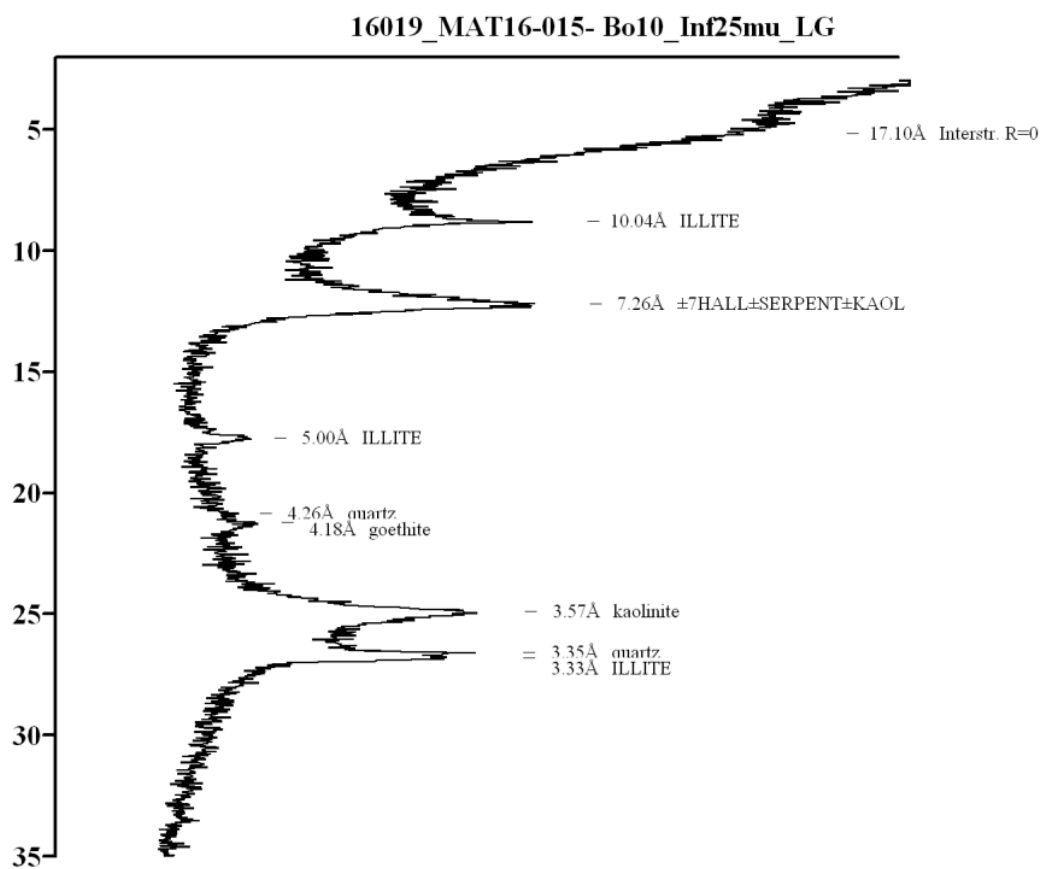
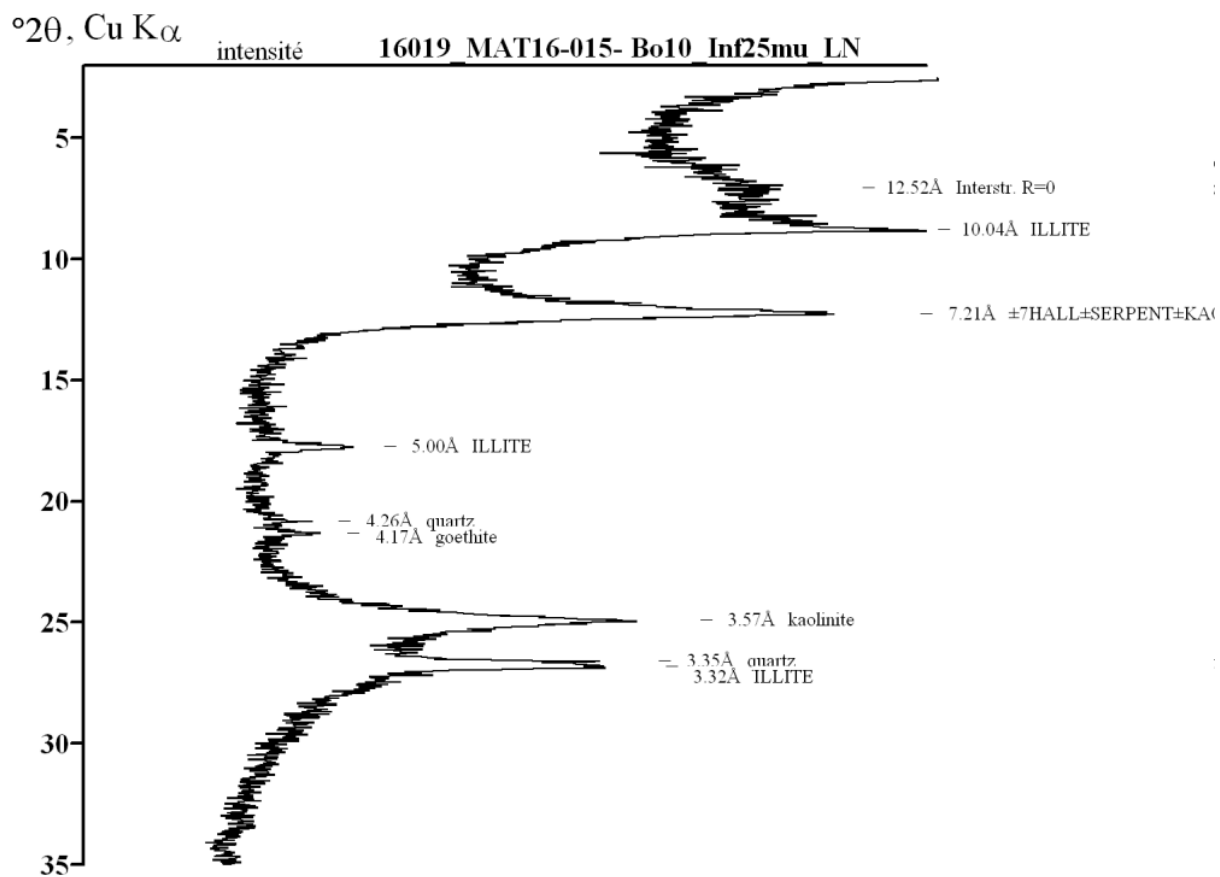
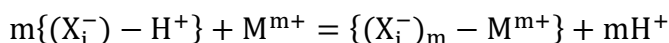


Figure 89. Diffractogrammes obtenus par ERM sur la fraction < 25µm de Ca-BO10

ANNEXE 4 : CORRECTION DES COEFFICIENTS DE SELECTIVITE

Correction des coefficients de sélectivité pour être intégrer à PHREEQC

Equation d'échange d'ions sur un site X_i :



Constante d'équilibre :

$$K_{mH^+/M^{m+}}^i = \frac{((X_i^-)_m - M^{m+})(H^+)^m}{(X_i^- - H^+)^m (M^{m+})}$$

() : activité des espèces

Théorie des échangeurs d'ions multi-site (TEI)

Coefficient de sélectivité TEI :

$$K_{H^+/M^{m+}}^{*i} = \frac{[(X_i^-)_m - M^{m+}][H^+]^m \gamma_{H^+}^m}{[(X_i^-) - H^+]^m [M^{m+}] \gamma_{M^{m+}}^{m+}} = \frac{[(X_i^-)_m - M^{m+}] \cdot 10^{-m \cdot pH}}{[(X_i^-) - H^+]^m [M^{m+}] \gamma_{M^{m+}}^{m+}}$$

$[(X_i^-)_m - M^{m+}]$ la concentration des ions M^{m+} adsorbés (mol/kg)

$[M^{m+}]$ la concentration des ions M^{m+} en solution (mol/L)

$\gamma_{M^{m+}}$ le coefficient d'activité des ions M^{m+} en solution (L/mol).

Formalisme Gaines-Thomas

Coefficient de sélectivité Gaines-Thomas:

$$K_{mH^+/M^{m+}}^{GT} = \frac{\frac{m[(X_i^-)_m - M^{m+}]}{CEi} [H^+]^m \gamma_{H^+}^m}{\left(\frac{[(X_i^-) - H^+]}{CEi}\right)^m [M^{m+}] \gamma_{M^{m+}}^{m+}} = \frac{m[(X_i^-)_m - M^{m+}] [H^+]^m \gamma_{H^+}^m (CEi^{m-1})}{[(X_i^-) - H^+]^m [M^{m+}] \gamma_{M^{m+}}^{m+}}$$

$$K_{mH^+/M^{m+}}^{GT} = m CEi^{m-1} K_{H^+/M^{m+}}^{*i}$$

Coefficient Gaines-Thomas à intégrer dans PHREEQC :

$$K_{mH^+/M^{m+}}^{GT} = m CEi^{m-1} K_{H^+/M^{m+}}^{*i}$$

ANNEXE 5: COEFFICIENTS DE SELECTIVITE DU MILIEU SODIQUE

Des coefficients de sélectivité ont également été obtenus en milieu sodique à partir d'études de la littérature (Tableau 2).

Tableau 35. Concentrations de sites et coefficients de sélectivité de l'illite et de la smectite en milieu sodique

	Sites	CE _i (meq/100g)	Log K _{H⁺/Na⁺} ⁱ	Log K _{2H⁺/Sr²⁺} ⁱ	Log K _{H⁺/Cs⁺} ⁱ
Illite	Xh	0,1	-2,019 ± 1,152 ^{b,c}	-2,057 ± ∞ ^b	4,831 ± 1,100 ^c
	Xa	13,1	-2,774 ± 0,102 ^a	-3,966 ± 0,344 ^b	-8,413 ± ∞ ^c
	Xb	4,3	-4,192 ± 0,268 ^a	-5,649 ± 0,337 ^b	-0,663 ± 0,636 ^c
	Xc	7,4	-8,946 ± 0,177 ^a	-13,759 ± 0,495 ^b	-4,118 ± 1,038 ^c
Smectite	Xj	0,01	-1,380 ± 0,177 ^g	-	-
					3,641 ± 0,165 ^g
	Xe	38,7	-0,263 ± 0,036 ^d	0,201 ± 0,078 ^e	1,305 ± 0,042 ^f
					0,819 ± 0,045 ^g
	Xf	36,1	-2,619 ± 0,085 ^d	-4,238 ± 0,173 ^e	-1,644 ± 0,166 ^f
					-7,798 ± ∞ ^g
	Xg	13,9	-8,454 ± 0,184 ^d	-13,986 ± 0,221 ^e	-7,769 ± 0,369 ^f
					-13,502 ± ∞ ^g

a : obtenues à partir de la courbe de saturation de Na de cette étude

b : obtenues à partir des isothermes de Sr en fonction du pH et de la concentration de la littérature en milieu Na 0,1M (Poinssot et al. (1999), Bradubury et Baeyens (2005), Altmann et al. (2014))

c : obtenues à partir des isothermes de Cs en fonction du pH et de la concentration de la littérature en milieu Na 0,1M (Poinssot et al. (1999))

d : obtenues par Siroux et al. (2017) à partir de la courbe de saturation de Na de Nolin (1997)

e : obtenues par Siroux et al. (2017) à partir des isothermes de Sr en fonction du pH et de la concentration.

f : obtenues par Siroux et al. (2017) à partir des isothermes de Cs en fonction du pH.

g : obtenues à partir des isothermes de Cs en en fonction du pH et de la concentration de cette étude.

ANNEXE 6: ARTICLE (SOUMIS A APPLIED GEOCHEMISTRY)

Application of the multi-site ion exchanger model to the sorption of Sr and Cs on natural clayey sandstone

Aubéry Wissocq^{a*}, Catherine Beaucaire^a, Christelle Latrille^a

^aDen-Service d'Etude du Comportement des Radionucléides (SECR), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

Corresponding author. Tel.: +33-(0)169-087-013; fax: +33-(0)169-083-242.

E-mail address: aubery.wissocq@cea.fr

Abstract

To ensure the environmental monitoring of nuclear sites, sorption models enabling the prediction of contaminant migration (such as ^{90}Sr and ^{137}Cs) in soils, sediments and aquifers need to be developed. This paper aims 1) at developing a database containing the sorption properties of the pure mineral phases commonly encountered in natural environments and 2) at using this database in a multi-site ion exchange model to be applied on natural sediments. In addition to some raw adsorption data issued from literature, different sorption experiments of Sr and Cs, on pure illite and smectite, in competition with calcium were carried out, as a function of pH and as well as concentrations of Sr and Cs. These sorption data were interpreted using a multi-site ion-exchange model and contributed to the elaboration of a thermodynamic database gathering the retention properties of illite and smectite (site capacities and selectivity coefficients) towards Cs^+ , Sr^{2+} , H^+ and Ca^{2+} . A multi-site ion exchange model based on the mixture of pure mineral phases (illite and smectite) was successfully applied to simulate the Sr and Cs behavior in a natural clayey sandstone, indicating that the additivity of retention properties of the minerals constituting the sediment can be verified.

Keywords: illite; smectite; strontium; cesium; sorption; ion exchange model

1. Introduction

Since the arrival of the nuclear industry in the 1940s, radionuclides have been introduced in the environment whether by nuclear accidents, such as Chernobyl or more recently Fukushima, by weapons testing or by nuclear waste repositories. ^{90}Sr and ^{137}Cs are fission products of uranium and plutonium used in the reactors and are present in nuclear waste. They hold our attention because of

their long half-life (29 y and 30 y) and their solubilities which cause a release in the environment. Therefore, to evaluate the environmental impact of nuclear sites, migration processes of ^{90}Sr and ^{137}Cs in soils, sediments and aquifers have to be understood and well predicted.

The migration of ^{90}Sr and ^{137}Cs in natural environments is partly governed by sorption phenomena on minerals, especially clay minerals. Indeed, due to their negative surface charges (permanent charge, silanol, aluminol, frayed-edge...) compensated by cations, clay minerals are particularly known to present different sorption site types. Based on these exchange cation properties, many sorption models have been developed to interpret sorption of contaminants in a complex mineralogical assemblage. Most of them are empirical models, unable to take into account the variations in chemical conditions occurring in natural environments, especially when it comes to the sorption of trace elements competing with major cations in solution (El Aamrani et al., 2002; Kurosawa et al., 2006; Vandenhove et al., 2007).

Thermodynamic models, based on mass action laws, considering sorption processes as ion exchange (Beek et al., 1979) or surface complexation phenomena (Bolt et al., 1991), are more appropriate in these contexts. Regardless of the model chosen to simulate sorption data for natural materials, many authors have preferred a generalized composite approach to a component additivity approach. Effectively, this latter approach requires a database compiling the sorption properties of all phases involved in a mineralogical assemblage. The lack of sorption data for pure minerals is usually highlighted to argue the discrepancy between modeling outcomes and experimental data (Voegelin et al., 2000; Vulava et al., 2000; 2002; Steefel et al., 2003; Tertre et al., 2008).

Models based on a generalized composite approach include input parameters (i.e., the composition of surface coatings, site capacities, surfaces site types...) related to a selected global material under a certain chemical condition, that cannot be extrapolated to different natural environments. In the case of surface complexation, the component additivity approach to predict sorption by complex substrates remains difficult to demonstrate. Some fitting parameters (in particular reactive surface areas) are still required despite recent modeling advances (Davis et al., 1998; 2004; Payne et al., 2004; Landry et al., 2009, Schaller et al., 2009; Reich et al., 2010; Dong et al., 2012). However, an ion-exchange model based on the multi-site ion-exchanger formalism adapted by Ly et al. (1991) combines the sorption properties of pure mineral phases. It can successfully predict Cs, Am and Se sorption on several montmorillonite and goethite or calcite mixtures (Peynet, 2003). More recently, it was applied to more complex mineralogical assemblages such as natural soil and sediments. Zn sorption in trace concentrations, modeled using the component additivity approach was found to be in good agreement with batch data acquired for global sediments (Tertre et al., 2009).

This study aims at assessing the ability of the latter approach to predict Sr and Cs sorption on a natural clayey sandstone. For this purpose, it was assumed that Sr and Cs sorption processes

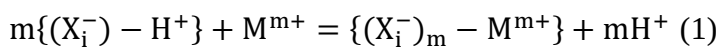
are due to illite and smectite, acting as the main reactive minerals of this clay mineral assemblage. In this physico-chemical context, Ca is identified as the major exchangeable cation. Consequently, it is referred to as the major competitor to trace elements in solution.

To model Cs and Sr sorption on the selected clayey sandstone, a database has to compile the respective illite and smectite sorption properties towards Sr, Cs and Ca, interpreted with the multi-site ion-exchanger formalism. To create this database, a review of the data available in the literature was carried out and is discussed throughout this manuscript. There was particularly a significant discrepancy between these different sorption data sets and some lacks concerning Sr and Cs sorption in competition with Ca. Faced with this disparity, new sorption data describing illite and smectite sorption properties towards Sr, Cs and Ca are presented in this study. The ability of this model to predict Sr and Cs sorption on the clayey sandstone, based on an additivity approach was then assessed by comparing modeling outcomes with experimental results.

2. Methodology

This part presents the formalism developed in the multi-site ion exchanger model, the methodology to elaborate the database and the additivity approach used to model sorption on complex mineralogical assemblages. The formalism used in this study was previously detailed by the following authors (Motellier et al., 2003; Jacquier et al., 2004; Tertre et al., 2009; Savoye et al., 2012; Reinoso-Maset and Ly, 2014).

Clay minerals are known to support various sorption site types, such as planar sites associated to the permanent negative charge resulting from isomorphous substitution of lattice cations, and surface hydroxyl-groups able to protonate or deprotonate depending on pH. In the present ion-exchange model, clay minerals are defined as an exchanger with different negatively charged sorption sites, named X_i , contributing to the intrinsic surface reactivity (Reinoso and Ly, 2016). Considering the ion-exchange between a cation M^{m+} and H^+ taken as reference, the reaction associated to sorption site X_i is expressed by the following equilibrium (Eq.1):



associated with an equilibrium constant:

$$K_{mH^+/M^{m+}}^{i*} = \frac{[(X_i^-)_m - M^{m+}] [H^+]^m (\gamma_{H^+})^m}{[(X_i^-) - H^+]^m [M^{m+}] \gamma_{M^{m+}}} \quad (2)$$

where K^* is the corrected selectivity coefficient, i is the type of sorption site, $[]$ is the concentration

of species in solution (mol/L) or sorbed species (mol/kg of dry solid) and γ is the activity coefficient of species in solution. The activity coefficients of the aqueous species are calculated with the Davies equation (Davies, 1938). The activity coefficients of the adsorbed species are unknown, but their ratio is expected to be constant.

The capacity of major sorption site types are generally deduced from saturation curves expressed in terms of the concentration of adsorbed species (mol/kg of solid) over a wide range of pH (2 to 11). These curves are acquired for each major cation of interest, on homo-ionic clay minerals, and under chemical conditions leading to the saturation of site capacities, i.e., with a slight excess of cation in solution relative to its maximum uptake by the solid. Each site exchange capacity is expressed by a plateau corresponding to an exchange reaction at equilibrium between cation and proton. Thus, for each X_i site we determine the site capacity CE_i .

The site capacity CE_i is the sum of the concentrations of adsorbed species on an X_i site:

$$CE_i = [X_i^- - H^+] + m[(X_i^-)_m - M^{m+}] \quad (3)$$

In case of multi-sites, the sum of CE_i has to be equal to the cation exchange capacity (CEC) of the studied sorbent. Combining the equations (2) and (3), the concentration of sorbed M^{m+} can be expressed by the relations (4) and (5) for monovalent and divalent cations, respectively:

$$[X_i^- - M^+] = \frac{CE_i}{1 + \frac{1}{K_{H^+/M^+}^{*i} \gamma_{M^+} [M^+]}} 10^{-pH} \quad (4)$$

$$[(X_i^-)_2 - M^{2+}] = \frac{CE_i}{2} + \frac{1}{8} \frac{10^{-2pH}}{K_{2H^+/M^{2+}}^{*i} \gamma_{M^{2+}} [M^{2+}]} - \frac{1}{8} \sqrt{\left(\frac{10^{-2pH}}{K_{2H^+/M^{2+}}^{*i} \gamma_{M^{2+}} [M^{2+}]} \right)^2 + 8CE_i \frac{10^{-2pH}}{K_{2H^+/M^{2+}}^{*i} \gamma_{M^{2+}} [M^{2+}]}} \quad (5)$$

The selectivity coefficients $K_{mH^+/M^{m+}}^{i*}$ are determined by fitting equation (4) or (5) to an experimental saturation curve using each previously determined site capacity CE_i (as seen in Fig. 1). Sorption site capacities quantified for each sorbent are assumed to be constant regardless of the two cations in competition on the surface sites. Their values issued from major cation saturation curves (Ca, Na, K, Mg) remain the same to handle trace element sorption.

In the present study, with consideration taken to trace elements (Sr^{2+} or Cs^+), competing with both H^+ and Ca^{2+} , two additional ion exchange equilibria between Sr^{2+} or Cs^+ with H^+ must be taken into account for each site X_i . The adsorbed Sr^{2+} or Cs^+ concentrations are respectively given by equations (6) and (7). Under our experimental conditions, cations are predominantly in free

form.

$$[(X_i^-)_2 - Sr^{2+}] = \frac{1}{16} \frac{(\sqrt{8CE_i(AB+1)+B}-\sqrt{B})^2}{(AB+1)^2} \quad (6)$$

$$\text{with } A = \frac{K_{2H^+/Ca^{2+}}^{i*} \gamma_{Ca^{2+}} [Ca^{2+}]}{10^{-2pH}} \text{ and } B = \frac{10^{-2pH}}{K_{2H^+/Sr^{2+}}^{i*} \gamma_{Sr^{2+}} [Sr^{2+}]}$$

and

$$[(X_i^-) - Cs^+] = \frac{-(C+1)+\sqrt{(C+1)^2+8CE_iC^2D}}{4C^2D} \quad (7)$$

$$\text{with } C = \frac{10^{-pH}}{K_{H^+/Cs^+}^{i*} \gamma_{Cs^+} [Cs^+]} \text{ and } D = \frac{K_{2H^+/Ca^{2+}}^{i*} \gamma_{Ca^{2+}} [Ca^{2+}]}{10^{-2pH}}$$

To apply this sorption model to a mineralogical assemblage, we used a component additivity approach. This implies that the site capacities of the mineralogical assemblage are the sum of the site capacities of each mineral component weighted by their relative abundance in the assemblage. In our mineralogical system, illite and smectite mainly govern the clayey sandstone sorption properties by ion-exchange processes. Consequently, the clayey sandstone site capacity $[X^-]$, equal to its CEC, can be expressed by equation (8):

$$[X_i^-] = CEC_{\text{sandstone}} = \sum_i (x_{\text{illite}} * CE_{i_{\text{illite}}} + x_{\text{smectite}} * CE_{i_{\text{smectite}}}) \quad (8)$$

where x_{illite} and x_{smectite} are the illite and smectite abundance in the clayey sandstone and $CE_{i_{\text{illite}}}$ and $CE_{i_{\text{smectite}}}$ are respectively the illite and smectite X_i^- site capacity.

Selectivity coefficients in the mineralogical assemblage are those determined on each site of pure illite and smectite. This multi-site ion exchanger model can be implemented in PHREEQC code using the EXCHANGE data block. Corrected selectivity coefficients obtained from the multi-site ion exchanger formalism have to be converted into the Gaines-Thomas formalism expected by PHREEQC.

3. Materials and methods

3.1. Illite, smectite and clayey sandstone preparation

The pure clay minerals, illite and smectite, selected for this study, have been extensively

studied as reflected by the large amount of literature about them, and they have been used as reference minerals. The illite is an “Illite du Puy” extracted from the Oligocene geological formation located in the region of Le Puy-en-Velay (Haute-Loire, France). The mineral composition can vary from pure illite to illite with impurities such as kaolinite, carbonates, quartz and feldspars (Gabis, 1958; Van Olphen and Fripiat, 1979; Gorgeon 1994; and Poinssot et al., 1999). The smectite used is a montmorillonite SWy-2 obtained from the Wyoming bentonite MX80 which contains accessory minerals such as quartz, carbonates, feldspars, pyrite and micas or illite (Gorgeon 1994; Nolin 1997; Sauzéat et al., 2000; Guillaume 2002; Michot et al., 2004). Both the studied illite and smectite were initially purified by dissolving carbonate in 0.1M HCl solution and by sieving at 25 µm the resulting suspension to remove accessory minerals. The purification treatment for these fractions was controlled by XRD analysis. Moreover, no significant illite trace was detected in the smectite by XRD.

The clayey sandstone (CS) used in this study was collected at 31 meters depth in the Miocene geological formation hosting the groundwater table located below the Cadarache nuclear research center (France). CS is mainly composed of quartz (75 wt.%), clay minerals (20 wt.%), carbonates (2.5 wt.%) and iron oxides (2 wt.%). Sr and Cs sorption experiments were performed on the < 25 µm fraction isolated from the global CS, slightly crushed manually in an agate mortar and wet-sieved at 25 µm. In this way, quartz, not involved in sorption processes, was removed to focus on Sr and Cs sorption onto clay minerals. An XRD mineralogical quantification of this < 25 µm fraction revealed about 37 wt.% kaolinite, 27 wt.% illite, 26 wt.% smectite, 2 wt.% chlorite, approximately 19 wt.% quartz and goethite and no carbonates. Under our experimental chemical conditions (pH 6.5), goethite remained positively charged and could be neglected in the complete ion exchange process. Moreover, chlorite and kaolinite exchange capacities were lower than those of illite and smectite. Weighted by their relative abundance, chlorite and kaolinite contributed to the material exchange capacity at a level equivalent to the CEC measurement uncertainty (0.020 eq/kg, 6.3% of CEC material). Consequently, smectite and illite were assumed to govern the sorption processes on this clayey sandstone.

Since Ca was the major exchangeable cation of the clayey sandstone; illite, smectite and CS were conditioned under a homo-ionic Ca-form in order to simplify the material reactivities to exchange reactions with Ca^{2+} and H^+ . To this end, illite and smectite were dispersed in 1M CaCl_2 with a 1:10 solid/solution ratio, shaken for 24 h on an orbital shaker and centrifuged to replace the supernatant by a 1M CaCl_2 solution. These operations were repeated 5 times. Two similar operations were successively realized with 0.1M CaCl_2 and finally ethanol to eliminate residual salt. After centrifugation, both conditioned materials were left to air-dry for 2 days. The CS < 25 µm fraction was conditioned only in 0.1M CaCl_2 solution with a 1:10 solid/solution ratio. The following conditioning steps were the same as those applied to illite and smectite.

CEC measurements were performed by K/Cs cation exchange on these three conditioned materials. Firstly the three materials were saturated with K at pH 9. Secondly, K was exchanged with Cs and the concentration of released K was analyzed by ionic chromatography. The conditioned illite CEC was estimated at 0.240 ± 0.008 eq/kg of dry solid which was consistent with the current CEC values measured on purified illite du Puy, i.e., 0.248 eq/kg on a $< 80 \mu\text{m}$ fraction (Gorgeon, 1994), 0.232 eq/kg for Gaucher (1998) and 0.225 eq/kg for Baeyens and Bradbury (2004) on a $< 63 \mu\text{m}$ fraction.

The conditioned smectite CEC was measured at 0.898 ± 0.037 eq/kg, which was consistent with the current CEC values of Wyoming montmorillonite (0.875 eq/kg on a $< 2 \mu\text{m}$ fraction (Sauzéat et al. 2000, Guillaume 2002) 0.910 eq/kg on a $< 0.5 \mu\text{m}$ fraction (Michot et al., 2004) and 0.887 eq/kg for Nolin (1997)). The CEC value obtained on the conditioned $< 25 \mu\text{m}$ fraction of CS was 0.326 ± 0.020 eq/kg, which corresponded well with the relative abundances of kaolinite, illite and smectite.

3.2.Sorption experiments.

Despite the abundance of Ca in the natural environment, no Ca sorption data are available on pure illite in the literature. Only one Sr sorption dataset obtained on Ca-illite (Wahlberg et al., 1965) was acquired as a function of concentration, at fixed pH. Therefore, for the requirement of the present study, it appeared necessary to address this lack of sorption data. Wissocq et al. (2017) proposed a new Sr sorption experiment depending on pH on pure Ca-illite, in addition to a Ca saturation curve on illite du Puy. However, due to the discrepancy between CEC of the studied illite du Puy and Wahlberg's illite, more data are required.

In addition, there is also Sr and Cs sorption data on Ca-smectite acquired by Wahlberg et al. (1965), Wahlberg and Fishman (1962) and Missana et al. (2014a). However, these sorption data were acquired only as a function of the concentration at fixed pH.

In complement to the collected sorption datasets on Ca-illite and Ca-smectite available in the literature, five sorption experiments were carried out in this study in order to consolidate our database. They concerned: (1) a Sr sorption isotherm on Ca-illite vs. the Sr concentration, in complement to the isotherm of Wissocq et al. (2017) performed over a wide range of pH (pH 3 to 12); (2) four Sr and Cs sorption isotherms on Ca-smectite vs. concentration and pH. Moreover, Sr and Cs sorption isotherms vs. concentration were performed on the $< 25 \mu\text{m}$ fraction of conditioned CS material. All sorption isotherms were performed at identical ionic strengths, $I = 0.03\text{M}$, in a CaCl_2 solution.

Batch sorption experiments were conducted in polycarbonate centrifuge tubes filled with 0.11 g of dried Ca-conditioned material dispersed in 5 ml of 0.01M CaCl_2 solution (i.e., with a

solid/liquid ratio ~ 20 g/l). All solutions used for these isotherms were de-aerated by bubbling N_2 gas through them to avoid $CaCO_3$ precipitates in suspensions at basic pH. Each batch suspension was spiked with ^{85}Sr or ^{134}Cs by adding only 50 μ l of a source ($^{85}SrCl_2$ or $^{134}CsCl$ in HCl 0.1M) containing an activity of 70000 Bq/ml. The initial labeled Sr and Cs concentration introduced in each tube was around 10^{-7} M. Sr and Cs adsorption experiments on illite, smectite and CS material over a concentration range were carried out, at fixed pH for each batch as well as at a fixed background electrolyte concentration. In addition to radiotracer ($10^{-7}M$), stable isotopes ($SrCl_2$ and $CsCl$ solutions, Merck) were added to achieve a solute concentration ranging between 10^{-1} and $10^{-8}M$ at equilibrium.

In the illite and CS material, the pH was naturally buffered around 6.3 and 6.4, respectively, during all experimental steps. In the case of Ca-smectite, Sr and Cs sorption isotherms were measured at a fixed pH of 7.5 (pH naturally buffered) and 4, respectively. The latter acidic pH was imposed by H^+ added with the radiotracer solution and not compensated.

For Sr and Cs sorption experiments on Ca-smectite over a pH range, the pH was adjusted in each centrifuge tube to achieve final pH values ranging between 2 and 12 by using HNO_3^- (10^{-1} - $10^{-3}M$) or $Ca(OH)_2$ (10^{-2} - $10^{-4}M$) solutions. The suspensions were shaken for a few hours to favor pH equilibration before adding radiotracers. For each isotherm, final suspensions in contact with the different solids were shaken during 6 days. The equilibrium solution of different batches was then analyzed. The supernatant was separated from the solid by ultracentrifugation for 30 min at 33000 g (Beckman Optima LE-80K Ultracentrifuge). These centrifugation conditions ensured the $> 0.2 \mu m$ separation from solution. The supernatants were totally extracted from the centrifuge tubes and kept for electrolyte concentration analysis, counting of radioelement activity and to check the pH at equilibrium.

Chemical analyses of Ca were carried out by ionic chromatography (standards Chem-Lab) whereas Sr and Cs were analyzed by ICP-MS (standards Plasma CAL). The measurement uncertainties were 2%. The radioactivity of 1 ml supernatant was measured by gamma counting (Perkin Elmer Wizard 3). pH values were determined using a combined glass pH electrode (Mettler Toledo) equipped with an $Ag/AgCl$ reference electrode. The electrode was calibrated with buffer solutions at pH 4.01, 7 and 12.

Sr and Cs sorption reversibility was also studied on experiments performed on the three materials. As for the reversibility, we attempted to verify that the desorption reaction at equilibrium maintained the same solute distribution between solid and solution as the sorption reaction under the same conditions. At the end of the sorption experiments, the supernatants were entirely extracted and replaced with 5 ml of 0.01M $CaCl_2$ solution. When necessary, the pH was adjusted in each centrifuge tube to attain the initial pH value imposed in the sorption experiments. The suspensions were then shaken during 6 days after which they were centrifuged according to the

sorption experiment protocol. 1 ml of supernatants was sampled in each centrifuge tube in order to count the released activities in solution and the remaining supernatant was kept for analysis of the solute concentrations at equilibrium.

The distribution coefficients between solid and solution K_d (L/Kg) were calculated for Sr and Cs on each sorption experiment following the relation (9):

$$K_d = \frac{\overline{[Me]}}{[Me]} = \left(\frac{A_0}{A} - 1 \right) \frac{V}{m} \quad (9)$$

where $\overline{[Me]}$ and $[Me]$ are respectively the total concentration at equilibrium of adsorbed Me and the total concentration of Me in solution, A_0 is the initial solution activity, A the activity in solution at equilibrium, m the solid dry mass and V the total volume of solution.

Sr and Cs K_d for the desorption experiment were calculated by the relation (10):

$$K_{d \text{ des}} = \left(\frac{A_0 - A}{A_{\text{des}}} - 1 \right) \frac{V}{m} \quad (10)$$

where A_{des} is the activity at equilibrium in solution after desorption.

The uncertainties with regard to the K_d value were calculated by the uncertainties propagation law. For each batch tube were calculated σ_{K_d} , the standard deviation of the K_d (dependent on different variables x_i) by the following Eq 11:

$$\sigma_{K_d}^2 = \sum_i \left(\frac{\partial K_d}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_i^2 + 2 \sum_i \sum_j \frac{\partial K_d}{\partial x_i} \frac{\partial K_d}{\partial x_j} \sigma_{ij} \quad (11)$$

where σ_i^2 is the variance of the x_i variable and σ_{ij} is the covariance of the x_i and x_j variables. If x_i and x_j variables are independent, the covariance is zero.

4. Results and discussion

4.1. Constituting a database compiling sorption parameters of illite and smectite

In order to apply the additivity model to predict Cs and Sr sorption on a natural composite material, a database compiling sorption parameters of illite and smectite had to be created. According to the multi-site ion exchange formalism, sorption parameters of pure phases (illite and

smectite) were expressed by site capacities (eq/kg) and the selectivity coefficients associated with each sorption site, $K_{2H^+/Ca^{2+}}^{i*}$, $K_{2H^+/Sr^{2+}}^{i*}$ and K_{H^+/Cs^+}^{i*} .

Firstly, we determined sorption site capacities of each pure mineral and their specific sorption affinity towards Ca^{2+} . Secondly, Cs and Sr behaviors onto illite and smectite competing with Ca^{2+} were studied.

4.1.1. High-capacity sites and their respective selectivity coefficients

In saturation curves (see §2), the evolution of adsorbed cation concentration (eq/kg) with pH depicts the progressive replacement of protons adsorbed on sorption sites by the free cation. The saturation of the different sorption sites is evidenced by a successive plateau, as presented in Fig. 1.

Concerning the smectite, sorption properties toward major cations have been widely studied in the literature (Peynet, 2003; Gorgeon, 1994; Gaucher, 1998; Nolin, 1997; Tournassat et al., 2004) and important discrepancies were found between the sorption datasets. A compilation of these datasets allowed establishing a sorption properties database for major cations. For the purpose of this study, we only used Ca sorption datasets of Peynet (2003) on a Ca-smectite for which the CEC is close to ours (Fig. 1). A Na saturation curve obtained on smectite by Nolin (1997) describes the smectite ion-exchanger with three major sorption sites (0.387, 0.361 and 0.139 eq/kg). These former data had already been used by Tertre et al. (2009) for the study of Zn sorption and recently discussed in Robin et al. (2015).

Selectivity coefficients $K_{2H^+/Ca^{2+}}^{i*}$ were fitted to the Ca saturation curve according to relation (5). However, in the case of Ca^{2+} , as can be seen in Fig. 1, the first site was oversaturated from pH 2.0. Thus, the selectivity coefficients $K_{2H^+/Ca^{2+}}^{i*}$ determined on this first Xe site was difficult to constrain. Supplementary Na/Ca exchange curves were thus necessary in order to accurately constrain this selectivity coefficient. The three sorption curves used to determine the corrected selectivity coefficients $K_{2H^+/Ca^{2+}}^{i*}$ were therefore the Ca saturation curve (Fig. 1) and the Ca sorption curves vs. the Ca concentration at pH 6.4 and 10.2 on Na-smectite (Peynet, 2003; Appendix2). Site capacities proposed by Nolin (1997) and K_{H^+/Na^+}^{i*} selectivity coefficients proposed by Siroux et al. (2017) were used to adjust the $K_{2H^+/Ca^{2+}}^{i*}$ selectivity coefficients on the three curves simultaneously (Table A1, Appendix 2).

According to the Ca saturation curve of illite (Wissocq et al., 2017), illite can be described by three sorption sites for which the site capacities are 0.131, 0.043 and 0.074 eq/kg (see Fig. A1). The different site capacities and the associated selectivity coefficients related to the exchange of Ca^{2+} versus H^+ for illite and smectite are listed in Table 1.

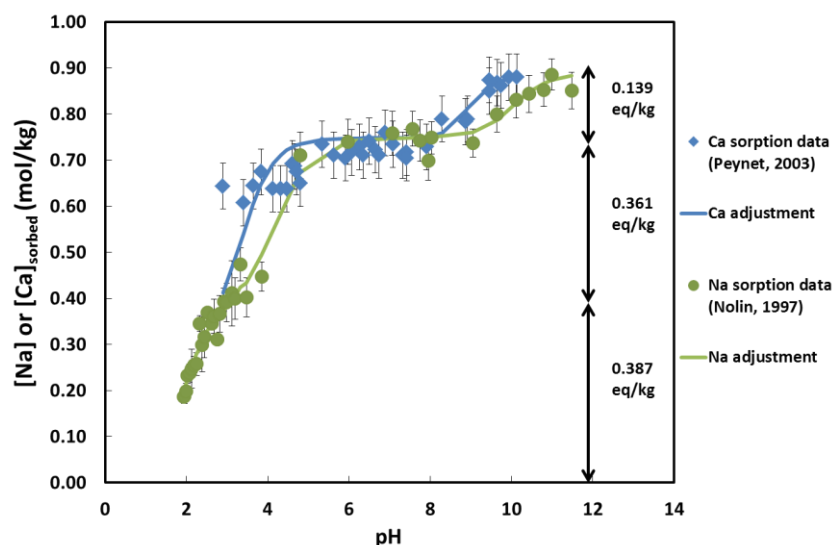


Fig. 1. Na (I=0.02M) and Ca (I=0.02M) saturation curves on smectite (Nolin, 1997; Peynet et al., 2003) and modeling (full line)

4.1.2. Identifying low-capacity sites and selectivity coefficients of trace elements

The low-capacity sites, for which the capacity is generally inferior to 0.5 % of the total exchange capacity (Brouwer et al., 1983; Peynet, 2003; Bradbury and Baeyens, 2000; Missana et al., 2014a), cannot be evidenced on the saturation curves. This kind of site, frequently named “frayed-edge site” in the literature, is located at the edge of the interlayer space where it expands with the weathering of the mineral (Jackson, 1963; Sawhney, 1972). These low-capacity sites have previously been recognized to be involved in trace element sorption on clay minerals and to act principally at low concentration (Sawhney, 1972; Brouwer et al., 1983; Comans et al., 1991; Baeyens and Bradbury, 1997; Poinssot et al., 1999; Peynet, 2003; Missana et al., 2004; Jacquier et al., 2004; Tertre et al., 2009). They have been evidenced on sorption isotherms vs. concentration. We have successively examined cases of illite and smectite.

4.1.2.1 Illite

In this study, in complement to the Sr isotherm vs. pH (Fig. A2) from Wissocq et al (2017), a Sr sorption isotherm on Ca-illite vs. the Sr concentration is presented at pH 6.5 (Fig.2). This curve shows a decrease of $\log(K_d)$ values from 1.30 to 0.70 L/kg which can be interpreted as site saturation. The K_d desorption curve could be superimposed on the K_d sorption curve at identical experimental conditions indicating that the sorption reaction was reversible. These data were compared with those of Wahlberg et al (1965). Even though the shapes of the curves were similar, the K_d values obtained in our study were higher than those of Wahlberg et al. (1965) for the same

ionic strength (0.03M) and a supposedly similar pH (pH 7). This difference was probably due to the lower CEC of the Fithian illite they used (i.e., 0.150 eq/kg).

In Fig. 6, the concentrations of adsorbed Sr are plotted versus the Sr concentrations in solution at equilibrium. We can observe a slight slope rupture indicating a possible saturation of the low-capacity site, for an adsorbed concentration around 0.003 eq/kg (-2.5 on the log scale). Even low capacity sites on illite are generally recognized for elements such as Cs or Zn (Poinssot et al., 1999; Altmann et al., 2014): they have never been observed for Sr before this study. It is generally admitted that, contrary to Cs, Sr is characterized by a linear isotherm (adsorbed concentration linear vs. concentration at equilibrium) (Rafferty et al., 1981).

The Cs sorption isotherm on Ca-illite vs. the concentration (Fig 3), as obtained by Missana et al. (2014b), helps determine the corrected selectivity coefficients $K_{H+/Cs+}^{i*}$. Therefore, it appears necessary to take into account a fourth site, in addition to the three major ones previously identified (§ 4.1.1), to match the high $K_d(Cs)$ values at Cs concentrations below 10^{-6} M. Even more than for Sr, the Cs curves (Fig. 3 and 6) highlighted a low-capacity site with high affinity for Cs as already observed on illite (Sawhney, 1972; Brouwer et al., 1983).

The Sr (Wissocq et al., 2017; this study) and Cs (Missana et al., 2014b) sorption curves on Ca-illite were interpreted with the multi-site ion exchange formalism. Selectivity coefficients $K_{2H+/Sr2+}^{i*}$ and $K_{H+/Cs+}^{i*}$ were obtained by fitting the theoretical sorption equations (6) and (7) to the experimental results, keeping the three high-capacity sites X_a , X_b , X_c fixed as well as their associated, previously determined, selectivity coefficients $K_{2H+/Ca2+}^{i*}$.

Considering that site capacity is an intrinsic property for clay minerals, the low-capacity site X_h should remain constant regardless of the considered element. Therefore, the fitting method consisted in simultaneously optimizing the selectivity coefficients from both Sr and Cs sorption curves by non-linear regression using an Excel solver. The concentration of the low-capacity site (X_h) and the selectivity coefficients $K_{2H+/Ca2+}^{i*}$ associated with this site were also adjusted. Uncertainties with regard to the selectivity coefficients estimated by the Excel solver were calculated using the Excel macro SolverAid.

The corrected selectivity coefficients obtained for illite are listed in Table 1. The X_h value was adjusted at 0.001 eq/kg. This value was slightly lower than that found by only adjustment of Sr sorption curves (0.005 eq/kg in Wissocq et al., 2017), and that used by Altmann et al. (2014) to model Zn sorption on Na-illite (0.002 eq/kg). Lower values were also found by Poinssot et al. (1999): i.e., 0.0005 eq/kg for Cs sorption on Na-illite, which is close to that determined by Missana et al. (2014b) for Cs sorption on Ca-illite (i.e. 0.0003 eq/kg). Such differences evidence the difficulties to constrain this low site capacity with good accuracy and the impossibility to assign it to the mineral structure. However, these differences are not surprising given the natural high

variability observed in a same group of clay minerals, and the nature of this kind of site generally described as resulting from the alteration of edge sites.

It is therefore possible to model Ca, Sr and Cs sorption on Ca-illite with only one set of retention parameters. Note that for Cs, the contributions of sites b and c are too low to be accurately estimated.

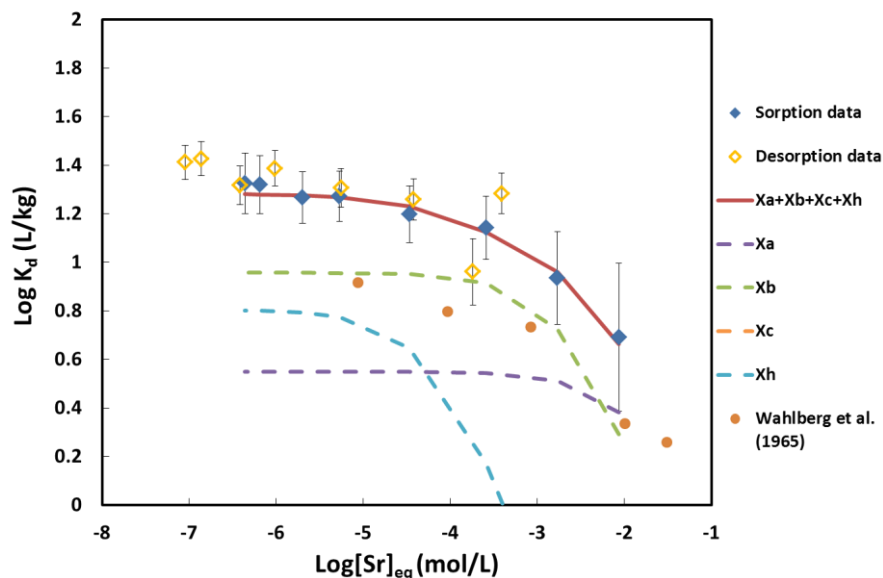


Fig. 2. Logarithm of the Sr distribution coefficient vs. the Sr concentration at equilibrium (pH=6.5 (here, blue diamonds for sorption and yellow for desorption)) and pH=7 (Wahlberg et al. (1965) (orange dots)) on Ca-illite ($I=0.03M$) and the modeling outcome (red line). Contribution of the high-capacity sites Xa, Xb and Xc (violet, green and orange dashed lines) and the low-capacity site (blue dashed line).

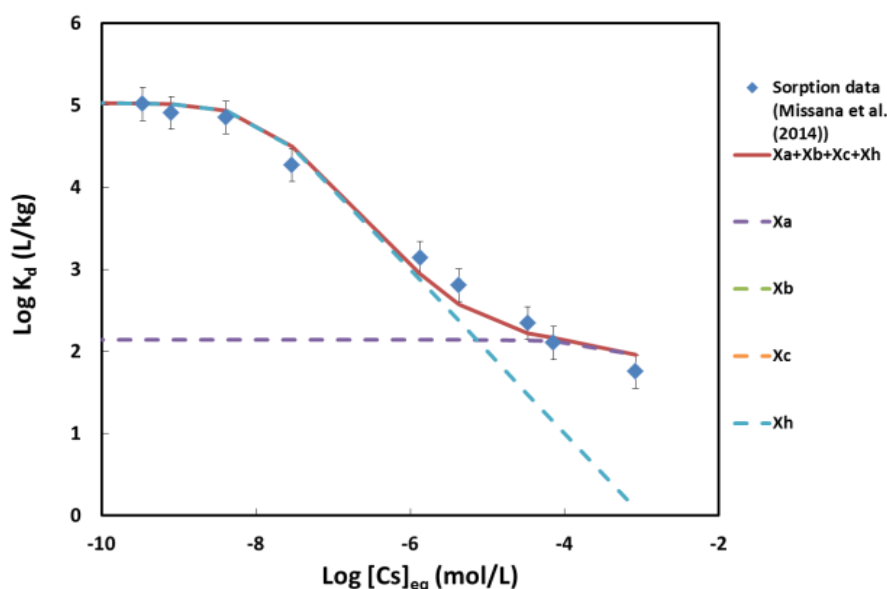


Fig. 3. Logarithm of the Cs distribution coefficient vs. the Cs concentration at equilibrium (pH=7) on Ca-illite ($I=0.1M$) (Missana et al., 2014b) and the modeling outcome (red line). Contribution of the high-capacity site Xa (violet dashed line) and the low-capacity site Xh (blue dashed line).

4.1.2.2 Smectite

Sr and Cs sorption and desorption data on Ca-smectite obtained in this study are presented in Fig. 4 (a) and (b), 5 (a) and (b) and were interpreted with the same approach and formalism as previously used. Fig 4(a) and 5(a) show that Sr and Cs sorption on Ca-smectite was practically constant between pH 4 and 10. Modeling results suggest that the high-capacity site Xe was already saturated at $\text{pH} < 4$. For both elements, desorption curves vs. pH and concentration were superimposed to the sorption curves suggesting the reversibility of the sorption reactions. The adsorbed Cs sorption curves vs. concentration (Fig. 6) revealed a slight break in the slope which suggests that at low concentration (below 10^{-5} M), a low-capacity site was already saturated. This site capacity could be estimated at about 0.0003 eq/kg (around -3.5 on Fig. 6) and its contribution was required to match the Cs sorption curves vs. concentration (Fig. 5b). However, the contribution of such a site type in Sr sorption on Ca-smectite could not be clearly evidenced. The contribution of low-capacity sites on Ca-smectite is generally recognized for Zn (Baeyens and Bradbury, 1997; Bradbury and Baeyens, 1999) but has been observed only once for Cs by Peynet (2003). Missana et al. (2014a) also found a low-capacity site on Ca-smectite but this one was attributed to the presence of illite in a mixture with smectite.

The previous data obtained by Wahlberg et al. (1965) and Wahlberg and Fishman (1962), $K_d(\text{Sr})$ on Ca-smectite (from Burns, Mississippi) are very similar to those presented in this study (Fig. 4b) despite the fact that the CEC value (1.300 eq/kg) was higher than that for montmorillonite SWy-2. In the case of Cs (Fig. 5b), the $K_d(\text{Cs})$ values obtained by Wahlberg and Fishman (1962) on Ca-smectite at the same ionic strength but at higher pH (i.e., 7.0) were slightly higher (by a 0.5 log unit). The results by Missana et al. (2014a) obtained at higher ionic strength (i.e., 0.1M) were ten times higher than ours. However, as previously observed, $K_d(\text{Cs})$ on Ca-smectite appeared to be relatively constant between pH 4 and 7, indicating that the higher Cs sorption observed by Wahlberg and Fishman (1962) was likely due to the different nature of the smectite used in their experiment.

The fourth site Xj capacity calculated to match the Cs sorption curves (Fig. 5) was estimated at 0.0001 eq/kg, similar to the results by Missana et al. (2014a) estimated at 0.00012 eq/kg, and slightly lower than Peynet's value (2003) at 0.0005 eq/kg studying Cs sorption on Na-montmorillonite or those of Bradbury and Baeyens (1999) estimated at 0.002 eq/kg, through a Zn sorption experiment on a Ca-montmorillonite.

The corrected selectivity coefficients obtained for smectite are listed in Table 1. As for illite, it was possible to model the Ca sorption as well as the Sr and Cs sorption on Ca-smectite with only one set of site retention parameters. Note that the $K^{i*}_{2\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}}$ and $K^{i*}_{2\text{H}^+/\text{Sr}^{2+}}$ values obtained for Xe,

Xf and Xg were comparable, which is consistent with the similar chemical behaviors of Ca and Sr. For Cs, the contribution of the sites Xf and Xg were too low to be quantified with good accuracy.

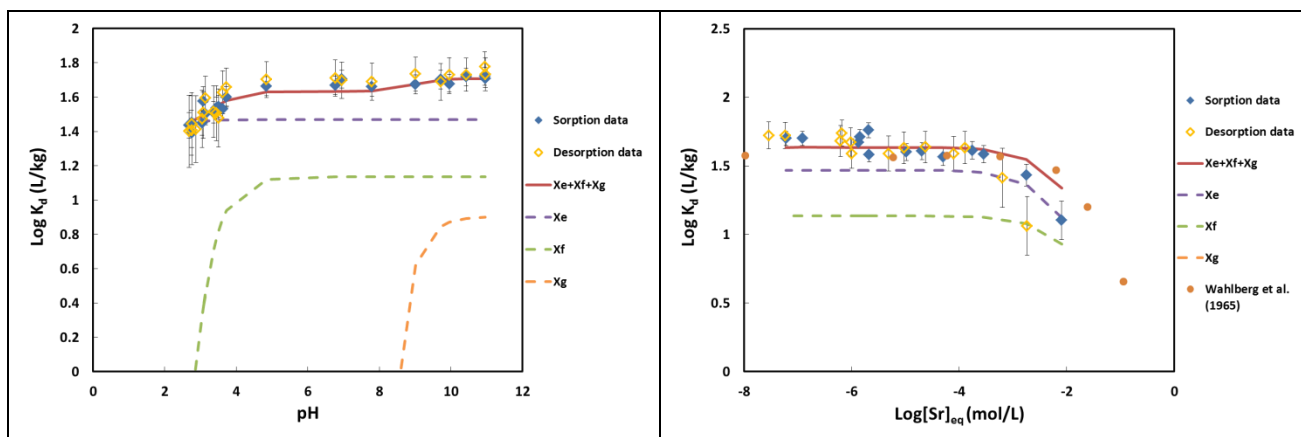


Fig. 4. Logarithm of the Sr distribution coefficient vs. pH (a) ($[Sr]_i = 10^{-7}M$) and vs. the Sr concentration at equilibrium on Ca-smectite ($I=0.03M$) (pH=7.5 (here, blue diamonds for sorption and yellow for desorption) and pH=7 (Wahlberg et al. (1965) (orange dots)) and (b) the modeling outcome (red line). Contribution of the high-capacity sites Xe, Xf and Xg (violet, green and orange dashed lines).

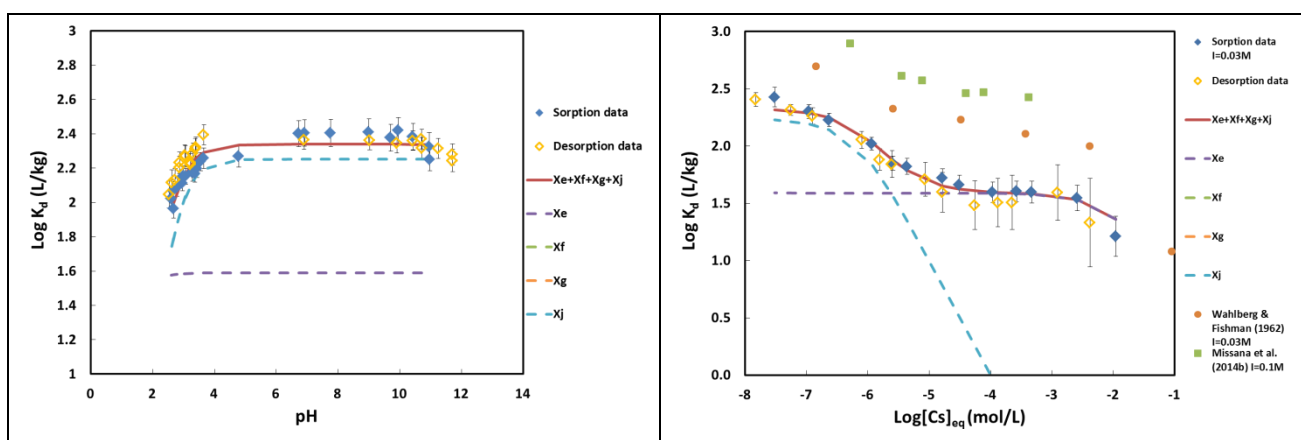


Fig. 5. Logarithm of the distribution coefficient of Cs vs. pH (a) ($[Cs]_i = 10^{-7}M$) and vs. the Cs concentration at equilibrium on Ca-smectite as well as the modeling (pH=4 and $I=0.03M$ (here, blue diamonds for sorption and yellow for desorption), pH=7 and $I=0.03M$ (Wahlberg and Fishman (1962) (orange dots)) and pH 6.5 and $I=0.1M$ (Missana et al., 2014a) (green squares)) (b). Contribution of the high-capacity site Xe (violet dashed line) and the low-capacity site Xj (blue dashed line).

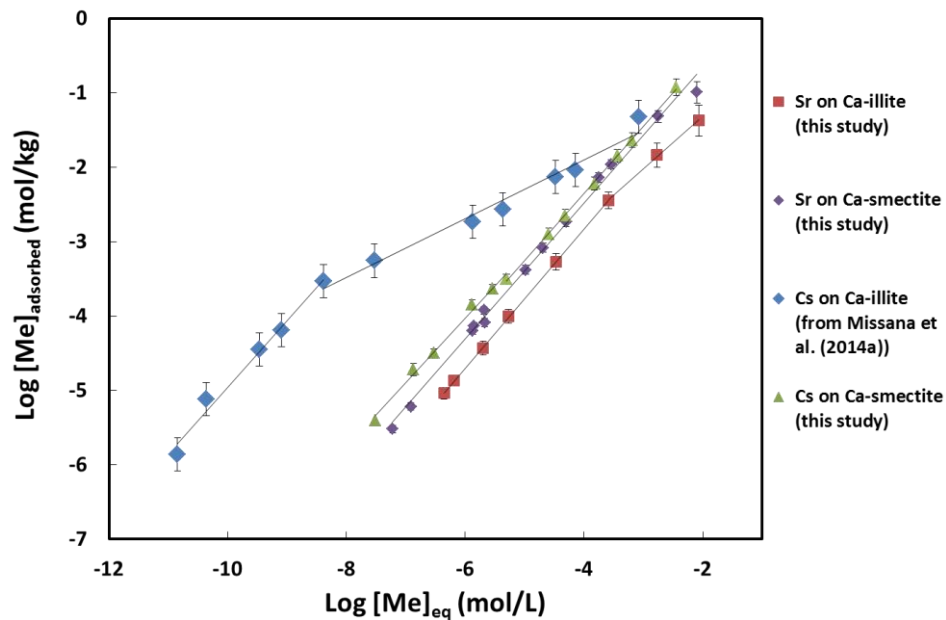


Fig. 6. Logarithm of the adsorbed concentration of Sr and Cs vs. concentration at equilibrium on Ca-illite and Ca-smectite (I=0.03M)

Table 1

Site capacities CE_i and selectivity coefficients $K_{2H^+/Ca^{2+}}^{i*}$, $K_{2H^+/Sr^{2+}}^{i*}$ and K_{H^+/Cs^+}^{i*} of Ca-illite and Ca-smectite determined and used in this study.

	Sites	CE_i (eq/kg)	$\text{Log } K_{2H^+/Ca^{2+}}^{i*}$	$\text{Log } K_{2H^+/Sr^{2+}}^{i*}$	$\text{Log } K_{H^+/Cs^+}^{i*}$
Illite	Xh	0.001	-0.403 ± 1.977	1.700 ± 1.823	5.679 ± 1.004
	Xa	0.131	-2.166 ± 0.073	-2.435 ± 0.640	0.852 ± 0.512
	Xb	0.043	-4.311 ± 0.216	-3.685 ± 0.367	$-4.909 \pm \infty$
	Xc	0.074	-11.745 ± 0.205	-11.250 ± 0.713	$-13.853 \pm \infty$
Smectite	Xi	0.0001	-0.217 ± 0.182	-	3.252 ± 0.076
	Xe	0.387	-0.491 ± 0.486	-0.310 ± 0.030	0.647 ± 0.074
	Xf	0.361	-4.352 ± 0.032	-4.475 ± 0.089	$-7.798 \pm \infty$
	Xg	0.139	-14.837 ± 0.063	-14.778 ± 0.221	$-13.502 \pm \infty$

4.2. Modeling Sr and Cs sorption data on clayey sandstone

4.2.1. Sorption experiment

Sr and Cs sorption and desorption isotherms vs. concentration (Fig. 7 & 8) were acquired on batch experiments performed with the CS < 25 μm fraction equilibrated in a 0.01M CaCl_2 background solution at pH 6.4. In these cases, Sr and Cs showed two distinct behaviors. For Sr, $\log(K_d)$ appeared to be constant at a value of 1.30 between concentrations 10^{-7} and 10^{-3} M which means that the sorption tended to increase regularly with the concentration, except up to 10^{-3} M when the total exchange capacity began to be reached. On the contrary, Cs sorption depended on its concentration with $\log(K_d)$ decreasing irregularly from 4.70 at low concentration (10^{-7} M) to 0.70 at 10^{-1} M when the total exchange capacity was reached. The high sorption at low Cs concentration ($<10^{-5}$ M) was consistent with the contribution of low-capacity sites having a high affinity for Cs on illite (Poinssot et al., 1999; Missana et al., 2014b). In both case, the desorption curve was superimposed on the sorption curve, proving that Sr and Cs sorption reactions on this material (natural illite and smectite mixture) were reversible under the employed experimental conditions. According to these experiments, no sorption or desorption kinetics with shorter contact times could be evidenced, but some authors pointed out a fast (24 h) Sr and Cs sorption on clay mineral by ion exchange mechanisms (Torstenfelt et al., 1982; Hsu et al., 1994; Galambos et al., 2013). Chemical equilibrium was indeed reached in 6 days, in our case.

These results are consistent with the Sr sorption reversibility observed previously on illite and smectite (this study; Axe et al., 1998; Chen and Hayes, 1999; Wang and Staunton, 2005).

However, the reversibility of Cs sorption on illite remains controverted. At first, the non-reversibility of Cs sorption observed by some authors can be attributed to differences between the chemical conditions of their adsorption and desorption. Among the authors respecting the same chemical conditions for their sorption/desorption experiments, some of them did not observe this reversibility after 2h (Staunton and Roubaud, 1997), 24h (Bellenger and Staunton, 2008) and even 12 days of contact time (Comans et al., 1991). They attributed this irreversibility to high-affinity sites acting to retain Cs by collapsing the interlayer space (Sawhney, 1972; Brouwer et al., 1983). Nonetheless, this non-reversibility was not evident since desorption phenomenon seem to depend both on the experimental time, the nature of the competing cations and the ionic strength of the solution (Koning et al., 2004). Therefore, Gorgeon (1994) observed the reversibility of Cs sorption on illite in a high ionic strength (1M NaCl) solution after a few hours. Unfortunately, the reversibility of Cs sorption on Ca-illite (sorption data used in this study) was not investigated by Missana et al. (2014b), wherefore we cannot conclude on the reversibility of Cs sorption on illite at lower ionic strength. Nevertheless, the reversibility of the Cs sorption observed in our experimental

results was verified despite the presence of illite contained in equivalent abundance to smectite in the clayey sandstone. This reversibility supports the pertinence of applying an ion-exchange model based on the mass action law, as addressed in the multi-site ion exchanger model, to interpret the experimental data.

4.2.2. Modeling by the component additivity approach

The component additivity approach to simulate Sr and Cs sorption on a clayey sandstone CS, is also based on our capability to determine with good accuracy the relative contributions of illite and smectite in the total CS sorption properties. XRD quantification denoted a relative abundance of illite (27%) and of smectite (26%) in the $< 25 \mu\text{m}$ fraction of CS. They contributed respectively to 0.068 eq/kg and 0.233 eq/kg, corresponding to 21 % and 73 % of the CEC (i.e., 0.326 eq/kg). Therefore, the ion exchanger was assimilated to 27 % of illite associated to 26 % of smectite, corresponding to a total site capacity around 0.301 eq/kg; slightly below the total CEC, given that kaolinite and chlorite contributions were neglected. The exchanger site capacity was defined according to Eq. 8. The modeling input parameters are listed in Table 1 and simulations were carried out without adjusted parameters. The modeling outcomes were compared with experimental data, and envelope curves taking into account the biggest uncertainties of the selectivity coefficients are presented in Fig. 7 & 8. The Sr sorption may have been slightly underestimated since the contribution of kaolinite and chlorite was neglected. However, the envelope curves taking into account the K_d value uncertainties showed that the sorption curves provided by the multi-site ion exchanger model were overall in good agreement with the experimental Sr and Cs sorption data on the natural sediment. Indeed, the multi-site ion exchanger model was able to take into account the variations in Sr and Cs concentration and the competition with Ca in retention processes, without any adjustment of the parameters.

We have thus demonstrated that the multi-site ion exchanger model integrated in a component additivity approach was pertinent for predicting Sr and Cs sorption on natural clayey sandstone. This also confirms the robustness of the sorption database established in this study.

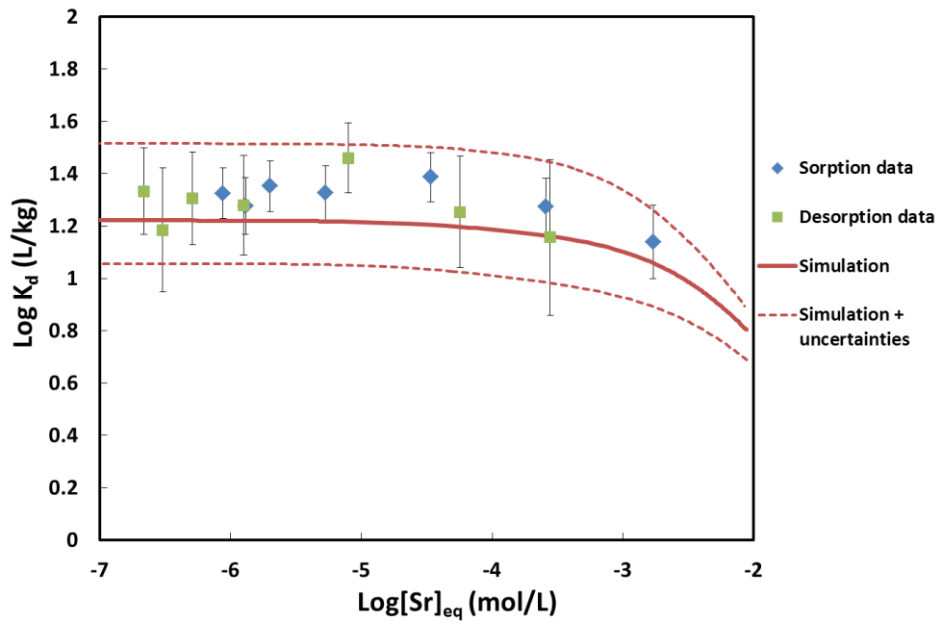


Fig. 7. Logarithm of the distribution coefficient of Sr vs. the Sr concentration at equilibrium on clayey sandstone (I=0.03M, pH 6.4) and modeling.

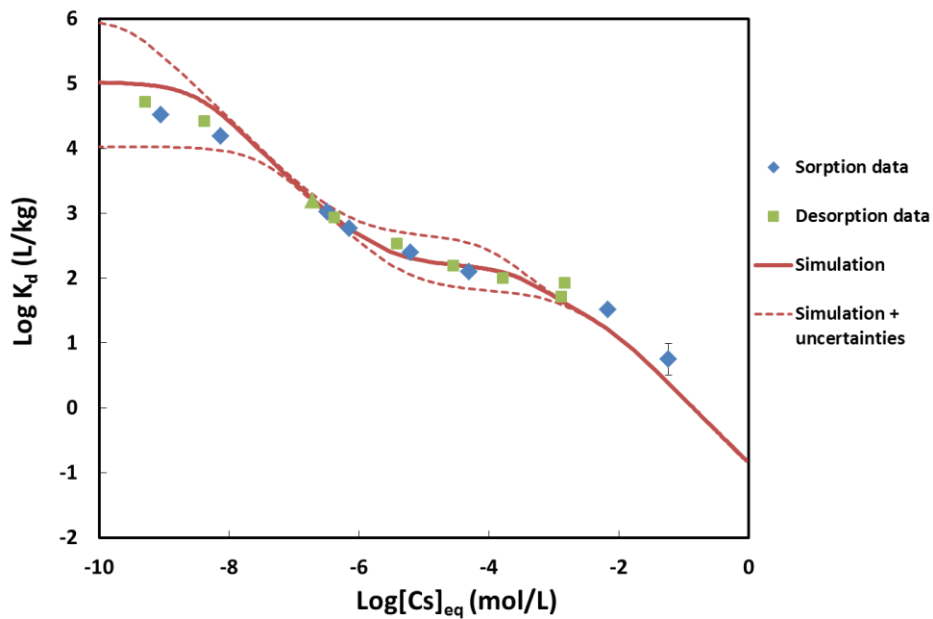


Fig. 8. Logarithm of the distribution coefficient of Cs vs. the Cs concentration at equilibrium on clayey sandstone (I=0.03M, pH 6.4) and modeling.

5. Conclusions

Considering that clay minerals behave as multi-site ion-exchangers, a database compiling the retention properties of Ca-illite and Ca-smectite towards Sr and Cs was created and was used to predict the sorption of Sr and Cs on a natural clayey sediment. The good agreement between the experimental results and the simulations was the first step to demonstrating the additivity of the

sorption properties of the mineralogical phases in a natural material defined as a mixture of these phases. The confirmation of these results under various chemical conditions would support the predictive character of the multi-site ion exchange model. Other experiments of reactive transport carried out in sediment columns are currently in progress and already confirm the predictive character of this approach in the case of Sr (Wissocq et al., in prep).

Acknowledgments

This work was financially supported by CEA. We thank P. Fichet for the ICP-MS analysis, B. Siroux for his contribution to the elaboration of the database, and ERM for the XRD-quantification of the mineral phases.

Appendix 1

The results of the new adjustment of the Ca saturation curve and the Sr sorption curve vs. pH (Wissocq et al., 2017) with the site capacities X_a , X_b , X_c and X_h (0.131, 0.043, 0.074 and 0.001 eq/kg) is presented in the two figures below.

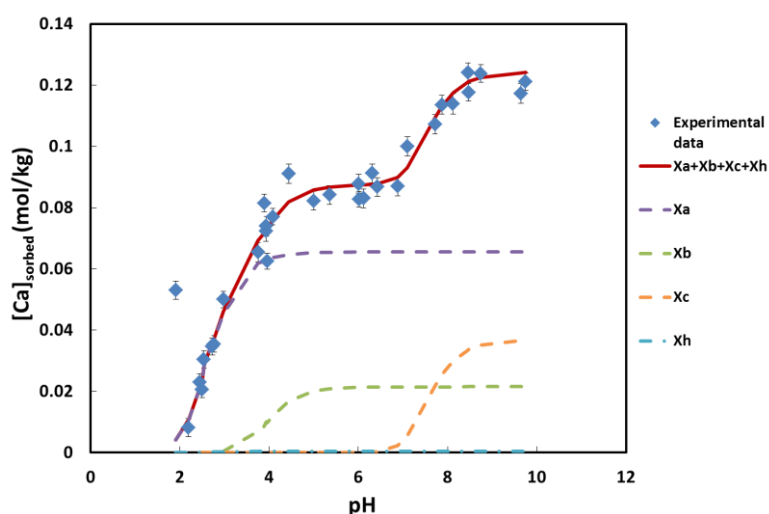


Fig. A1. Ca saturation curve on Ca-illite (I=0.03M) and modeling.

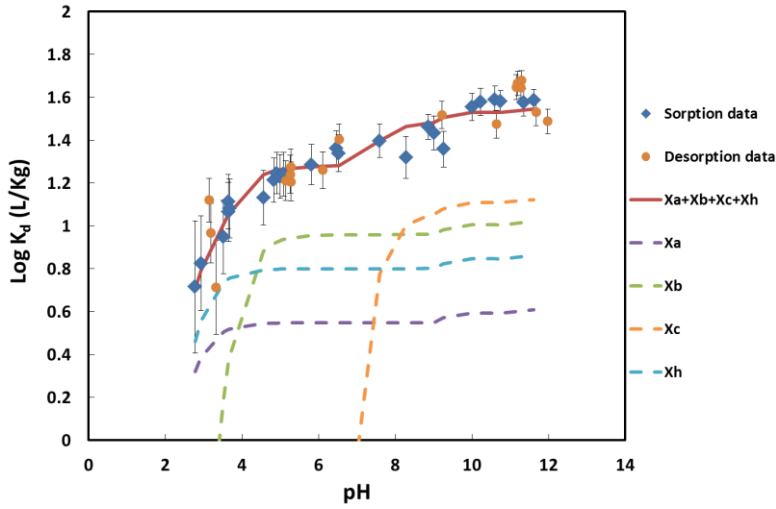


Fig A2. Logarithm of the distribution coefficient of Sr vs. pH on Ca-illite ($I=0.03M$; $[Sr]_i= 10^{-7}M$) and modeling (Wissocq et al., 2017).

Appendix 2

The concentration of adsorbed Ca^{2+} in competition with Na^{+} is given by the following equation:

$$[(X_i^-)_2 - Ca^{2+}] = \frac{1}{8} (4CE_i + E^2F - \sqrt{E^4F^2 + 8CE_iE^2F})$$

$$\text{with } E = 1 + \frac{K_{H^+/Na^+}^i \gamma_{Na^+} [Na^+]}{10^{-pH}} \text{ and } F = \frac{10^{-2pH}}{K_{2H^+/Ca^{2+}}^i \gamma_{Ca^{2+}} [Ca^{2+}]}$$

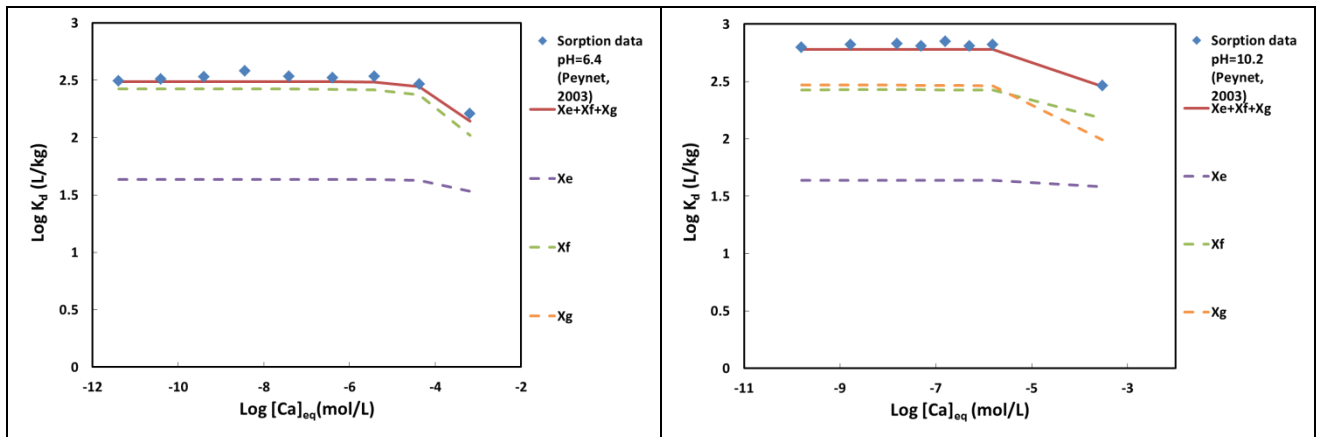


Fig. A3. Logarithm of the distribution coefficient of Ca vs. Ca concentration at equilibrium on Na-smectite ($I=0.05M$) at pH=6.4 (a) and pH=10.2 (b) (Peynet et al., 2003) and modeling.

Table A1

Site capacities CE_i and selectivity coefficients K_{H^+/Na^+}^{i*} for Na-smectite used in this study (Siroux et al., 2017).

Sites	CE_i (eq/kg)	$\text{Log } K_{H^+/Na^+}^{i*}$
Xe	0.387	-0.263 ± 0.036
Xf	0.361	-2.619 ± 0.085
Xg	0.139	-8.454 ± 0.184

References

- Altmann, S., Aertsens, M., Appelo, T., Bruggeman, C., Gaboreau, S., Glaus, M., Jacquier, P., Kupcik, T., Maes, N., Montoya, V., Rabung, T., Robinet, J-C., Savoye, S., Schaefer, T., Tournassat, C., Van Laer, L., Van Loon, L., 2014. Processes of cation migration in clayrocks, CatClay Final Scientific Report D1.6.
- Axe, L., Bunker, G.B., Anderson, P.R., Tyson, T.A., 1998. An XAFS analysis of strontium at the hydrous ferric oxide surface. *J. Colloids Interf. Sci.* 199, 44-52.
- Baeyens, B., Bradbury, M.H., 1997. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part I: Titration and sorption measurements. *J. Contam. Hydrol.* 27, 199-222.
- Baeyens, B., Bradbury, M.H., 2004. Cation exchange capacity measurements on illite using the sodium and cesium isotope dilution technique: effects of the index cation, electrolyte concentration and competition: modeling. *Clay Clay Min.* 52, 421-431.
- Beek, J., Bolt, G.H., Bruggenwert, M.G.M., Haan, F.A.M., Harmsen, K., Kamphorst, A., Van Riemsdijk, W.H., Brinkman, R., Cleary, R.W., Van Genuchten, M.T., Cremers, A., Maes, A. B., 1979. Physico-chemical models. In: Bolt, G.H. (Ed.), *Soil Chemistry*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 141–203.
- Bellenger, J-P., Staunton, S., 2008. Adsorption and desorption of ^{85}Sr and ^{137}Cs on reference minerals, with and without inorganic and organic surface coatings. *J. Environ. Radioact* 99, p. 831-840.
- Bolt, G.H., De Boodt, M.F., Hayes, H.B., McBride, M.B., 1991. *Interactions at the Soil Colloid – Soil Solution Interface*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 1999. Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 325-336.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2000. A generalised model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *J. Contam. Hydrol.* 42, 141–163.
- Brouwer, E., Baeyens, B., Maes, A., Cremers, A., 1983. Cesium and rubidium ion equilibria in illite clay. *The J. Phys. Chem.* 87, p. 1213-1219.
- Chen, C.-C., Hayes, K.F., 1999. X-ray absorption spectroscopy investigation of aqueous Co(II) and Sr(II) sorption at claywater interfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* 19/20, 3205-3215.
- Comans, R.N.J., Hailer, M., de Preter, R., 1991. Sorption of cesium on illite: Non-equilibrium behaviour and reversibility. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, p. 433-440.
- Davies, C.W., 1938. The Extent of Dissociation of Salts in Water. Part VIII. An Equation for the Mean Ionic Activity Coefficient of an Electrolyte in Water, and a Revision of the Dissociation Constants of Some Sulphates. *J. Chem Soc. PT.2*, 2093–2098.
- Davis, J.A., Coston, J.A., Kent, D.B., Fuller, C.C., 1998. Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblages. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2820–2828.
- Davis, J.A., Meece, D.E., Kohler, M., Curtis, G.P., 2004. Approaches to surface complexation modeling of Uranium (VI) adsorption on aquifer sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 3621–3641.
- Dong, W., Tokunaga, T.K., Davis, J.A., Wan, J., 2012. Uranium (VI) adsorption and surface complexation modeling onto background sediments from the F-Area Savannah River Site. *Environ. Sci. Technol.* 46, 1565–1571.
- El Aamrani, F.Z., Duro, L., De Pablo, J., Bruno, J., 2002. Experimental study and modeling of the sorption of uranium(VI) onto olivine-rock. *Appl. Geochem.* 17, 399–408.
- Gabis, V., 1958. Etude préliminaire des argiles oligocènes du Puy-en-Velay (Haute-Loire). *Bull. Soc. Franc. Minéral. Cristallog.* 81, 183–185.
- Galambos, M., Krajnak, A., Roskopfova, O., Viglasova, E., R. Adamcova, R., Rajec, P., 2013. Adsorption equilibrium and kinetic studies of strontium on Mg-bentonite, Fe-bentonite and illite/smectite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 298, 1031–1040.
- Gaucher, E., 1998. Interactions eaux-argiles : étude expérimentale. Thesis, Univ. Paris 7, France.

- Gorgeon, L., 1994. Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux. Thesis, Univ. Paris 6, France, 1-202.
- Guillaume, D., 2002. Etude expérimentale du système fer-smectite en solution à 80 et 300°C". Thesis, Univ. Henri Poincaré, Nancy.
- Hsu, C-N., Liu, D-C., Chuang, C-L., 1994. Equilibrium and Kinetic Sorption Behaviors of Cesium and Strontium in Soils. *Appl. Radiat. Isot.* 45, 981-985.
- Jackson, M.L., 1963. Interlayering of expansible layer silicates in soils by chemical weathering. *Clay Clay Min.* 11, 29-46.
- Jacquier, P., Ly, J., Beaucaire, C., 2004. The ion-exchange properties of the Tournemire argilite I. Study of the H, Na, K, Cs, Ca and Mg behaviour. *Appl. Clay Sci.* 26, 163–170.
- Koning, A., Comans, R.N.J., 2004. Reversibility of radiocaesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 13, 2815–2823,
- Kurosawa, S., James, S.C., Yui, M., Ibaraki, M., 2006. Model analysis of the colloid and radionuclide retardation experiment at the Grimsel Test Site. *J. Colloids Interf. Sci.* 298, 467–475.
- Landry, C.J., Koretsky, C.M., Lund, T.J., Schaller, M., Das, S., 2009. Surface complexation modeling of Co(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 3723-3737.
- Ly, J., Pitsch, H., Stammose, D., 1991. Description of actinides sorption onto clays by ion-exchange mechanism. *Migration* 91, Jerez de la Frontera, Espagne.
- Michot, L., Bihannic, I. Porsch, K., Maddi, S., Baravian, C., Mougél, J., Levitz, P., 2004. Phase diagrams of Wyoming Na-montmorillonite clay. Influence of particle anisotropy. *Langmuir* 20, 10829–10837.
- Missana, T, Garcia-Gutierrez, M, Alonso, U., 2004. Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. *Appl. Clay Sci.* 26, 137–150.
- Missana, T., Benedicto, A., Garcia-Gutierrez, M., Alonso U., 2014a. Modeling cesium retention onto Na-, K- and Ca-smectite: Effects of ionic strength, exchange and competing cations on the determination of selectivity coefficients. *Geochim. Cosmochim. Acta* 128, 266-277.
- Missana, T., Garcia-Gutierrez, M., Alonso U., 2014b. Modelling of Cs sorption in natural mixed-

clays and the effects of ion competition. *Applied Geochem.* 49, p. 95-102.

Motellier, S., Ly, J., Gorgeon, L., Charles, Y., Hainos, D., Meier, P., Page, J., 2003. Modelling of the ion-exchange properties and indirect determination of the interstitial water composition of an argillaceous rock. Application to the Callovo-Oxfordian low-water-content formation. *Appl. Geochem.* 18, 1517–1530.

Nolin, D., 1997. Rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux. Influence d'anions contenus dans les eaux naturelles. Thesis, Univ. Paris 6, France, 1–219.

Payne, T.E., Davis, A.D., Ochs, M., Olin, M., Tweed, C.J., 2004. Uranium adsorption on weathered schist—intercomparison of modeling approaches. *Radiochim. Acta* 92, 651–661.

Peynet, V., 2003. Rétention d'actinide et de produits de fission par des phases solides polyminérales. Thesis, Univ. Paris 6, France, 1–256.

Poinssot, C, Baeyens, B, Bradbury, M.H., 1999. Experimental studies of Cs, Sr, Ni and Eu sorption on Na-illite and the modelling of Cs sorption. Nagra Technical Report 99-04.

Rafferty, P., Shiao, S.Y., Binz, C.M., Meyer, R.E., 1981. Adsorption of Sr(II) on clay minerals: effects of salt concentration, loading and pH. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 797-805.

Reich, T.J., Das, S., M., Koretsky, C.M., Lund, T.J., Landry, C.J., 2010; Surface complexation modeling of Pb(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite. *Chem. Geol.* 275, 262-271.

Reinoso-Maset, E., Ly, J., 2014. Study of major ions sorption equilibria to characterize the ion exchange properties of kaolinite. *J. Chem. Eng. Data*, 59 (12), 4000-4009.

Reinoso-Maset, E., Ly, J., 2016. Study of uranium(VI) and radium(II) sorption at trace level on kaolinite using a multisite ion exchange model. *J. Environ. Radioact.* 157, 136–148.

Robin, V., Tertre, E., Beaufort, D., Regnault, O., Sardini, P., Descostes, M., 2015. Ion exchange reactions of major inorganic cations (H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+) on beidellite: Experimental results and new thermodynamic database. Toward a better prediction of contaminant mobility in natural environments. *Applied Geochemistry* 59, 74–84.

Sauzéat, E., Villiéras, F., François, M., Pelletier, M., Barrès, O., Yvon, J., Guillaume, D., Dubessy, J., Peiffert, C., Mosser-Ruck, R., Cathelineau, M., 2000. Caractérisation minéralogique, cristallographique et texturale de l'argile MX80. Rapport ANDRA C RP 0LEM 01-001.

- Savoye, S.; Beaucaire, C.; Fayette, A.; Herbette, M.; Coelho, D., 2012. Mobility of cesium through the callovo-oxfordian claystones under partially saturated conditions. *Environ. Sci. Technol.* 46 (5), 2633–2641.
- Sawhney, B.L., 1972. Selective sorption and fixation of cations by clay minerals. *Clay Clay Min.* 20, 93-100.
- Schaller, M., Koretsky, C.M., Lund, T.J., Landry, C.J., 2009. Surface complexation modeling of Cd(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite. *J. Colloids Interf. Sci.* 339, 302–309.
- Siroux, B., Beaucaire, C., Benedetti, M.F., Reiller, P.E., 2017. Adsorption of strontium and cesium onto a Na-MX80 bentonite: experiments and building of a coherent thermodynamic modelling. *Applied Geochem.* (submitted).
- Staunton, S., Roubaud, M., 1997. Sorption of ^{137}Cs on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clay Clay Min.* 45(2), 251-260.
- Steeffel, C.I., Carroll, S., Zhao, P., Roberts, S., 2003. Cesium migration in Hanford sediment: a multisite cation exchange model based on laboratory transport experiments. *J. Contam. Hydrol.* 67, 219–246.
- Tertre, E., Hofmann, A., Berger, G., 2008. Rare earth element sorption by basaltic rock: experimental data and modeling results using the “generalised composite approach”. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 1043–1056.
- Tertre, E., Beaucaire, C., Coreau, C., Juery, A., 2009. Modelling Zn(II) sorption onto clayey sediments using a multi-site ion-exchange model. *Applied Geochem.* 24, 1852–1861.
- Torstenfelt B., Andersson K., Allard B., 1982. Sorption of cesium and strontium on rocks and minerals. *Chem. Geol.* 36, 123-137.
- Tournassat, C., Ferrage, E., Poinssignon, C., Charlet, L., 2004. The titration of clay minerals. Part II. Structure based model and implications for clay reactivity. *J. Colloids Interf. Sci.* 273, 234-246.
- Vandenhove, H., Van Hees, M., Wouters, K., Wannijn, J., 2007. Can we predict uranium bioavailability based on soil parameters? Part 1: effect of soil parameters on soil solutions uranium concentration. *Environ. Pollut.* 145, 587–595.

- Van Olphen, H., Fripat, J.J., 1979. Data Handbook for Clay Materials and Other Non-metallic Minerals. Pergamon, New-York, 346 pp.
- Voegelin, A., Vulava, V.M., Huhnen, F., Kretzschmar, R., 2000. Multicomponent transport of major cations predicted from binary adsorption experiments. *J. Contam. Hydrol.* 46, 319–338.
- Vulava, V.M., Kretzschmar, R., Rusch, U., Grolimund, D., Westall, J., Borkovec, M., 2000. Cation competition in a natural subsurface material: modelling of sorption equilibria. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2149–2155.
- Vulava, V.M., Kretzschmar, R., Barmettler, K., Voegelin, A., 2002. Cation competition in a natural subsurface material: prediction of transport behavior. *Water Resour. Res.* 38, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2001WR000262/epdf>
- Wahlberg, J.S., Fishman M.J., 1962. Adsorption on cesium on clay minerals. Geological survey bulletin 1140-A.
- Wahlberg, J.S., Baker, J.H., Vernon, R.W., Dewar, R.S., 1965. Exchange adsorption of strontium on clay minerals. Geological survey bulletin 1140-C.
- Wang, G., Staunton, S., 2005. Evolution of Sr distribution coefficient as a function of time, incubation conditions and measurement technique. *J. Environ. Radioact.* 81, 173-185.
- Wissocq, A., Beaucaire, C., Latrille, C., 2017. Ca and Sr sorption on Ca-illite: experimental study and modelling. *Procedia Earth and Planetary Science* 17, 662-665.

Titre : Etude du transport réactif de Sr et Cs dans un sédiment grés-argileux carbonaté du site de Cadarache

Mots clés : illite, smectite, échange d'ions, transport réactif

Résumé : Dans le cadre du suivi environnemental de ses installations en conditions nominales d'exploitation ou en situation accidentelle, le CEA doit assurer la mise en place de méthodes et d'outils opérationnels permettant de mesurer, contrôler et prédire les rejets de ses installations dans l'atmosphère, les sols et les nappes. Cette thèse s'inscrit ainsi dans la mise en place d'un outil de transport réactif permettant de prédire la migration de radionucléides en concentration trace tels que ^{90}Sr et ^{137}Cs , les principaux radionucléides d'intérêt, dans les sols et les roches. L'objectif de cette thèse est d'évaluer l'applicabilité et le caractère prédictif d'un modèle couplé chimie-transport, dans le cas de la migration de Cs et Sr dans un sédiment naturel représentatif de la couche aquifère sous-jacente au site de Cadarache. Le modèle de rétention utilisé est basé sur la Théorie des Echangeurs d'Ions multi-sites (TEI), intégré dans PhreeqC couplé à HYDRUS 1D (HP1) ou dans Crunchflow.

La caractérisation des propriétés physico-chimiques du sédiment étudié et l'identification des minéraux réactifs a permis dans un premier temps d'élaborer une base de données de rétention de Sr^{2+} , Cs^+ et Ca^{2+} (principal cation du milieu) sur les minéraux argileux majoritairement présents, illite et smectite. La construction de cette base de données s'est faite à partir d'une révision critique des données de la littérature, complétée par l'acquisition de données manquantes. A partir de cette base de données, et faisant l'hypothèse de l'additivité des propriétés de rétention des minéraux purs dans un matériau considéré comme un mélange de minéraux purs, il a été possible, dans un second temps, de vérifier l'applicabilité du modèle de rétention au cas de l'adsorption de Sr^{2+} et Cs^+ sur le sédiment.

Enfin, ce modèle de rétention a pu être couplé à un modèle de transport, et appliqué au cas de la migration de Sr et Cs dans des colonnes de sédiment. Ces expériences ont été réalisées sur deux types de colonne, à l'échelle centimétrique sur des colonnes standards et à l'échelle décimétrique sur un banc expérimental équipé d'un générateur X permettant de suivre en continu les paramètres physico-chimiques au sein de la colonne. Les simulations des expériences de transport réactif de Sr par le modèle d'échange d'ions multi-sites, couplé à l'équation d'advection-dispersion ont pu reproduire convenablement les courbes de percée de Sr sans aucun ajustement des paramètres. Les coefficients de dispersivité de chaque colonne ont été déterminés lors d'expériences de transport non réactif à l'aide de traceurs inertes (^2H , Cl^- et I^-). Par ailleurs, les courbes de percée de Cs semblent plus difficiles à reproduire, ce qui serait imputable aux incertitudes existant encore sur les paramètres de rétention relatifs à cet élément ou un effet cinétique.

La bonne concordance entre les résultats des expériences de transport réactif de Sr en colonne à deux échelles différentes et les simulations ont montré que le modèle de transport réactif mis en place permet de reproduire le comportement de Sr dans le sédiment de Cadarache étudié, sans ajustement de paramètres, en considérant la rétention chimique par un processus d'échange d'ions sur les minéraux argileux du système. Cette première étape indispensable à l'évaluation du modèle mis en place permet de confirmer le caractère prédictif de ce modèle, dans la mesure où les conditions physico-chimiques sont bien contraintes.

Title : Sr and Cs reactive transport study in a carbonated clayey sandstone of the nuclear site of Cadarache

Keywords : illite, smectite, ion exchange, reactive transport

Abstract: As part of the environmental monitoring of its installations under nominal operating conditions or in accident situation, CEA must ensure the implementation of operational methods and tools to measure, control and predict the discharge of its installations into the environment, atmosphere, soil and groundwater. This work is part of the implementation of a reactive transport tool, which allows predicting the migration of radionuclides in trace concentration such as ^{90}Sr and ^{137}Cs , the main radionuclides of interest, in soils and rocks. The aim of this thesis is to evaluate the applicability and predictive nature of a coupled chemistry-transport model in the case of migration of Cs and Sr in a natural sediment, representative of the aquifer underlying the nuclear site of Cadarache. The retention model used is based on the Multi-Site Ion Exchange Theory, integrated in PhreeqC coupled with HYDRUS 1D (HP1) or Crunchflow.

The characterization of the physico-chemical properties of the sediment studied and the identification of the reactive minerals allow to develop a database of retention of Sr^{2+} , Cs^+ and Ca^{2+} (major cation of the medium) on the clay minerals mostly present, illite and smectite. The construction of this database was based on a critical review of the data in the literature, supplemented by the acquisition of missing data. From this database and assuming the additivity of the retention properties of pure minerals in a material considered as a mixture of pure minerals, it was possible to verify the applicability of the retention model in the case of the adsorption of Sr^{2+} and Cs^+ on the sediment.

Finally, this retention model could be coupled to a transport model and applied to the case of the migration of Sr and Cs in sediment columns. These experiments were carried out on two types of column, at the centimeter scale on standard columns and at a decimetric scale on an experimental device equipped with a X generator recording continuously the physicochemical parameters within the column. Simulations of the Sr reactive transport experiments by the multi-sites ion exchange model coupled with the advection-dispersion equation were able to adequately reproduce the Sr breakthrough curves without any parameter adjustments. The dispersivity coefficients of each column were determined in non-reactive transport experiments using inert tracers (^2H , Cl^- and I^-). Moreover, the Cs breakthrough curves seem more difficult to reproduce, which could be due to the uncertainties still existing on the retention parameters related to this element or a kinetic effect.

The good agreement between the results of the reactive Sr transport experiments in a column at two different scales and the simulations showed that the reactive transport model implemented allows reproducing the behavior of Sr in the Cadarache sediment without parameter adjustment by considering the chemical retention by an ion exchange process on the clay minerals of the system. This first step, essential to the evaluation of the model confirms the predictive nature of this model, insofar as physicochemical conditions are well constrained.