



**HAL**  
open science

## Transport des organiques dans les roches argileuses

R. Dagnelie, S. Rasamimanana, G. Lefevre, E. Giffaut

► **To cite this version:**

R. Dagnelie, S. Rasamimanana, G. Lefevre, E. Giffaut. Transport des organiques dans les roches argileuses. 4èmes journées de l'Association Française d'Adsorption, Feb 2015, Paris, France. cea-02506818

**HAL Id: cea-02506818**

**<https://cea.hal.science/cea-02506818>**

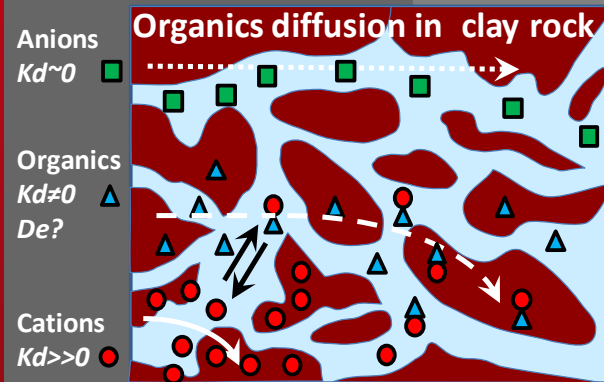
Submitted on 12 Mar 2020

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

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

# TRANSPORT DES ORGANIQUES DANS LES ROCHES ARGILEUSES

*FAUT-IL COMPLEXIFIER POUR  
MIEUX COMPRENDRE?*



4<sup>ème</sup> journées de l'AFA | Romain Dagnelie, S. Rasamimanana,  
G. Lefèvre, E. Giffaut

06 FEVRIER 2015



ParisTech

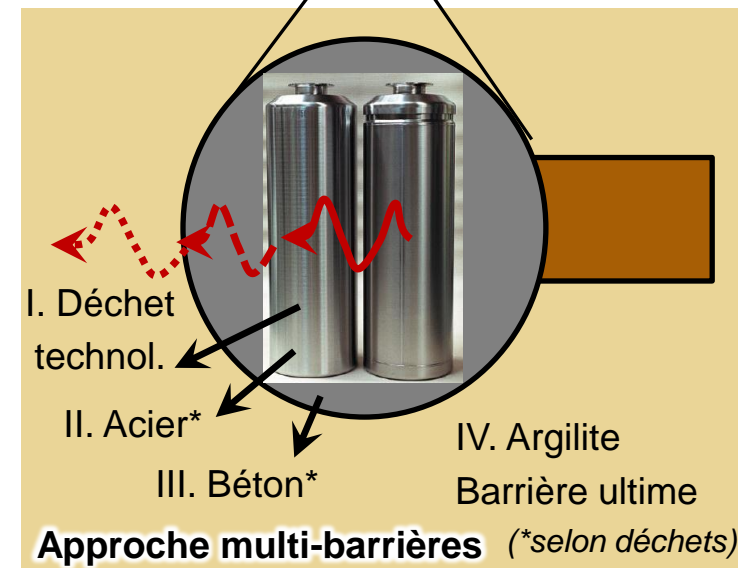
## Stockage géologique des déchets radioactifs

- 1999, création d'un laboratoire expérimental à Bure (ANDRA),
  - Echantillons d'argilite du **Callovo-Oxfordien**<sup>[1]</sup>
  - 2005, projet industriel **CIGEO**

- Composition du COx
  - Porosité 15-20%
  - pH ~7,0

Phases	COx
Illite	17-21 %
Interstratifié IS	20-24 %
Calcite	15-23 %
Dolomite	3-6 %
Quartz	17-21 %
Mineures (Fe, K)	0-5 %
MON	1 %

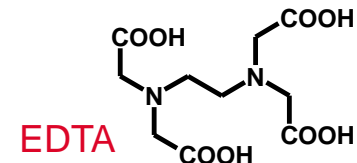
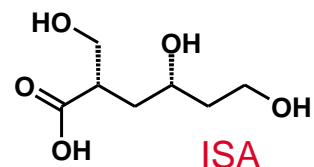
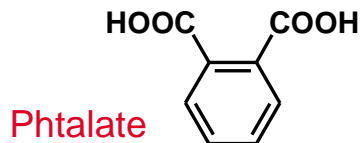
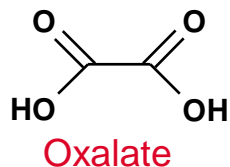
- Recherche et développement
  - **Adsorption / Transport des cations** dans les roches argileuses, champ lointain → dose exutoire
  - Perturbation en champ proche, dont **relâchement d'organiques...**



[1] Andra, Dossier 2005 Argile.

## Molécules organiques anthropogéniques

- Relâchées par radiolyse / lixiviation des déchets / barrières ouvragées

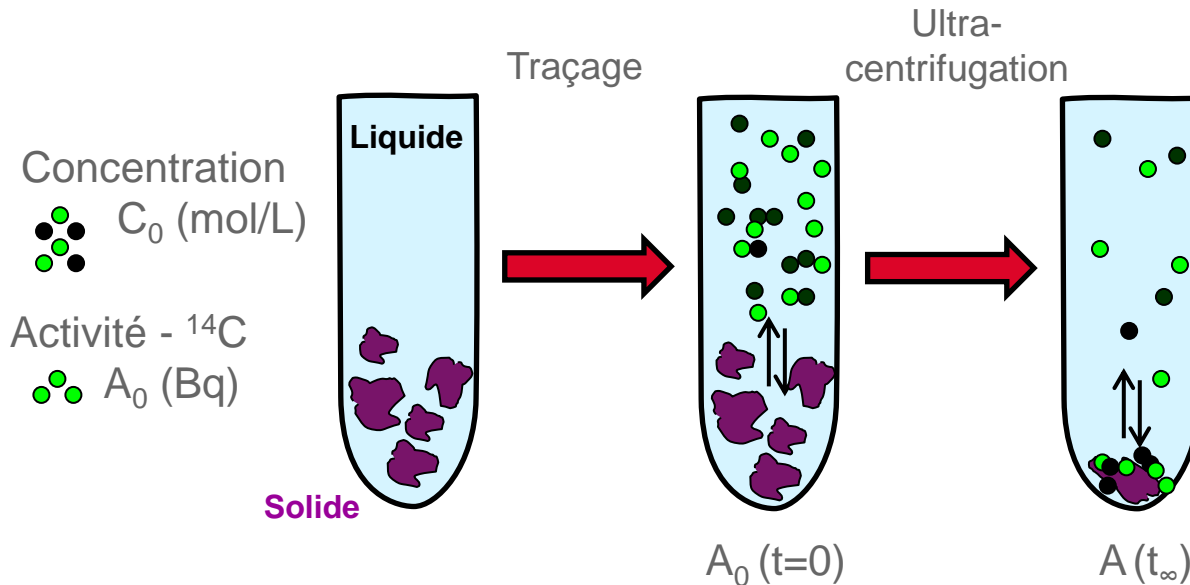


- Effet sur la migration des RN
- Quels ligands sont critiques ?  $\rightarrow [C] \rightarrow K_{\text{complexation}}$
- Quelle est leur mobilité  $\rightarrow D_e \rightarrow K_d$

### I. Méthodologie

### II. Comportement des organiques (Orga. / COx)

### III. Effet d'une perturbation (Orga. / Eu<sup>III</sup> / COx)

Batches d'adsorption  $\rightarrow (K_d)$ 

1 Paramètre :  
Coefficient distribution  
solide / liquide :  $K_d$

$$K_d = \frac{C_{ads}}{C_{\acute{e}q.}} = \frac{A_0 - A}{m} \times \frac{V}{A}$$

2 protocoles possibles :

**Adsorption "classique"** ajout traceur + entraîneur

Adsorption par **échange isotopique** 1) pré-équilibre 2) ajout traceur

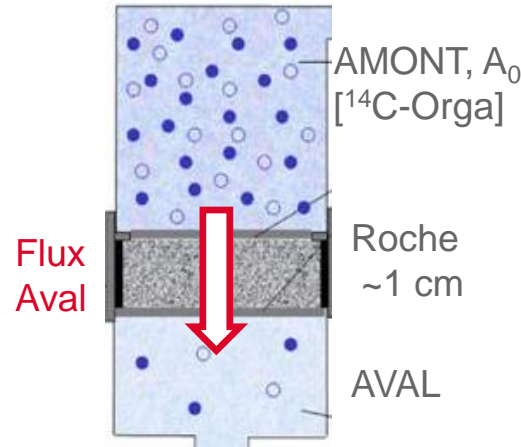
$\rightarrow$  Résultats adsorption Cf. Thèse & POSTER S. Rasamimanana

$\rightarrow$  Pour complexifier / Validation  $K_d$  en dynamique - Transport

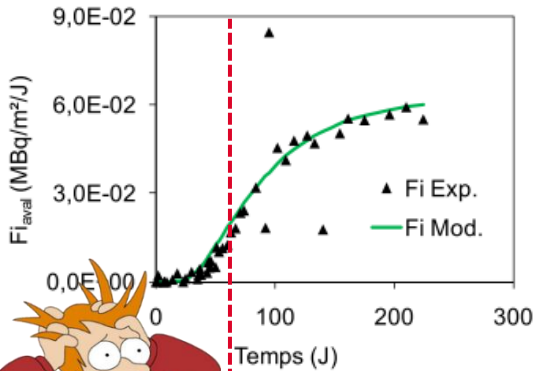
# I. METHODOLOGIE (2/2)

## Cellule de diffusion → ( $D_e$ , $K_d$ )

$^{14}\text{C}$ -Orga → sensibilité  $\sim 10^{-7} \cdot A_0$   
 Ex :  $[\text{Phtalate}]_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  
 → Lim.Détec.  $\sim 10^{-10} \text{ mol/L}$



Flux aval  
 $^{14}\text{C}$ -Phtalate/ $\text{CO}_x$

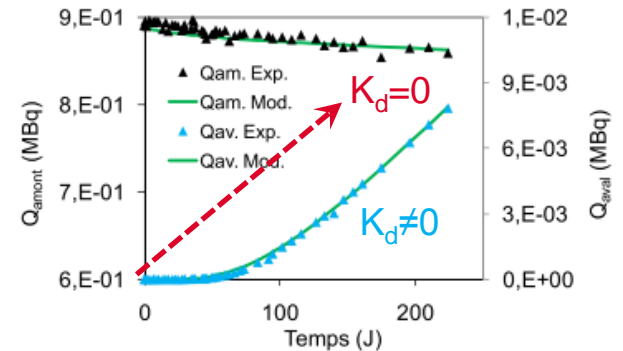


→ Ajustement du Flux<sub>AVAL</sub>

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{\varepsilon_a + \rho_s(1 - \varepsilon_a) K_d} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

2 Parametres :

Diffusion effective ( $D_e$ )  
 Adsorption  $K_d^{\text{DIFF}}$



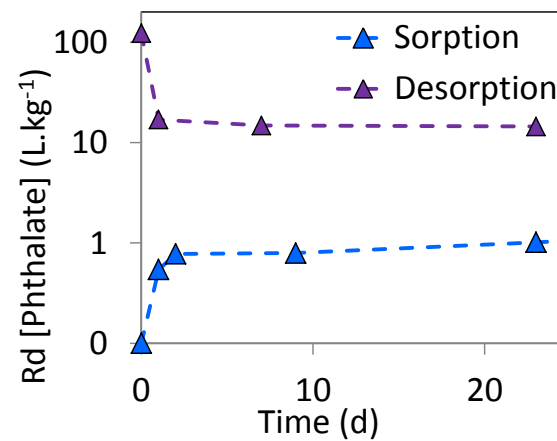
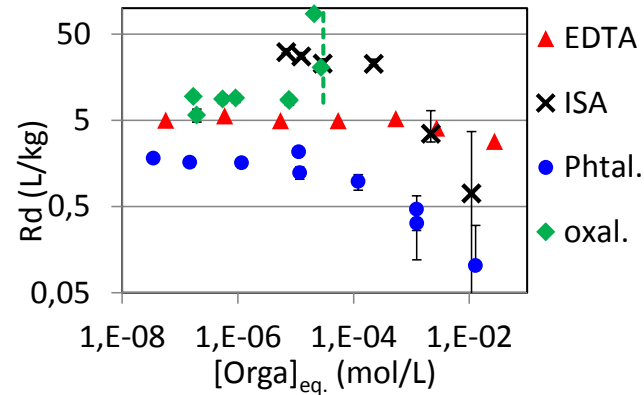
Verification  
 $A_{\text{AMONT}}$ ,  $A_{\text{AVAL}}$

### ■ Adsorption sur l'argilite du COx

- Minéraux argileux (I/S) → rétention
- Le COx sorbe les cations
- Le COx exclut les anions

### ■ Cas des organiques

- Isothermes linéaires  
 $K_d \sim 1-100 \text{ L.kg}^{-1}$
- Adsorption "rapide"
- Hystérèse de désorption  
 $K_d^{\text{désorption}} > K_d^{\text{adsorption}}$



Anions	$K_d$ (L kg <sup>-1</sup> )
Br <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>	<< 0,1
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,01
Phtal. <sup>2-</sup>	1,4 [1]
Ca-Oxal.	8,4
M-EDTA <sup>2-</sup>	6,2
ISA <sup>-</sup>	30
Citrat <sup>-</sup>	41 [2]
Ac <sup>-</sup>	75,6

[1] Dagnelie et al., J. Hydrology, 511, 2014.

[2] Poster S. Rasamimanana

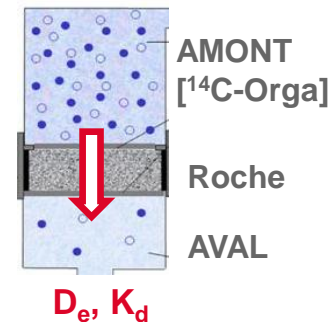
# II. COMPORTEMENT DES ORGANIQUES (2/3)

## Mécanisme

- Données de la littérature sur phases pures « modèles »<sup>[1]</sup>
- Modèle additif
- Nombreuses données nécessaires
- Performances variables
- Peu d'études mécanistiques sur la désorption

L3MR	Oxalate			Phtalate				
	C	$K_d^{L3MR}$		C	$K_d^{L3MR}$			
	(mol/L)	(L/kg)		(mol/L)	(L/kg)			
	7,7E-06	8,71		5,00E-04	1,1			
	1,9E-07	5,76 (L/kg <sup>COX</sup> )		2,00E-06	1,4 (L/kg <sup>COX</sup> )			
YEASMIN	Acide oxalique			Phénylalanine			Argilite du COx	
et al.	C		$C^{ADS}(\phi)$	C		$C^{ADS}(\phi)$	(Gaucher et al. 2004)	
	(umol/L)	(L/g <sup><math>\phi</math></sup> )	(uM/g <sup>COX</sup> )	(umol/L)	(L/g <sup><math>\phi</math></sup> )	(uM/g <sup>COX</sup> )	(g/g <sup>COX</sup> )	%min-max
Ferrihydrite	7,69E+00	9,4E-01	1,4E-02	5,00E+02	2,1E-02	2,1E-02	0,20%	sidérite &
Goethite		3,1E-01	4,8E-03		1,5E-03	1,5E-03	0,20%	ferriferous
Kaolinite		2,0E-01	4,5E-02		2,1E-03	3,1E-02	3,00%	Kaolinite
Illite		2,7E-03	3,3E-03		2,0E-03	1,6E-01	16,00%	(Illite)
Montmorillonite		2,8E-03	5,5E-03		2,6E-03	3,4E-01	26,00%	(I/S)
	$K_d^{YEASMIN}$	9,5 (L/kg <sup>COX</sup> )			1,1 (L/kg <sup>COX</sup> )			
Ferrihydrite	1,95E-01	1,1E+00	4,2E-04	2,00E+00	3,7E-02	1,5E-04		
Goethite		8,7E-01	3,4E-04		2,8E-03	1,1E-05		
Kaolinite		9,1E-01	5,3E-03		2,5E-03	1,5E-04		
Illite		3,4E-03	1,0E-04		3,3E-03	1,0E-03		
Montmorillo		3,3E-03	1,7E-04		3,3E-03	1,7E-03		
	$K_d^{YEASMIN}$	32,8 (L/kg <sup>COX</sup> )			1,5 (L/kg <sup>COX</sup> )			

- Quid de la roche naturelle ? Stabilité ?
- Besoins opérationnels & limite des modèles prédictifs
  - Expériences de diffusion (II.)
  - Expériences en conditions perturbées (III.)



[1] Yeasmin et al., J. Coll. Interf. Sci., 432, 2014



# II. COMPORTEMENT DES ORGANIQUES (3/3)

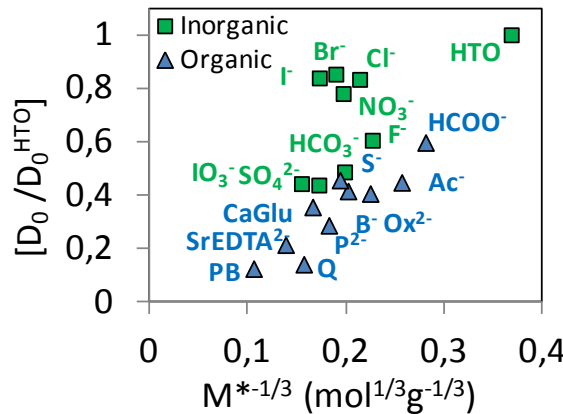
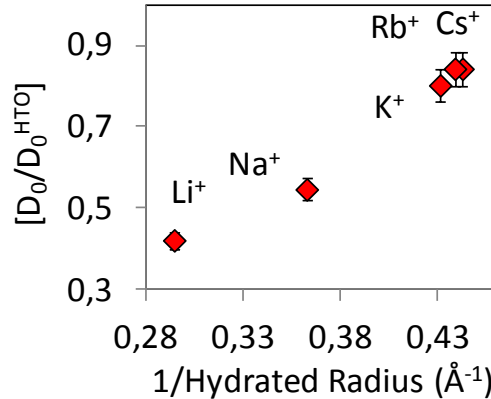
## ■ Diffusion des cations<sup>[1]</sup>

- $D_e \gg D_e(\text{HTO})$ 
  - Diffusion de surface
- $D_{\text{APP}} = D_e / R\varepsilon_a$ 
  - Sorption élevée,  $D_{\text{APP}} \ll D_e$

## ■ Anions<sup>[2,3]</sup>

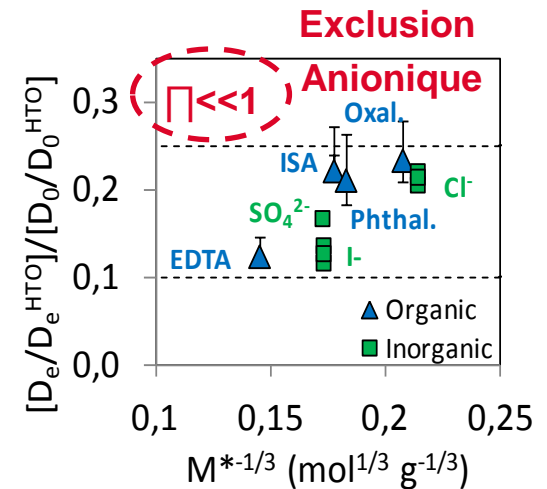
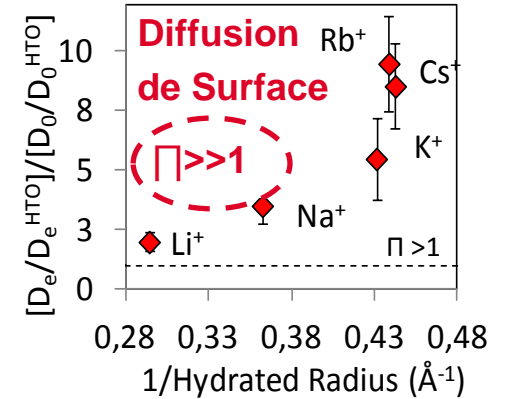
- Inorganiques
  - Pas de sorption
  - $D_e \ll D_e(\text{HTO})$
- Organiques
  - $D_e \ll D_e(\text{HTO})$
  - Sorption modérée
  - $K_d(\text{diffusion}) \ll K_d(\text{batches})$

### Diffusion dans l'eau



### Effet de l'argilite

$$\Pi = D_e / D_e^{\text{HTO}} / D_0 / D_0^{\text{HTO}}$$



Mécanisme/phases de sorption des cations et organiques différentes

[1] Melkior et al., Phys. Chem. Earth, 32, 2007

[2] Descostes et al., Applied Geochem., 23, 2008

[3] Dagnelie et al., J. Hydrology, 511, 2014.

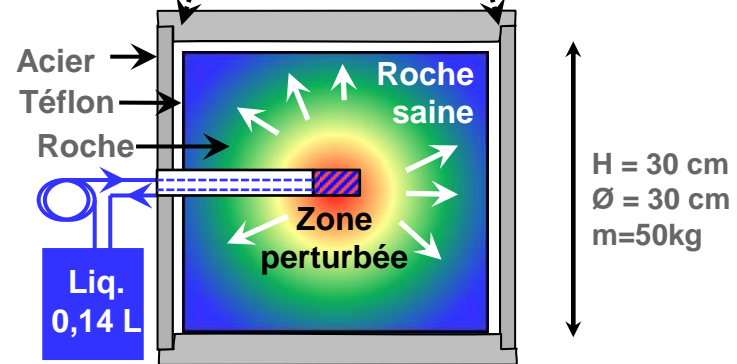
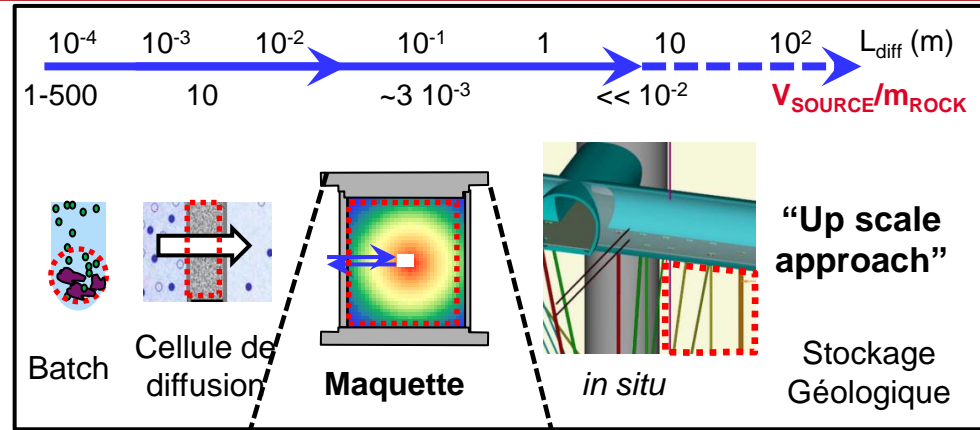
# III. EFFET D'UNE PERTURBATION (1/2)

## Essais pluridécimétriques... ... pour étudier les perturbations

- Expérience Maquette
- $V_{SOURCE}/m^{ROCK}$  faible
- Proche des conditions *in situ*

## Principe de l'expérience

- 4 expériences d'in-diffusion
- Une avec perturbation par les organiques
- Panache d'EDTA, ( $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ )<sup>[1]</sup>
- Traceurs Eu, EDTA, Br, HDO
- Impact sur le transport des espèces ?

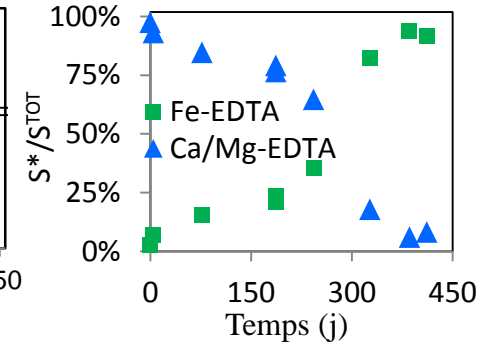
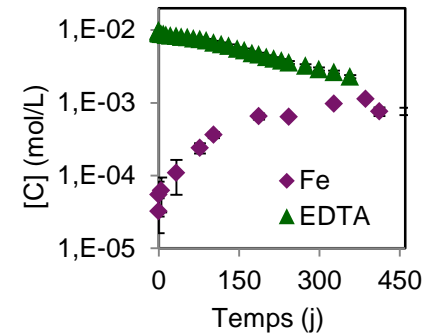


[1] Dagnelie et al., Applied Clay Sci., In press

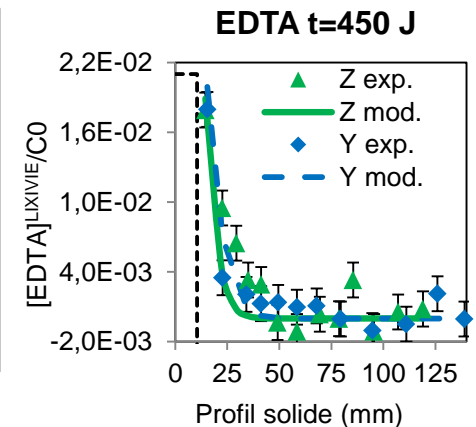
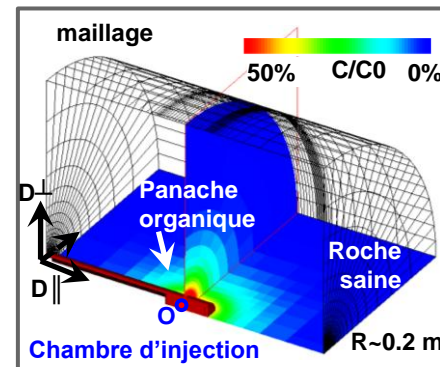
# III. EFFET D'UNE PERTURBATION (2/2)

- Suivi de la chimie en solution<sup>[1]</sup>
  - Dissolution rapide de carbonates  
Ca(CO<sub>3</sub>), Mg(CO<sub>3</sub>)
  - Rôle d'autres phases mineures,  
**Relâchement lent de Fe**  
Rétrodiffusion &  
modification de la spéciation
  
- Profils diffusifs dans le solide
  - Modélisation transport réactif
  - HDO, Br<sup>-</sup> → intégrité de la roche
  - EDTA, Eu → paramètres de transport
  
- Système perturbé = complexifié
  - Phénoménologie inattendue
  - **Non observé en cellule centimétrique**  
dans des conditions identiques!
  - Focalisation sur les espèces / phases d'intérêt

## Suivi du liquide



## Profils diffusifs dans la roche



## ■ La thématique Organiques/COx

- Systèmes complexes
  - Organiques réactifs, roches sédimentaires « hétérogènes »
- Sorption et comportement original
  - **Intérêt d'expériences en condition dynamique** (diffusion) **et perturbée** (Maquette)
- Phénoménologie sur ces systèmes
  - thèse sur système hétérogène à l'équilibre

## ■ Etude des systèmes hétérogènes

- **Le caractère prédictif d'un modèle** ne peut s'éprouver
  - qu'en dehors des gammes du paramétrage (pH, T, P, système hétérogène ou dynamique)
- **Intérêt, nécessité d'une double approche**
  - Système modèle simple** & homogène / **Système naturel complexe** & hétérogène
  - Expériences macroscopiques / microscopiques

## ■ Remerciements

- Financements, CEA/L3MR, V. Blin, Andra, E. Giffaut,
- Collaborations, DPC/LRMO, D. Lebeau, IBITECS/SCBM, D. Georgin, ENSCP, G. Lefèvre → Thèse sorption, **Cf. Poster S. Rasamimanana**





PARIS DISPARU. - Monastère Notre-Dame de Charité, dit de Saint-Michel, 191, Rue St-Jacques

Martin

©Fond d'archive PdS

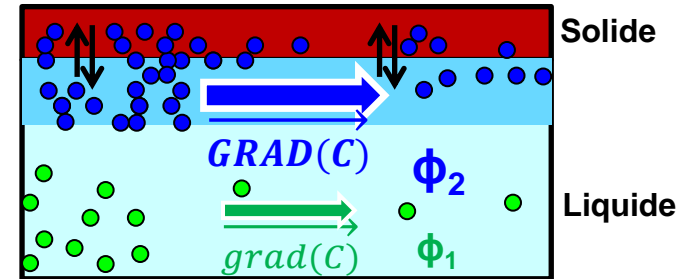
Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives  
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex  
T. +33 (0)1 69 08 50 41 | F. +33 (0)1 69 08 32 42

Etablissement public à caractère industriel et commercial | R.C.S Paris B 775 685 019

DEN  
DPC  
SECR  
L3MR

■ Diffusion de surface

- Gradient de concentration → Flux #  $D_{app} = D_e / \epsilon_a$
- Sorption →  $\rho K_d$  à la surface
- Couche compacte et **couche diffuse**
- Gradient( $C^{DIFFUSE}$ ) augmente → Flux augmente  
Diffusion effective modifiée également.



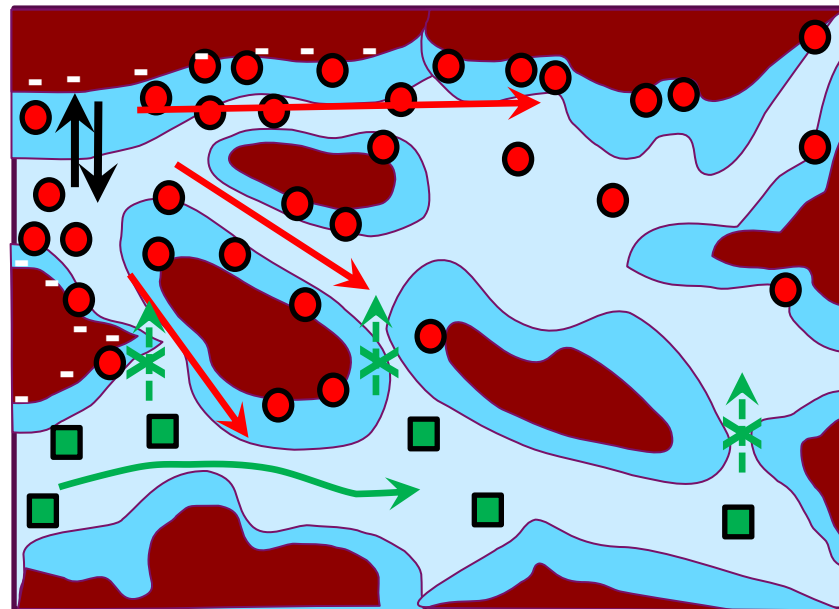
■ Exclusion anionique

Cations  
 $K_d \gg 0$  ●

Porosité apparente  
 $\epsilon_a = \epsilon + (1 - \epsilon)\rho K_d$   
 $D_e \gg D_e^{HTO}$

Anions  
 $K_d = 0$  ■

$\epsilon_a < \epsilon$   
 $D_e \ll D_e^{HTO}$



Porosité:  $\epsilon$