



HAL
open science

Mobilité de radionucléides dans les milieux poreux naturels : apport au transport réactif

Christelle Latrille

► **To cite this version:**

Christelle Latrille. Mobilité de radionucléides dans les milieux poreux naturels : apport au transport réactif. Sciences de l'environnement. Université de Poitiers - Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, 2022. tel-04207911

HAL Id: tel-04207911

<https://cea.hal.science/tel-04207911>

Submitted on 14 Sep 2023

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.



Mémoire présenté en vue d'obtention de l'Habilitation à
Diriger des Recherches

**Mobilité de radionucléides dans les milieux poreux
naturels : apport au transport réactif**

Par

Christelle LATRILLE

Soutenu publiquement le 8 juin 2022 devant le jury composé de :

Dr. Fabien Hubert	Maitre de Conférence HDR (IC2MP, Poitiers)	Rapporteur
Dr. Lydie Le Forestier	Maitre de Conférences HDR (ISTO, Orléans)	Rapporteur
Dr. Rafael Angulo-Jaramillo	Chargé de Recherche HDR (CNRS, Lyon)	Rapporteur
Dr. Olivier Atteia	Professeur des Universités (ENSEGID, Bordeaux)	Examineur
Dr. Emmanuel Tertre	Professeur des Universités (IC2MP, Poitiers)	Examineur
Dr. Christelle Marlin	Professeur des Universités (Univ. Paris Saclay)	Examineur

Table des matières

Avant-propos	4
Partie I - Notice Individuelle	5
Partie II – Rapport scientifique	25
1 Introduction générale.....	26
2 Contributions au transport en milieu poreux saturé et insaturé en eau	29
2.1 Introduction.....	29
2.2 Modélisation du transport en milieu poreux	30
2.2.1 Modèles « classiques » du transport en milieu poreux	30
2.2.2 Marches aléatoires : approche probabiliste.....	32
2.2.3 Méthodes numériques de résolution des équations	32
2.2.4 Méthode statistique : Moments temporels	33
2.3 Développement du Banc d'Etude Expérimentale du Transport en Insaturé	33
2.3.1 Historique de dispositifs expérimentaux pour l'étude du transport en colonne.....	33
2.3.2 Description du dispositif expérimental BEETI	34
2.3.3 Développement de l'étalonnage pour quantifier la densité apparente, la teneur en eau et la proportion de phases	36
2.4 Apport dans le cadre du transport dispersif en milieu saturé	39
2.4.1 Influence du régime advectif et du contre-ion sur les propriétés de transport d'un milieu argileux compact saturé	40
2.4.2 Contribution à la détermination de la dispersivité et de la tortuosité dans une colonne de sable en milieu saturé.....	47
2.5 Apports à la compréhension du transport « anormal ».....	51
2.5.1 Contextes.....	51
2.5.2 Particularités spatiales et temporelles du transport de solution dense	53
2.5.3 Influence de la teneur en eau sur les paramètres de transport en milieu poreux insaturé	56
2.6 Résumé des points importants abordés dans ce chapitre	64
3 Prise en compte de la réactivité chimique dans les modèles de transport	65
3.1 Introduction.....	65
3.2 L'échange d'ions	67
3.2.1 Théorie.....	67
3.2.2 Paramètre opérationnel K_d	69
3.2.3 Origine des propriétés de rétention chimique des minéraux argileux	69
3.3 Modèles macroscopiques usuels : modèles empiriques et thermodynamiques.....	71
3.3.1 Les modèles empiriques	71

3.3.2	Généralités sur les modèles thermodynamiques.....	72
3.3.3	Le modèle d'échangeur d'ions multi-site	73
3.4	Apport à la détermination des processus réactionnels d'échange d'ion d'éléments traces sur des minéraux argileux.	76
3.4.1	Apport du MSIE à la description des sites réactifs	78
3.4.2	Réversibilité partielle de l'adsorption : une adaptation du modèle MSIE	84
3.5	Rétention de radionucléides Cs, Pu, Nb, Sn, Sr, Zn sur des milieux multiphasiques.....	88
3.5.1	Approche Kd ou composite généralisée.....	88
3.5.2	Approche par additivité des propriétés de rétention des phases.....	90
3.5.3	Limites de la capacité prédictive du modèle d'échangeur d'ion par additivité	92
3.6	Résumé des points importants abordés dans ce chapitre	96
4	Modélisation du transport réactif d'éléments en trace	96
4.1	Introduction.....	96
4.2	Approche de modélisation et d'expérimentation du transport réactif	99
4.2.1	Modèles de transport réactif	99
4.2.2	Approche expérimentale du transport en colonne.....	100
4.3	Bilan sur le transport réactif du Sr en milieu saturé.....	102
4.3.1	Modélisation avec l'approche Kd	102
4.3.2	Modélisation par le couplage de l'ADE avec le modèle MSIE	104
4.4	Limite du modèle de transport réactif ADE couplée au MSIE.....	105
4.5	Résumé des points importants abordés dans ce chapitre	107
5	Apport de la physico-chimie des milieux naturels au développement de procédés de décontamination des sols.....	108
6	Travaux en cours et perspectives	111
6.1	Perspectives sur les propriétés de rétention chimique des minéraux argileux	112
6.1.1	Rétention chimique à l'équilibre par des minéraux argileux	112
6.1.2	Cinétiques de sorption du Cs par des phyllosilicates.	112
6.2	Transport réactif en milieu poreux insaturé	113
6.3	Projection vers la décontamination/remédiation des sols radio-contaminés.....	114
6.3.1	Développement et optimisation de procédés de décontamination par flottation particulière en vue de la revalorisation des sols	114
6.3.2	Vers la valorisation des sols contaminés par phytotechnologie	116
7	Bibliographie.....	118

Avant-propos

J'ai découvert le monde vaste et intarissable des argiles lors de ma licence en Géologie Fondamentale et Appliquée à l'Université Paris 6 avec le cours de A. Person. Ma curiosité s'est portée sur les phyllosilicates dont je cherchais à comprendre leurs origines et leur évolution dans l'environnement terrestre. Ceci m'a conduit vers le DEA de Science du sol, basé au Laboratoire de Pédologie Biologie de Nancy, qui m'a ouvert les yeux sur un autre monde en perpétuelle dynamique, celui des sols où les phyllosilicates ne sont qu'un des acteurs participant à la physico-chimie du milieu et aux transferts. Ainsi, j'ai pu étudié en DEA la transformation de la glauconite en beidellite dans un planosol sous la supervision de M. Robert et F. Elsass à l'INRA de Versailles puis, en thèse, j'ai abordé la redistribution des éléments traces métalliques due aux processus pédogénétiques. Mes connaissances sur les transformations des minéraux argileux et la maîtrise de techniques de microscopies électroniques m'ont ouvert les portes du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) à Saclay par un postdoc dirigé par M. Jullien sur les interactions fer-argile dans le cadre du stockage profond de déchets nucléaires. Ces compétences techniques m'ont ensuite permis d'accéder à un poste permanent au CEA à Cadarache sur la caractérisation d'interfaces réactionnelles de matrices apatitiques de conditionnement des déchets par microscopies électroniques. Les évolutions du CEA m'ont conduit au Laboratoire de Mesure et de Modélisation de la Migration des Radionucléides à Saclay, lors de sa création en 2003 jusqu'à ce jour, pour m'intéresser à des activités liées au stockage profond des déchets nucléaires et à des problématiques environnementales. Pour mener à bien ces activités de recherche et développement, j'ai profité de l'approche naturaliste descriptive pour appréhender dans la complexité et la globalité divers contextes d'étude. A partir de cette perception synthétique, j'ai pu alors prioriser et hiérarchiser la phénoménologie mise en jeu et *in fine* les processus physiques et chimiques. Il m'a fallu ainsi intégrer les bases théoriques de chimie et particulièrement celles liées à la rétention chimique, avec le support précieux de J. Ly, C. Beaucaire et H. Pitsch, et de physique des écoulements et transport dans le cadre de collaborations avec A. Cartalade, A. Zoia, M. Quintard, O. Bildstein et bien sûr avec la reprise des cours de G. De Marsilly ! Par ailleurs, mon attrait pour l'expérimentation m'a amené à mettre en place des dispositifs expérimentaux plus ou moins élaborés pour acquérir des données et valider les équations théoriques implémentées dans les modèles. Je retiens principalement la cellule de perméation (2003-2006), le dispositif BEETI (2005-2008) qui a capté mon attention pendant trois ans lors de sa mise en place et qui est toujours opérationnel, puis une maquette dimensionnée pour comprendre et modéliser le séchage de boue industrielle (2017-2020). Le fil conducteur qui ressort de mes activités majeures menées entre 2003 et 2021 concerne le transport réactif en milieu poreux naturel. Mes activités de recherche et développement au sein du CEA m'ont conduit à élargir et diversifier mon champ d'investigation à des problématiques industrielles du nucléaire sollicitant à la fois mes compétences en caractérisation du solide et de transport de l'eau pour répondre à des problématiques de stabilité de sels et de séchage de boue industrielle, de 2013 à 2020, activités en partie confidentielles donc à diffusion restreinte. Par ailleurs, à cette même époque, un retour à la Science du sol a été effectif via le projet PIA RSNR DEMETERRES, avec une implication sur le développement de procédés de remédiation des sols contaminés, soit par flottation particulaire avec S. Faure ou par phyto-remédiation avec N. Prat-Léonhardt. Ces activités requièrent non seulement la compréhension du fonctionnement du sol pour évaluer de la biodisponibilité du césium et le rendement d'extraction de particules d'argiles, mais orientent des approches de modélisation des phénomènes physiques et chimiques mis en jeu qui représentent un nouveau challenge.

Partie I - Notice Individuelle

Curriculum Vitae

Christelle LATRILLE

Née le 2 décembre 1969 à Poitiers (86)

Fonction actuelle : Ingénieur-chercheur au Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA)

CEA Saclay

Laboratoire de Mesure et de Modélisation de la Migration des Radionucléides

DES/ISAS/DPC/SECR/L3MR

Bâtiment 450

91191 Gif sur Yvette Cedex

Tel +33 (0) 1 69 08 34 24

Courriel : christelle.latrille@cea.fr

Formation académique

1994-98 Doctorat en Sciences de l'Univers – spécialité Géosciences, Université de Nancy I. Thèse réalisée à l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) - Station Science du Sol de Versailles.

Localisation des éléments traces métalliques dans les sols – Application au fond géochimique naturel. Direction M. Robert, encadrement F. Elsass. Thèse cofinancée par l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) et Elf Aquitaine.

1993-94 DEA en Géosciences à l'Université de Nancy I, Filière pédologie. Stage réalisé à l'INRA - Station Science du Sol de Versailles.

Evolution des phyllosilicates 2:1 dans les sols de climat tempéré : application à la glauconite de Cormes. Encadré par F. Elsass et M. Robert.

1991-93 Licence et Maîtrise en Sciences de la Terre à l'Université Pierre et Marie Curie – Paris-VI. Mention "Géologie fondamentale et appliquée".

1988-1991 DEUG Sciences de la Vie et de la Terre à l'Université de Poitiers

Parcours professionnel

Depuis 2003 : **Ingénieur chercheur au CEA de Saclay : DES/ISAS/DPC/SECR/L3MR**

- Pilotage et réalisation d'actions de R&D relatives à la migration de radionucléides dans les sols.
- Spécialiste de la caractérisation du solide et du transport en milieu poreux saturé et insaturé, développement instrumental.
- Gestionnaire d'instrumentations à générateur X du laboratoire.
- Expert niveau 2 dans le domaine des Sciences du climat et de l'environnement Spécialité : géochimie depuis 2015.

2000-2002 : **Ingénieur chercheur au CEA de Cadarache : DEN/DED/SEP/LCC**

- Thématique : Comportement long terme des matrices de conditionnement des déchets séparés. Caractérisation des interfaces réactionnelles par microscopies électroniques.
- Gestionnaire d'une plate-forme de microscopes électroniques

1999-2000 : **Post doctorat au CEA à Saclay : DCC/DESD/SESD/LMGS**

- Thématique : Interactions fer-argile. Supervisé par M. Jullien.

1992-93 : **Préparatrice à l'Université Paris VI**

- Travaux pratiques de géologie à mi-temps durant l'année universitaire.

Support technique

- 2005-à ce jour : Gestionnaire d'équipements à générateur X: Diffractomètre INEL et banc expérimental BEETI : maintenance, formation, prestation, utilisation.
- 2000-2003 : Gestion et animation du pôle de microscopie du Département d'Etude des Déchets au CEA à Cadarache (MEB – EDS/WDS, MEB low vacuum, MEB environnemental et STEM/EDS).
- 1999-2000 : Opérateur sur un STEM/EDS au CEA à Saclay.

Thèmes et résumé des travaux de recherche

Les thèmes de recherches suivants retracent mes activités du post-doctorat à ce jour. Un résumé précise le périmètre scientifique et collaboratif des travaux de recherche majeurs pour la constitution du mémoire en vue de l'habilitation à diriger des recherches. Les travaux antérieurs à 2003 sont mentionnés mais pas détaillés.

Depuis 2003, au Laboratoire de Mesure et de Modélisation de la Migration des Radionucléides (L3MR) du CEA à Saclay

- ***Apport de la physico-chimie des milieux naturels au développement de procédés de décontamination des sols.***

2013-aujourd'hui : **Apport de la physico-chimie des sols à l'optimisation de procédés de flottation particulaire.**

Dans le cadre du projet PIA RSNR DEMETERRES (2013-2020), la démonstration de la décontamination des sols radio-contaminés au Cs par le procédé de flottation particulaire en colonne a mis en évidence une relation entre le rendement d'extraction et la sélectivité de particules contaminées par la mousse de flottation avec des paramètres physico-chimiques spécifiques de la typologie des sols. Ces paramètres orientent l'optimisation des conditions opératoires de flottation. En continuité, le projet PRI DEMETERRES MOUSSE (2021-2024) vise à perfectionner ce procédé pour son développement technologique à des fins industrielles. Afin de maintenir la capacité de réintroduction des sols décontaminés pour une valorisation agricole, il s'agira de rechercher le meilleur compromis entre les performances d'extraction du contaminant par le procédé et le maintien des qualités agronomiques des sols. Ma contribution comprend la caractérisation des sols français et japonais radio-contaminés avant et après traitement, l'apport d'éléments pour l'optimisation des conditions opératoires du procédé et la qualification des qualités agronomiques des sols traités. Les partenaires impliqués sont CEA/ISEC/DMRC, Véolia (France et Japon), Orano (France et Japon), et l'IRSN. Ce projet nécessite plusieurs périodes de travail au Japon (plusieurs mois) dans des secteurs radio-contaminés. En

complément, la thèse de T. Gentil (2021-2024) vise à la preuve de concept d'un procédé de décontamination *in situ* par flottation particulaire qui s'adresse aux sols contaminés difficiles d'accès.

2013-aujourd'hui : **Compréhension et modélisation des mécanismes de transfert sol/plante de radionucléides pour le développement de phyto-remédiations.**

Le transfert du Cs du sol à la plante fait intervenir des échanges d'ions au niveau de l'interface solide/solution et solution/plante ainsi que des perturbations physico-chimiques de la solution dues à la rétroaction des plantes et à l'amendement d'engrais potassiques sur le système sol/solution/plante. Mon implication est centrée sur la compréhension des mécanismes d'échange d'ion entre le solide et des solutions multi-élémentaires contenant du Cs, l'impact d'apports de H^+ et K^+ dans le système sur la mobilité du Cs (Thèse J. Dubus) et la mise en place d'un schéma réactionnel pour le développement d'un modèle mécanistique de transfert sol/plante. Les tests réalisés sur l'interface solide/solution sont ensuite corroborés par l'introduction de plantes dans le système. Un modèle de transfert du Cs et du Sr des sols aux plantes sera mis en œuvre (thèse J. Latrille) pour prédire la biodisponibilité du Cs et du Sr en trace dans diverses conditions physico-chimiques, y compris la rétroaction des plantes pour favoriser ou inhiber leur libération vers l'environnement du sol. Ces travaux visent à aider à la sélection de plantes adaptées aux contextes physico-chimiques afin d'optimiser la production de biomasse et de limiter ou exacerber l'incorporation de radioéléments dans le métabolisme végétal. Ces travaux sont menés en collaboration étroite avec le CEA/DRF/BIAM dans le cadre du projet PIA RSNR DEMETERRES (2013-2020) et le financement CFR des thèses de J. Dubus (2018-2022) et J. Latrille (2021-2024).

- *Rétention chimique de radionucléides sur les phases minérales naturelles*

2015-aujourd'hui : **Propriétés de rétention chimique des éléments traces sur les minéraux argileux, sols, roches et sédiments.**

Ma démarche est d'explorer le périmètre d'utilisation du modèle d'échangeur d'ions multi-sites (MSIE) développé au L3MR par J. Ly, son adéquation pour traiter des problèmes spécifiques de transport réactif de contaminants radiologiques ainsi que son couplage dans des modèles de transport réactifs. Les propriétés de rétention Cs, Sr, Zn et Tl sur des phyllosilicates purs (illite, montmorillonite et vermiculite) ont été étudiées dans l'optique d'enrichir les bases de données suivant le formalisme du modèle MSIE. L'incertitude des paramètres de rétention pour simuler le comportement du Cs et Sr a été testée sur les données acquises par B. Siroux dans le cadre du projet PIA RSNR DEMETERRES. L'approche d'additivité a été validée sur des sédiments grésos-argileux avec Cs et Sr (Thèse A. Wissocq), un luvisol avec Zn et divers sols français sélectionnés dans le cadre du projet PIA RSNR DEMETERRES avec le Sr et le Cs. Ces travaux sont menés grâce aux projets PIA DEMETERRES et au projet MRISQ du CEA et dans le cadre de la collaboration CEA/IPGP/IRSN/BRGM (thèse L. Martin, 2014-2017) et avec le CEA/IRESNE/DTN.

2003-2005 : Evaluation des propriétés de rétention de matériaux argileux vis-à-vis du Sn(IV), Pu(IV), Nb(V) et Cs(I) dans des conditions physico-chimiques variables. Application à l'argilite de Bure (Partenariat CEA - ANDRA).

- *Compréhension du comportement long terme de déchets de l'industrie nucléaire*

2017-2020 : **Caractérisation physico-chimique et structurale des boues industrielles STE2 au cours du séchage.**

Dans le cadre de la compréhension des mécanismes et phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors du séchage *in situ*, ma contribution a concerné la caractérisation physico-chimique et minéralogique

des boues, la mesure de leurs propriétés de rétention en eau, l'encadrement de la thèse de Layth Al Ahmad (2017- 2020) en partenariat CEA-Orano-INSA de Lyon et la fourniture d'un modèle numérique de simulation du séchage à l'industriel. Ce projet fait suite au refus du projet Oscar- « Colis Confinant Optimisé de Déchets Réactifs par Séchage Avancé » déposé en 2015 au AAP PIA ANR ANDRA - Optimisation de la gestion des déchets radioactifs de démantèlement.

2013-2016 : Etude de la déliquescence de sels solubles dans des boues industrielles nucléaires STE2 - Compréhension des mécanismes de reprise en eau des boues.

Dans le cadre de l'acquisition de connaissances sur le comportement à long-terme du colis C5, ma contribution a concerné l'étude de la déliquescence des sels solubles inclus dans les boues STE2 et la compréhension des mécanismes de reprise en eau de ces boues. L'étude a porté principalement sur les conditions de formation et de stabilité de sel mixte nitrate-sulfate. Le niveau de confidentialité de ces travaux a exclu la valorisation des résultats par publication. Dans ce contexte, j'ai apporté une contribution à l'élaboration et à la relecture du dossier de spécification du colis C5 déposé à l'ASN, ainsi qu'aux réponses aux questions posées par l'IRSN. Coll. CEA/DRF/IRAMIS.

- **Transport réactif en milieu poreux**

2005- aujourd'hui : Transport réactif en milieu poreux non saturé.

Le Banc d'Etude Expérimental du Transport Insaturé (BEETI) a été conçu et développé pour fournir des données acquises dans des conditions de transport contrôlées pour la validation et le développement de codes de transport à des fins de calcul d'impact des installations nucléaires sur l'environnement. La démarche s'appuie sur la discrimination des paramètres de transport dépendants de la teneur en eau et des paramètres de rétention chimique dans la caractérisation du transport "anormal" de contaminants dans un milieu poreux insaturé. La première étape a consisté à qualifier le transport de solutés conservatifs et de solutions denses en milieu poreux simple (sable) saturé; puis d'établir la relation entre la dispersivité et la teneur en eau. L'approche est ensuite complexifiée en introduisant la réactivité chimique. La validation du transport réactif a été abordée en milieu poreux naturel saturé avec un regard critique sur l'application du modèle de rétention sur les sols. Le couplage chimie-transport en milieu poreux naturel insaturé est abordé dans la thèse de J. Maillet (2021-2024). Ces activités ont été soutenues par le projet ANR TRAM (2009-2013, coll. IFPEN, CEA, Université d'Avignon - INRA), les projets SIMU, STOEN et MRISQ du CEA (Post-doc A. Zoia, thèses: A. Wissocq, M. Payen, J. Maillet), et comprennent des collaborations impliquant l'IMFT (Post-doc E. Vittorge), le CEA/IRESNE/DTN (thèses et stages), le CEA/ISAS/DM2S et le CEA/DRT/LIST (Stages et Postdocs).

- **Transport advectif dans des matériaux argileux compacts**

2007 : Influence de la nature du contre-ion sur la microstructure et sur les propriétés de transport d'une argile compacte : transport advectif et diffusif de l'eau (HTO), d'anion ($^{36}\text{Cl}^-$) et de cations ($^{45}\text{Ca}^{2+}$ et $^{22}\text{Na}^+$).

L'impact de la valence du contre-ion sur les propriétés de transport de l'eau, d'anions et de cations dans des argiles est mis en évidence par des relations de dépendance entre la valence de contre-ion, la structure de l'argile et la tortuosité. La valence des cations a un impact sur l'organisation des particules et par conséquent sur la distribution de la taille des pores et la connectivité qui décrivent la tortuosité du chemin. La perméation de la solution permet de comprendre la relation entre la structure du matériau et le comportement du soluté transporté. L'utilisation de l'équation de Darcy est vérifiée dans ces matériaux. L'eau suit un transport « fickien » alors que les vitesses d'écoulement des cations et des anions doivent être corrigées pour simuler leur comportement avec l'équation ADE. Les espèces

chargées ont un transport « anormal » dans les argiles. Ces activités ont été supportées sur fonds propre du laboratoire.

2003-2007 : Influence du régime advectif sur le transport d'anions à travers un matériau argileux compact: application à l'argilite de Bure

Un dispositif expérimental spécifique à cette étude a été développé pour l'étude du transport advectif et diffusif de radionucléides ^{36}Cl et HTO. L'applicabilité de la loi de Darcy dans le transport généralisé pour ce type de matériau a été validée pour des pressions hydrauliques n'excédant pas 15 bars. A l'équilibre chimique entre l'échantillon et la solution d'étude, l'exclusion anionique a été confirmée. Les paramètres de transport diffusif (coefficient de diffusion effectif et porosité accessible) d'un anion (^{36}Cl) sont inférieurs à ceux de l'eau (HTO). Le transport advectif de l'eau est restreint à la porosité cinématique, soit à la porosité accessible aux anions. Ces activités ont été soutenues par un cofinancement CEA-ANDRA et la participation au Projet Européen FUNMIG.

2000-2003 : au Laboratoire de Chimie du Conditionnement du CEA à Cadarache

Caractérisation d'interfaces réactionnelles solides par microscopies électroniques
(MEB/EDS et MET/EDS)

Application à l'étude de la durabilité chimique de céramiques apatitiques dédiées au conditionnement des déchets séparés (Programme Matrices Nouvelles de Conditionnement).

1999-2000 : au Laboratoire de Migration et de Géochimie du Solide du CEA à Saclay

Interactions fer-argile dans le cadre du stockage profond de déchets nucléaires.

Ce travail comprenait deux volets:

- Evolution d'une barrière ouvragée sous gradient thermique (expériences de Stripa) : Caractérisation des transformations du cortège minéralogique par microscopie électronique à transmission analytique.
- Recherche et développement d'une maquette expérimentale intégrant le couplage chimie-transport en système de percolation forcée dans un matériau poreux : conception, mise en place, suivi et expertise des expériences pratiquées sur des argiles compactées en présence de fer.

Publications et communications scientifiques

- ***Liste des articles scientifiques dans des revues à comité de lecture.***

La liste des articles scientifiques dans des revues de niveau national et international à comité de lecture est accompagnée du facteur d'impact 2021.

[A19] **Latrille C.**, Bildstein O. 2022. Cs selectivity and adsorption reversibility on Ca-illite and Ca-vermiculite. *Chemosphere* 288 (2), 132582. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132582>. **(IF 7.08)**

[A18] Siroux B., **Latrille C.**, Beaucaire C., Petcut C., Tabarant M., Benedetti M. F., Reiller P.E. 2021. On the use of a multi-site ion-exchange model to predictively simulate the adsorption behaviour of strontium and caesium onto French agricultural soils. *Applied Geochemistry* 132, 105052. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105052>. **(IF 3.52)**

- [A17] **Latrille C.**, Wissocq A., Beaucaire C., Bildstein O. 2021. Reactive transport of strontium at two laboratory-scale columns: Experiments and modeling. *Journal of Contaminant Hydrology* 242, 103850. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2021.103850>. **(IF 3.19)**
- [A16] Al Ahmad L., **Latrille C.**, Hainos D., Blanc D., Clause M. 2021. Thermal and mass transfer properties of a shrinkable industrial sludge: experimental determination and modeling approach. *Environmental Technology*. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1871419>. **(IF 3.25)**
- [A15] Ben Said A., Frances F., Grandjean A., **Latrille C.**, Faure S. 2019. Study of a foam flotation process assisted by cationic surfactant for the separation of soil clay particles: processing parameters and scaling-up sensitivity, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107547>. **(IF 4.24)**
- [A14] Siroux B., Wissocq A., Beaucaire C., **Latrille C.**, Petcut C., Calvaire J., Tabarant M., Benedetti M. F., Reiller P. E. 2018. Adsorption of strontium and caesium onto a Na-illite and onto Na-illite/Na-smectite mixtures: implementation and application of the multi-site ion exchange model. *Applied Geochemistry* 99, 65-74. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.10.024>. **(IF 3.52)**
- [A13] Martin L.A., Wissocq A., Benedetti M.F., **Latrille C.** 2018. Thallium (Tl) sorption onto illite and smectite: implications for Tl mobility in the environment, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 230, 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.03.016>. **(IF 5.01)**
- [A12] Wissocq A., Beaucaire C., **Latrille C.** 2018. Application of the multi-site ion exchanger model to the sorption of Sr and Cs on natural clayey sandstone, *Applied Geochemistry*, 93, 167-177. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.12.010>. **(IF 3.52)**
- [A11] Maryshev B., Cartalade A., **Latrille C.**, Néel M.C. 2017. Identifying space-dependent coefficients and the order of fractionality in fractional advection-diffusion equation, *Transport in Porous Media* 116 (1), 53-71. <https://doi.org/10.1007/s11242-016-0764-1>. **(IF 3.02)**
- [A10] Fourdrin C., Aarrachi H., **Latrille C.**, Esnouf S., Bergaya F., Le Caër S. 2013. Water Radiolysis in Exchanged-Montmorillonites: The H₂ Production Mechanisms. *Environmental Science and Technology* 47 (16), 9530–9537. <https://doi.org/10.1021/es401490t> **(IF 9.03)**
- [A9] Maryshev B., Cartalade A., **Latrille C.**, Joelson M, Néel M.C. 2013. Adjoint state method for fractional diffusion : parameter identification. *Computers & mathematics with applications*, <https://doi.org/10.1016/j.camwa.2013.02.022> (IF 3.47)
- [A8] Ouloin M., Néel M.C., Joelson M., **Latrille C.** 2013. Laplace-transform based inversion method for fractional dispersion. *Transport in Porous Media* 98, 1–14. <https://doi.org/10.1007/s11242-012-0104-z>. **(IF 3.02)**
- [A7] **Latrille C.**, Zoia A. 2011. Estimating apparent diffusion coefficient and tortuosity in packed sand columns by tracers experiments. *Journal of Porous Media* 14 (6), 507-520. DOI: 10.1615/JPorMedia.v14.i6.40. **(IF 1.66)**
- [A6] Zoia A., **Latrille C.**, Beccantini A., Cartadale A. 2009b. Spatial and temporal features of density-dependent contaminant transport: Experimental investigation and numerical modelling. *Journal of Contaminant Hydrology* 109, 14–26. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2009.07.006>. **(IF 3.19)**

- [A5] Zoia A., **Latrille C.**, Cartalade A. 2009a. A nonlinear random-walk approach to concentration-dependent contaminant transport in porous media. *Physical Review E-Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 79(4). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.79.041125>. **(IF 2.53)**
- [A4] **Latrille C.**, Ly J., Herbette M. 2006. Retention properties of Sn(IV) and Pu(IV) onto four argillites from the Callovo-Oxfordian level at Bure (France) from eight equilibrated sedimentary waters. *Radiochimica Acta* 94 (8), 421-427. <https://doi.org/10.1524/ract.2006.94.8.421>. **(IF 1.44)**
- [A3] **Latrille C.**, Denaix L., Lamy I. 2003. Speciation of metals in aggregated systems: the case of copper and zinc in an andic B horizon. *European Journal of Soil Science* 54(2), 357-364. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2003.00530.x>. **(IF 4.95)**
- [A2] Guy C., Audubert F., Lartigue J.E., **Latrille C.**, Advocat T., Fillet C. 2002. New conditionings for separated long-lived radionuclides. *Comptes Rendus Physique* 3 (7-8), 827-837. [https://doi.org/10.1016/S1631-0705\(02\)01377-4](https://doi.org/10.1016/S1631-0705(02)01377-4). **(IF 3.77)**
- [A1] **Latrille C.**, Elsass F., van Oort F., Denaix L. 2001. Physical speciation of trace metals in Fe-Mn concretions from a rendzic lithosol developed on Sinemurian limestones (France). *Geoderma* 100 (1-2), 127-146. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(00\)00083-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(00)00083-5). **(IF 6.11)**

Articles soumis

- [AS21] Dubus J., Prat-Léonhardt N., **Latrille C.** Multi-cation exchanges involved in cesium and potassium sorption mechanism on vermiculite and micaceous structures. *soumis à Environmental Science and Pollution Research*
- [AS20] Ben Said A., **Latrille C.**, Faure S. Frances F., Grandjean A. Influence of soil physicochemical properties on the separation of soil clay particles using surfactant-aided flotation process, *soumis à Chemical Engineering Journal*

• **Ouvrages et articles de vulgarisation**

- [5] van Loon L., Glaus M., Ferry C, **Latrille C.** 2012. Studying radionuclide migration on different scales: the complementary roles of laboratory and in situ experiments, Chap. 12, pp. 446-483; In *Radionuclide behavior in the natural environment*, by C. Poinssot & H. Geckeis (eds.), Woodhead publishing series in Energy: number 42.
- [4] **Latrille C.**, Augusto L., Savoye S. 2016. L'histoire complexe de la nutrition des plantes par le sol, *BIOFUTUR* 379, 52-54.
- [3] Lamy I., **Latrille C.**, Ducaroir J. 1999. Apport des fractionnements physiques dans l'étude de la dynamique des éléments traces dans les sols. *Les cahiers des clubs CRIN : Spéciation des métaux dans le sol*, Club CRIN " Environnement ", 56-69.
- [2] van Oort F., **Latrille C.**, Denaix L. 1996. Importance des teneurs naturelles en métaux lourds pour une meilleure gestion des ressources en sol: le "fond pédogéochimique", *Manifestation Cinquantenaire de l'INRA*, Versailles, 6-8 Juin 1996, 2 p.
- [1] van Oort F., **Latrille C.**, Denaix L. 1996. Les métaux lourds : l'importance du fond pédogéochimique naturel, *Prof infos n°10*, INRA.

- *Séminaires invités*

- [S4] Blin V., Beaucaire C., **Latrille C.**, Reiller P. E., Siroux B., Vercouter T. Physico-chemical properties supporting flotation and phytoremediation Meeting Demeterres France-Japon, Maison de la Chimie, Paris, 17-18 December 2019.
- [S3] Blin V., Beaucaire C., **Latrille C.**, Reiller P. E., Siroux B., Vercouter T. Physico-chemical properties of soil: which implication on Cs retention and bioavailability. Workshop on recent advances in decontamination technologies, French Embassy in Tokyo, 18-19 October 2018.
- [S2] Blin V., Beaucaire C., **Latrille C.**, Reiller P. E., Siroux B., Vercouter T. Contribution of textural, mineralogical and physicochemical analyzes to the understanding of contaminants behavior in a soil. Workshop on recent advances in decontamination technologies, French Embassy in Tokyo, 14-15 October 2015.
- [S1] **Latrille C.** Prediction of contaminant migration in soil: how to choose a model? Laboratorio Hidrogeoquímica, Departamento de Geología del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación superior de Ensenada) Baja California, Mexique, 3 mars 2014.

- *Proceedings de congrès internationaux avec comité de lecture*

- [PR11] Al Ahmad L., **Latrille C.**, Hainos D., Blanc D., Clause M. 2020. Heat and mass transfer modelling of industrial sludge drying at different pressures and temperatures. International Journal of Mechanical and Mechatronics Engineering 14 (7), 327-331. <https://publications.waset.org/10011326/pdf>.
- [PR10] **Latrille C.**, Wissocq A., Beaucaire C. 2019. Zn sorption on Ca-illite and Ca-smectite: experiment and modelling. E3S Web of Conferences 98, 04008. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199804008>.
- [PR9] **Latrille C.**, Wissocq A., Beaucaire C., Siroux B. 2017. Simulation of Sr transport in soil column. Procedia Earth and Planetary Science 17, 476 – 479. doi: 10.1016/j.proeps.2016.12.120.
- [PR8] 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. doi: 10.1016/j.proeps.2016.12.177.
- [PR7] Maryshev B., Cartalade A., **Latrille C.**, Néel M.C. 2016. Accuracy and efficiency of adjoint state based parameter identification for fractional advection diffusion equation with space-dependent coefficients. 2016 International Conference on Control, Decision and Information Technologies (CoDIT), 134-139. doi: 10.1109/CoDIT.2016.7593549.
- [PR6] **Latrille C.** 2013. Effect of water content on dispersion in unsaturated porous media. Procedia Earth and Planetary Science, 7, 463–466. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2013.03.007>.
- [PR5] **Latrille C.**, Néel M.C. 2011. Transport study in unsaturated porous media by tracer experiment in a dichromatic X-ray experimental device. EPJ Web of Conferences 50, 04002 (2013). <https://doi.org/10.1051/epjconf/20135004002>.
- [PR4] **Latrille C.**, Cartalade A. 2010. New experimental device to study transport in unsaturated porous media, 13th Intern. Symp. on Water Rock Interaction, Birkle & Torres-Alvarado (eds.) Taylor & Francis Group, Balkema Proceeding and Monographs in Engineering, Water and Earth Sciences, 299-302.

- [PR3] **Latrille C.**, P. Meier, J. Radwan. 2007. Advective and diffusive anion transport through compacted clay. 12th Intern. Symp. on Water Rock Interaction, Bullen & Wang (eds.) Taylor & Francis Group, Balkema Proceeding and Monographs in Engineering, Water and Earth Sciences, 603-606.
- [PR2] **Latrille C.**, Ly J. 2004. Evaluation of Sn(IV) sorption on Callovo-oxfordian argillites from equilibrated sedimentary waters. 11th Intern. Symp. on Water Rock Interaction, Proceedings: Wanty & Seal II (eds.) Balkema Publishers, Vol. I, 687-689.
- [PR1] **Latrille C.**, Jullien M., Pozo C. 2001. Elements transfers in compacted clayey materials under thermal gradient. 10th Intern. Symp. on Water Rock Interaction, Proceedings: Cidu (ed.) Balkema Publishers, Vol. I, 291-294.

- ***Communications orales à des congrès internationaux avec comité de lecture***

- [IO22] Dubus J., Prat-Leonhardt N., **Latrille C.** Competitive effect of potassium and proton on cesium desorption from vermiculite. Goldschmidt Conference Virtual 2021, 4-9 July 2021, Lyon, France.
- [IO21] Al Ahmad L., **Latrille C.**, Hainos D., Blanc, D., Clause, M. Heat and mass transfer modelling of industrial sludge drying at different pressures and temperatures, ICIWRT 2020 - International Conference on Industrial Wastewater, Reclamation and Treatment, August 04-05, 2020 in Montreal, Canada.
- [IO20] **Latrille C.**, Wissocq A., Beaucaire C. 2019. Zn sorption on Ca-illite and Ca-smectite: experiment and modelling. 16th Water-Rock Interaction International Symposium, WRI16, 21-27 juillet 2019, Tomsk, Russie.
- [IO19] Chapon V., Piette L., Blot S., Leonhardt N., Latrille C., Chagvadieff P., Faure S., Sarrobert C. and Berthomieu C. Impact of an ex-situ treatment for cesium decontamination on soil bacterial communities. Goldschmidt Conference 2019, 18-23 August 2019 Barcelona, Espagne.
- [IO18] **Latrille C.**, Wissocq A., Beaucaire C., Siroux B. 2017. Simulation of Sr transport in soil column. 15th Water-Rock Interaction International Symposium, WRI-15. 16-21 Octobre 2016 – Evora, Portugal.
- [IO17] Ben Said A., **Latrille C.**, Faure S. Radioactive soil decontamination: investigation of fine colloidal aggregates extraction from soil via froth flotation technology. Annual international Conference ECIS 2017 (European Colloid and Interface Society), 03-08/09/17, Madrid, Espagne.
- [IO16] Ben Said A., **Latrille C.**, Faure S. Dispersed bubbles for radioactive soil decontamination in continuous flotation column. Congrès Bubbles and Drops BD 2017, 26-29 juin 2017, Lyon, France.
- [IO15] Martin L. A., **Latrille C.**, Benedetti M. F. Thallium sorption onto illite and smectite: implications for Tl mobility in the environment. Goldschmidt Conference 13-18 August 2017, Paris, France.
- [IO14] Wissocq A., Beaucaire C., **Latrille C.**, Siroux B. Modelling Sr reactive transport in a clayey sandstone at different scales. Goldschmidt Conference 13-18 August 2017, Paris, France.

- [IO13] Maryshev B., **Latrille C.**, Cartalade A., Néel M-C. Adjoint state based data inversion for a fractional advection diffusion equation with non-uniform coefficients. Interpore 2017, May 8 - 11 2017, Rotterdam, Netherlands.
- [IO12] Maryshev B., Cartalade A., **Latrille C.**, Néel M.C. Accuracy and efficiency of adjoint state based parameter identification for fractional advection diffusion equation with space-dependent coefficients. CoDIT'16 - April 6-8 2016, Malta.
- [IO11] **Latrille C.**, Beaucaire C., Wissocq A. Simulation of Zn(II) transport in a soil column considering sorption properties of clay minerals. EUROCLAY2015, Edinburgh, 4-10 juillet 2015, Ecosse.
- [IO10] **Latrille C.**, Néel M.-C. Influence of water content on pore velocity in unsaturated sand column. 4th International Conference on Porous Media Interpore 2012, 14-16 may 2012, Purdue University, USA.
- [IO9] Maryshev B., Cartalade A., **Latrille C.**, Néel M.-C. Adjoint state method for fractional mobile-immobile model. Proceedings (CD) of the 4th International Conference on Porous Media and its Applications in Science and Engineering ICPM4 June 17-22 2012, Potsdam, Germany.
- [IO8] Fourdrin C., **Latrille C.**, Esnouf S., Dauvois V., Ly J. Irradiation effects in clay minerals: influence of the adsorbed water amount and implications on the radionuclide sorption. Euroclay 26 June - 1 July 2011, Antalya, Turquie.
- [IO7] **Latrille C.**, Néel M.C. Transport study in unsaturated porous media by tracer experiment in a dichromatic X-ray experimental device. TRACER 6, july 6-8 2011 Oslo, Norvège.
- [IO6] Zoia A., **Latrille C.**, Cartalade A. 2009 Transport of dense pollutants: nonlinear random walk modeling and experimental validation. General Assembly of European Geosciences Union (EGU - 2009), April 19-24 2009 Vienne Autriche Vol. 11, EGU2009-5131.
- [IO5] **Latrille C.**, P. Meier, J. Radwan. Advective and diffusive anion transport through compacted clay. 12th International Symposium on Water Rock Interaction 01-05 august 2007, Kunming, China.
- [IO4] Elsass F., **Latrille C.**, van Oort F. Assessing micro- and nano-structures by photon and electron microscopy and analysis – Application to soils. 1st Latin American Clay Conf., Funchal, September 17-22 2000; Proceedings: C.S.F. Gomes and Assoc. Portuguese Argilas (eds), Vol. I, 223-236.
- [IO3] Semlali M. R., Denaix L., van Oort F., **Latrille C.** Stocks and fluxes of trace metal elements in a natural forest ecosystem on volcanic ash. *In* W.W. Wenzel et al. (Eds) : Proc. 5th. Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements, 1999, Vienna, 100-101.
- [IO2] **Latrille C.**, Denaix L., Lamy I., Robert M. Allophanes reactivity towards Cu and Zn. Implications in the translocation of trace elements in an andosol. *In* I.K. Iskandar et al. (Eds) : Proc.4th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements. July 1997, Berkeley, USA.
- [IO1] **Latrille C.**, Denaix L., Lamy I. Reactivity of imogolite or allophanes and their precursors towards Cd, Cu and Pb: application to trace metals in soils. International Workshop on Colloidal Processes in the Environment, 30 oct-1 nov. 1996, Aix-en-Provence, France.

- *Communications à congrès internationaux par poster*

- [IP17] Al Ahmad L., **Latrille C.**, Hainos D., Blanc-Biscarat D., Clause M. Experimental characterisation of waste sludge, thermo-physical properties and drying kinetics, 7th European Drying Conference Eurodryin'2019, 10-12 July 2019, Torino, Italie.
- [IP16] **Latrille C.**, Bildstein O. Cesium sorption on Ca-vermiculite: comparison with Ca-illite and Ca-smectite behavior. Euroclay2019, 1-5 July 2019, Paris, France.
- [IP15] Payen M., Bildstein O., **Latrille C.** Kinetics of cesium sorption on Ca-illite: experiments and modelling. Euroclay2019, 1-5 July 2019, Paris, France.
- [IP14] Faure S., Ben Said A., Frances F., **Latrille C.**, Thurin F., Prévost T., Messalier M., Grange D., Vinas A. Particulate foam flotation process for remediation of Fukushima contaminated soils, Dismantling Challenges: Industrial Reality, Prospects and Feedback Experience. DEM 2018, 22-24 October 2018, Avignon, France.
- [IP13] Wissocq A., Beaucaire C., **Latrille C.** 2017. Ca and Sr sorption on Ca-illite: experimental study and modelling, 15th International Symposium on Water Rock Interaction, WRI-15, 16-21 October 2016 – Evora, Portugal.
- [IP12] **Latrille C.**, Le Caer S., Blanc C. Formation sequence and deliquescence of the mixed salt darapskite, IMA 2014, 1-5 September 2014 Johannesburg, Afrique du Sud.
- [IP11] **Latrille C.** 2013. Effect of water content on dispersion in unsaturated porous media. 14th International Symposium on Water Rock Interaction, 9-14 June 2013, Avignon, France.
- [IP10] **Latrille C.**, Cartalade A. 2010. New experimental device to study transport in unsaturated porous media. 13th International Symposium on Water Rock Interaction - WRI13, 16-20 August 2010, Guanajuato, Mexique.
- [IP9] **Latrille C.**, Zoia A. Estimating apparent diffusion coefficient and tortuosity in packed sand columns by tracers experiments. DSL 2009, 24-26 June 2009, Rome, Italie.
- [IP8] Blin V., Coreau N., Herbette M., **Latrille C.**, Pointeau I., Petit L. ³⁶Cl sorption on a hydrated cement paste as a function of degradation state and influence of stable chloride. 2nd International Workshop "mechanisms and modelling of waste/cement interactions", 12-16 October 2008 Le Croisic, France.
- [IP7] Descostes M., Blin V., Radwan J., **Latrille C.**, Claret F., Tevissen E., Poinssot C. and Dewonck S. 2007. Estimating of anisotropy of ³⁶Cl and HTO diffusion in Callovo-Oxfordian argillite, Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Migration'07, August 26-31 Munich, Allemagne.
- [IP6] **Latrille C.**, Radwan J. Evidence of effective porosity implied in water and chlorine transport through a consolidated argillite sample. Bridging Clays : Joint meeting of the Clay Minerals Society and the French Clay Group, 3-7 June 2006, Oléron, France.
- [IP5] Beaucaire C., **Latrille C.**, Ly J., Tevissen E. Prediction of cation retention on clayey rock using ion-exchange model : application to Cs⁺ retention on callovo-oxfordian argillite. Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Migration'05 18-23 sept 2005, Avignon, France.
- [IP4] **Latrille C.**, Ly J., Herbette M. Evaluation of Sn(IV), Pu(IV) and Nb(V) sorption onto 4 argillites from the Callovo-Oxfordien level at Bure (France) in 8 sedimentary waters. Conference on

Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Migration'05 18-23 sept 2005, Avignon, France.

- [IP3] **Latrille C.**, Ly J. Evaluation of Sn(IV) sorption on Callovo-oxfordian argillites from equilibrated sedimentary waters. 11th International Symposium on Water Rock Interaction, 27 june-2 july 2004 Saratoga Spring, USA.
- [IP2] **Latrille C.**, Jullien M., Pozo C. Elements transfers in compacted clayey materials under thermal gradient. 10th International Symposium on Water Rock Interaction, 10-15 june 2001 Villasimius, Italie.
- [IP1] Elsass F., Jaunet A. M., **Latrille C.**, van Oort F. Contribution of microanalysis (EDXRF) to the physical speciation of Pb in the environment. 16th World Congress of Soil Science, 20-26 August 1998 Montpellier, France.

• **Présentations à des congrès nationaux (oral et poster)**

- [CN9] **Latrille C.**, Bildstein O. Rétention chimique du Cs par échange d'ions sur l'illite, la vermiculite et la montmorillonite, 16^{ème} colloque du GFA, 18-20 mai 2020, Nantes. (poster)
- [CN8] Wissocq A., Beaucaire C., **Latrille C.**, Siroux B. Etude expérimentale et modélisation de la sorption de Sr et Cs sur un sédiment du site nucléaire de Cadarache, 15^{ème} Journées Nationales de Radiochimie et de Chimie Nucléaire, 8-9 Septembre 2016, Nice. (poster)
- [CN7] **Latrille C.**, Néel M.-C. Influence de la teneur en eau sur la vitesse de pore dans une colonne de sable insaturé, 11^{ème} édition des Journées d'Etudes sur les Milieux Poreux JEMP2012, 8-9 novembre 2012, Marseille. (oral)
- [CN6] Descostes M., Beaucaire C., **Latrille C.**, Tevissen E. Etude multi-technique du comportement du césium en milieux argileux. 7^{ème} Journées d'Etudes dans les Milieux Poreux, 26-27 oct. 2005 Bordeaux, France. (oral)
- [CN5] Lartigue J. E., **Latrille C.** Etude expérimentale du comportement à la lixiviation d'une britholite pour le conditionnement d'actinides mineurs. Colloque "Gestion des déchets nucléaires", 13-15 mars 2002, Paris. (poster)
- [CN4] Jullien M., Perronnet M., Kohler E., Habert B., **Latrille C.** Réactivité fer-argile : étude expérimentale de la néoformation de berthiérine aux dépens de l'argile FoCa. Réunion « Matériaux Lamellaires » 9-11 oct. 2000, Porquerolles (île de), France. (oral)
- [CN3] **Latrille C.**, van Oort F., Denaix L., Elsass F. Apport des fractionnements physiques à l'étude de la localisation des éléments traces métalliques. Journée du département de Sciences du Sol, INRA Versailles, France, 20-21 mars 1997. (poster)
- [CN2] **Latrille C.**, Elsass F. et van Oort F. Etude du contenu naturel en éléments traces métalliques Cu, Cr, Co, Ni et Zn d'un andosol du Puy de la Vache (Massif Central France). 5^{èmes} Journées de l'Association Française pour l'Etude des Sols. Rennes, France, 22-25 avril 1996. (oral)
- [CN1] **Latrille C.**, Elsass F. et van Oort F. Localisation des éléments traces métalliques dans des concrétions ferromanganifères des sols de la plate-forme sinémurienne de l'Yonne. 16^{ème} Réunion des Sciences de la Terre, Orléans, France, 10-12 avril 1996. Proceedings : Soc. Géol. Fr. (éditeur), Paris, p113. (poster)

- **Rapports techniques CEA, documents collaboratifs**

- [R24] Savoye S., Coreau N., **Latrille C.** Etude de la rétention du strontium sur les fractions brutes et décarbonatées des alluvions du centre de Marcoule. DPC/SECR/NT/2021/011 indice A, 27p.
- [R23] **Latrille C.** Compréhension du comportement du Cs et du Sr dans les sols autour de l'INB72. DPC/SECR/NT/2021/008 indice A, DR15, 50p. *Diffusion restreinte.*
- [R22] Al Ahmad L., **Latrille C.**, Hainos D. Boues STE2 – Simulation du séchage in situ des boues en conteneur d'entreposage: premières simulations DPC/SECR/NT/2019/031 indice A, DR11, 29p. *Diffusion restreinte.*
- [R21] Al Ahmad L., **Latrille C.**, Hainos D., Bernachy-Barbe F. Synthèse des caractéristiques de la boue SEPA : données de base pour la modélisation du séchage. DPC/SECR/NT/2019/028 indice A, DR4, 32p. *Diffusion restreinte.*
- [R20] **Latrille C.**, Savoye S., Coreau N. Compte-rendu de caractérisations physico-chimiques des alluvions du centre de Marcoule. DPC/SECR/NT/2019/014 - indice A, DO22, 25p.
- [R19] **Latrille C.**, Beaucaire C. Caractérisation et typologie des sols cibles du projet PIA DEMETERRES. DEMET-NT-16-0117-A, ANR-11-RSNR-0005, 79 pp.
- [R18] **Latrille C.**, Wissocq A. Caractéristiques de la carotte BO10 Grès argileux miocène du site de Cadarache. DPC/SECR/NT/2015/031 indice A.
- [R17] **Latrille C.**, Blanc C., Le Caer S., Vega E. Étude de la déliquescence des sels solubles de boues STE2, Compréhension des mécanismes de reprise en eau des boues. Rapport final DPC/SECR/RT/2014/034 indice A. *Diffusion restreinte.*
- [R16] Beaucaire C., **Latrille C.** Etude de la rétention de Sr et Cs dans les sédiments miocènes du site de Cadarache : obtention de données opérationnelles pour le calcul d'impact de l'INB 56. DPC/SECR/NT/2014/007 indice A, 22p.
- [R15] **Latrille C.**, Vega E., Le Caer S. 2013. Étude de la déliquescence des sels solubles de boues STE2. Compréhension des mécanismes de reprise en eau des boues. Rapport d'avancement 2013, DPC/SECR/NT/2013/041 indice A, 39 pp. *Diffusion restreinte.*
- [R14] **Latrille C.** 2011. Etude du transport en milieu poreux simple insaturé Relation de dépendance de la vitesse de pore et de la dispersivité en fonction de la teneur en eau. RT DPC/SECR 11-066 indice A, 41 pp.
- [R13] **Latrille C.**, Hedhli B. 2008. Premières expériences de transport en milieu poreux saturé pour l'étude de la dispersion hydrodynamique, validation du dispositif BEETI. NT DPC / SECR 08-047 INDICE A, 68 pp.
- [R12] Blin V., Coreau N., Herbette M., **Latrille C.**, Pointeau I. 2008. Etude de la rétention du ³⁶Cl par une matrice cimentaire représentative de celle du béton de colis F44 EDF. NT DPC / SECR 08-013 indice A, 25 pp.
- [R11] Cartalade A., **Latrille C.**, Lapasset 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.
- [R10] **Latrille C.** 2007. Présentation et caractéristiques techniques du Banc Expérimental pour l'Etude du Transport Insaturé (BEETI) NT DPC/SECR 07-024 A, 30 pp.

- [R9] **Latrille C.**, Ly J., Herbette M. 2004. Evaluation de la sorption de l'étain (IV), du plutonium (IV), du niobium (V) et du césium (I) sur des argilites du Callovo-Oxfordien dans des eaux sédimentaires. RT DPC/SECR 04-039 indice A, 29 pp.
- [R8] **Latrille C.**, Radwan J., Herbette M. 2004. Etude du comportement de HTO et ^{36}Cl à 4 régimes de transport (diffusion-advection) dans un échantillon d'argilite du Callovo-Oxfordien de Bure (Meuse/haute marne). RT DPC/SECR 04-038 indice A, 31 pp.
- [R7] **Latrille C.** 2003. Etude de la rétention de l'étain (IV) et du plutonium (IV) sur deux échantillons d'argilite du Callovo-Oxfordien (K100 et K119). NT DPC/SECR 03-025 indice A, 26 pp.
- [R6] **Latrille C.** 2002. Contribution à la caractérisation de phosphates de zirconium et d'alcalins issus de synthèse hydrothermale par microscopies électroniques analytiques – Programme COMPOSTEL NT SEP 02/202, 27 pp. *Diffusion restreinte.*
- [R5] **Latrille C.** 2002. Résultats de caractérisation par microscopies électroniques analytiques de la britholite $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$. Contribution à la compréhension du comportement à long terme de solides altérés par lixiviation. NT SEP 02/178, 47 pp.
- [R4] **Latrille C.** 2002. Contribution à l'étude du comportement à la lixiviation d'une iodoapatite $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_{4.8}(\text{PO}_4)_{1.2}\text{I}_2$. Caractérisation de la surface réactionnelle du solide par microscopies électroniques analytiques. NT SEP 02/151, 43 pp.
- [R3] Chairat C., Delage F., **Latrille C.**, Ravel T. 2002. Programme COMPOSTEL : Synthèse NZP par voie hydrothermale à partir de constituants mineurs des boues STE2. NT SEP 02/186, 82 pp. *Diffusion restreinte.*
- [R2] Jullien M., Pozo C., **Latrille C.**, Papillon F., Habert B., Raynal J., Poinssot C. 1999 : Evolution d'une barrière ouvragée saturée sous gradient thermique. Expériences in situ de Stripa. Comportement du fer et du silicium dans l'argile FoCa. RT DESD 99-194, 55 pp.
- [R1] Elsass F., **Latrille C.** 1997 : Stratégie d'étude du fond pédogéochimique. Localisation des éléments traces métalliques dans les sols. Contrat ADEME. Convention n° 9575019, 29 pp.

Activités « d'animation de la recherche »

- **Responsabilités nationales dans des groupes spécialisés, structures ou réseaux**

Depuis 2019 : Membre du groupe thématique "Sols" de l'Alliance nationale de recherche pour l'Environnement.

Depuis 2005 : Membre du conseil d'administration du Groupe Français des Argiles

Membre de l'Association Française pour l'Etude des Sols

2001 : Membre du GT21 de la CETAMA, groupe microsonde et MEB

Membre de l'ANRT (Association Nationale de Recherche Technique) groupement 8, microscopie électronique à balayage et microanalyses.

- **Participation à l'organisation de congrès internationaux**

2014-2019 : Comité d'organisation du congrès EUROCLAY 2019 à Paris

2010-2013 : Comité d'organisation et scientifique du 14^{ème} Symposium Water Rock Interaction au Palais des Papes d'Avignon du 9 au 14 juin 2013.

Activités d'encadrement

• Post-doctorats :

Boris Maryshev – 2011-2013: Fractional partial differential equations to provide a fractal Mobile–Immobile Model (fMIM) to describe the transport in an unsaturated sand.

Co-encadrement 10% avec A. Cartalade et M.C. Néel (Université d'Avignon) soutenu par le projet TRAM de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR-09-SYSC-015). Deux articles [A9, A11], un proceeding [PR7] et trois communications orales [IO9, IO12, IO13].

Chloé Fourdrin – 2011-2012: Influence du nombre de couches d'eau interfoliaire et du type de cation compensateur sur la production d'hydrogène dans une montmorillonite sous irradiation. Coll. Hors contrat post-doctoral CEA. Un article [A10], une communication orale [IO8].

Elsa Vittorge – 2010 : Caractérisation expérimentale des coefficients de transfert de masse lors de transport en milieu poreux à double porosité.

Co-encadrement du post-doctorat (80%) avec M. Quintard (IMFT). Financement soutenu par le projet MRISQ du CEA.

Andrea Zoia – 2008-2009: Simulation par CTRW du transport insaturé en colonne.

Co-encadrement (40%) avec A. Cartalade (CEA/ISAS/DM2S). Financement soutenu par le projet MRISQ du CEA. Trois articles [A5, A6, A7], deux présentations à congrès [IO6, IP9].

• Doctorats :

Thomas Gentil – 2021-2024 : Nouveau traitement in situ de terres contaminées au radio-césium par mousse de transport particulaire en milieu poreux. Université Montpellier II.

20% en co-encadrement, co-direction S. Faure CEA et P. Guiraud Toulouse (Biotechnology Institute) Bourse CFR Appel à projet CEA FOCUS Blanc

Jean Latrille – 2021-2024: Modélisation des transferts du sol vers la plante de multi-contaminants pour la sélection de phytotechnologies de remédiation/réhabilitation de sites nucléaires contaminés. Université Aix Marseille.

50 % en co-encadrement et co-direction avec N. Léonhardt avec la contribution de O. Bildstein. Bourse CFR Appel à projet CEA FOCUSDEM.

Jean Maillet – 2021-2024: Etude du transport réactif de Cs et Sr dans un sédiment gréso-argileux insaturé du site de Cadarache. Université Paris-Saclay.

80 % en co-encadrement avec O. Bildstein, direction S. Savoye. Financement par le projet MRISQ du CEA.

Julien Dubus – 2018-2022: Etude des mécanismes de transfert sol/plante du césium en vue d'optimiser les procédés de phyto-remédiation et de sécurité alimentaire. Université Aix-Marseille.

Co-encadrement et co-direction (50%) avec N. Léonhardt (DRF/BIAM/SAVE au CEA de Cadarache). Financement CFR. Un article soumis [AS21] et communication à la conférence Goldschmidt 2021 [IO22].

Mathilde Payen – 2018-2019: Etude du transport réactif de Cs et Sr dans un sédiment gréso-argileux insaturé du site de Cadarache.

Co-encadrement (80%) et direction par O. Bildstein (DES/IRENE/DTN/SMTA/LMTE). Financé par le projet MRISQ du CEA. Abandon après 1 an. Un poster présenté au congrès EUROCLAY2019 [IP15].

- Layth Al Ahmad – 2017-2020: Etude expérimentale et modélisation des mécanismes du séchage de boues industrielles. Université de Lyon. HAL Id : tel-03213643.
Co-encadrement thèse (80 %) avec D. Blanc et dirigé par M. Clausse, INSA Lyon). Cofinancement 50/50 CEA-Orano. Thèse soutenue le 34/11/2020. Un article publié [A16], un proceeding [PR11], deux participations à congrès [IO21, IP27], contribution à deux rapports techniques [R21, R22].
- Aubéry Wissocq – 2014-2017: Etude du transport réactif de Cs et Sr dans un sédiment grés-argileux carbonaté du site de Cadarache. Université Paris-Saclay, Université d'Evry Val-d'Essonne, HAL Id : tel-02389783v1, soutenue le 17 octobre 2017.
Co-encadrement (50 %) avec C. Beaucaire, dirigée par C. Beaucaire. Financement CEA projet MRISQ. Contributions majeure à deux articles publiés [A12, A17] et impliquée dans [A13 et A14], un proceeding [PR8] et impliquée dans [PR9, PR10], trois participations à congrès [IO14, IP13, CN8].
- Loic Martin – 2014-2017 : Devenir du radium et du thallium aux interfaces en contexte minier : implications sur les conséquences à long terme des rejets diffus. HAL Id: tel-01823159, soutenue le 20 novembre 2017.
Co-encadrement thèse de doctorat 2014-2017. (30 %) en co-encadrement avec C. Simonucci de l'IRSN, S. Rad du BRGM et dirigé par M. Benedetti de l'IPGP. Co-financement CEA (18%) – BRGM (11%) - IPGP (32%) - IRSN (40%). Sur ma partie d'encadrement : une communication à congrès [IO15] et un article [A13].
- Hugo Lepage – 2012-2015: Traçage de la dispersion des sédiments contaminés dans les bassins versants côtiers de Fukushima. Université Paris Sud. HAL Id: tel-01238070. Soutenue le 24 septembre 2015. Encadrement pour la caractérisation des sols (5%), co-dirigée par O. Evrard et S. Ayrault (CEA/LSCE), Financement CFR.

- ***Masters et Stages de fin d'études***

- J. Maillet : Propriétés de rétention en eau du sédiment grés-argileux de Cadarache : du laboratoire au terrain, encadrement de stage M2 Master Hydrogéologie-Transfert de Poitiers, 6 mois, 2021. (90 % co-encadrement avec O. Bildstein).
- M. Payen : Implication des cinétiques d'adsorption du Cs sur sa mobilité dans un grès argileux, stage de 3^{ème} année d'école d'ingénieur EOIST, 6 mois, 2018. (70 % en co-encadrement avec O. Bildstein).
- J. Calvaire : Etude de l'interaction entre le zinc et l'illite en milieu sodique, encadrement stage M1 Chimie Université Orsay, 5 mois, 2016. (50 % en co-encadrement avec C. Beaucaire).
- K. Moknine : Etude du transport réactif de métaux (Zn²⁺) dans un horizon de sol, 3^{ème} année de l'INSAT Tunis, 2014, 6 mois. (50 % en co-encadrement avec C. Beaucaire).
- B. Hedhli : Caractérisation du phénomène de dispersion hydrodynamique en milieu poreux saturé. UPMC, École des Mines de Paris et ENGREF, Master 2 Sciences de l'Univers, Environnement, Ecologie, spécialité Hydrologie-Hydrogéologie, 2008, (6 mois). (100 % en encadrement).
- P. Thiebot : Interprétation des mesures du dichromatique X et conception d'un système d'étalonnage pour le programme M3P. 3^{ème} année de l'Ecole Nationale Supérieure d'Informatique, d'automatique et de Mécanique Energétique, 2008, 6 mois. (20 % en co-encadrement avec A. Cartalade).
- G. Lapasset : Etude de l'étalonnage d'un système de mesure dichromatique X. 3^{ème} année de l'Ecole Nationale Supérieure d'Informatique, d'automatique et de Mécanique Energétique, 2007, 6 mois. (15 % en co-encadrement avec A. Cartalade).
- L. Béboulène : Comportement des microéléments métalliques (Cd, Pb, Ni, Cr, Cu, Zn, Co) issus du fond géochimique dans 2 sols sur limon. DEA Université d'Evry, 1995, 6 mois. (80% co-encadré avec F. van Oort de l'INRAE).

- **Autres stages**

- M. Butti : Caractérisation des sols, projet DEMETERRES, encadrement (100%) stage 2^{ème} année de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy, 2 mois, 2015.
- J.M. Blanquiers : Validation du protocole d'étalonnage d'un système dichromatique X. 2^{ème} année de l'Ecole Nationale Supérieure d'Informatique, d'automatique et de Mécanique Energétique, 2008, 3 mois. (10 % en co-encadrement avec A. Cartalade).
- G. Chollet : Informatique – contrôle commande du dispositif expérimental BEETI. IUT Cachan GEII2 A, 2006 (4 mois). (60 % en co-encadrement avec R. Woo DRT/DETECS/LIST).

Participations à des jurys de thèses, referee, expertises diverses

- **Jurys de thèse :**

- L. Al Ahmad : Etude expérimentale des mécanismes du séchage de boues industrielles. Thèse de l'INSA de Lyon soutenue le 24 novembre 2020. Directeur de thèse : M. Clause.
- A. Wissocq : Etude du transport réactif de Cs et Sr dans un sédiment gréso-argileux carbonaté du site de Cadarache. Thèse de l'Université Paris-Saclay soutenue 17 octobre 2017. Direction de thèse : C. Beaucaire et O. Bildstein.
- M. Ouloin : Inversion d'un modèle fractionnaire pour la sous-diffusion. Thèse de l'Université d'Avignon soutenue le 17 juillet 2012. Directrice de thèse : MC Néel.
- H. Davarzani : Déterminations Théorique et Expérimentale des Coefficients de Diffusion et de Thermodiffusion en Milieu Poreux, Thèse de l'université de Toulouse, spécialité Sciences de la terre et des planètes solides (STP) transport en milieux poreux, soutenue le 15 janvier 2010. Directeur de thèse : M. Quintard.
- **Jury de Concours Externes session 2009** - Ingénieur d'Etudes INRA- IE09-EA-4, Sciences de l'Ingénieur et Instrumentation Scientifique, spécialité Pédologie pour le département Environnement et Agronomie.
 - **Evaluations** de 3 projets pour l'ANR et révision d'articles pour des **revues scientifiques** internationales et nationales à fréquence de 3 par an : Minerals, Journal of Contaminant Hydrology, Science of the Total Environment, Applied Sciences, Applied Geochemistry, Journal of Geochemical Exploration, Scientific Reports, Oil and Gas Science and Technology (revue IFPEN).

Participation à des projets français et internationaux

Les taux de participation sont exprimés en pourcentage du temps de travail annuel.

2021-2024 : AAP Bpi « Plan de relance pour l'industrie – Secteur stratégique Nucléaire – Soutien aux investissements de modernisation » – Projet DEMETERRE MOUSSE (6,2 M€) – Participations aux « Lot 2 » et « Lot 4 » comprenant des essais au Japon. Projet labellisé Nuclear Valley et soutenu par l'ASN. Taux de participation 50%.

2013-2019 : French "Programme d'Investissements d'Avenir" – ANR-11-RSNR-0005 DEMETERRES (6,9 M€) : DEveloppement de Méthodes bio- et Eco- Technologiques pour la Remédiation Raisonnée des Effluents et des Sols en appui à une stratégie de réhabilitation post-accidentelle. Gestion et coordination du WP3.1 : spéciation des RN dans les sols. Projet soutenu par l'ASN. Taux de participation 40% sur la durée du projet.

2009-2013 : ANR – TRAM project (Anomalous Transport in Porous Media). Program SYSCOMM ANR-09-SYSC-015 (1,5 M€). Taux de participation 100%.

2005-2008 : Integrated project FUNMIG – Fundamental Processes of Radionuclide Migration (budget global de 15 M€ dont 1,9 M€ pour le CEA). Participation au WP3.1: Compréhension des processus clés et fondamentaux affectant le transport des radionucléides dans les milieux poreux riches en argile (systèmes de laboratoire simplifiés à petite échelle : d’essais de diffusion/advection). Taux de participation de 20% entre 2006 et 2007.

Coopérations industrielles

2020-2021 : Contrat service pour l’Unité d’Assainissement et de Démantèlement de Saclay (DEM72 - FCS DANS DPC SECR L3MR 2020 - 67 k€) portant sur la compréhension du comportement du Cs et du Sr dans les sols autour de l’INB72. Taux de participation 50%. Un rapport technique [R23].

2016-2020 : Programme de coopération R&D CEA-ORANO (F20736) sur le traitement et le conditionnement des boues STE2 : développement d’un système de séchage in situ de déchets radioactifs de boues de co-précipitation de type boues STE2 répondant aux exigences industrielles et notamment de sûreté nucléaire. Taux de participation 40%. Etude réalisée dans le cadre d’un co-financement CEA - Orano (coût complet de 556 k€) et le co-financement de la thèse de L. Al Ahmad. Deux rapports techniques en diffusion restreinte [R21, R22], un article publié [A16], un proceeding [PR11] et deux participations à congrès [IO21, IP27].

2013-2016 : Programme de coopération R&D CEA-AREVA NC (A5649) sur le traitement et le conditionnement des boues STE2 : Qualification d’un procédé de séchage-compactage de déchet en vue du stockage. Contrat cofinancé CEA-AREVA TN (606 k€). Taux de participation 50%. Deux rapports à diffusion restreinte [R13, R15].

2003-2006 : Programmes de coopération R&D CEA-ANDRA dans le cadre des études de faisabilité scientifique du stockage de déchets radioactifs dans l’argilite de Bure. Contribution à l’étude du comportement des radionucléides dans des argilites du Callovo-Oxfordien : rétention et percolation. Budget global de 943 k€ avec un taux de participation de 80%. Trois rapports techniques [R : 7, 8, 9], un article publié [A4], deux proceedings [PR : 2, 3] et quatre participations à congrès [IO6, IP : 5, 6, 7].

Collaborations

- Thèse de Layth Al Ahmad (2017- 2020) en partenariat avec Orano (E. Leoni, C. Alameda Angulo), INSA de Lyon (D. Blanc, M. Clausse). Un article publié [A16], un proceeding [PR11], deux participations à congrès [IO21, IP27].
- Projet Démetertes, en collaboration avec CEA/DES/DPC (C. Beaucaire, P. Reiller), CEA/DRF/BIAM (N. Léonhardt), CEA/DES/ISEC (S. Faure), Véolia France (M. Messalier), VEOLIA Japon (A. Vinas, Osa San), Orano (M. Rennesson), et autres partenaires Anadec, INRAE, IRSN, CIRAD. 4 publications dont une soumise [As20, A18, A15, A14], 4 présentations orales à congrès [IO :22, 19, 17, 16], un poster [IP14] et un rapport technique [RT19], trois conférences invitées devant des chercheurs français, des collaborateurs japonais, des industriels et des décideurs.
- Thèse de L. Martin, en collaboration avec l’IRSN (C. Simonucci), le BRGM (S. Rad) et l’IPGP (M. Benedetti et E. Viollier). Une communication à congrès [IO15] et un article [A13].

- Programme de coopération R&D CEA- AREVA NC (A5649), en collaborations avec le CEA/IRAMIS/NIMBE (S. Le Caer et E. Vega), Orano (T. Fares, E. Leoni, C. Lamouroux). Ce travail étant confidentiel, seule une présentation poster à un congrès international a pu être réalisée [IP12] et deux rapports de synthèse [RT15, RT17].
- Projet MRISQ du CEA, en collaboration interne étroite depuis 2012 avec le CEA/IRENE/DTN (O. Bildstein, N. Courtois) et le CEA/ISAS/DPC (C. Beaucaire et S. Savoye depuis 2018). Trois articles [A : 12, 17, 19], trois proceedings [PR : 8, 9, 10] et quatre communications orales [IO : 11, 14, 18, 20], trois présentations par poster en congrès internationaux [IP :13, 15, 16], deux présentations à des congrès nationaux [CN : 8, 9]et cinq rapports techniques [R : 16, 18, 19, 20, 24]. (Taux de participation 20%).
- Projet ANR TRAM, en collaboration avec le CEA/ISAS/DM2S (A. Cartalade), l'Université d'Avignon (M.C. Néel, M. Joelson) et l'IFPEN (M. Fleury, D. Bauer). Six articles [A : 5, 6, 7, 8, 9, 11], trois proceedings [PR : 4, 5, 7] et six communications orales [IO : 6, 7, 9, 10, 12, 13], deux présentations par poster [IP9, IP11] et un rapport technique [R14].
- Projet STOEN : Conception et développement du Banc d'Etude Expérimentale du Transport en Insaturé (BEETI) de 2005 à 2008, collaboration en interne CEA avec CEA/ISAS/DM2S (A. Cartalade) et CEA/DRT/LIST (G. Sanié, S. Legoupil, D. Chambellan, R. Woo). Un proceeding [PR4], une communication à congrès international [IP 10], trois rapports techniques [R : 10, 11, 13] et les rapports de stages de G. Chollet, J.M. Blanquière, G. Lapasset, P. Thiebot et B. Hedhli.
- Postdoc E. Vittorge, en collaboration avec l'IMFT (M. Quintard).
- Programme de coopération R&D CEA- ANDRA, en collaboration avec l'ANDRA (E. Giffaut) et le CEA/ISAS/DPC (J. Ly, J. Radwan et C. Beaucaire). Un article [A4], deux proceedings [PR : 2, 3] et une communication orale [IO5], cinq présentations par poster [IP : 3, 4, 5, 6, 7], une communication à un congrès national [CN6] et deux rapports techniques [R : 8, 9].

Partie II – Rapport scientifique

1 Introduction générale

Depuis les débuts de l'industrie nucléaire dans les années 1950, les essais d'armes nucléaires et les accidents de centrales nucléaires, à savoir Three Mile Island aux États-Unis en 1979, Tchernobyl en Ukraine en 1986 et Fukushima au Japon en 2011, de nombreuses études se sont attachées à comprendre et à prévoir le comportement des radionucléides (RN) dans l'environnement afin d'anticiper les risques potentiels pour notre santé et/ou l'environnement. La plupart des études se sont focalisées sur les caractéristiques de rétention et de migration des radionucléides dans des roches argileuses servant de barrière de confinement pour le stockage de déchets nucléaires, des sédiments et des sols contaminés. Depuis 2010, le suivi environnemental des installations publiques et privées en conditions nominales d'exploitation ou en situation accidentelle (article 230 de la loi n°2010-788 du 12 juillet 2010) est rendu obligatoire aux exploitants qui se doivent de mesurer, contrôler et prédire les rejets de ces installations dans l'atmosphère, les sols, les nappes phréatiques et les rivières. Appliqués aux installations nucléaires, ces calculs d'impact s'appuient sur la compréhension du comportement des radionucléides dans les milieux naturels. Il est demandé de prévoir quelle serait l'extension spatiale d'une éventuelle contamination, soit la probabilité d'atteindre des nappes phréatiques, sa direction d'écoulement et son temps de résidence, ainsi que sa capacité de transfert dans la chaîne alimentaire, ceci en support d'aide à la décision d'intervention et de remédiation. Ce décret prend aussi sens dans un contexte de démantèlement et assainissement d'installations nucléaires, dans lequel une expertise est attendue pour évaluer le volume de terre contaminée, les procédés de décontamination à mettre en œuvre associés aux méthodes de revalorisation des terres et des sites contaminés. Ce contexte a orienté mes sujets d'investigation qui s'inscrivent dans une approche scientifique développée depuis 2003. Cette approche comprend : (1) la définition du contexte d'étude à partir de prélèvements et de la typologie du terrain, (2) des caractérisations physico-chimiques au laboratoire procurant les caractéristiques physiques, chimiques et minérales du milieu poreux et la composition de la solution interstitielle (3) l'étude de la rétention chimique du matériau global ou de phases pures suivant le contexte et le radionucléide d'intérêt, (4) la mise en place d'expériences de transport multi-échelles dans des conditions contrôlées pour la compréhension du comportement de contaminants dans le milieu étudié, (5) la validation du modèle de transport et la contribution au développement du modèle conceptuel de rétention, (6) **l'étude du comportement et la modélisation du transfert de radionucléides en soutien à l'aide à la décision pour la surveillance de l'environnement**. Afin d'accéder à une expertise sur la migration de radionucléides dans des milieux naturels ou anthropisés, la maîtrise de l'ensemble de ces items a été indispensable, même si chacun d'entre eux a pu être sollicité indépendamment dans les études qui m'ont été confiées depuis 2003.

L'évaluation de la mobilité des contaminants radiologiques dans les milieux poreux naturels requiert une compréhension approfondie des processus couplés de transport et de rétention chimique à la surface du solide, impliquant de nombreux phénomènes physico-chimiques. Néanmoins, pour traiter un cas concret de contamination, les données disponibles sont souvent partielles et conduisent généralement à aborder cette évaluation suivant deux approches. Ces dernières reposent soit sur la compréhension du comportement du contaminant décrit par des mesures obtenues dans des contextes de contamination réelle post-accidentelle ou suspectée suite à l'activité industrielle, soit sur des simulations, calculs dépendent des données d'entrée des modèles et des équations qui y sont implémentées.

La première approche, outre les difficultés analytiques, peut se limiter à un caractère descriptif du milieu contaminé. Il s'agit alors d'un constat contextuel. Prévoir la dissémination du contaminant, requiert la prise en compte de l'évolution du système, soit de la compréhension et de la hiérarchisation des processus chimiques moteurs de la mobilité du contaminant et de la paragenèse minérale réactive.

Ceci fait appel à l'identification des phases porteuses, leur stabilité et leur réactivité vis-à-vis du contaminant. Cette approche apporte les informations indispensables sur le fonctionnement du système étudié et permet de délimiter les processus physiques et chimiques mis en jeu. Néanmoins, elle est limitée par son manque de prédictibilité à une échelle de temps et d'espace importante et surtout elle est valable uniquement pour le contexte étudié.

Dans l'approche de modélisation des transferts de solutés dans les milieux poreux, de nombreux modèles de transport ont été proposés ces dernières décennies. Ils diffèrent selon l'échelle spatiale, du bassin versant au pore, selon les équations physiques, chimiques et leur couplage. Le choix des équations mathématiques pour décrire les phénomènes physiques et chimiques joue alors un rôle primordial. De par la complexité des systèmes naturels, il est souvent nécessaire de hiérarchiser les phénomènes liés au transport afin de simplifier les modèles. De plus, les conditions initiales et aux limites souvent méconnues incitent au déploiement de méthodes inverses pour rechercher des paramètres déterminants à la résolution des équations. Ainsi, pour progresser vers l'obtention de modèles prédictifs, les effets multiphysiques et chimiques sont souvent découplés et validés séparément, puis recombinaison pour atteindre la meilleure description du système. Pour contraindre les simulations vers une solution la plus précise et représentative du milieu étudié, il est nécessaire d'acquérir les caractéristiques intrinsèques du milieu et de mener des expériences paramétrées au laboratoire et sur le terrain. Ainsi la première approche, en fournissant des données d'entrée et de compréhension du système, est souvent indispensable pour aborder l'approche de modélisation. Elle oriente aussi la hiérarchisation des processus impliqués et la sélection des équations appropriées pour la description du système.

La combinaison de ces deux approches m'a permis de construire une démarche alliant la compréhension du fonctionnement d'un système et la modélisation de la migration de contaminants dans les milieux naturels. Pour ce faire, j'ai adopté une approche progressive et itérative, basée sur des échanges et la complémentarité entre l'expérimentation et la modélisation de manière à pouvoir affiner et valider des modèles à caractère prédictif. Ainsi la caractérisation et le transport dans un milieu simple (ou simplifié) comme le sable ont été étudiés avant d'aborder les milieux naturels comme l'encaissant d'une nappe phréatique ou un sol. De même, le transport en milieu saturé est exploré avant l'insaturé, le transport réactif en milieu saturé avant l'insaturé. Ceci fait recours à des équations de transport et des mises en œuvre expérimentales de plus en plus élaborées. Il s'agit de discrétiser et cibler les acquis des points encore obscurs pour identifier les lacunes, les contraintes et le type d'erreur inhérents au choix des équations et des données d'entrée, de manière à améliorer la fiabilité des simulations réalisées sur des cas concrets. Pour cela, des mesures sont nécessaires, acquises dans des conditions opératoires contrôlées, pour restreindre le nombre de paramètres à ajuster dans les modèles et minimiser les incertitudes sur les paramètres d'entrées des codes de calculs. Ainsi, une comparaison du modèle avec les données expérimentales est possible de façon précise afin de cibler les lacunes du modèle pour reproduire la phénoménologie mise en jeu. Il s'agit alors de focaliser les études sur ces lacunes, d'incrémenter les modèles pour atteindre pas à pas un niveau de complexité plus important toujours en lien avec les expériences. Les conclusions tirées de ces expériences ne sont valables que dans les conditions opératoires étudiées, et elles ne peuvent pas être extrapolées à un site naturel qui détient ses propres caractéristiques. Néanmoins, elles délimitent le périmètre d'applicabilité des modèles. Dans le cadre du transport réactif, faire appel à la modélisation pour paramétrer et interpréter des données (modèles standards) dans son domaine de validité, permet de discriminer les difficultés liées au couplage et les limites d'applicabilité d'un modèle de rétention. Ceci conduit au développement et à la révision de modèles conceptuels pour expliquer le comportement chimique des radionucléides. En tant qu'expérimentaliste de culture naturaliste, je me devais de m'appuyer sur les théoriciens et les mathématiciens numériques, ceci sans mesurer les efforts pour

comprendre, assimiler et s'approprier les fondements théoriques et pour communiquer avec un langage commun, langage souvent différent entre chimiste, mathématicien, physicien et biologiste.

L'étude du comportement et la modélisation du transfert de radionucléides en soutien à l'aide à la décision pour la surveillance de l'environnement, le dernier item de cette démarche, a *in fine* été mise en oeuvre récemment sur une étude de cas réel de contamination ancienne due à l'exploitation d'une installation nucléaire pendant 50 ans (non présentée dans ce manuscrit). Les connaissances et le regard critique que j'ai pu acquérir avec le développement de cette approche m'ont permis de cibler les paramètres d'entrée indispensables à la modélisation, donner des critères de fiabilité des simulations et d'encadrer la valeur de profondeur de pénétration du contaminant. Par ailleurs, la complémentarité entre l'acquisition de données physico-chimiques contextuelles et la modélisation a révélé la pertinence de cette approche dans le cadre du projet DEMETERRES. La compréhension de la mobilité radionucléides dans des sols types français a mis en exergue les paramètres déterminants du système et leur influence sur l'optimisation de procédés de décontamination de matrices solides, tels que la flottation particulaire et les phytoremédiations, orientés vers la réhabilitation et la revalorisation des terres contaminées.

Ainsi, l'étude de la mobilité de radionucléides dans les milieux poreux naturels inclut la modélisation du transport réactif, fil conducteur de mes activités de recherche et développement que j'ai menées au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives depuis 2003. Ce manuscrit reprend alors la démarche de recherche menée et mes apports scientifiques sur cette thématique.

Par le biais d'une démarche expérimentale, ce manuscrit retrace mes activités portant sur le choix et la validation des équations de transport en milieu poreux saturé et insaturé (chapitre 0) comprenant le développement du dispositif BEETI ; la prise en compte de la réactivité chimique des radionucléides dans les milieux poreux naturels, spécifiquement leur processus d'adsorption sur les minéraux argileux avec une critique de la modélisation associée (chapitre 3) ; la modélisation du transport couplé à la réactivité chimique d'éléments traces (chapitre 4) appliquée à des sols et une roche sédimentaire. Un quatrième volet (chapitre 5) vise à mettre en exergue l'implication des caractéristiques physico-chimiques des sols sur la simulation du comportement des radioéléments en situation post-accidentelle et pour le développement de procédés de remédiation tels que la flottation particulaire et la phyto-remédiation. Finalement, le chapitre 6 donne une présentation succincte des travaux en cours et des perspectives ouvertes par notre réflexion sur les lacunes identifiées en matière de données et de modèles, avec l'orientation envisagée dans les prochaines années et de nouveaux domaines d'application.

2 Contributions au transport en milieu poreux saturé et insaturé en eau

2.1 Introduction

Suivant une démarche progressive de l'étude du transport en milieu poreux, il convient d'évaluer le périmètre d'utilisation de l'équation de transport généralisée (ADE) dans les milieux poreux saturés puis dans les milieux poreux insaturés. Cette démarche associée à des contextes spécifiques amène à un regard critique sur le choix des équations pour reproduire des données expérimentales paramétrées et acquises en conditions contrôlées.

Ce chapitre réalise la synthèse de mes travaux sur la validation de modèles de transport en milieu poreux. Ils reposent sur des mesures expérimentales en laboratoire pour lesquels des développements de dispositifs ont été nécessaires (dispositif BEETI §2.3.2 et cellule de percolation §2.4.1) afin de contrôler au mieux les paramètres d'entrée des modèles. L'objectif est alors de (1) minimiser le nombre de paramètres à ajuster, évaluer les incertitudes sur leur valeur et leur impact sur le résultat de simulation ; (2) discuter le choix des équations selon les résultats expérimentaux acquis dans le domaine de validité des équations ; (3) investiguer des modèles alternatifs, originaux (projet ANR TRAM). Ce chapitre se scinde en trois parties distinctes.

La première partie expose un rappel des équations de transport et des modèles associés qui sont utilisés dans la partie 2 de ce manuscrit ou qui ont fait l'objet de développement en support à mes données expérimentales (section 2.2). A la suite, un paragraphe est dédié à la conception et au développement du Banc d'Etude Expérimentale du Transport en milieu Insaturé (BEETI) spécifique au cadre de ces études (section 2.3). Sa méthode de calibration originale est détaillée.

La deuxième partie synthétise mes apports sur le transport en milieu argileux compact saturé. Cette partie vise à mettre en évidence l'influence de la structure du matériau conditionnée par le contre-ion (Ca^{2+} et Na^+) des minéraux argileux sur les propriétés de transport advectif et diffusif de l'eau, de cations et d'un anion. Des traceurs radioactifs permettent de suivre le transfert de l'eau (HTO), du Cl^- (^{36}Cl), de Ca^{2+} (^{45}Ca) et de Na^+ (^{22}Na) dans un système à l'équilibre chimique.

La troisième partie reprend mes apports sur la compréhension et la mise en équation du transport « anormal ». Ils comprennent une étude spécifique portant sur le transport de solution dense en milieu saturé. Elle focalise sur le choix des équations, le poids de paramètres comme la masse volumique, la viscosité et la gravité pour reproduire et prévoir le transport de solutions denses en milieu saturé (2.5.2). Suivant une même démarche, le transport en milieu insaturé (section 2.5.3) a été étudié pour interpréter des courbes de concentration ayant des traînées. Cette section synthétise les résultats issus d'un travail en binôme entre l'acquisition de données expérimentales et la modélisation, concrétisé par des choix concertés et des aller-retours permanents entre expérimentateur et modélisateur. Ceci a été mis en œuvre dans le cadre du projet ANR TRAM pour discuter du choix des équations, de la mise en œuvre d'expériences dédiées et acquises en conditions contrôlées et de l'investigation de modèles plus originaux. La dispersivité $\lambda(\theta)$ donne lieu à des études spécifiques en milieu saturé et milieu insaturé. En effet, elle est une caractéristique intrinsèque du milieu poreux saturé. Sa valeur déterminée en milieu saturé est généralement assimilée à celle en milieu insaturé bien qu'il soit reconnu que la complexité du chemin à parcourir par l'eau soit supérieure en insaturé qu'en saturé (De Smedt et al. 1986, Maraqa et al. 1997, Matsubayashi et al., 1997). Ceci peut impacter l'interprétation de données de transport. Il s'agit alors d'en évaluer les conséquences.

Dans ce contexte, le projet ANR TRAM - TRansport Anormal en Milieux poreux (ANR-09-SYSC-015) 2009-2013 - visait à la modélisation du transport anormal à partir de résultats expérimentaux à

l'échelle du pore et de la colonne. Les collaborateurs comprenaient D. Bauer et M. Fleury (IFPEN) pour l'acquisition de mesures RMN et les simulations par réseaux de pores, A. Cartalade et C. Latrille (CEA) pour des résultats d'expériences colonne en milieu insaturé (C. Latrille) et les simulations associées (A. Cartalade), et M.-C. Néel (porteur du projet) et M. Joelson (Université d'Avignon) pour les approches basées sur les marches aléatoires et les équations fractionnaires associées. Dans ce cadre, le post-doctorat de B. Maryshev (2011–2013) a été financé avec A. Cartalade comme principal encadrant CEA. Les documents relatifs à la partie CEA sont référencés [A8, A9, A11, PR5, PR6, PR7, IO7, IO9, IO10, IO12, IO13, IP11, CN7, R11, R14].

2.2 Modélisation du transport en milieu poreux

2.2.1 Modèles « classiques » du transport en milieu poreux

La migration des espèces en solution dans les milieux poreux saturés ou non saturés par l'eau, a été largement décrite par l'**Equation d'Advection-Dispersion** (ADE) ainsi que l'équation de Richards (Richards, 1954). Le milieu est considéré comme homogène et la continuité hydrique dans le milieu poreux doit être assurée. Le transport d'un soluté à travers un milieu poreux saturé est isotrope et implique la conservation de la masse. Ainsi, une courbe de percée s'exprime sous la forme d'une gaussienne. Le comportement d'un soluté obéit à un comportement dit normal ou Fickien, l'expression du flux de concentration met en œuvre une analogie à la loi de Fick.

Dans ce cas, le transport de soluté peut alors être représenté dans l'espace et le temps, par l'expression suivante :

$$\theta(x)\partial_t C(x, t) = -\partial_x(q_D(x)C(x, t) - \theta(x)D(x)\partial_x C(x, t)) \quad (\text{Equation 2-1})$$

Avec q_D la vitesse d'écoulement (cm/h), θ la teneur en eau ou la porosité à saturation ε (-), C la concentration du soluté (mol/L), D le coefficient de dispersion apparent (cm²/h).

Le coefficient de dispersion apparent est calculé comme suit :

$$D = \tau(\theta)D_0 + \lambda(\theta)v(x) \quad (\text{Equation 2-2})$$

D_0 étant le coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau libre (cm²/h), τ la tortuosité (-), λ la dispersivité (cm), et v la vitesse de pore définie comme $v(x)=q_D/(\theta(x))$ (cm/h).

La tortuosité et la dispersivité ne sont pas directement mesurables. Elles sont donc évaluées à partir du transport de traceurs conservatifs en milieu saturé et/ou insaturé.

La tortuosité représente la complexité géométrique du milieu poreux et par conséquent la complexité du chemin qu'un soluté doit parcourir suivant un processus de diffusion. Elle peut être exprimée selon

Millington et Quirk (1961) tel que $\tau(\theta) = \frac{\theta^{7/3}}{\varepsilon^2}$ avec ε la porosité du milieu (à saturation), ou être négligée lorsque la dispersion hydrodynamique est dominante sur le processus de diffusion. Il existe d'autres expressions empiriques de la tortuosité en fonction de la porosité, dépendantes du milieu à partir duquel elles ont été formulées. Il convient alors de les tester sur des données expérimentales acquises sur le milieu d'étude (cf. § 2.4.2).

La dispersivité $\lambda(\theta)$ exprime la complexité du chemin de circulation de l'eau dans le milieu poreux. Elle peut être calculée à partir de données expérimentales par la résolution de l'ADE avec la méthode des moments temporels ou la résolution inverse des équations de transport à partir d'un code numérique.

La relation entre la vitesse de pore et la teneur en eau est telle que $v(x) = \frac{q_D}{\theta(x)}$, expression établie et validée en milieu saturé, avec $q_D(x, t) = -K \left(\theta(x, t) \frac{\partial H}{\partial x}(x, t) \right)$, K étant la conductivité hydraulique et H la charge hydraulique.

En milieu insaturé et homogène, la courbe de percée peut présenter une asymétrie qui indique une arrivée anticipée du soluté et une trainée. On qualifie alors le comportement du soluté de « non-gaussien » et le transport d'« anormal » (Cortis and Berkovitz, 2004) ou de « non Fickien » (Bromly and Hinz, 2003). L'ADE classique est inadaptée pour reproduire la courbe de percée, notamment les trainées. Ce comportement non-Fickien est généralement décrit par des **modèles de transport mobile-immobile** (MIM) ou à double-milieu (Coats and Smith, 1964). Les modèles de type « double-milieu » sont également utilisés dans plusieurs applications en milieu saturé comprenant un système granulaire ou agrégé montrant une porosité inter-agrégat mobile et une porosité intra-agrégat immobile (Fesch et al., 1998).

Le modèle MIM a principalement été utilisé pour interpréter les résultats expérimentaux que j'ai obtenus en milieu insaturé $\left(\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial x} \right)$

(Équation 2-3). Conceptuellement, ce modèle stipule l'existence d'une fraction de la solution porale mobile, dans laquelle le déplacement est régi principalement par l'advection et la dispersion hydrodynamique, et d'une autre partie dite "immobile" qui ne contribue pas à l'écoulement et dans laquelle le processus de transport peut être assimilé à la diffusion. Le transfert de masse entre ces deux fractions est décrit par une loi cinétique d'ordre 1 qui aboutit à la mise en équilibre des concentrations entre les deux fractions. Dans le cas de milieux poreux agrégés, la distinction entre fluide mobile et immobile se réfère à la configuration physique du milieu. Les pores intra-agrégats jouent un rôle de « source » ou « puits » (De Smedt and Wierenga, 1984, van Genuchten and Wierenga, 1976). Le temps de transfert des solutés, équivalent à un transport diffusif, y est plus grand que dans la partie mobile. Dans les milieux partiellement saturés, les régions immobiles se forment lorsque des poches d'eau résiduelles sont connectées avec la solution mobile par de fins filets de solution, voire dans les conditions les plus sèches par le contact de film de solution enrobant les grains du matériau (Gaudet et al., 1977, Toride et al., 2003). Le modèle MIM s'exprime avec les équations suivantes :

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial x} \quad (\text{Équation 2-3a})$$

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (\text{Équation 2-3b})$$

En considérant $\theta = \theta_m + \theta_{im}$, m et im font référence aux fractions de solutions mobile et immobile, $D_m = D_h / (\theta_m / \theta)$ avec D_h la dispersion hydrodynamique ($D_h = \lambda v$), λ la dispersivité, v_m est la vitesse de pore mobile ($v_m = q_D / \theta_m$) et α est le coefficient de transfert de masse entre la solution mobile et immobile (cinétique de 1^{er} ordre). Les valeurs de θ_m et de v_m sont considérées constantes dans le temps et l'espace.

Le modèle MIM implique un transfert de masse entre les zones mobile et immobile qui constitue une variable d'ajustement du modèle. Une relation de dépendance a été établie entre le coefficient de transfert de masse et la vitesse de pore (Padilla, 1999, Maraqa, 2001, Griffioen et al., 1998), la géométrie du milieu elle-même dépendante de la distribution de taille des grains, de fissuration et d'agrégation (Gerke and van Genuchten, 1993, 1996) et la différence de concentration du soluté entre les deux régions. Du fait de la complexité des milieux poreux naturels, le coefficient de transfert de masse correspond à l'intégration de l'ensemble des paramètres précédents, suivant leur intensité relative dans le paramètre de couplage α . De plus, en milieu insaturé, dû à la distribution spatiale complexe de l'eau dans le milieu, le transport enregistre des variations de vitesse plus amples et des temps d'homogénéisation du soluté plus long que dans un milieu saturé (Padilla et al., 1999). La dispersivité dépend alors de la teneur en eau dont une fonction a été proposée par Nützmann et al.,

2002. Bien que plusieurs paramètres soient directement mesurés avec une grande précision, quatre variables α , $\lambda(\theta)$, θ_m/θ et v_m , sont nécessaires pour simuler des courbes de percée en résolvant les $\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial x}$ (Équation 2-3a). Parmi elles, la vitesse de pore mobile est souvent déduite de la vitesse du flux Darcy q_D et de la teneur en eau, qui peuvent être mesurés. Pourtant, plusieurs auteurs ont signalé l'inadéquation de cette estimation [Ma et Selim, 1994 ; Padilla et al., 1999] pour évaluer le rapport θ_m/θ et v_m .

2.2.2 Marches aléatoires : approche probabiliste

Parmi les travaux collaboratifs auxquels j'ai participé, d'autres approches de modélisation (marche aléatoire RW et CTRW, équations aux dérivées partielles fractionnaires) ont été appliquées à mes données expérimentales. Ne maîtrisant pas ces approches, leur principe est succinctement présenté ci-dessous. De plus amples précisions sont disponibles dans les articles relatifs à ces études (Zoja et al., 2009a, 2009b [A5, A6], Latrille et Zoia, 2011 [A7], Maryshev et al., 2013, 2017 [A9, A11], Cartalade, 2019).

Les marches aléatoires (Random Walk) ont été développées pour reproduire le déplacement de particules suivant un comportement diffusif brownien. Les positions de chaque particule sont calculées pour déterminer leur distribution dans l'espace à un instant t . La position de chaque particule au pas de temps suivant $t+\Delta t$ est calculée à partir de sa position précédente en ajoutant un terme qui représente le saut de la particule. De fait, la partie « aléatoire » est due aux sauts en espace. Il en découle la marche aléatoire à temps continu (Continuous Times Random Walk Theory - CTRW) qui associe au temps de déplacement Δt fixé un temps de pause des particules. Par conséquent, elle est adaptée pour interpréter des transports fickiens et non-fickiens.

Le comportement « non-fickien » peut aussi être décrit par une autre approche considérant des équations aux dérivées partielles « fractionnaires », c'est-à-dire que l'ordre des dérivées en espace et/ou en temps sont des fractions. Cette approche s'apparente aux approches particulières de type marches aléatoires. Dans ce cas, la distribution en temps peut ne plus être uniforme en temps (fractionnaire en temps) ou la distribution en espace n'est plus une distribution gaussienne (fractionnaire en espace) (Ouloin et al., 2013 [A8], Maryshev et al., 2013, 2017 [A9, A11]).

2.2.3 Méthodes numériques de résolution des équations

Ces modèles de transport « classiques » sont composés d'équations aux dérivées partielles « classiques » résolues par des méthodes numériques telles qu'en éléments finis et volumes finis. J'ai adopté cette approche pour interpréter les données acquises et présentées dans ce manuscrit. Les codes de calcul sont COMSOL Multiphysics® pour le transport 1D des expériences de perméation (§2.4.1) et HYDRUS 1D pour le transport 1D en colonne (§ 2.4.2).

Comsol Multiphysics® 3.4 est une plateforme de simulation qui offre des capacités de modélisation multiphysique et monophysique entièrement couplées. Ce code offre une grande flexibilité à l'opérateur de choisir des équations pré-renseignées dans une bibliothèque ou d'introduire ses propres équations. Les simulations peuvent être réalisées sur des géométries complexes en couplant divers modules physiques à un module de chimie. Ce code permet de réaliser des simulations directes et n'est pas équipé d'un algorithme d'optimisation des paramètres.

HYDRUS 1 D version 4 est un code de calcul développé et incrémenté par Šimůnek et al. (2008). Ce programme a été développé pour simuler le transport d'eau et de solutés à travers un milieu poreux variablement saturé en régime permanent ou transitoire, pour un système de dimensions métriques et pour divers pas de temps. Il résout l'équation de Richards pour le transport d'eau en milieu insaturé et l'équation d'advection-dispersion pour le transport de soluté en saturé et le modèle MIM pour l'insaturé. Le code de calcul numérique (HYDRUS-1D) est équipé d'un algorithme d'optimisation des

paramètres (Levenberg-Marquardt) pour l'évaluation inverse des propriétés hydrauliques du milieu poreux ou des paramètres de transport.

2.2.4 Méthode statistique : Moments temporels

Par ailleurs, les équations « classiques » peuvent être résolues suivant des méthodes statistiques telle que la méthode des moments temporels, largement appliquée à mes données expérimentales. La méthode des moments temporels est la plus facilement et fréquemment utilisée sur des données expérimentales acquises en colonne (Padilla et al., 1999, Pang et al., 2003, Szenknect, 2005, Gaudet et Vauclin 2005, Das et al., 2005). Cette approche statistique est ici utilisée aussi bien sur les courbes de percée $C(t)$ que les courbes de concentration $C_x(t)$ afin de qualifier le transport à chaque niveau d'observation dans une colonne. Par définition, le moment d'ordre n de la courbe de percée est défini par :

$$M_n = \int_0^{\infty} t^n C(t) dt \quad \text{Équation 2-4}$$

et le moment normalisé d'ordre n par:

$$m_n = \frac{M_n}{M_0} = \frac{\int_0^{\infty} t^n c(x,t) dt}{\int_0^{\infty} c(x,t) dt} \quad \text{Équation 2-5}$$

Cette méthode permet une résolution assez simple dans le domaine de Laplace de l'équation ADE (Leij and Dane, 1991, Pang et al., 2003, Das et al., 2005, Gaudet et Vauclin, 2005). Cependant pour le cas de transport se décrivant par un modèle MIM, la résolution est beaucoup plus complexe (Valocchi, 1985, Leij and Dane, 1991). Le moment d'ordre 1 étant commun à l'ADE et au MIM et permettant de calculer la vitesse de pore, seuls les moments d'ordre 0 et 1 sont utilisés pour traiter des courbes de concentration et des courbes de percées asymétriques. Ces moments temporels d'ordre 0 et 1 permettent de qualifier le conservation d'un soluté et sa déviation par rapport à l'écoulement de l'eau. Le moment d'ordre 2 de la courbe de percée renseigne sur son étalement. Il représente la variance en temps par rapport au temps de résidence.

Les expressions de la vitesse de pore et du coefficient de dispersion sont :

$$v(x) = \frac{L}{m_1(x) - \frac{\tau}{2}} \quad \text{et} \quad D(x) = \frac{v^3(x)}{2L} \left(m_2 - \frac{\tau^2}{12} \right) \quad \text{Équation 2-6}$$

2.3 Développement du Banc d'Etude Expérimentale du Transport en Insaturé

2.3.1 Historique de dispositifs expérimentaux pour l'étude du transport en colonne

En vue de reproduire le plus précisément possible en laboratoire les conditions naturelles de migration, des dispositifs expérimentaux ont dû être développés ou améliorés. Les méthodes « classiques » pour l'étude du transport saturé et insaturé en colonne comprennent une colonne remplie du milieu poreux alimentée en solution par une pompe et équipée de conductivimètres électriques en ligne ou de collecteurs de fraction pour mesurer la concentration de la solution de traceur (courbe d'élution) en sortie de colonne au cours du temps. En milieu saturé, la vitesse d'écoulement est contrôlée par pesée de la solution écoulee au cours du temps. Dans les cas insaturés, les paramètres hydrodynamiques dépendants de la teneur en eau ne sont généralement ni contraints ni contrôlés. Afin de reproduire et de contrôler les conditions d'hydratation de sols, des sondes TDR (Time Domain Reflectometry probes) ont été insérées à différents niveaux dans la colonne. Dans la même optique, des capteurs de pression et des sondes de conductivité électrique ont été introduits perpendiculairement à l'écoulement (Nützmann et al. 2002, Padilla et al. 1999, Mortensen et al. 2006) afin de mesurer respectivement les pressions capillaires et les concentrations en traceur. Cependant la présence de ces sondes

pénétrantes dans le milieu poreux n'est pas sans perturber l'écoulement et ne permet qu'un nombre limité de mesures locales. De ce fait, les incertitudes sur la distribution spatiale et sa stabilité dans le temps des teneurs en eau ne sont pas accessibles par ces méthodes.

La radiographie X est une méthode fréquemment appliquée à diverses études portant sur les processus de diffusion sur des matériaux géologiques. Un des avantages principaux de cette méthode est d'être non-destructive et non-intrusive. Les images X (généralement en 2 dimensions) procurent une restitution temporelle de l'absorbant de RX disséminé à travers le milieu poreux (Tidwell et al., 2000, Altman et al., 2004, Klise et al., 2008, Cavé et al., 2009). Elles apportent de ce fait une information sur l'organisation du milieu poreux et permettent alors le calcul du coefficient de diffusion dans deux dimensions de l'espace. La concentration en traceur est évaluée par contraste d'atténuation des RX mesuré sur l'image en utilisant une référence interne. Généralement, cette technique adopte des éléments contrastants et non réactifs comme l'iode du fait de son numéro atomique élevé conduisant à une bonne atténuation du rayonnement X incident. La distribution des solutés est quantifiée à chaque pas de temps en utilisant des images digitales du traceur. Les scanners X (Schembre and Kovscek, 2003) ont été amplement utilisés pour enregistrer dans le temps la progression de deux ou trois phases dans le milieu poreux. Ils sont basés par analogie sur l'absorption relative de rayons X sur les images acquises sur des échantillons de petite taille. En alternative à ces techniques de mesure non-destructives scrutant l'intérieur du milieu poreux, les techniques par atténuation de rayonnement γ (à une ou deux sources) ont été développées pour suivre la migration de deux ou trois phases dans de longues colonnes remplies de matériau poreux (Vachaud and Thony, 1971, Gaudet et al., 1977, Angulo-Jaramillo, 1989, Moutier, 1996, Rolland, 2002, Szenknect, 2003, Caubit et al., 2004, Gharbi et al., 2004, Mazet, 2008). La résolution spatiale de ces dispositifs est limitée du fait de la superposition des sources qui analysent sur deux positions légèrement décalées. De plus, les intensités des sources décroissent rapidement dans le temps.

Le Banc d'Etude Expérimental du Transport en Insaturé est la synthèse des dispositifs présentés ci-dessus. Ce dispositif a été conçu en 2005 (soutenu par le projet STOEN du CEA) en collaboration avec D. Chambellan (DRT/DETECS/LIST du CEA) et A. Cartalade (DES/ISAS/DM2S du CEA) et finalisé en 2008. Il a été initié pour apporter des données expérimentales en vue de valider les développements de modélisation et de simulation du transport réactif en milieu poreux réalisés dans le cadre de la thèse de S. Cadalen soutenue en 2008 (encadré par A. Cartalade et dirigé par M. Quintard de l'IMFT). Cette thèse comprenait une part de simulations réalisées à l'échelle du pore suivies d'une homogénéisation par prise en moyenne volumique pour obtenir un modèle représentatif à l'échelle de la colonne. La validation de ce dispositif pour étudier les transports en milieu poreux a été abordée dans le cadre du stage M2 de B. Hedli en 2008 (supporté par le projet MRISQ) portant sur la dispersion en milieu saturé (Latrille et Hedhli, 2008 [R13], Latrille et Zoia, 2011 [A7]), puis exploité dans les travaux relatifs au transport « anormal » et dans le cadre du projet ANR TRAM (Zoia et al., 2009 [A5, A6], Latrille, 2013 [PR6] Latrille et al., 2010, 2011 [PR4, PR5], Maryshev et al., 2013, 2016, 2017 [A9, PR7, A11]), et finalement dans les travaux sur le transport réactif en milieu saturé (Wissocq, 2017, Latrille et al., 2021 [A17]).

2.3.2 Description du dispositif expérimental BEETI

Le Banc d'Etude Expérimentale du Transport Insaturé (BEETI) a été spécifiquement conçu pour accéder à la dynamique spatio-temporelle des traceurs en fonction de la géométrie et des conditions physico-chimiques des milieux poreux traversés (Latrille, 2007 [R10]). Ce dispositif (Figure 2-1) comprend une colonne verticale de 5 cm de diamètre et de longueur variable (82 à 35 cm), un spectromètre à rayon X dichromatique constitué d'un générateur X dichromatique et d'un détecteur NaI permettant de mesurer les rayonnements X et γ . Ce spectromètre est monté sur un rail motorisé vertical qui permet

le déplacement simultané tout le long de la colonne du générateur et du détecteur, alignés en vis-à-vis de part et d'autre de la colonne. Le taux de comptage des rayons X comptés par le détecteur dépend de l'épaisseur, de la nature des phases traversées (fluide, matériau poreux ou traceur) et du temps de comptage. Il est possible de discriminer trois composants différents à l'intérieur d'une couche de milieu poreux de 5 mm en utilisant la loi de Beer-Lambert associée à un étalonnage approprié. Ce dernier permet de convertir l'intensité du rayonnement transmis en quantités physiques (densité sèche, porosité, proportion de sable ou d'argile) ou en concentration en traceur. Cette méthode est non intrusive et non destructive. Les conditions physico-chimiques et hydrodynamiques sont contrôlées au cours du temps. Les paramètres de transport (conductivité hydraulique, vitesse d'écoulement) sont mesurés et contrôlés par le dispositif avec la mesure du débit d'entrée et de sortie de la colonne. De même, l'injection de traceur inactif et conservatif ou réactif est contrôlée par un système d'injection (pompe, balance, électrovanne) et le créneau est suivi en entrée et sortie de colonne par des sondes de conductivité électrique et pH en ligne. Le spectromètre X et les périphériques sont automatisés par un programme de contrôle commande rédigé en Labview. La distribution longitudinale de rayons X atténués ou les rayonnements X ou γ émis par un traceur radioactif sont mesurables dans un milieu poreux saturé ou insaturé (Latrille and Cartalade, 2010 [PR4], Zoia et al., 2009a et b [A5, A6], Latrille and Zoia, 2011 [A7]). L'écoulement peut être orienté vers le haut ou le bas de la colonne. Une description plus approfondie des performances de cet outil est accessible dans Latrille (2007 [R10]) et Latrille et Hedhli (2008 [R13]).



Figure 2-1: Dispositif expérimental BEETI (DES/ISAS/DPC/SECR/L3MR).

A l'échelle d'une colonne, le milieu poreux peut être constitué de plusieurs solides entourés ou non de phases fluides de différentes natures. L'objectif est alors de déterminer leurs proportions relatives à partir d'un signal dichromatique X. Le principe de la mesure dichromatique X repose sur la loi de Beer-Lambert. Ceci implique la conversion des taux de comptage de photons mesurés par le détecteur en quantités physiques représentatives des phases du milieu.

L'atténuation des taux de comptage due à la traversée de la colonne est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I^{(k)} = I_0^{(k)} \exp(-\sum_i \mu_i^{(k)} \rho_i x_i) \quad \text{Équation 2-7}$$

$I_0^{(k)}$ est le taux de comptage émis par le générateur à l'énergie k et $I^{(k)}$ est le taux de comptage mesuré par le détecteur à cette même énergie. L'indice i indique le milieu traversé par le faisceau (sable,

solution de fond, traceur atténuateur, argile...) et les coefficients $\mu_i^{(k)}$, ρ_i et x_i indiquent respectivement l'atténuation massique du milieu i traversé exprimée en cm^2/g , sa masse volumique (g/cm^3) et la longueur de milieu traversé par le faisceau (en cm).

Pour un système tri-phasique (phases distinctes A, B et C), soit solide-solide-liquide, solide-liquide-gaz ou solide-liquide-liquide, l'intensité du rayonnement transmis va dépendre des masses surfaciques $m_A = \rho_A x_A$, $m_B = \rho_B x_B$ et $m_C = \rho_C x_C$ avec $m_i = \rho_i \times x_i$ et L la longueur de milieu traversé égal à $L = x_A + x_B + x_C$.

Ainsi connaissant les masses volumiques et la longueur du milieu traversé, les coefficients d'atténuation $\mu_i^{(k)}$ et la valeur de x_i de chaque phase, peuvent être déterminés. Pour cela, une étape d'étalonnage est nécessaire pour déterminer les coefficients d'atténuation massique suivant la configuration du dispositif.

Pour un milieu poreux, il est nécessaire de prendre en compte le volume occupé par les pores dans la longueur traversée. On définit ainsi la porosité ε telle que :

$$\varepsilon = \frac{V_{pore}}{V_{total}} = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{grain}} = \frac{m_{liquide}}{x_{liquide}} \quad \text{Équation 2-8}$$

Le volume V_{pore} est celui occupé par les pores dans un domaine donné dans le volume V_{total} . La masse volumique apparente ρ_{app} est mesurée à partir de la masse surfacique du solide et de la longueur de solide traversé. Elle correspond au rapport de la masse de solide sur le volume total

2.3.3 Développement de l'étalonnage pour quantifier la densité apparente, la teneur en eau et la proportion de phases

Le développement et la réalisation du système dichromatique a été assuré par le CEA/DRT/LIST (D. Chambellan, G. Sannié, S. Legoupil et R. Woo) de 2005 à 2006. La technique de mesure nécessite une étape préalable d'étalonnage qui prend en compte la configuration géométrique de l'acquisition du signal (distance émetteur/détecteur, géométrie cylindrique de la colonne, composition et épaisseur des matériaux traversés, bandes d'énergie dichromatique, durcissement du faisceau...). Le traitement du signal comprend la définition du protocole d'étalonnage, la conception des étalons et l'étalonnage dont j'ai assuré la mise en oeuvre en collaboration avec D. Chambellan. La résolution de l'équation de Beer-Lambert pour un signal dichromatique a été menée en collaboration avec A. Cartalade dans le cadre de co-encadrement des stages de N. Bauclin (2006), de G. Lapasset (2007) puis J.-M. Blanquies et P. Thiebot (2008). Cette partie a donné lieu à un rapport de synthèse [R11] et un rapport détaillé [R13] en 2007. Une description synthétique du dispositif est présentée dans les proceedings [PR4 à PR6] publiés entre 2010 et 2013.

Afin de retracer la complexité et l'originalité de cette approche d'étalonnage, ayant requis deux années de travail en collaborations, son principe est présenté et illustré à travers le cas d'une colonne remplie de sable de Fontainebleau plus ou moins saturée. Une démarche similaire a été adoptée pour accéder aux paramètres de porosité, densité et saturation hydrique de la colonne remplie de grès-argileux étudié dans la thèse de A. Wissocq (2017) ainsi que la proportion d'argile et de sable de ce matériau.

L'étalonnage du système de mesure dichromatique X est indispensable pour calculer précisément les fractions massiques des constituants du milieu poreux, ici le sable et la solution de fond, à chaque position de mesure dans la colonne. La précision des valeurs de masse surfacique du milieu poreux dépend de la qualité des étalons choisis. Les étalons doivent présenter les propriétés d'atténuation du

rayonnement X les plus proches possible du milieu à analyser et doivent être mesurés suivant la géométrie du dispositif.

Pour identifier les coefficients d'atténuation massique d'un sable saturé pour les deux voies d'énergie, l'étalonnage doit se pratiquer en 4 phases qui prennent en compte les contraintes liées aux configurations du dispositif et à la mesure du signal dichromatique (Figure 2-2). Les coefficients d'atténuation du sable (B) et de la solution (A) sont alors mesurés pour les deux voies d'énergie (1) et (2).

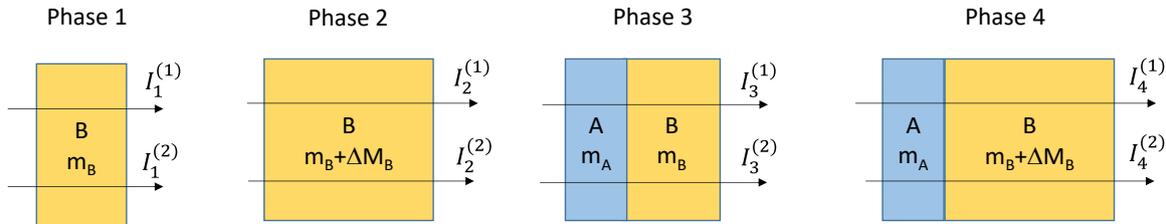


Figure 2-2: Schéma des quatre phases d'étalonnage.

Ces 4 phases permettent de prendre en compte la correction du taux de comptage de la voie de basse énergie, l'effet de saturation du détecteur en mesure directe, et le durcissement du faisceau.

Dans ces conditions, le rayonnement incident n'est pas mesurable directement par le détecteur car son intensité est au-delà de sa gamme de mesure possible et par conséquent n'est pas représentative de l'intensité réelle du faisceau incident. La première phase d'étalonnage est alors utilisée comme référence de rayonnement « incident » pour estimer correctement le taux de comptage émis I_0 .

Le détecteur n'étant pas parfait, un taux de photons T provenant de la voie de haute énergie $I^{(2)}$ est comptabilisé dans la voie de basse énergie $I^{(1)}$. Ces photons sont retranchés à ceux comptés de la voie de basse énergie.

$$\text{Soit} \quad I_{\text{réel}}^{(1)} = I_{\text{mesuré}}^{(1)} - TI^{(2)} \quad \text{Équation 2-9}$$

Ce paramètre T est calculé à partir de la résolution des équations lors des phases d'étalonnage. Les coefficients de la voie basse sont calculés tels que :

$$\mu_A^{(1)} = \frac{1}{m_A} \ln \left(\frac{I_4^{(1)} - TI_4^{(2)}}{I_3^{(1)} - TI_3^{(2)}} \right) \quad \text{et} \quad \mu_B^{(1)} = \frac{1}{m_B} \ln \left(\frac{I_2^{(1)} - TI_2^{(2)}}{I_1^{(1)} - TI_1^{(2)}} \right) \quad \text{Équation 2-10}$$

Les indices 1, 2 et 3 correspondent aux phases d'étalonnage et les exposants (1) et (2) représentent respectivement la voie de basse énergie (1) et la voie de haute énergie (2).

Le durcissement du faisceau représente l'augmentation de l'énergie du faisceau lorsque celui-ci traverse un milieu très atténuant. Ce phénomène nécessite donc une correction au niveau de la relation matricielle calculant les masses surfaciques. Pour quantifier cet effet, les phases d'étalonnage requièrent l'étalon de solide B avec deux masses surfaciques différentes. L'atténuation μ_A du liquide de masse surfacique m_A est calculée associée à un milieu B de masse surfacique m_B et $m_B + \Delta M_B$. Par souci de simplification des équations, on admet le coefficient d'atténuation massique du milieu A varie linéairement entre les deux valeurs obtenues pour les deux épaisseurs de B, bien qu'en réalité ce ne soit pas tout à fait le cas.

De ce fait, suivant les phases d'étalonnage (Figure 2-2), les coefficients d'atténuation pour la voie de haute énergie peuvent être calculés ainsi :

$$\mu_A^{(2)}(m_B) = \frac{1}{m_A} \ln \left(\frac{R_1^{(2)}}{R_3^{(2)}} \right) \quad \text{et} \quad \mu_A^{(2)}(m_B + \Delta M_B) = \frac{1}{m_A} \ln \left(\frac{R_2^{(2)}}{R_4^{(2)}} \right) \quad \text{Équation 2-11a}$$

$$\mu_B^{(2)}(m_B) = \frac{1}{\Delta M_B} \ln \left(\frac{R_1^{(2)}}{R_2^{(2)}} \right) \quad \text{et} \quad \mu_B^{(2)}(m_B + \Delta M_B) = \frac{1}{\Delta M_B} \ln \left(\frac{R_3^{(2)}}{R_4^{(2)}} \right) \quad \text{Équation 2-11b}$$

L'étalonnage sur un matériau naturel comme un sable quartzé n'est pas possible du fait de l'irrégularité de la taille et de la forme des grains. Par conséquent, l'épaisseur de SiO₂ traversée par le faisceau ne peut pas être précisément connue. Ceci nous a amené à définir des étalons « simulants » qui doivent répondre aux critères suivants :

- leurs coefficients d'atténuation massique doivent être égaux à ceux des matériaux,
- les taux de comptages mesurés au travers de l'étalon et du matériau sont identiques,
- ils doivent rester homogènes et stables dans le temps,
- leur épaisseur doit être précisément mesurable.

Afin de répondre à ces critères, un étalon dit « simulant », composé d'un assemblage de plaquettes d'aluminium et de plexiglas a été retenu. En effet, ces plaquettes sont de surface et masse facilement mesurables et stables dans le temps et leurs atténuations encadrent celle du sable (SiO₂). De ce fait, une proportion bien appropriée de chaque matériau dans l'association permet de reconstituer l'atténuation du sable sur toute la gamme d'énergie souhaitée. La composition de l'assemblage de plaquette est calculée à partir de l'atténuation massique de chaque composant dans la gamme d'énergie de mesure, de leur composition chimique et de leur proportion relative tel que :

$$\mu_{\text{étalon}}^{(k)} = \mu_i^{(k)} \quad \text{et} \quad R_{\text{étalon}}^{(k)} = R_i^{(k)} \quad \text{Équation 2-12}$$

i est l'indice de la phase considérée et k est la gamme d'énergie entre la voie de basse énergie (1) et la voie de haute énergie (2).

Suivant la loi de Beer-Lambert, on obtient :

$$R_{\text{étalon}}^{(k)} = R_0^{(k)} \exp(-\mu_{\text{étalon}}^{(k)} M_{\text{étalon}}) \quad \text{Équation 2-13}$$

Sachant que $R_i^{(k)} = R_0^{(k)} \exp(-\mu_i^{(k)} m_i)$, par conséquent, $M_{\text{étalon}} = m_i$ où m_i est la masse surfacique de la phase i et $M_{\text{étalon}}$ est la masse surfacique de l'étalon.

Pour l'étalonnage de la colonne remplie de sable de Fontainebleau, quatre étalons ont été constitués de mélange de plexiglas et d'aluminium pour simuler le sable. L'étalonnage de la solution est pratiqué à l'aide d'une cuve en plexiglas remplie ou non de solution selon les phases d'étalonnage (

Figure 2-3).

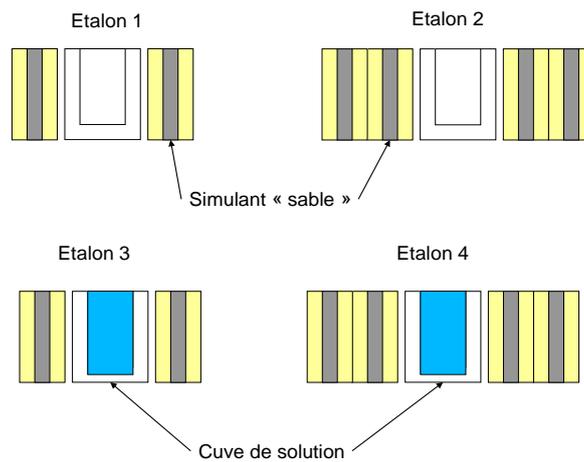


Figure 2-3 : Représentation schématique des phases d'étalonnage pour une colonne remplie de sable et d'eau.

Les tests de qualification de l'étalonnage par cette approche, ont montré que la précision de la mesure de masse volumique apparente de sable est inférieure à 1 % et à moins de 3 % pour la teneur en eau.

Des exemples de résultats de mesure de la porosité, teneur en argile et teneur en eau sur des colonnes remplies de sédiment gréso-argileux (thèse A. Wissocq, 2017) ou de sable partiellement saturé sont présentés en Figure 2-4.

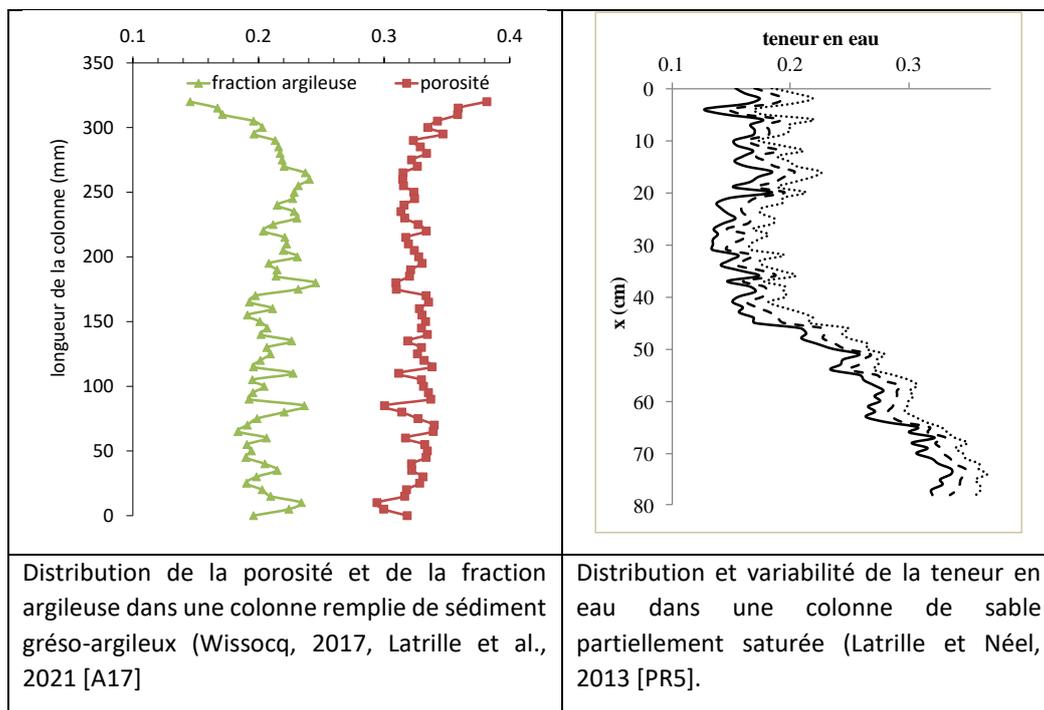


Figure 2-4 : Exemples de données acquises par traitement du signal X dichromatique.

2.4 Apport dans le cadre du transport dispersif en milieu saturé

Dans les milieux poreux perméables tels que les sols ou les sables, que l'on retrouve couramment dans les applications environnementales, la dispersion hydrodynamique joue un rôle important dans les processus de transport pour déterminer le devenir d'un soluté. Il est communément admis que dans

les milieux poreux saturés homogènes, l'évolution des solutés est régie par l'équation d'advection-dispersion (ADE) comprenant les processus d'advection, de dispersion mécanique et de diffusion moléculaire. Dans l'approche ADE, la dispersion est généralement représentée de manière adéquate par l'expression proposée par Bear (1972) c'est-à-dire $D = \tau' D_0 + \lambda v$, D étant le coefficient de dispersion hydrodynamique apparent, D_0 le coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau libre, λ la dispersivité, τ' le tenseur de tortuosité et v la vitesse de pore. L'influence réciproque des différents mécanismes de transport dépend des conditions d'écoulement. À faible débit (Péclet inférieur à 1), la diffusion domine sur l'advection. A un Péclet supérieur à 5, la diffusion devient négligeable devant l'advection (Latrille et Hedhli, 2008 [R13]). Cependant, seules quelques études abordent la variation des paramètres de transport sur une large gamme de vitesses de pore (voir, par exemple, Shukla et al., 2002, 2003, Bijeljic et Blunt, 2006). Les propriétés de diffusion de plusieurs espèces de soluté ont été étudiées expérimentalement, essentiellement en recourant à des matériaux peu perméables tels que le schiste, le calcaire et l'argile. Les approches générales impliquent des méthodes de diffusion « à travers » (Cavé et al., 2009, Choi et Oscarson 1996, Savoye et al., 2006, Motellier et al., 2007), à une vitesse de pore négligeable et des gradients de concentration en moteur au processus de diffusion seul. Pour ces méthodes, des techniques d'analyse chimique sont nécessaires afin de quantifier les flux de solutés. De plus, les expériences de diffusion dans des cellules spécifiques impliquent des processus qui prennent beaucoup de temps (Boudreau, 1996). Dans certains cas, à l'échelle des colonnes de laboratoire, la contribution de la diffusion peut également être déduite des courbes de percée par la méthode dite "stop-and-flow" (Brusseau et al., 1997).

Entre 2003 et 2009, deux approches expérimentales ont été abordées pour étudier le transport dispersif en milieu poreux.

La première approche (2003-2007) a concerné le transport diffusif et dispersif dans des milieux poreux à faible perméabilité (argilite de Bure dans le cadre d'étude pour l'ANDRA et une argile smectitique FzGR1 compactée) suivant une approche expérimentale en cellule de perméation. Il s'agissait d'une part d'évaluer l'influence du régime advectif sur le transport d'anions à travers un matériau argileux compact tel que l'argilite de Bure (co-financement ANDRA, Projet Européen FUNMIG) et de vérifier l'applicabilité de l'ADE dans ce type de milieu poreux ; et d'autre part, de mettre en évidence l'influence de la nature du contre-ion sur la microstructure et sur les propriétés de transport d'une argile compacte. Ceci s'oriente vers le domaine d'application de la stabilité chimique des géomembranes et de l'impact du transport de panaches salins sur le maintien des propriétés de transport des matériaux argileux de confinement. A ces fins, des études ont été conduites sur le transport advectif et diffusif de l'eau tritiée (HTO), d'anion ($^{36}\text{Cl}^-$) et de cations ($^{45}\text{Ca}^{2+}$ et $^{22}\text{Na}^+$) (Latrille et al., 2004 [R8], Latrille et al., 2006, 2007 [IP6, IO5, PR3]). Ces activités de recherche n'ont pas reçu l'autorisation de diffusion par les partenaires impliqués à l'époque et n'ont donc pas été publiées.

La seconde approche (2007-2009) s'est centrée sur le transport dispersif dans un milieu poreux perméable (Sable de Fontainebleau) réalisée expérimentalement à l'échelle de colonnes de laboratoire avec le dispositif BEETI. Elle vise à valider la conformité du dispositif BEETI pour l'étude du transport en milieu poreux, et définir une démarche expérimentale confrontée à la modélisation associée pour déterminer la dispersivité et la tortuosité en milieu saturé, ceci à des fins de caractérisation de la migration des contaminants dans les sols et de développement de modèles prédictifs. Les résultats obtenus dans des conditions homogènes saturées seront considérés comme une référence pour les développements futurs dans des conditions insaturées et/ou hétérogènes. Ces travaux ont fait l'œuvre d'un stage de Master 2 (B. Hedhli) en 2008 pour la validation de conformité du dispositif pour des études de transport en milieu poreux saturé [R13] et de la contribution de A. Zoia en postdoc (co-encadrement

avec A. Cartalade) pour la modélisation du transport dispersif en milieu saturé en colonne par CTRW (Latrille et Zoia, 2009 [IP9, A7] sur des données que j'ai acquises.

2.4.1 Influence du régime advectif et du contre-ion sur les propriétés de transport d'un milieu argileux compact saturé

La conductivité hydraulique relativement faible ($< 5 \cdot 10^{-11}$ m/s), le gonflement libre élevé de la bentonite, la stabilité chimique de l'argile soumise à la perméation d'une solution non équilibrée sont les principaux paramètres décrivant les performances des revêtements en argile géosynthétique (GCL) et en argile compactée dans les applications de confinement. L'un des points déterminant pour simuler le transport de soluté dans ce type de matériau repose sur l'applicabilité de l'équation ADE sur les matériaux argileux. Il s'agit alors de vérifier la linéarité entre la vitesse d'écoulement et le gradient de charge hydraulique. A ces fins, un dispositif expérimental spécifique à cette étude a été développé pour l'étude du transport de radionucléides ^{36}Cl et HTO. De plus, l'influence du régime advectif sur le transport d'anions soumis à l'exclusion anionique observé en transport diffusif peut être mise en évidence par l'évolution de la porosité explorée.

L'impact de la valence des cations sur le gonflement et la conductivité hydraulique de l'argile a été mis en évidence principalement dans des conditions non équilibrées mettant en œuvre l'échange de cations. L'échange de cations entraîne un changement de structure qui influence les propriétés mécaniques de l'argile. Dans cette étude, les déterminations des propriétés de transport de l'argile sont effectuées dans des conditions d'équilibre chimique pour en déduire les performances à long terme. L'influence de la nature du contre-ion sur la microstructure et sur les propriétés de transport dans une argile compacte a été abordée par le transport advectif et diffusif de l'eau (HTO), d'anion (^{36}Cl) et de cations (^{45}Ca et ^{22}Na) dans des argiles conditionnées homo-ioniques et leur analyse de la structure (BET N_2 , MEB/EDS, MET/EDS).

2.4.1.1 Dispositif expérimental

Dans cette étude, le dispositif expérimental (Figure 2-5) est conçu pour réaliser successivement des expériences de diffusion traversante et de perméation sans manipulation des échantillons. Ce dispositif est inspiré du concept expérimental retenu par Shackelford (1991), Motellier et al. (2007) et Put et De Cannière (1994) pour réaliser des expériences de diffusion.

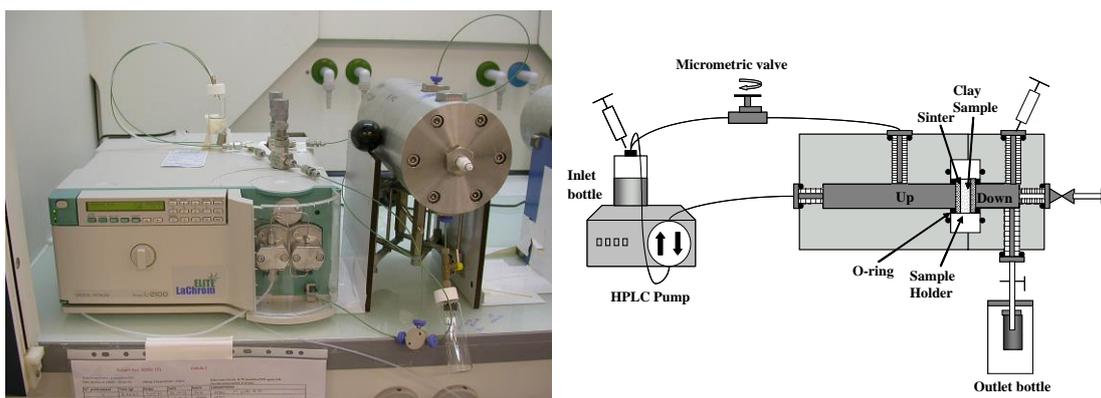


Figure 2-5 : Photo et schéma du dispositif expérimental utilisé pour les expériences de diffusion et de perméation.

Les échantillons de matériau argileux (diamètre interne de 4,2 cm et longueur de 0,8 cm) sont cintrés par deux frittés poreux en acier inoxydable 316L aux interfaces avec deux réservoirs. La réhydratation des argiles est réalisée par hydratation statique ($\text{CaCl}_2 \cdot 10^{-3}$ mol/L ou $\text{NaCl} \cdot 10^{-3}$ mol/L ou la solution d'équilibre de l'argilite de Bure) puis poursuivie en imposant au filtre d'entrée des pressions

hydrauliques uniformes successives pour générer des gradients de charge hydraulique à travers l'échantillon et assurer sa stabilisation mécanique de l'échantillon au cours des expériences. A saturation et à l'équilibre mécanique, la solution du réservoir amont (230 mL) est remplacée par une solution d'équilibre chimique marquée avec les traceurs radioactifs, qui est homogénéisée par la circulation de la solution contrôlée par une pompe HPLC. Lorsque le régime permanent de diffusion est atteint, les gradients de pression sont imposés par la mise sous pression (3 à 15 bars) dans le réservoir amont, contrôlée par la pompe HPLC et une vanne micrométrique. Le réservoir aval (36 mL) est initialement rempli de solution interstitielle et reçoit les traceurs diffusés ou/et percolés à travers l'argile. A la sortie, la pression est réduite à l'atmosphère et la solution percolée est recueillie dans un flacon de sortie. Le débit et la conductivité hydraulique selon la loi de Darcy sont déduits des masses de solutions percolées. Les expériences de diffusion et de perméation sont en premier lieu réalisées avec les traceurs HTO et du ^{36}Cl pour suivre le comportement des isotopes de l'eau et des chlorures. Ensuite, les cellules sont marquées avec leurs cations radioactifs respectifs, ^{45}Ca dans une solution de CaCl_2 10^{-3} mol/L et ^{22}Na dans la solution de NaCl 10^{-3} mol/L après extraction complète du ^{36}Cl .

Les conditions aux limites imposent que l'activité du réservoir amont doit diminuer au maximum de 3% pour être considérée comme constante. La décroissance de la radioactivité est prise en compte dans le calcul de la concentration du traceur. Les activités du réservoir aval sont maintenues à une valeur suffisamment faible pour être considérée comme nulle. Les gradients hydrauliques sont choisis pour permettre un volume de solution perméable suffisant pour obtenir une quantification radiométrique significative.

2.4.1.2 Transport advectif dans les milieux poreux argileux compacts

Différentes conditions d'écoulement ont été testées sur une argilite de Bure et l'argile smectitique FzGr1 sodique et calcique à partir du dispositif décrit ci-dessus. Des relations linéaires entre l'écoulement et le gradient de charge sont établies pour les trois matériaux testés (Figure 2-6). L'applicabilité de la loi de Darcy dans le transport généralisé pour les matériaux argileux a été validée sur une argilite de Bure et une argile FzGr1 compactée à $1,8 \text{ g/cm}^3$ pour des pressions d'injection n'excédant pas 15 bars.

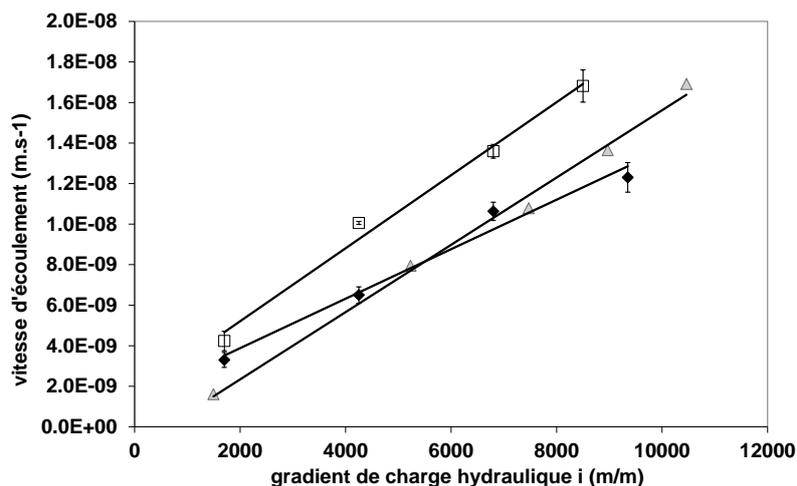


Figure 2-6 : Evolution de la vitesse d'écoulement en fonction du gradient de charge hydraulique imposé sur une argilite de Bure (triangle gris) et l'argile FzGr1 conditionnée sodique (losange noir) et calcique (carré blanc).

A l'équilibre chimique entre l'échantillon et la solution d'étude, l'exclusion anionique a été confirmée. Les paramètres de transport diffusif (coefficient de diffusion effectif et porosité accessible) d'un anion (^{36}Cl) sont inférieurs à ceux de l'eau (HTO). L'écoulement advectif résultant de plusieurs gradients de

charge, restreint le transport de l'eau à la porosité cinématique, soit la porosité accessible aux anions. Les résultats obtenus sur l'argilite de Bure (Figure 2-7) illustrent ce comportement. Cependant au regard des flux de soluté dans les argiles homo-ioniques, un comportement autre peut être observé.

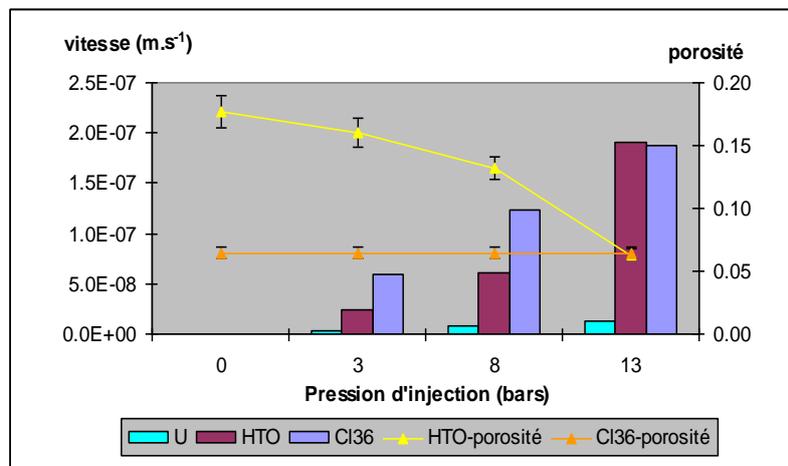


Figure 2-7 : Représentation des vitesses d'écoulement, des vitesses de pore et des porosités accessibles à HTO et ^{36}Cl en fonction de la pression d'injection dans une argilite de Bure.

En effet, dans ces deux argiles compactées, les flux des traceurs suivis diffèrent selon le contre-ion. Indépendamment du cation compensateur, les flux de HTO augmentent avec la vitesse d'écoulement de Darcy déduite du débit de la solution percolant à travers les échantillons. Les flux de ^{36}Cl par perméation sont généralement plus élevés que par diffusion (Figure 2-8). Les flux de ^{36}Cl augmentent avec la vitesse d'écoulement dans l'argile calcique alors que dans l'argile sodique, ils diminuent relativement avec la vitesse d'écoulement tout en conservant une valeur supérieure à celle des flux de diffusion. Les flux de ^{22}Na augmentent avec la vitesse d'écoulement mais sont toujours inférieurs au flux de diffusion en régime permanent. Les flux de perméation de ^{45}Ca sont plus élevés que les flux de diffusion, augmentent avec la vitesse d'écoulement jusqu'à $1,05 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ puis diminuent à vitesse plus élevée. Le comportement des cations et des anions ne peut être simulé avec l'équation générale de flux $\theta(x)\partial_t C(x,t) = -\partial_x(q_D(x)C(x,t) - \theta(x)D(x)\partial_x C(x,t))$ (Équation 2-1) car les valeurs de vitesse d'écoulement mesurées sont différentes de celles nécessaires pour simuler le flux réel de soluté en régime permanent. En effet, à l'état stationnaire, le flux est déterminé par la vitesse d'écoulement $\theta(x)\partial_t C(x,t) = -\partial_x(q_D(x)C(x,t) - \theta(x)D(x)\partial_x C(x,t))$ (Équation 2-1) et le coefficient de diffusion joue un rôle mineur pour décrire l'état d'équilibre. L'écoulement de Darcy est par contre suffisant pour simuler les flux de HTO quel que soit l'échantillon. Par conséquent, il est nécessaire d'introduire un facteur Γ pour ajuster la vitesse d'écoulement à la valeur du flux de soluté des espèces chargées en régime permanent. Cette correction arbitraire contribue à appréhender le transport des ions en relation avec les paramètres de transport. Dans l'argile sodique, Γ est inférieur à 1 indiquant une décélération du ^{36}Cl par rapport au HTO. Dans le cas de ^{22}Na , le Na est légèrement décéléré pour les vitesses les plus élevées. Les flux de ^{45}Ca nécessitent des valeurs de Γ largement supérieures à 1 (de 10 à 22) ce qui signifie que la mobilité du calcium est accélérée avec la vitesse d'écoulement. Ceci implique que les pores de l'argile calcique sont bien connectés pour faciliter le mouvement du cation et que l'écoulement de la solution est supérieur au temps de rétention sur le solide ou que seule une fraction de la porosité est explorée. En effet, les facteurs de retardement de Ca et Na sont respectivement 6 et 30 fois inférieurs à ceux dus à la diffusion. Le facteur Γ dépend donc de la structure du solide, de la distribution de la taille des pores, conformément aux caractérisations du solide et de la charge de surface du solide. Il en est déduit que les chemins suivis par l'eau et le chlore sont légèrement simplifiés avec le débit mais restent inchangés avec l'intensité du débit. La

dispersion de Na reste relativement constante avec l'écoulement, indiquant une tortuosité inchangée. Le parcours suivi par le Ca est progressivement simplifié avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement.

Par conséquent, il est montré que l'eau tritiée suit un transport « fickien » alors que les vitesses d'écoulement des cations et des anions doivent être corrigées pour simuler leur comportement avec l'équation ADE. Les espèces chargées ont un transport « anormal » dans les argiles compactées.

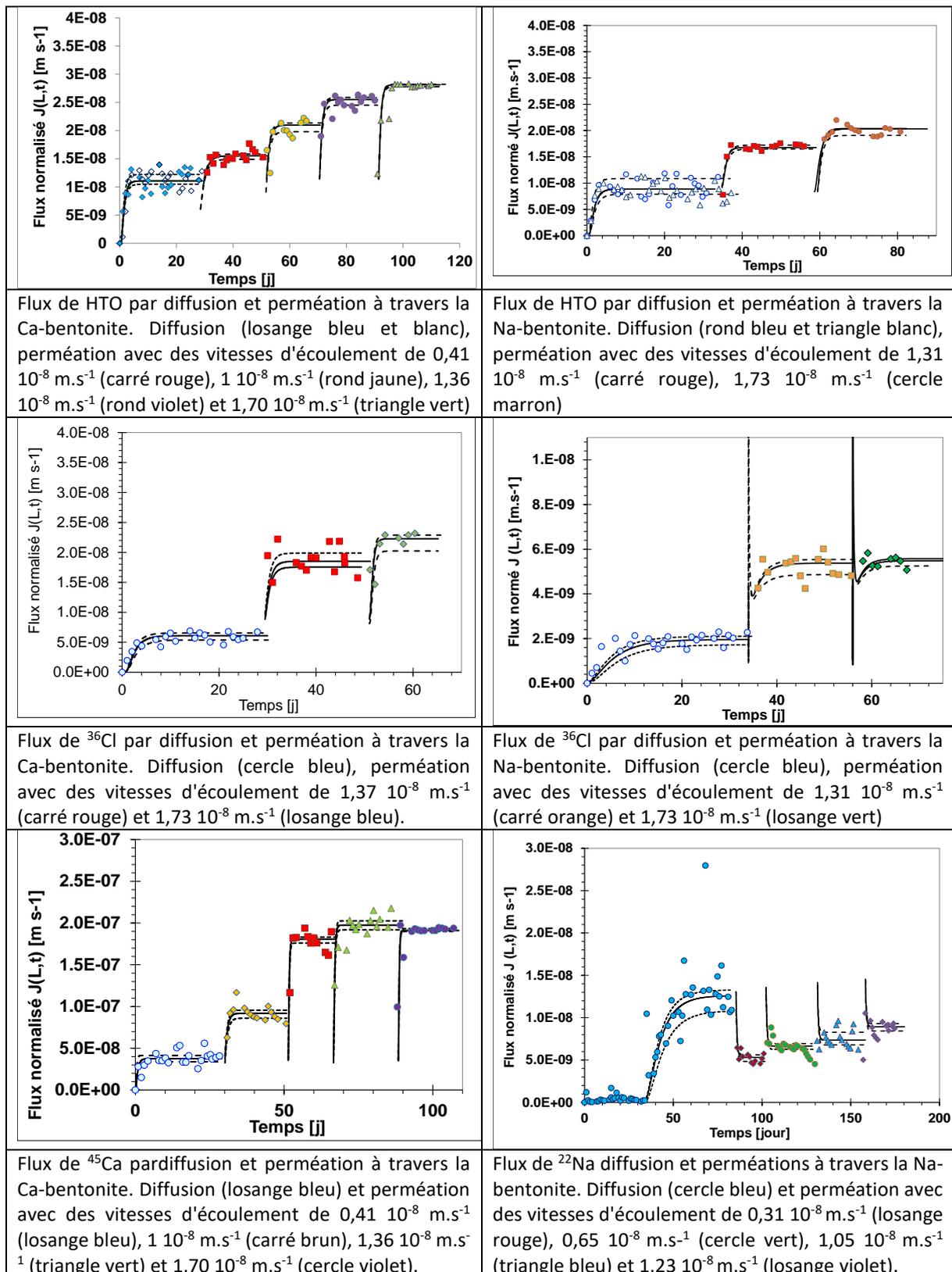


Figure 2-8 : Flux normalisés diffusifs et advectifs de HTO, ^{36}Cl , ^{45}Ca et ^{22}Na dans les bentonites sodique et calcique.

2.4.1.3 Influence du contre-ion sur les propriétés de transport dans l'argile FzGr1 compactée

En cas de non-équilibre chimique, les échanges de cations perturbent les propriétés physiques de la bentonite, c'est-à-dire qu'ils réduisent le gonflement et augmentent la conductivité hydraulique (fissures). De grandes différences de conductivité hydraulique sont enregistrées pour les argiles

conditionnées avec des cations monovalents ou polyvalents (Shackelford et al., 2000, Mesri et Olson, 1971, Jo et al., 2005). La perméation à travers les géomembranes ou Geosynthetic Clay Liners (GCL) monovalents avec des solutions concentrées ou des solutions contenant principalement des cations polyvalents, entraîne une augmentation de la conductivité hydraulique (Jo et al., 2005, Egloffstein, 2001). Mesri et Olson (1971), puis Egloffstein (2001) ont établi un lien entre la conductivité hydraulique et la microstructure de l'argile en concluant que l'environnement physico-chimique (c'est-à-dire la valence des cations) exerce une grande influence sur la conductivité hydraulique en contrôlant la dispersion ou l'agrégation de l'argile. Lorsque des cations multivalents remplacent les ions Na^+ , le volume d'eau lié à la surface de la smectite diminue et le volume d'eau libre augmente, ce qui entraîne le retrait des agrégats d'argile (Quigley et al., 1988). De plus, le volume d'eau liée augmente ou diminue en fonction de la concentration en cations. Il en résulte une expansion ou une contraction des agrégats d'argile, une réorganisation des pores inter-agrégats, et une modification de la conductivité hydraulique (Shackelford et al., 2000 ; Egloffstein, 2001). Par conséquent, le chemin de l'eau devient plus ou moins court et tortueux, selon la valence du cation (Jo et al., 2001). L'effet de la valence et de la concentration est également démontré sur les tests de gonflement libre avec de l'eau déionisée en comparaison avec des cations mono-, di- et trivalents (Aylmore, 1977, Zhang et al., 1995, Schackelford et al., 2000). Des changements significatifs ont pu être détectés en examinant des paramètres comme la morphologie, la cristallinité, la charge des couches, la taille des particules et l'empilement (Mesri et Olson, 1971, Rutherford et al. 1997, Jo et al., 2001, Herbert et al., 2004). Cependant, peu de chercheurs démontrent une corrélation entre les variations de la conductivité hydraulique des GCL, observées à l'échelle macroscopique, avec la modification de la structure à l'échelle microscopique ou nanoscopique (Egloffstein, 2001, Guyonnet et al., 2005, Foged et Baumann, 1999). Les performances des membranes argileuses basées sur la perméabilité, le gonflement et la stabilité chimique ont été considérées comme insuffisantes pour garantir la qualité de l'eau potable (Foged et Baumann, 1999). La vitesse à laquelle le processus d'échange d'ions se produit est principalement contrôlée par la vitesse à laquelle les cations diffusent à travers l'espace interfoliaire de smectites. Le transport des solutés par advection et la diffusion à l'équilibre chimique, c'est-à-dire l'échange cationique finalisé, la conductivité hydraulique stabilisée, sont alors des processus déterminants pour qualifier les membranes argileuses. Le processus de diffusion à l'équilibre chimique est considéré comme dominant dans les systèmes de barrières techniques pour le stockage géologique des déchets radioactifs, la perméation est donc négligée dans les processus de transport (Kosaki et al., 1999, Molera et al., 2003, van Loon et al., 2004, 2003, 2005a,b, Glaus et al., 2007, Melkior et al., 2007). Peu d'études ont établi le coefficient de diffusion à partir d'expériences de perméation à l'équilibre chimique (Put et al., 1991, Put et de Cannière, 1994, Aertsens et al., 2004), sans prendre particulièrement en compte le transport advectif de solutés. Dans ce cadre, une diffusion anisotrope corrélée à l'orientation des particules vers un gradient de concentration a été mise en évidence par van Loon et al. (2004). Cependant, au début des années 2000, une relation restait à établir entre la structure de l'argile, la valence du contre-ion de l'argile et les propriétés de transport.

Dans ce travail, l'impact de la valence cationique sur les propriétés de transport des argiles est mis en évidence par des relations de dépendance entre la valence cationique, la structure de l'argile et la tortuosité. La caractérisation de la structure par des méthodes physiques (adsorption de N_2 , MEB, MET) est en accord avec le comportement de transport des solutés. La valence des cations a un impact sur l'organisation des particules (Figure 2-9) et par conséquent sur la distribution de la taille des pores et la connectivité qui décrivent la tortuosité du chemin parcouru par les solutés. La perméation de la solution permet de comprendre la relation entre la structure du matériau et le comportement de transport du soluté. L'agrégation uniforme de petites particules désorientées conduit à la formation d'une porosité bien connectée couvrant une distribution homogène de la taille des pores dans l'argile

calcique (Figure 2-9a,c). L'argile sodique présente une structure laminée (Figure 2-9b,d) marquée par une porosité peu connectée. De plus, les mésopores représentent une plus grande proportion de la taille des pores dans l'argile calcique que dans la sodique. La prédominance du paramètre déterminant dans le transport des espèces chargées, porosité ou tortuosité est alors recherchée.

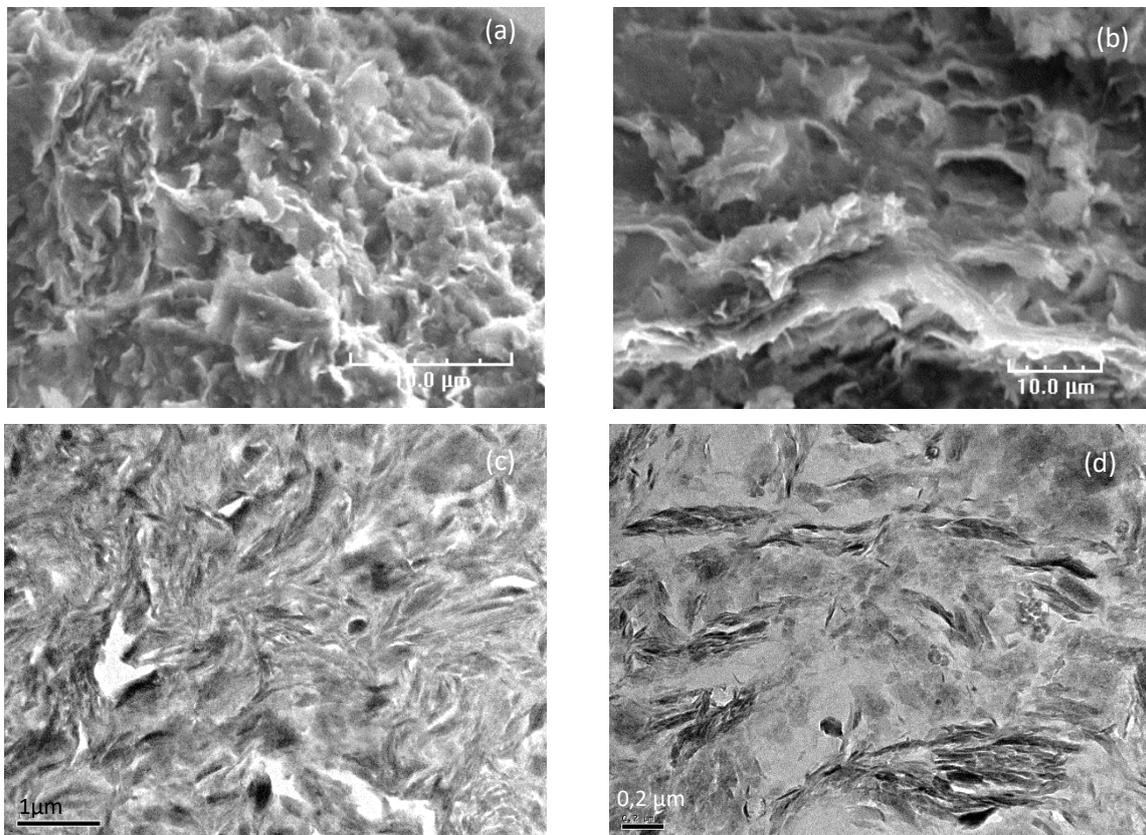


Figure 2-9 : Organisation micrométrique des particules d'argile par MEB/EDS et par MET/EDS dans les échantillons de FzGr1 calcique (a, c) et FzGr1 sodique (b,d).

Dans notre cas, seule la porosité effective pour ^{36}Cl est légèrement supérieure dans l'échantillon calcique par rapport au sodique. La porosité n'est donc pas le paramètre déterminant qui contrôle la diffusion des espèces chargées dans ces argiles mais plutôt la distribution des tailles de pore et l'organisation spatiale des particules. En effet, la comparaison des coefficients de diffusion de pore entre ces deux argiles échangées permet de calculer le facteur de tortuosité (τ^2). Il apparaît que les chemins de l'eau, du chlore et des cations sont plus tortueux dans l'argile sodique que dans la calcique. Les tortuosités pour l'eau tritiée (HTO) et le calcium présentent des valeurs proches dans le milieu calcique alors que la tortuosité pour le chlore y est quatre fois plus importante. Ce résultat indique que la mésoporosité est complètement accessible au processus de diffusion de l'eau et des cations. La structure régulière et homogène de l'argile échangée contre du calcium joue en faveur d'une distribution spatiale homogène des pores. Le facteur de tortuosité plus élevé pour le chlore illustre un effet d'exclusion des anions, exprimé également par la porosité accessible, qui impose un chemin plus complexe aux anions. Inversement, les facteurs de tortuosité pour le chlore et le sodium par rapport à celui du HTO sont plus élevés d'un facteur 8 et 17 respectivement. Les sites de sorption du Na en surface et dans l'interfoliaire sont donc difficiles d'accès et l'exclusion des anions restreint aux canaux de diffusion libre des anions. La structure stratifiée de l'argile sodique impose le contournement de l'empilement des particules pour diffuser librement dans les plus grands pores et pénétrer dans l'espace interfoliaire. La juxtaposition de pores de tailles différentes contraint le flux et limite l'accès aux espèces chargées.

L'association des processus de transport advectif et diffusif contribue à une meilleure compréhension du transport de solutés dans des matériaux argileux compacts. Il s'avère que l'ADE dans ces contextes n'est pas systématiquement applicable pour décrire le transport. La structure du matériau et l'organisation de l'espace poral joue apparemment un rôle déterminant. Dans un contexte de perturbation physico-chimique d'une géomembrane ou d'argile de confinement, la nature du panache conditionnera *in fine* la structure et ses propriétés de transport. Le choix de la nature du matériau et de la nature du contre-ion pourra être influencé par le contexte d'utilisation.

Ainsi cette étude de 2003 à 2007 met en exergue la difficulté de simuler le transport de cations avec l'équation ADE dans un milieu argileux compact. Des études plus récentes relatives au domaine du stockage des déchets radioactifs ou des propriétés de confinement des barrières ouvragées argileuses ont approfondi la compréhension de ces phénomènes et leur simulation. N'étant plus amenée à contribuer sur ce domaine de recherche depuis 2007, je n'ai pas réalisé de suivi bibliographique des avancées scientifiques sur ce champ d'investigation.

2.4.2 Contribution à la détermination de la dispersivité et de la tortuosité dans une colonne de sable en milieu saturé

La dispersion hydrodynamique est un phénomène de mélange lié principalement à l'hétérogénéité de la vitesse dans les pores (Bear, 1972). Elle comprend à la fois des processus de dispersion mécanique et de diffusion. La vitesse des solutés se déplaçant dans les milieux poreux est communément définie comme la vitesse moyenne. Cette dernière ne décrit donc pas uniquement les fluctuations de vitesse dues aux hétérogénéités locales observées à petite échelle. L'effet de ces variations de vitesse sur le transport des solutés est intégré dans l'équation de transport par le biais du coefficient de dispersion hydrodynamique $D = \lambda v + D'$. En conditions saturées, la dispersivité λ est considérée comme une propriété intrinsèque des milieux poreux, dépendante de la géométrie du réseau de pores.

La tortuosité est communément définie par le rapport entre la distance réellement parcourue par un traceur à travers l'espace des pores, l_e , et la distance en ligne droite l pour traverser le milieu poreux, c'est-à-dire $\tau = l_e/l$ (Moldrup et al., 2001). Le coefficient de diffusion apparent est généralement lié au coefficient de diffusion de l'eau libre tel que $D' = D_0/\tau^2$, où τ^2 est le facteur de tortuosité et τ la tortuosité (Boudreau, 1996, Delgado, 2006, Moldrup et al., 2001, Saripalli et al., 2002). Le facteur de tortuosité englobe à la fois la tortuosité et la constrictivité (Boudreau, 1996), comme généralement utilisé en milieu poreux peu perméable. Dans la plupart des cas, la détermination de la tortuosité est essentielle pour décrire la diffusion. Différentes approches ont été proposées à cette fin. Par exemple, une approche empirique compare les temps de séjour des traceurs à des distances fixes dans des milieux poreux avec les temps de séjour théoriquement prévus sur la base de déplacements en ligne droite, compte tenu de la vitesse d'écoulement de l'eau (Shukla et al., 2002, 2003, Delgado, 2006). Cette technique expérimentale nécessite des traceurs parfaitement conservatifs et des régimes d'écoulement stationnaires. La tortuosité peut également être liée à une quantité mesurable appelée facteur de forme, f , qui est obtenu à partir de mesures de résistivité électrique (Moldrup et al., 2001). Cependant, l'évaluation de f nécessite un équipement spécialisé qui implique des difficultés pour préserver la structure sur des spécimens non consolidés pendant les mesures. Dans le même ordre d'idée, Saripalli et al. (2002) proposent de relier le facteur de tortuosité à la surface spécifique des milieux poreux, en considérant le matériau comme étant composé d'un arrangement parfait de sphères, dont la surface spécifique peut être explicitement calculée. Le rapport entre la surface spécifique mesurée sur l'échantillon et la valeur de référence définit le facteur de tortuosité. Enfin, l'approche la plus largement adoptée est basée sur l'élaboration de relations empiriques entre la tortuosité et la porosité (Boudreau, 1996, Maxwell, 1881, Beekman, 1990, Archie, 1942, Weissberg, 1963, Comitri et Renaud, 1989, Bruggeman, 1935, Millington et Quirk, 1961). Dans un milieu poreux

comme un sable, la tortuosité τ est par conséquent estimée en recourant à l'expression $D' = D_0 / \tau^2$, avec une constrictivité unitaire.

De fait, la tortuosité et la dispersivité ne sont qu'indirectement mesurables. Cependant, plus leurs valeurs sont précises et représentatives du milieu, plus les simulations de transport seront concordantes avec les données expérimentales. Dans la recherche de modèles prédictifs, il convient de vérifier que les équations sélectionnées dans le modèle sont représentatives de la phénoménologie et par ailleurs, cette vérification ne peut se faire que sur des données expérimentales acquises dans les conditions *sensus stricto* du domaine de validité de ces équations. Sur la base de données conformes aux hypothèses, pour discriminer et sélectionner les équations, l'acquisition des valeurs de ces paramètres est nécessaire. Ces paramètres sont alors évalués à partir du transport de traceurs conservatifs en milieu saturé. La démarche adoptée se décline en trois étapes : (1) valider le dispositif pour l'étude du transport en milieu poreux, c'est à dire vérifier que le milieu poreux possède les caractéristiques nécessaires pour l'application des équations de transport testées, (2) vérifier que les conditions de transport sont en adéquation avec les processus de transport considérés dans les équations et (3) s'assurer que l'approche de modélisation est appropriée.

L'étude de la dynamique d'un traceur conservatif dans les milieux poreux perméables (sable) est réalisée expérimentalement à l'échelle de colonnes de laboratoire avec le dispositif BEETI. Elle vise à déterminer la dispersivité et la tortuosité sur la base de courbes de concentration de solutés mesurés dans des matériaux poreux à différents emplacements en fonction du temps, $C_x(t)$. Dans ces conditions, l'ADE est valable si le milieu poreux est suffisamment homogène à l'échelle locale (Cortis et Berkowitz, 2004). Les hypothèses d'application de l'ADE sont alors vérifiées en qualifiant l'homogénéité du milieu par le contrôle de l'empilement des grains lors du remplissage de la colonne, de l'évolution de la vitesse de pore en fonction du temps et le caractère conservatif du traceur. Dans l'hypothèse où la migration du soluté est adéquatement décrite par l'ADE, les informations sur les coefficients v et D sont essentielles pour mettre en évidence la contribution de la diffusion moléculaire. L'idée clé est d'interpréter les courbes de concentration $C_x(t)$ du traceur à des positions données le long de la colonne comme des densités de probabilité, dont les moments temporels sont des fonctions de $v(x)$ et $D(x)$. La connaissance des moments des courbes de concentration du soluté donne alors accès à l'évolution spatiale de la vitesse et de la dispersion pour les écoulements stationnaires (Valocchi, 1985 ; Leij et Dane, 1992 ; Ma et Selim, 1994 ; Haas, 1996 ; Pang et al., 2003 ; Das et al., 2005).

Dans ce travail, une colonne de 80 cm de long, remplie de sable de Fontainebleau de diamètre moyen de 200 μm , est saturée et équilibrée avec une solution de KCl 10^{-3}M . Une solution de traceur KI (10^{-1} mol/L) circule dans le milieu poreux et le passage du traceur à 20 positions dans la colonne est enregistré par spectrométrie à rayons X ce qui permet d'évaluer la dynamique spatiale du soluté, différemment de l'analyse standard des courbes de percée, qui se limite à la sortie de la colonne. Deux séries d'essais sont réalisées à des débits élevés et faibles avec un écoulement imposé du bas vers le haut de la colonne (Figure 2-10). Les expériences à faible débit permettent de déduire l'évolution spatiale du coefficient de diffusion apparent et de la tortuosité. Ainsi, le coefficient de diffusion apparent D' est déduit de l'expression $D = D' + \lambda v$, lorsque l'expression de la diffusion moléculaire est comparable à la dispersion mécanique. La dispersivité λ est déterminée lorsque les débits sont suffisamment élevés et la diffusion moléculaire négligeable.

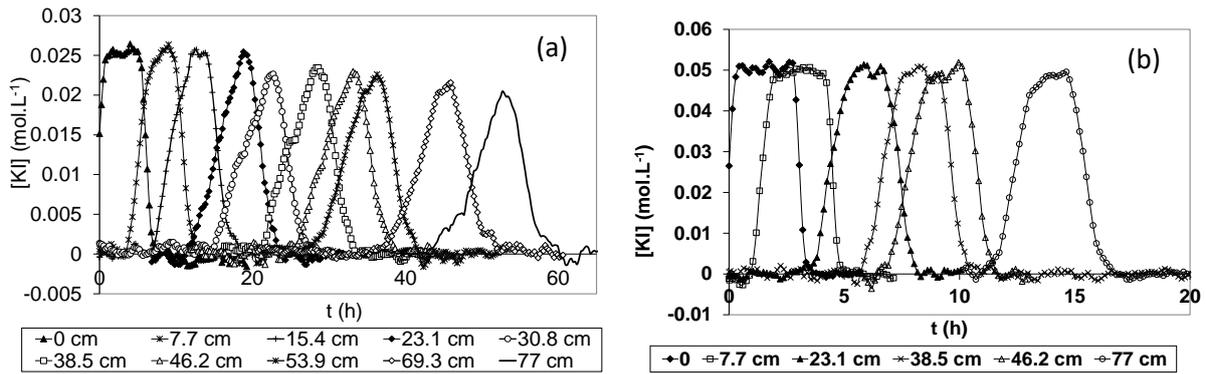


Figure 2-10 : Courbes expérimentales de concentration en traceur KI à différentes positions dans la colonne en fonction du temps. (a) vitesse d'écoulement $q_D = 2 \text{ cm/h}$, (b) vitesse d'écoulement $q_D = 0,57 \text{ cm/h}$ [A7].

La première phase renseigne sur la vérification des hypothèses. L'homogénéité macroscopique du milieu est évaluée sur la base de la distribution verticale de la porosité calculée à partir d'atténuation X (Figure 2-11). La porosité moyenne mesurée est de $0,333 \pm 0,005$, à comparer avec la valeur de $0,328$ obtenue à partir de la masse de sable introduit dans la colonne. Ceci montre que le remplissage de la colonne procure un milieu poreux homogène en première approximation.

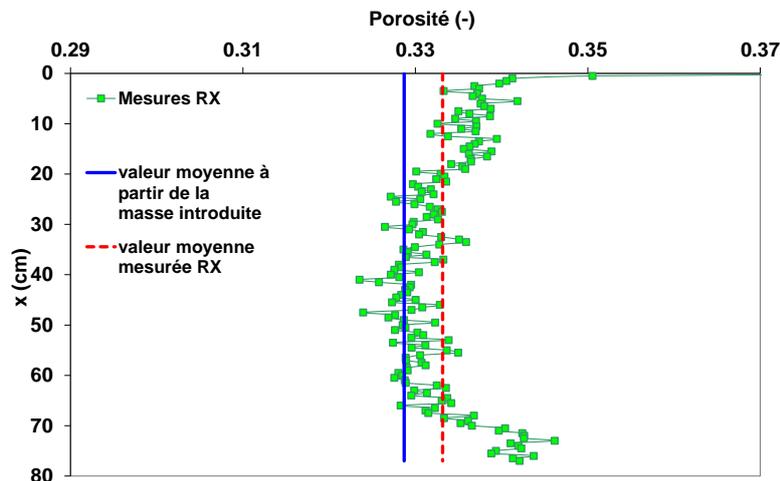


Figure 2-11 : Distribution verticale de la porosité dans une colonne de sable de Fontainebleau [A7].

Le caractère conservatif du traceur est vérifié par les bilans de masse sur $C_x(t)$ pour l'application de l'ADE par les moments temporels. La linéarité des moments m_1 et m_2 (temps de résidence du traceur et la variance en temps) conforte l'hypothèse du transport dispersif de type Fickien (Figure 2-12) dans les deux cas. La relation linéaire croissante de m_1 et m_2 révèle des vitesses de pore et des coefficients de dispersion constants le long de la colonne. Par conséquent, la dispersivité est de fait aussi approximativement constante le long de la colonne.

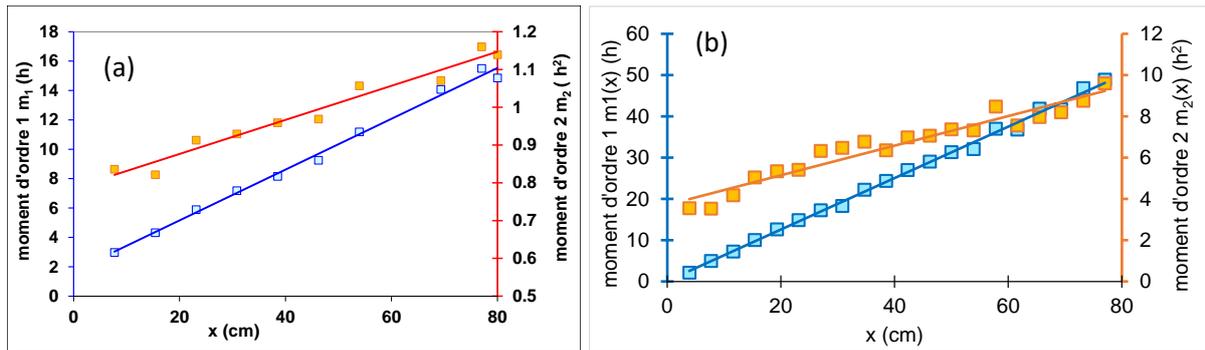


Figure 2-12 : Comportement des moments $m_1(x)$ (carrés bleus) et $m_2(x)$ en fonction de la distance d'entrée du traceur KI. (a) vitesse d'écoulement $q_D = 2$ cm/h, (b) vitesse d'écoulement $q_D = 0,57$ cm/h.

Les effets de gravité sont négligeables (Kirino et al., 2009 ; Zoia et al., 2009) et n'interfèrent pas sur le transport Fickien comme l'atteste la symétrie des $C_x(t)$ et l'évolution des moments m_1 et m_2 (Figure 2-10 et Figure 2-12).

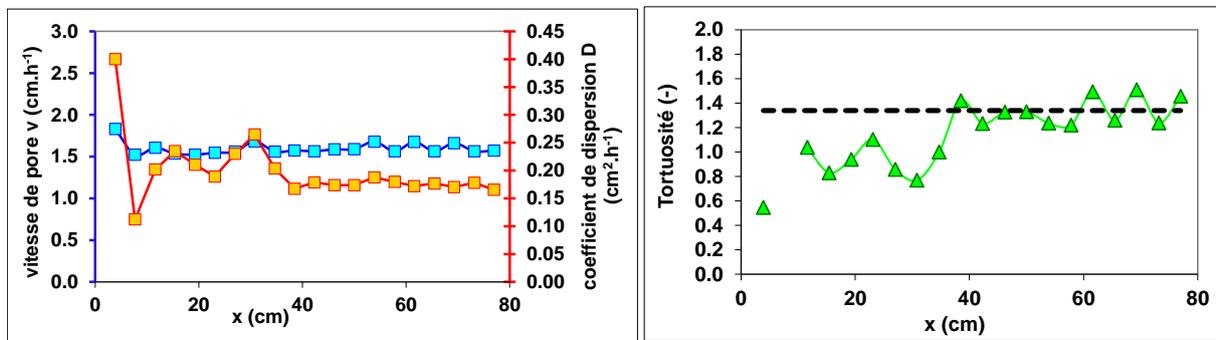


Figure 2-13 : Evolution du coefficient de dispersion et de la tortuosité le long de la colonne de sable saturée [A7].

A faible débit, les valeurs du coefficient de dispersion sont plus erratiques dans la première moitié de la colonne, la plus proche de l'entrée d'injection, et convergent progressivement vers une valeur moyenne (Figure 2-13). Le coefficient de diffusion moléculaire apparent $D'(x)$ est calculé en recourant à la valeur de dispersivité précédemment déterminée. Les coefficients de diffusion estimés $D'(x)$ sont inférieurs à D_0 , et présentent la même évolution spatiale que le coefficient de dispersion apparent. Les valeurs de tortuosité dans la partie haute de la colonne sont impactées par l'incertitude de la valeur du coefficient de dispersion à ces positions. Dans la partie inférieure de la colonne, les valeurs convergent vers une valeur moyenne $\tau = 1,34 \pm 0,11$. Ces estimations se situent dans la fourchette de variabilité des valeurs de la littérature. En particulier, des valeurs très similaires sont déduites des expressions de Comitri et Renaud (1989), Maxwell (1881) et Millington et Quirk (1961). A noter que l'expression de Millington et Quirk (1961) est fréquemment implémentée dans les codes de calcul (ex. HYDRUS 1D).

La contribution majeure de A. Zoia fût d'évaluer la fiabilité des paramètres de transport déterminés par la méthode des moments temporels. A cet effet, l'équation ADE est numériquement résolue en recourant à des simulations de Monte Carlo de suivi de particules (Delay et al., 2005) avec les valeurs de $D(x)$ et $v(x)$ obtenues avec les moments temporels. Les particules sont injectées entre le temps $t=0$ et $t=T_{inj}$ et déplacées en suivant les prescriptions de marche aléatoire en temps discret suggérées dans Delay et al. (2005). Le pas de temps Δt entre les déplacements aléatoires successifs a été choisi suffisamment petit pour atteindre la convergence. Les courbes simulées sont comparées avec les profils des solutés expérimentaux correspondants (Figure 2-14).

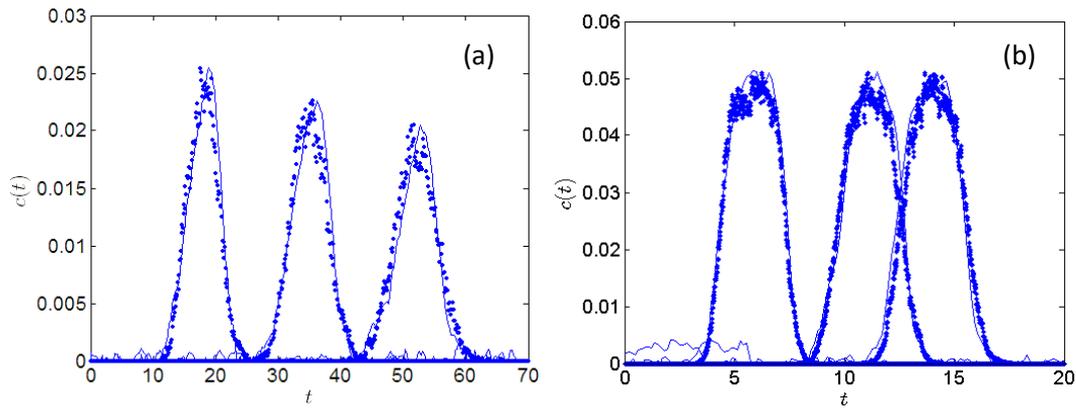


Figure 2-14 : Courbes de concentration simulées par CTRW (points) comparées aux données expérimentales aux positions 23,1, 53,9 et 77 cm. (a) vitesse d'écoulement $q_D = 2$ cm/h, (b) vitesse d'écoulement $q_D = 0,57$ cm/h (Latrille et Zoia, 2011 [A7]).

Les simulations de déplacements aléatoires sont en très bon accord avec les courbes expérimentales, ce qui confirme la précision des estimations de $v(x)$ et $D(x)$ obtenues par la méthode des moments temporels. Cependant l'utilisation de moment d'ordre 2 reste limitée à des courbes de concentration étalées, soit obtenues à une distance éloignée du point d'injection, ici à mi-colonne. Néanmoins, les valeurs de dispersivité et de tortuosité obtenues permettent de valider l'utilisation de l'ADE en milieu saturé et l'expression de Millington et Quirk (1961) dans un sable. De plus, le dispositif présente les performances requises pour traiter le transport en milieu poreux. La démarche expérimentale et le traitement des données sélectionnés sont en bonne adéquation avec les hypothèses et le domaine d'applicabilité des équations.

2.5 Apports à la compréhension du transport « anormal »

2.5.1 Contextes

Suite aux études sur la compréhension du transport en milieux poreux compacts et/ou saturé et la validation des performances du dispositif BEETI en support expérimental à l'étude du transport 1D, les limites de l'utilisation de l'équation ADE dans ces systèmes ont révélé d'une part l'importance de la détermination précise de la dispersivité et d'autre part la difficulté à traiter un comportement non-Fickien. Ainsi, il m'est apparu pertinent d'approfondir la compréhension du transport anormal et de déterminer les paramètres déterminants associés à ce comportement dans l'optique d'un choix critique des modèles de transport et des équations associées à la phénoménologie.

De nombreux résultats expérimentaux ont montré des comportements dits non-Fickien caractérisés par une dispersion des vitesses de pore du soluté conduisant à des arrivées anticipées de traceurs conservatifs, des asymétries avec des traînées dans la restitution des courbes de percée lors d'expériences menées sur des colonnes. Ce comportement a été observé dans des milieux réputés homogènes, insaturés (Gaudet et al., 1977, Padilla et al., 1999, Nützmann et al, 2002, Toride et al., 2003), hétérogènes ou lors de transferts aux interfaces entre les phases (Zoia, 2008). De même, ce comportement peut également être observé lors de transport réactif mettant en jeu des réactions chimiques à la surface du solide (chapitre 4). Parmi les comportements de transport dits « non-Fickien », je me suis intéressée à deux contextes : le transport de solution dense et le transport en milieu insaturé.

Le transport de solution dense est marqué par une forte dissymétrie des courbes de percées du fait de paramètres physiques et physico-chimiques (concentration, masse volumique, densité, viscosité

cinématique...) qui interviennent de façon dominante dans ces conditions et qui sont généralement négligés dans un transport « Fickien ». Il s'avère nécessaire d'évaluer leur contribution dans une condition de transport anormal. En combinant une approche expérimentale et de modélisation en collaboration avec A. Zoia (postdoc 2009), nous nous sommes focalisés sur l'effet de la gravité sur le transport de traceur à diverses concentrations. L'adaptation du modèle à la phénoménologie a permis d'identifier la prépondérance des paramètres physiques dans les asymétries.

Les travaux antérieurs menés sur le transport en milieu insaturé ont montré que les processus de transport dépendent de la saturation du milieu. La teneur en eau du milieu poreux intervient donc de façon essentielle sur les paramètres de transport tels que la vitesse de pore, les coefficients de dispersion et d'échange. La dispersivité λ [L] étant une grandeur caractéristique du transport de soluté, sa dépendance à la teneur en eau a été mise en évidence expérimentalement par Padilla et al., (1999) et Toride et al. (2003). Par ailleurs, Nützmann et al. (2002) en ont proposé une loi de type puissance qui a été utilisée par Mortensen et al., (2006). Sur la base d'une nouvelle approche expérimentale, nos travaux se sont centrés sur (1) l'identification d'une loi phénoménologique similaire à celles Nützmann et al. (2002) et Toride et al. (2003) avec la mise en œuvre d'approches expérimentale et théorique différentes ; (2) la prise en compte des dissymétries observées sur les courbes de percées du traceur en milieu insaturé en eau dans la modélisation.

Dans ces deux études, notre approche est basée sur le découplage des phénomènes physiques et chimiques dans les expériences et leur confrontation à des approches de modélisation menées en étroite collaborations avec les modélisateurs. La démarche adoptée est itérative entre l'acquisition des données et le développement de modèle. Les expériences sont réalisées avec le dispositif BEETI (Latrille, 2007) qui permet de caractériser le transport dans une colonne de milieu poreux, dans des conditions physico-chimiques contrôlées (Cartalade et al., 2007, Latrille, 2007). Les méthodes de modélisation s'étendent des équations classiques résolues par des méthodes numériques standard (éléments finis, volumes finis...) à des approches plus originales de type LBM (Cartalade, 2011, 2019), CTRW (Zoia et al., 2009 [IO6, A5]), équations fractionnaires (Maryshev et al., 2012, 2013, 2016, 2017 [A9, A11, PR7, IO9, IO12, IO13]), ou encore développées et adaptées à la phénoménologie identifiée expérimentalement (Zoia et al., 2009 [A6]). Pour ma part, l'approche de modélisation qui m'incombait comprenait de modèles classiques ADE et MIM résolus par des méthodes numériques standard et par la méthode des moments temporels [PR5, PR6]. Ces études ont pour but de réduire le nombre de paramètres à ajuster et d'améliorer les performances prédictives ou du moins la robustesse des modèles existants en utilisant de nouveaux dispositifs expérimentaux et outils de modélisation.

Ce travail s'inscrit entre 2006 et 2009 dans les projets du CEA s'adressant à la maîtrise des risques et de l'impact sur l'environnement des installations nucléaires en fonctionnement nominal ou accidentel. Dans ce cadre, l'objectif de ces travaux vise à étudier l'effet d'une zone insaturée sur le devenir du polluant dans un aquifère. Il s'est poursuivi jusqu'en 2013 dans le cadre du projet ANR TRAM. Ces travaux forment une référence de base de travail pour l'étude du transport réactif de Cs et Sr dans la zone insaturée du sol du centre CEA de Cadarache débutée en 2017 via le projet MRISQ du CEA (stage et thèse M. Payen 2018-2019 [IP15] et J. Maillet 2021-2024).

En parallèle de ces études, le transport anormal lié à un double milieu poreux (sable et glauconite) a été ébauché dans le cadre du postdoc de E. Vittorge (2010) qui visait à étudier l'influence de la surface spécifique d'échange des grains d'argile sur le coefficient de couplage des équations de transport. Cette étude n'a pas pu aboutir et n'a donc pas été valorisée.

2.5.2 Particularités spatiales et temporelles du transport de solution dense

Dans le cadre d'études sur le transport de contaminant en milieu saturé caractérisé par une forte concentration ou de fluide dense et visqueux comme des huiles, un grand nombre d'auteurs ont pu constater, lors de l'écoulement de ces fluides, la présence de digitations («finger») orientées soit dans le sens de l'écoulement ou dans le sens inverse (Simmons et al., 2002, Wood et al., 2004, Schotting et al., 1999). Il a été montré que ces digitations sont dues au contraste de densité que connaît le fluide dense face au fluide moins dense. Lorsque le fluide dense pénètre dans la solution moins dense, une partie du liquide remonte par convection vers la masse de fluide dense alors qu'une autre partie du fluide semble prendre des chemins préférentiels pour s'écouler plus rapidement que l'ensemble de la solution. Lors du déplacement de ce fluide dense dans une colonne, la gravité et la viscosité cinématique sont à prendre en compte dans l'expression de l'écoulement et du transport. En effet, la densité est une fonction croissante de la concentration. De ce fait, plus le fluide est concentré plus il est dense et par conséquent, la gravité prend de l'importance dans le déplacement de la solution. De même, la viscosité cinématique intervient directement dans la vitesse d'écoulement. La viscosité peut augmenter ou diminuer en fonction de la concentration, cela dépend des propriétés d'hydratation du cation dominant. La concentration est un paramètre qui ne doit pas être prépondérant dans le cadre d'un transport Fickien. Le cas échéant, le transport est non-Fickien et ne peut être traité par une équation ADE classique. De même l'application d'un modèle double-porosité ou MIM est cependant limitée lorsqu'il s'agit d'une forte déformation de la courbe. Il convient d'évaluer la concentration limite en traceur pour entrer dans le transport non-Fickien, quelle est la déviation engendrée sur les paramètres de transport et comment adapter les équations de transport pour le simuler.

Cette étude a été abordée avec deux types d'expériences en colonne avec le dispositif BEETI, mettant en jeu l'effet de la gravité en orientant le sens d'écoulement du fluide et l'effet de la concentration en choisissant quatre concentrations différentes. La gravité étant toujours orientée vers le bas de la colonne, l'influence de ce facteur conduit à entraîner plus rapidement la solution de traceur vers le bas lorsque la solution est injectée par le haut de la colonne et à ralentir son cheminement vers le haut de la colonne lorsque l'injection est orientée du bas vers le haut. L'effet de la gravité étant liée à la densité, donc à la masse volumique de la solution de traceur, son effet est d'autant plus important que la solution est concentrée. Les forces agissant dans la direction d'écoulement sont composées par le gradient de pression imposé par la pompe et supposé constant, la résistance visqueuse qui s'oppose à l'écoulement, la gravité et la flottabilité qui s'oppose à la gravité. Sur la base des résultats expérimentaux, l'adaptation de modèle CTRW et EDP a été abordée par A. Zoia lors de son postdoc (Zoia et al., 2009a et b [A5, A6]). Les atouts et limites de ces développements de modélisation pour simuler le transport de solutions denses dans un milieu poreux saturé exempte de réactivité chimique sont présentés.

Des solutions de KI de concentrations comprises entre 0,05 et 0,5 mol.L⁻¹ sont injectées dans une colonne remplie de sable de Fontainebleau saturée avec une solution de fond de KCl 10⁻³ mol.L⁻¹ (colonne de l'étude 2.4.2), soit par le bas ou le haut de la colonne. La différence de masse volumique des solutions de KI avec la solution de KCl est au maximum de 6%. La viscosité dynamique des solutions de KI diminue avec la concentration croissante. Cependant, ce phénomène est moins important (3,8 %) que l'augmentation de la masse volumique. Ceci permet de se focaliser sur l'effet de la gravité sur le transport du KI. Les courbes de concentration $C_x(t)$ sont mesurées à 10 positions fixes et le passage du traceur est mesuré en fonction du temps (Figure 2-15). Les moments d'ordre 0, 1 et 2 sont alors calculés pour différencier le type de comportement adopté par la solution de traceur selon sa concentration. Les expériences menées avec une concentration de 0,05 mol.L⁻¹ servent de référence pour un comportement Fickien.

Pour une injection par le haut, l'évolution des courbes $C_x(t)$ (Figure 2-15a) indiquent un même temps de sortie. Cependant les pics arrivent de plus en plus tôt et diminuent d'intensité avec la distance et la concentration croissantes. L'arrivée anticipée du traceur à chaque position s'amplifie avec la concentration en KI. Les bilans de masse proches de 1 confirment la conservation du traceur et attestent l'absence de réaction irréversible avec le solide pendant sa migration. La dissymétrie des $C_x(t)$ des solutions de KI de concentration supérieure à 0,1 mol.L⁻¹ indique des digitations orientées vers le bas de la colonne qui peuvent être attribuées à une accélération de la solution dense due à la gravité. Lorsque l'injection est effectuée par le bas de la colonne (Figure 2-15b), les $C_x(t)$ des solutions concentrées montrent un front de contact régulier avec la solution de KCl diluée mais présentent des traînées de concentration au fur à mesure de leur progression vers le haut de la colonne. Les créneaux de traceurs semblent trop « lourds » pour remonter la colonne. Les digitations sont de même orientées vers le bas ce qui conforte l'hypothèse que la gravité est le facteur déterminant dans ce comportement anormal. Ce phénomène de ralentissement/accélération du parcours du traceur semble encore plus marqué lors d'une injection par le bas que par le haut de la colonne.

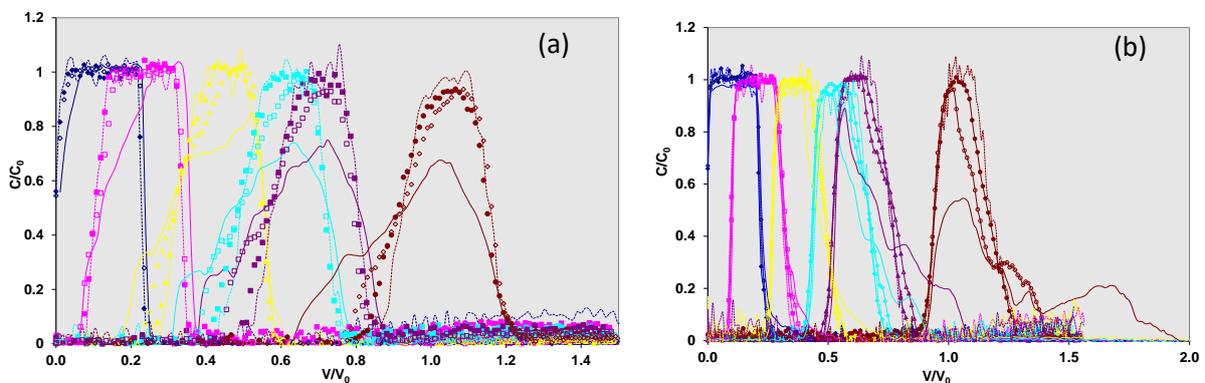


Figure 2-15 : Courbes de concentration $C_x(t)$ de KI à 0,05 (ligne), 0,1 (figuré plein), 0,2 (figuré vide) et 0,5 mol.L⁻¹ (pointillé) avec une vitesse d'écoulement de 2 cm/h selon une injection par le haut (a) et le bas (b) de la colonne. Positions par rapport à l'injection $x = 0$ mm (bleu foncé), 77 mm (rose), 231 mm (jaune), 385 mm (bleu clair), 462 mm (violet) et 770 mm (marron).

En effet, La distribution des temps de résidence du traceur (m_1) suit une progression linéaire pour les concentrations inférieures à 0,2 mol/L avec une vitesse moyenne d'écoulement de l'ordre de 2 cm/h. L'évolution du temps de résidence moyen du soluté à chaque position ($m_1(x)$) montre une inflexion au-delà de 20 cm pour les solutions à 0,2 et 0,5 mol.L⁻¹ (Figure 2-16). Le déplacement de ces dernières s'écarte de la proportionnalité avec la vitesse de pore. Les temps de résidence augmentent d'autant plus par rapport à la normale que la distance au point d'injection et la concentration sont grandes pour une injection par le bas. Inversement, pour une injection par le haut, la vitesse moyenne est de plus en plus rapide avec la distance et la concentration. Ces résultats confirment l'effet de la gravité sur le déplacement des solutions denses.

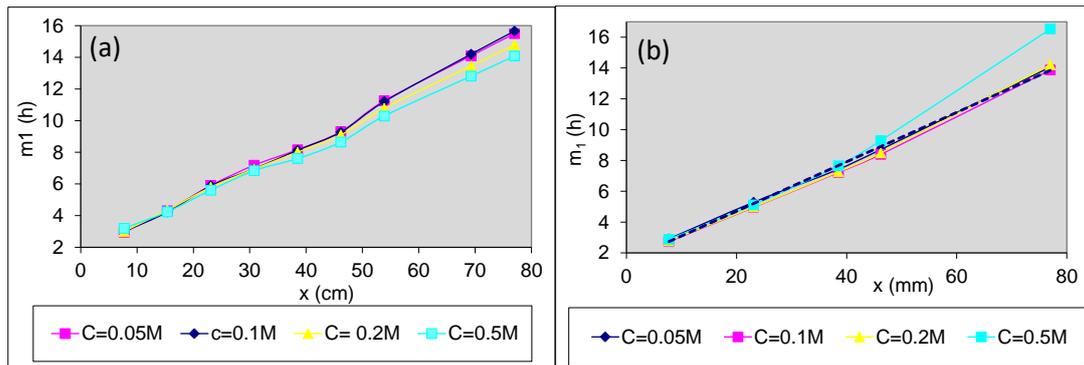


Figure 2-16 : Distribution du temps de résidence (moment d'ordre 1) en fonction de la distance des expériences à 0,05, 0,1, 0,2 et 0,5 mol/L pour une injection par le haut (a) et le bas (b) de la colonne.

La déformation des $C_x(t)$ est abordée par le calcul de la variance des courbes soit leur étalement dans le temps à partir du moment d'ordre 2 (Figure 2-17). Ces moments calculés pour la concentration à 0,05 mol/L augmentent progressivement et restent linéaires avec la distance. Pour les concentrations supérieures à 0,1 mol/L, cette linéarité se perd. Le comportement dit non-Fickien est caractérisé par la relation de proportionnalité de la variance en espace et du temps tel que $\text{var}(x) \sim t^\beta$.

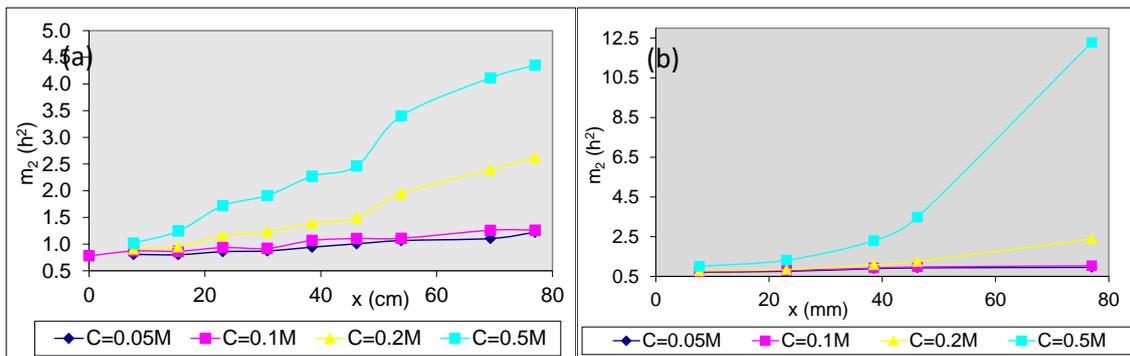


Figure 2-17 : Distribution des moments temporels d'ordre 2 en fonction de la distance suivant les concentrations 0,05, 0,1, 0,2 et 0,5 mol/L pour une injection par le haut (a) et le bas (b) de la colonne.

En conclusion, l'effet de la concentration sur le transport de soluté s'exprime par une augmentation de la densité de la solution qui, soumise à la gravité, est soit accélérée ou retardée dans son déplacement par rapport à un comportement normal. Les digitations de solution de traceur sont toujours orientées vers le bas de la colonne ce qui confirme l'impact dominant de la gravité. Le traitement de ce transport non-Fickien par des modèles numériques impose l'introduction de la gravité dont l'influence sur la vitesse du soluté est fonction de la concentration.

Un modèle probabiliste (CTRW) a été écrit afin de traiter ce type de résultats expérimentaux (Zoja et al., 2009a). Le comportement qualitatif de ce modèle a été exploré au moyen d'une simulation Monte Carlo : les trajectoires des particules sont corrélées via le champ de densité, de sorte que le transport est non fickien et que la variance du panache augmente de façon non linéaire dans le temps. Ce modèle de marche aléatoire proposé est simplificateur car les interactions qui se produisent réellement entre les champs de vitesse et de densité a été condensé en un seul couplage non linéaire à l'échelle des trajectoires des particules. Il prend en compte l'influence de la gravité comme facteur prédominant sur l'asymétrie des courbes de concentration. La plupart des simplifications introduites s'appliquent réellement pour une migration unidirectionnelle, des variations de viscosité plus faibles que les variations de densité et la diffusion moléculaire plus faible que la dispersion, qui sont garanties par les conditions expérimentales. Les simulations directes de ce modèle avec les paramètres de transport de

ces expériences se superposent parfaitement avec les résultats acquis avec une concentration à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour la concentration supérieure, ce modèle est limité. En effet, la dynamique interfaciale complexe entre deux fluides de densités et/ou de viscosités différentes est négligée ce qui conduit à moyenniser les phénomènes actifs à petite échelle. Ceci est acceptable à l'échelle de description du transport avec le dispositif BEETI mais devient limité sur des courbes de concentration très dissymétriques.

Afin de mieux comprendre les phénomènes physiques sous-jacents, une approche de modélisation a été abordée en recourant au code CAST3M en éléments finis (Zoia et al., 2009b [A6]) de la plate-forme ALLIANCE du CEA au sein du DM2S en collaboration avec A. Cartalade. Les équations non linéaires qui régissent le transport à densité variable sont brièvement passées en revue et leurs solutions numériques sont déterminées à cet effet. Les résultats de la simulation comparés avec les données expérimentales montrent globalement un bon accord. Ce modèle a également pu mettre en évidence que la dynamique interfaciale entre le panache de contaminant dense et la solution de fond moins dense, est responsable de la forme asymétrique des courbes de concentration du traceur dans la colonne dont les propriétés à petite échelle ne sont pas accessibles par ces expériences. De plus ce travail soulève que certaines hypothèses simplificatrices, comme les effets de la viscosité ou la diffusion moléculaire (Kirino et al., 2009), méritent d'être plus approfondies pour affiner et préciser la simulation des courbes.

2.5.3 Influence de la teneur en eau sur les paramètres de transport en milieu poreux insaturé

2.5.3.1 Introduction à la relation entre la teneur en eau et la dispersivité

Les études de transport insaturé réalisées dans des colonnes de billes de verre ou de sables attestent une asymétrie des courbes de percées montrant l'arrivée anticipée du traceur associée à un étalement et une traînée dans le temps de sa sortie (Cortis et al., 2004, Berkowitz et Scher, 2000, Padilla et al., 1999, Nützmänn et al., 2002, Toride et al., 2003). Cette asymétrie s'accroît avec la diminution de la teneur en eau. Ainsi, l'utilisation de la vitesse de pore exprimée par $v = q_D/\theta$, comme définie en milieu saturé (Matsubayashi et al., 1997) est limitée en condition insaturée. Lorsque la teneur en eau diminue, les trajets d'écoulement sont plus longs et la distribution des temps d'arrivée est plus large, ce qui entraîne une dispersion plus importante (Bond and Wierenga, 1990). Ainsi, le coefficient de dispersion et la dispersivité λ augmentent avec la diminution de la teneur en eau (Nützmänn et al., 2002, Padilla et al., 1999, Maraqa et al., 1997, De Smedt and Wierenga, 1984, Matsubayashi et al., 1995, Toride et al., 2003). Les variations de vitesse de pore dues à la complexité du trajet suivi par la solution en écoulement sont considérées à l'origine des traînées. La dispersivité est alors une fonction du rapport entre les variations de vitesse de pore et la vitesse de pore moyenne (Nützmänn et al., 2002).

Le modèle mobile-immobile (MIM) est couramment utilisé pour interpréter ces données. Dans ce cas, la dispersivité agit sur le déplacement du traceur via la fraction mobile. Par conséquent, la dispersivité λ_m est corrélée à la vitesse de pore mobile (v_m) et à la teneur en eau mobile (θ_m). Le transfert entre la fraction d'eau mobile et immobile est généralement décrit comme un phénomène lent au regard de l'écoulement et permet d'expliquer l'asymétrie apparente et les traînées sur les courbes de percée dans les milieux insaturés ou à double porosité (Gaudet et al., 1977). L'influence réciproque des différents processus de transport dépend de l'écoulement. Dans ce cas, la dispersivité λ_m et le coefficient de transfert α sont interdépendants (Padilla et al., 1999).

En utilisant un modèle MIM et en suivant une approche de marche aléatoire respectivement, Padilla et al. (1999) et Nützmänn et al. (2002) suggèrent une expression de la loi de puissance reliant la

dispersivité et la teneur en eau. Nützmann et al. (2002) proposent l'expression, $\lambda(\theta) = a\theta^b$, avec a et b ($b < 0$) des variables dépendant du milieu. Peu d'indications informent sur la nature exacte des paramètres a et b et leur représentation physique du milieu poreux.

Des profils de teneur en eau uniformes sont généralement recherchés car en absence de mesure de la distribution de la teneur en eau et sans accès à des courbes $C_x(t)$ à des positions représentatives de l'intérieur de la colonne, elles permettent de considérer une répartition homogène et permanente de la teneur en eau ainsi qu'une vitesse constante à tous les niveaux dans la colonne. Cependant, ces conditions sont difficiles à mettre en place et certains auteurs ont émis des réserves sur le maintien de ces conditions par la formation d'un gradient de teneur en eau, notamment en bas de colonne (Sato et al., 2003, Nützmann et al., 2002). Puisque les gradients de teneur en eau sont les conditions les plus fréquentes dans l'environnement et procurent une large gamme de teneur en eau tout le long de la colonne, nous avons opté pour cette configuration, afin de suivre les paramètres vitesse de pore et dispersivité en fonction de la teneur en eau. Dans cette étude, huit expériences de traçage ont été réalisées pour fournir des courbes de concentration $C_x(t)$ tout au long d'un gradient de saturation dans une colonne de sable insaturée. Le coefficient de dispersion, la vitesse de pore et la dispersivité sont déduits des courbes de concentration en utilisant la méthode du moment temporel et par modélisation inverse du modèle MIM.

La teneur en eau étant un paramètre clé du transport en insaturé, sa précision est déterminante pour l'évaluation des paramètres de transport. En effet, la teneur en eau impacte directement la vitesse de pore qui détermine le temps d'arrivée et de séjour des solutés et, dans une moindre mesure, le coefficient de dispersion. En pratique, peu de données permettent de valider et conforter les relations entre teneur en eau et vitesse de pore ou dispersivité car les conditions expérimentales ne permettent pas d'avoir accès aux paramètres de transport avec une grande précision. Par conséquent, un focus est spécifiquement porté sur (1) l'influence de la valeur de teneur en eau sur la détermination des paramètres de transport en utilisant des données expérimentales acquises avec le dispositif BEETI et le modèle MIM de HYDRUS-1D ; (2) la relation de dépendance de la vitesse de pore avec la teneur en eau ; (3) l'applicabilité de la relation de dépendance de la dispersivité avec la teneur en eau établie par Nützmann et al. (2002) sur des gradients de teneur en eau.

Ces résultats expérimentaux ont par ailleurs été utilisés pour le développement d'approches de modélisation alternatives dans le cadre du projet ANR TRAM. Ces travaux de modélisation étant largement valorisés par des publications et des communications (§ 2.5.1), seule la partie expérimentale et la modélisation associée qui m'incombaient sont développées ci-dessous.

2.5.3.2 Implication de l'incertitude de la valeur de la teneur en eau sur l'interprétation du transport

Parmi les études connues (Lee et al., 2000, Haga et al., 1999, Toride et al., 2003, Padilla et al., 1999, Nützmann et al., 2002, Moldrup et al., 2001, Matsubayashi et al., 1995, Mortensen et al., 2006), peu d'auteurs vérifient l'homogénéité de la distribution spatiale de la teneur en eau et du solide dans le milieu, et contrôlent en cours d'expérience la teneur en eau et la stabilité hydraulique du système. Par conséquent, l'hypothèse qui repose sur une vitesse de pore constante ($v = q_D/\theta$) n'est pas toujours vérifiée. Seules quelques études ont fait un suivi de la distribution précise de la teneur en eau (Gaudet et al., 1977, Szenknect, 2005, Latrille et Cartalade, 2010 [PR4]). Cependant, les fluctuations spatiales de la teneur en eau ayant une incidence directe sur la vitesse de pore locale (Latrille et Néel, 2011 [PR5]) ne sont pas considérées. Dans certains cas, quatre variables d'ajustement sont nécessaires pour simuler les données expérimentales alors que certains paramètres peuvent être accessibles par ailleurs mais avec une grande incertitude. Les résultats de simulations ou de valeurs de paramètre sont alors impactés par une forte incertitude limitant leur exploitation. La réduction du nombre de paramètres

est d'autant plus intéressante en résolution inverse, lors de la recherche de la valeur des paramètres de transport. La maîtrise de la distribution spatiale de la teneur en eau est donc cruciale.

Dans ce cadre, huit gradients de teneur en eau ont été mis en place dans deux colonnes de sable de 80 cm de long dans le dispositif BEETI. L'homogénéité de remplissage a été contrôlée ainsi que la porosité à saturation des colonnes saturées avec une solution de KCl à 10^{-3} mol/L. La désaturation statique est ensuite imposée par succion en bas de colonne pour mesurer la courbe de rétention en eau $h(\theta)$ et déterminer les paramètres van Genuchten et Mualem associés. Divers gradients de teneurs en eau sont ensuite imposés par un écoulement stationnaire en haut de colonne (Figure 2-18). Un traceur (solution KI à 0,1 mol/L) est ensuite injecté et les courbes $C_x(t)$ sont mesurées à 15 positions le long du gradient de teneur en eau.

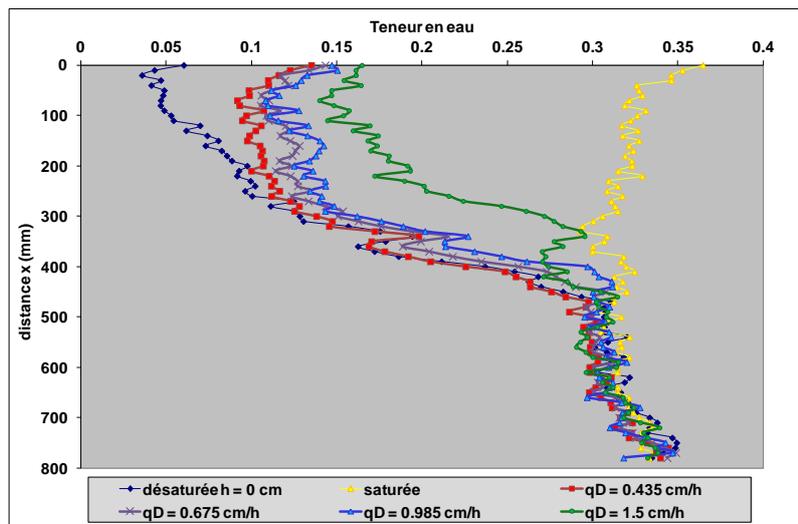


Figure 2-18 : Distribution des teneurs en eau dans une colonne de sable au cours des expériences de traçage. A saturation (jaune), dé-saturation statique (bleu foncé), à vitesse d'injection $q_D = 0,435$ cm/h, $0,675$ cm/h, $0,985$ cm/h et $1,5$ cm/h (resp. rouge, violet, bleu, vert).

Dans les conditions d'un écoulement permanent stabilisé, les profils de teneur en eau dans la colonne présentent la même forme en S que les profils de dé-saturation statique. Les profils de teneurs en eau montrent une partie proche de la saturation en bas de colonne (Figure 2-18), surmontée d'un gradient très prononcé caractéristique de la frange capillaire et des hauts de colonne (< 22 cm) à teneurs en eau plus ou moins uniformes. Dans cette dernière zone, les teneurs en eau dépendent de la vitesse d'écoulement comme l'attestent les mesures réalisées avec le dispositif BEETI (Figure 2-18).

La première étape a par conséquent été centrée sur l'impact de la variabilité de la valeur de la teneur en eau sur les résultats de simulation du transport et les paramètres ajustés. Le dispositif BEETI permet de faire des mesures de teneur en eau à plusieurs reprises sans perturbation du milieu poreux et des conditions de saturation. Des valeurs de teneur en eau minimale, moyenne et maximale (ϑ_{min} , ϑ_{moy} , ϑ_{max}) sont alors déterminées tout le long du gradient (

Figure 2-19) à partir des répliques de courbes de rétention.

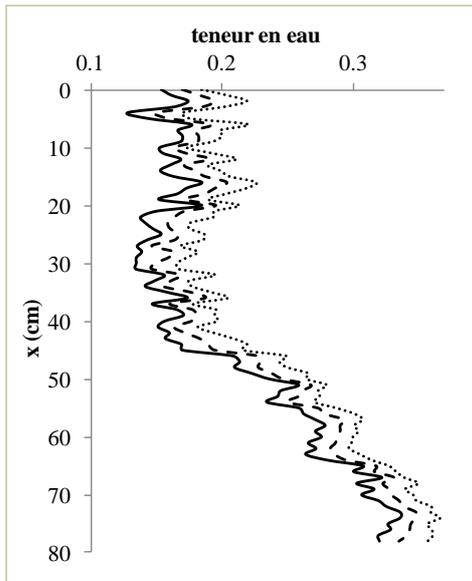


Figure 2-19 : Distribution des valeurs de teneur en eau le long de la colonne de sable. Valeur minimale θ_{min} (ligne pleine), valeur moyenne θ_{moy} (tireté) et valeur maximale θ_{max} (pointillé).

Chacune de ces courbes est utilisée pour calculer les vitesses de pore locales en solution de fond KCl ($q_D/\theta_{(x)}$) et pour simuler les profils de concentrations. Les paramètres mesurés sont introduits en donnée d'entrée au modèle pour réduire le nombre de paramètres à ajuster. Chaque courbe $C_x(t)$ est simulée individuellement avec le modèle MIM implémenté dans HYDRUS-1D car l'interprétation simultanée de l'ensemble de $C_x(t)$ avec les données d'entrée mesurées n'a pas fourni de résultats de simulation concordants avec les données expérimentales. Dans l'exemple présenté en

Figure 2-20, la courbe $C_x(t)$ obtenue à 36 cm du point d'injection est simulée avec les valeurs de θ_{min} et θ_{max} . A partir des paramètres de rétention θ_{moy} et de la vitesse d'écoulement mesurée q_D , la courbe $C_x(t)$ simulée indique un décalage en temps avec les données expérimentales. Une bonne adéquation entre la simulation et les données est alors obtenue en utilisant les paramètres de rétention θ_{min} (

Figure 2-20). L'impact de la valeur de teneur en eau n'est donc pas négligeable. Sa précision est répercutée sur les valeurs de teneur en eau mobile, de la dispersivité et du coefficient de transfert. Des simulations pratiquées avec les paramètres de rétention θ_{moy} en considérant la vitesse d'écoulement comme une variable libre ont montré une bonne adéquation avec les données expérimentales. La vitesse d'écoulement est alors supérieure à celle réellement mesurée.

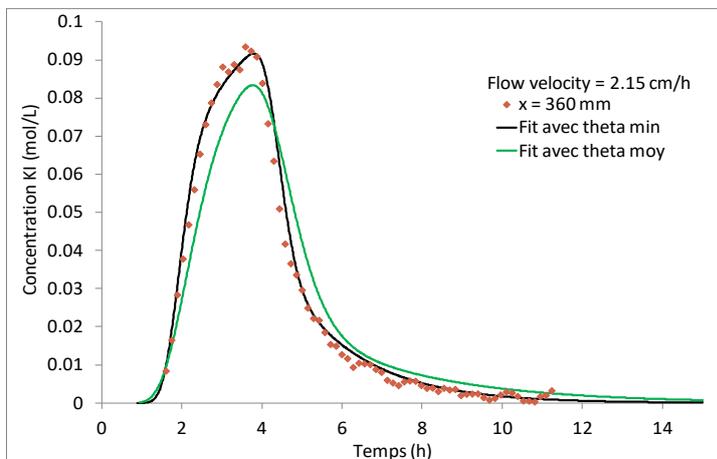


Figure 2-20 : Courbe de concentration C_x^{KI} à la position $x = 360$ mm du haut de la colonne (losange marron). Les fits sont obtenus par HYDRUS 1D avec les valeurs θ_{min} (noir) et θ_{moy} (vert). La dispersivité $\lambda = 0,8$ cm, le coefficient de transfert de masse $\alpha = 0,024$ (h^{-1}) et la teneur en eau immobile $\theta_m = 0,0422$ sont déterminés à partir du meilleur fit.

Par conséquent, la vitesse de pore du traceur diffère de celle de la solution de fond. La compréhension de la relation entre la vitesse de pore, la vitesse d'écoulement et la teneur en eau est alors apparue nécessaire.

2.5.3.3 Relation entre la vitesse de pore et la teneur en eau

Lorsqu'il s'agit du transport d'un traceur non réactif, celui-ci suit le parcours de l'eau (ici solution KCl). De ce fait, les vitesses de pore du traceur calculées à partir du temps de séjour sur chaque profil de concentration devraient être égales à la vitesse de pore de la solution de KCl. En milieu insaturé, l'arrivée anticipée du traceur associée à une traînée dans le temps (Padilla et al., 1999) conduisent à concevoir qu'une seule fraction de l'eau interstitielle contribue à l'écoulement (θ_m) dont la proportion est une inconnue. Par conséquent, la vitesse de pore mobile devrait être plus élevée que celle calculée théoriquement sur la base de la teneur en eau totale.

Les valeurs de concentration mesurées par le spectromètre X correspondent aux concentrations totales de la section mesurée, soit $C_x\theta = C_x^m\theta_m + C_x^{im}\theta_{im}$. De même la teneur en eau utile pour calculer la vitesse de pore n'est pas la teneur en eau locale mais doit être la moyenne des teneurs en eau entre le haut de la colonne et la position de mesure (Gaudet et al., 1977). Néanmoins, nous avons pu vérifier que la vitesse de pore du traceur calculée par les moments temporels reste une bonne approximation de $v = v_m \frac{\theta_m}{\theta}$ dans $[0, x]$ lorsque les paramètres ne dépendent pas de x . Par ailleurs, Toride et al., (2003) montrent une relation linéaire entre la vitesse de pore et la teneur en eau sur des profils de teneur en eau uniformes, distribution de l'eau équivalente à celle du haut des gradients. Face à la difficulté de simuler l'ensemble des $C_x(t)$ simultanément avec le modèle MIM et la nécessité d'utiliser la vitesse d'écoulement définie par $q_D = v_{(x)}^{KI}\theta$ pour les traiter individuellement, la relation entre la vitesse de pore du traceur et la teneur en eau est recherchée. A partir des huit expériences de traçage dans des colonnes à différents gradients de teneur en eau et des vitesses d'écoulement, les vitesses de pore du KCl calculées avec θ_{min} , θ_{moy} et θ_{max} sont comparées aux vitesses de pore du KI à 15 positions sur la colonne (Figure 2-21a) établies à partir du temps de séjour du traceur.

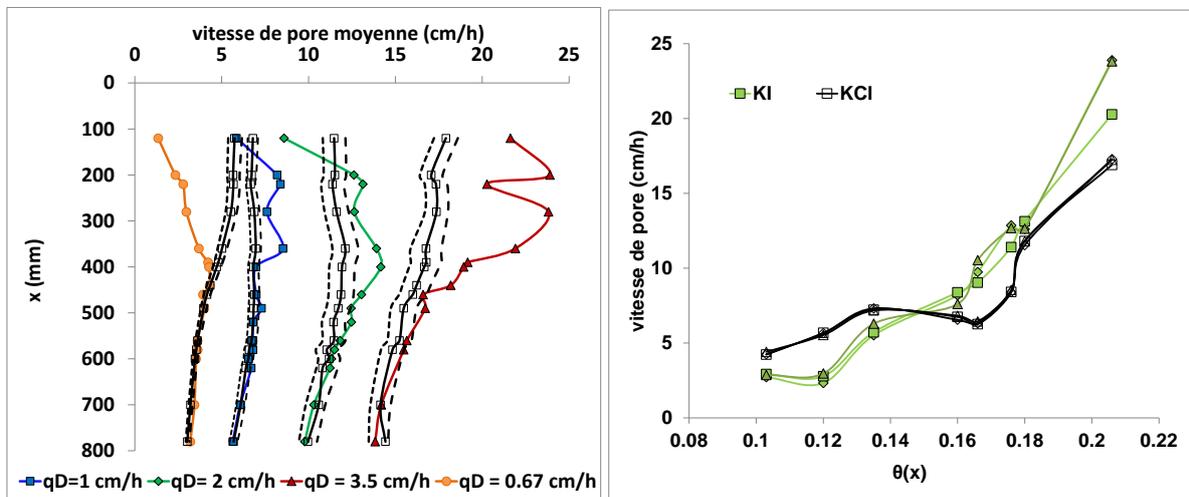


Figure 2-21 : Distribution de la vitesse de pore de la solution de fond (carré noir) et de la solution de traceur KI pour (a) quatre conditions d'écoulement sur l'ensemble du gradient de teneur en eau ; (b) en fonction de la teneur en eau dans la partie insaturée en haut de colonne ($x = 20, 22$ et 28 cm).

Les vitesses de pore de la solution de KCl suivent la distribution de la teneur en eau. Les vitesses de pore sont donc plus rapides en haut de colonne et diminuent progressivement avec l'augmentation de la teneur en eau. A contrario, les vitesses de pore du traceur divergent de celle de la solution de fond en haut de colonne pour ensuite suivre l'évolution de celle de la solution de fond à l'atteinte de la frange capillaire. Ceci met en évidence deux comportements différents. Dans la partie haute, où la teneur en eau est quasi-constante, le comportement est similaire à celui observé par Toride et al. (2003). Le traceur est très ralenti dans les zones où la teneur en eau est la plus basse (Figure 2-21b) et

accéléralorsque les teneurs en eau est au-delà de 0,16. 50% de saturation apparait comme une valeur seuil qui délimite deux comportements de l'eau en milieu insaturé. Toride et al. (2003) stipulent qu'en milieu très insaturé, marqué par une teneur en eau inférieure à 0,15, le traceur ne peut circuler qu'à l'intérieur des minces films d'eau enrobant les particules de sable qui sont très peu connectés les uns aux autres et induisent une plus grande dispersion spatiale du traceur. Lorsque la teneur en eau augmente, la connectivité des films s'accroît et la circulation du traceur est facilitée. Dans notre cas, le traceur circule plus rapidement que la solution de fond lorsqu'augmente la vitesse d'écoulement et, à fortiori la teneur en eau. Bond et Wierenga (1990) suggèrent que les chemins d'écoulement de l'eau peuvent être déterminés par des hétérogénéités locales dans la distribution de la taille des pores du sable, qui peuvent également isoler de l'écoulement principal certains pores, suffisamment grands pour permettre le transport du traceur, mais montrant des vitesses plus lentes à l'échelle de temps de l'expérience. Ainsi, la structure à petite échelle de chaque colonne influence fortement le réseau d'eau (Ovdat et Berkovitz, 2006). Dans le processus de remplissage des pores, la solution envahissante est contrainte par la géométrie des pores, la taille des « gorges » reliant les pores et la rugosité de la surface solide (Ovdat et Berkowitz, 2007). Sous ces hypothèses, les clusters d'eau déconnectés sont considérés comme essentiellement stationnaires (Ovdat et Berkowitz, 2007), et appartiennent à la fraction d'eau immobile. Une vitesse de pore du traceur s'écartant de la vitesse de pore de la solution de fond peut correspondre à des voies d'écoulement très complexes et imprévisibles.

Dans la frange capillaire, le domaine d'écoulement est plus homogène. De plus, l'injection d'une solution à l'entrée supérieure conduit à peu de perturbations sur la frange capillaire établie après le premier cycle d'imbibition-drainage. Ce choix expérimental renforce la stabilité de la configuration initiale obtenue par l'étape d'imbibition initiale, et préserve la bonne connectivité des pores établie lors de cette étape. Par conséquent, les franges capillaires des colonnes s'apparentent à des milieux homogènes dont la distribution de l'eau dans les pores est spatialement uniforme. Néanmoins les difficultés de simulation rencontrée (Figure 2-20) sur des positions dans la frange capillaire ont conduit à approfondir la relation entre la vitesse de pore du traceur et la teneur en eau.

Une relation entre les paramètres vitesse de pore, vitesse d'écoulement et teneur en eau a été établie pour chaque condition expérimentale sous la forme $v_{(x)}^{KI} = \frac{bq_D}{\theta^a}$ où a et b sont des variables déterminées par les régressions linéaires appliquées aux données expérimentales. Deux relations sont mises en évidence dans les cas les plus désaturés ($\theta < 0,16$) dont les paramètres a et b sont très nettement différents. Elles différencient les comportements entre la frange capillaire et la partie haute insaturée. Ces deux relations ont tendance à converger lorsque la teneur en eau devient supérieure à 0,16 et, les paramètres a et b s'accordent avec ceux de la frange capillaire. Dans la frange capillaire, une corrélation entre a et b peut être établie (

Figure 2-22). Des investigations complémentaires apparaissent nécessaires pour associer ces paramètres aux caractéristiques du milieu poreux comme la distribution de taille des pores.

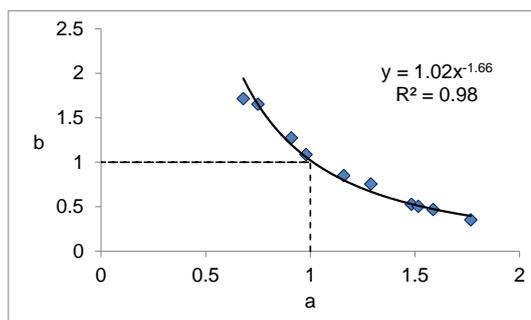


Figure 2-22 : Valeurs des paramètres a et b de corrélation entre la vitesse de pore du traceur et la teneur en eau pour différentes vitesses d'écoulement dans la frange capillaire

Bien qu'elle soit tout à fait valable dans des conditions saturées, la relation $v(x) = q_D/\theta(x)$ représente une simplification excessive dans les pores connectés de la frange capillaire partiellement saturée (Di Pietro et al., 2003). Apparemment, la relation $v_m = q_D/\theta_m$ est plus susceptible d'y être valide. Pourtant, nos données ne confirment ce point qu'à proximité de la saturation, au vu des simulations avec HYDRUS-1D et de la méthode des moments puisque cette dernière est valable pour le MIM lorsque les paramètres ne dépendent pas de x .

2.5.3.4 Evolution de la dispersivité en fonction de la teneur en eau

L'étape suivante a été de vérifier la dépendance de la dispersivité avec la teneur en eau établie par Nützmann et al. (2002). Nous avons pu montrer que les valeurs des paramètres de transport diffèrent significativement en appliquant uniquement l'incertitude mesurée sur la valeur de la teneur en eau (3 à 7 %). Ceci peut conduire à des interprétations erronées du fonctionnement du transport dans un milieu poreux. Les études sur la dispersion des solutés dans les milieux poreux non saturés suggèrent que le coefficient de dispersion augmente avec la diminution de la teneur en eau (Padilla et al., 1999, Nützmann et al., 2002). De plus, le coefficient de dispersion augmente avec la vitesse des pores à une saturation fixe (Toride et al., 2003). Si la teneur en eau diminue, les chemins d'écoulement seront plus longs, ce qui entraîne une dispersion plus élevée et une distribution du temps d'arrivée plus large. La dispersion dépend également de la teneur en eau, et les liens entre la vitesse de pore et la dispersivité ne sont pas entièrement compris (Nützmann et al., 2002). Padilla et al. (1999) et Nützmann et al. (2002) suggèrent une expression en loi de puissance de cette relation. Bien que de nombreuses expériences aient été consacrées au transport de solutés dans les milieux poreux non saturés, seules quelques-unes se sont concentrées sur l'influence de divers degrés de saturation et encore moins ont considéré les gradients de saturation.

A partir des données précédentes acquises avec le dispositif BEETI, les valeurs des paramètres θ_m , v_m et λ sont déterminées sur chaque courbe $C_x(t)$ à partir du modèle MIM. Dans la frange capillaire, les valeurs de la dispersivité augmentent avec la vitesse de pore mobile (Figure 2-23) et la variabilité des valeurs de dispersivité se ressert lorsque la vitesse d'écoulement augmente ($q_D = 3,5$ cm/h comparé à $q_D = 1$ cm/h dans la Figure 2-23), comme précédemment observé sur des profils uniformes de saturation (Toride et al., 2003).

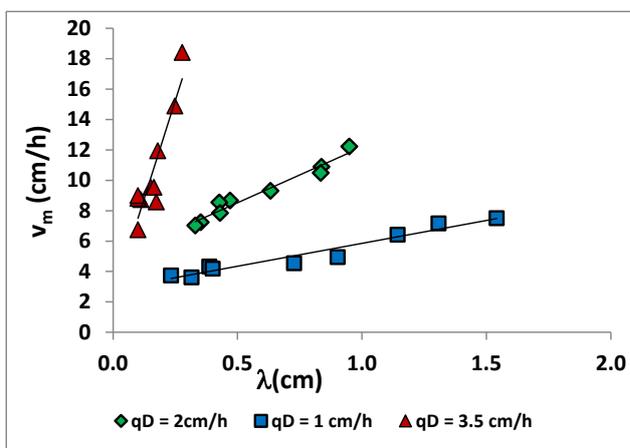


Figure 2-23 : Relation de dépendance de la vitesse de pore mobile avec la dispersivité dans la frange capillaire

La relation linéaire entre v_m et λ confirme que la dispersivité dépend de la fluctuation de la vitesse telle que définie par Nützmann et al., (2002). Suivant la logique attendue, les coefficients de dispersion sont inversement liés à la teneur en eau mobile (Figure 2-24) et ont tendance à augmenter lorsque la teneur en eau mobile diminue. Lorsque la teneur en eau diminue, les plus grands pores sont partiellement

remplis et la solution connectée décrit des chemins plus tortueux pour les solutés. Par conséquent, les chemins d'écoulement sont plus longs, les fluctuations de vitesse deviennent plus importantes et la dispersivité prend une valeur plus grande.

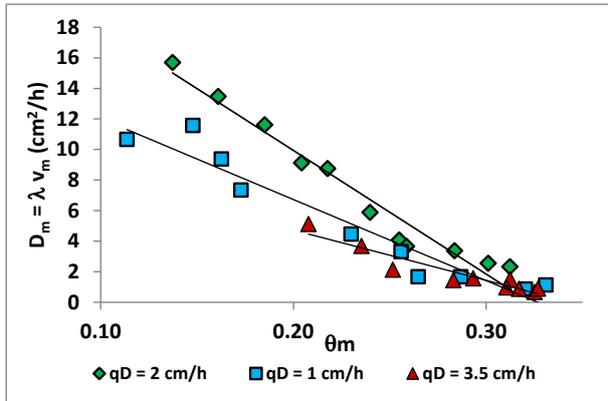


Figure 2-24 : Dépendance du coefficient de dispersion avec la teneur en eau mobile dans la frange capillaire.

La relation entre la dispersivité et la teneur en eau mobile dans la frange capillaire est alors établie pour cinq conditions d'écoulement soit cinq gradients de teneur en eau dans deux colonnes différentes (Figure 2-25). La dispersivité montre une relation forte avec la teneur en eau exprimée par une loi de puissance empirique, selon celle proposée par Nützmann et al. (2002), tel que $\lambda(\theta) = a\theta^b$, avec a et b ($b < 0$) des paramètres empiriques. Les valeurs de λ obtenues dans la partie proche de la saturation diffèrent selon la colonne (relatif au paramètre a). Ceci reflète la dépendance de λ à l'organisation de l'espace poral résultant du remplissage de la colonne. Par ailleurs, le paramètre b ne varie pas avec la structure du matériau. Dans la partie haute de la colonne, la variabilité des valeurs de λ est grande aux plus faibles teneur en eau ($\theta_m < 0,125$; $\text{Log}(\theta_m) < -0,90$) et proche de 1 jusqu'à $\theta_m = 0.185$ ($\text{Log}(\theta_m) = -0.73$). Ceci indique que le traceur empreinte le même passage entre ces valeurs bornes de θ_m . Pour les teneurs en eau inférieures les chemins poursuivis sont erratiques, comme discuté précédemment sur la vitesse de pore et montrent aussi la nécessité d'une distance suffisante pour atteindre l'homogénéisation.

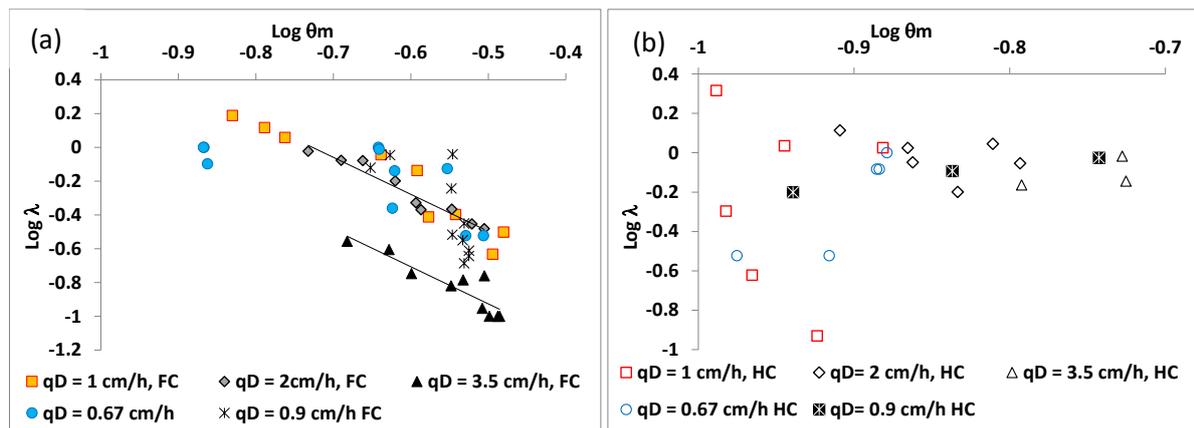


Figure 2-25 : Relation entre la dispersivité et la teneur en eau mobile dans la frange capillaire (a) et dans le profil de teneur en eau uniforme (b).

Cette étude a mis en évidence que la dispersivité en milieu insaturé est dépendante de la teneur en eau et plus particulièrement de sa distribution spatiale dans le milieu poreux. Actuellement, les modèles de transport ne permettent pas de faire varier la dispersivité et prennent en compte sa valeur à saturation. L'expression de $\lambda(\theta)$ proposée par Nützmann et al., (2002) a été confirmée dans le cadre de ces expériences de traçage menées sur des colonnes de sable. Ceci a par ailleurs permis d'estimer ses limites et ses conditions d'utilisation. Les paramètres empiriques a et b doivent par conséquent

être déterminés sur chaque milieu poreux étudié. Une optimisation des modèles de transport en insaturé sera alors accessible par l'intégration de cette expression. A noter que le rapport entre la vitesse de pore du traceur et celle de l'eau peut servir d'indicateur de la tortuosité du réseau hydrique. Dans la zone non saturée, les déplacements du traceur sont plus ou moins complexes et semblent dépendre des propriétés de rétention hydrique du milieu poreux. Ceci mérite d'être approfondi sur des matériaux plus complexes que du sable, notamment sur un sol. Ceci devrait être abordé dans le cadre de la thèse de J. Maillet pour l'étude du transport réactif du Cs et du Sr en milieu insaturé appliquée à un calcosol du centre du CEA à Cadarache.

2.6 Résumé des points importants abordés dans ce chapitre

Suivant une démarche progressive de l'étude du transport en milieu poreux, le transport dispersif a été étudié dans les milieux poreux saturés puis dans les milieux poreux insaturés. En vue d'accéder à une modélisation prédictive, un focus est porté sur le domaine d'applicabilité de l'ADE et un regard critique sur les modèles de résolution. La dispersivité $\lambda(\theta)$ et la tortuosité ont donné lieu à des études spécifiques en milieux saturé et insaturé. En effet, elles représentent des caractéristiques intrinsèques du milieu poreux saturé et dépendent de l'organisation de l'espace poral. Leurs valeurs sont déterminées indirectement, de fait, une forte incertitude repose sur leur calcul. Deux dispositifs expérimentaux ont été développés : une cellule de perméation et le dispositif BEETI. Des expériences de transport ont été réalisées sur trois milieux contrastés par leur nature et leur teneur en eau et ont contribué à délimiter le transport « normal » du transport « anormal ».

L'étude de la dynamique d'un traceur conservatif dans les milieux poreux perméables (sable) a été réalisée expérimentalement à l'échelle de colonnes de laboratoire avec le dispositif BEETI. Les hypothèses d'application de l'ADE sont alors vérifiées en qualifiant l'homogénéité du milieu par le contrôle de l'empilement des grains, de l'évolution de la vitesse de pore en fonction du temps et le caractère conservatif du traceur. Les simulations de déplacements par CTRW confirment la précision des estimations de $v(x)$ et $D(x)$ obtenues par la méthode des moments temporels. Cependant l'utilisation de moment d'ordre 2 reste limitée à des courbes de concentration suffisamment étalées. Néanmoins, les valeurs de dispersivité et de tortuosité obtenues permettent de valider l'utilisation de l'ADE en milieu saturé et l'expression de Millington et Quirk (1961) dans un sable.

Les limites d'application de l'ADE ont été montrées sur des cas de transport « anormal » dans des argiles compactes saturées, de transport de solutions denses et de transport dans un sable insaturé.

Dans ce travail, l'impact de la valence cationique des contre-ions (Ca^{2+} et Na^+) sur les propriétés de transport advectif et diffusif des argiles est mis en évidence par des relations de dépendance entre la valence cationique, la structure de l'argile et la tortuosité. Par conséquent, il est montré que l'eau suit un transport de type « fickien » alors que les vitesses d'écoulement des cations et des anions doivent être corrigées pour simuler leur comportement avec l'équation ADE. Les espèces chargées ont un transport « anormal » dans les argiles compactées.

L'effet de la concentration sur le transport de soluté s'exprime par des digitations résultantes d'une augmentation de la densité de la solution. Cette solution, soumise à la gravité, est soit accélérée soit retardée dans son déplacement par rapport à un comportement normal. Le traitement de ce transport non-Fickien par des modèles numériques impose l'introduction de la gravité dont l'influence sur la vitesse du soluté est fonction de la concentration. Un premier modèle probabiliste (CTRW) prend en compte l'influence de la gravité comme facteur prédominant sur l'asymétrie des courbes de concentration. Les simplifications introduites s'appliquent réellement pour une migration unidirectionnelle, des variations de viscosité plus faibles que les variations de densité et la diffusion

moléculaire plus faible que la dispersion, qui sont garanties par les conditions expérimentales. Cependant, il n'est pas adapté pour traiter les courbes très asymétriques obtenues aux plus fortes concentrations. Avec une seconde approche de modélisation en éléments finis, le modèle a également pu mettre en évidence que la dynamique interfaciale entre le panache de contaminant dense et la solution de fond moins dense, est responsable de la forme asymétrique des courbes de concentration du traceur dans la colonne. Il est alors nécessaire d'intégrer des propriétés à petite échelle qui ne sont pas accessibles par ces expériences. De plus ce travail soulève que le choix de certaines hypothèses simplificatrices des équations, comme négliger les effets de la viscosité ou la diffusion moléculaire, mérite d'être plus justifié pour affiner et préciser la simulation des courbes.

La teneur en eau étant un paramètre clé du transport en insaturé, sa précision détermine l'évaluation des paramètres de transport. Notamment, la valeur de teneur en eau issue des données expérimentales acquises avec le dispositif BEETI influe sur les valeurs des paramètres de transport déterminées par le modèle MIM. Cette étude a mis en évidence que la dispersivité et la vitesse de pore en milieu insaturé dépendent de la teneur en eau et plus particulièrement de sa distribution spatiale dans le milieu poreux. L'expression de $\lambda(\theta)$ proposée par Nützmann et al. (2002) a été vérifiée ici à différents gradients de teneur en eau. Actuellement, les modèles de transport ne permettent pas de faire varier la dispersivité et considèrent sa valeur à saturation. Une optimisation des modèles de transport en insaturé sera alors accessible par l'intégration de cette expression.

Ces études ont mis en avant la nécessité de vérifier l'applicabilité des équations sélectionnées dans le modèle de transport pour représenter les phénomènes observés. Des développements de modèles sont parfois nécessaires pour intégrer le niveau de complexité des phénomènes. Dans la recherche de modèles prédictifs, la maîtrise du transport est alors un pré-requis avant le couplage avec la réactivité chimique du milieu.

3 Prise en compte de la réactivité chimique dans les modèles de transport

3.1 Introduction

En milieu naturel, les solutés peuvent 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 son temps de séjour. Il est donc important de prendre en compte ces phénomènes chimiques lors de la modélisation de transport de soluté en milieu poreux. Parmi ces phénomènes, l'adsorption/désorption d'éléments à la surface d'un solide est l'un des processus majeurs affectant les minéraux argileux qui représentent les phases les plus réactives dans les sols, sédiments et roches sédimentaires. Il existe de nombreux modèles permettant de décrire ce phénomène (isothermes d'adsorption, modèles de complexation de surface, modèle d'échange d'ions) et une difficulté majeure repose sur leur couplage avec le transport. Les modèles de transport réactif existants traitent indépendamment le transport du soluté et le phénomène d'adsorption selon différentes approches.

L'une d'elle consiste simplement à exprimer la rétention d'un soluté par un coefficient de distribution solide/solution (K_d) constant ou variable. Dans ce type d'approche, les K_d sont acquis pour des conditions physico-chimiques définies au laboratoire ou estimés à partir d'une base de donnée proposée par l'AIEA (2010) qui compile les valeurs de K_d de la littérature. La sorption des contaminants est modélisée à l'aide de modèles de rétention simples et empiriques tels que les isothermes de sorption linéaires (coefficient de distribution constant K_d), de Langmuir ou de Freundlich (Bachhuber et al., 1982, Hölttä et al., 1997, Cui et Eriksen, 1998, Fesch et al., 1998, Palagyi et Stamberg, 2010).

Cependant, ces modèles fournissent des paramètres spécifiques et contextuels déterminés dans des conditions physico-chimiques précises et, par conséquent, ne parviennent souvent pas à être prédictifs au vu des variations de conditions physico-chimiques présentes dans les milieux naturels. De plus, il existe une controverse sur l'utilisation directe de K_d déterminés par des expériences en batch pour des systèmes compactés ou intacts (Maes et al., 2008, Jakob et al., 2009, Van Loon et al., 2009).

L'approche dite « K_d » trouve son intérêt dans des applications opérationnelles liées au stockage de déchets nucléaires ou des calculs d'impact des installations nucléaires sur l'environnement. Dans ces contextes, la précision sur le volume de matériau contaminé n'est pas recherchée mais plutôt sa localisation spatiale. Cependant, l'intensification des activités de démantèlement et assainissement de site nucléaire requiert de plus en plus de précision afin de contraindre les coûts de décontamination, de retraitement et de stockage des déchets. De ce fait, la compréhension du comportement de contaminants fait appel à une approche complémentaire, mettant en œuvre des modèles de rétention thermodynamiques (échange d'ion, complexation de surface). Ces derniers prennent en compte les conditions physico-chimiques variables dans le milieu. Les modèles d'échange d'ions à un ou plusieurs sites ont souvent été retenus pour les matériaux multi-composants (Valocchi et al., 1981a et b, Schweich et Sardin, 1981, Appelo, 1994, Vulava et al., 2000, Voegelin et al., 2001, Steefel et al., 2003, Lichtner et al., 2004, Missana et al., 2008). Cependant, les propriétés de rétention, généralement déterminées sur le matériau brut, sont spécifiques du matériau étudié. Le caractère prédictif de ces approches est donc limité et les paramètres de rétention déterminés sont, par conséquent, difficilement transposables à d'autres milieux naturels.

Une autre approche consiste à recourir à un modèle d'échangeur d'ions multi-sites en utilisant une approche d'additivité des composants du milieu. Il prend en compte la rétention des contaminants sur des phases minérales pures (Peynet, 2003) afin de prédire la rétention d'un assemblage multi-composants (Savoie et al., 2012). Wissocq et al. (2018) ont démontré son efficacité en simulant la rétention de Sr et de Cs sur un grès argileux sans ajustement de paramètres. Ceci fait appel à des bases de données conséquentes acquises sur des phases pures représentatives du système étudié. Parmi les modèles thermodynamiques, je me suis principalement focalisée sur le modèle d'échangeur d'ions multi-sites (MSIE) développé au CEA par Ly et al. (1991) et appliqué à divers contextes au sein du laboratoire L3MR. Il permet de prendre en compte les phénomènes de rétention des éléments majeurs et des traces sur de larges gammes de conditions physico-chimiques et nécessite moins de paramètres (électrocinétiques et électrostatiques) que les modèles basés sur la complexation de surface (Schindler et al., 1968, Stumm et al., 1970).

Outre le développement spécifique de ce modèle au sein du L3MR, ma démarche est d'explorer le périmètre d'utilisation de ce modèle et son adéquation pour traiter des problèmes spécifiques de transport réactif de contaminants radiologiques. Le modèle MSIE occupe la place majeure dans la section 3.3. Le recours au modèle de complexation de surface peut s'avérer utile lorsque le contexte d'étude s'y prête, notamment sur des oxydes, mais n'a pas été exploré dans le cadre de mes travaux centrés sur la réactivité chimique des phyllosilicates. La description et la compréhension du comportement de radioéléments sur des matériaux composites (argilite du callovo-oxfordien (COX), sédiment gréso-argileux, sol) et sur des minéraux argileux purs (illite, montmorillonite, vermiculite) ont été abordées dans le cadre d'études pour l'ANDRA (2003-2005), les travaux de thèse de A. Wissocq, 2017 (supportés par le projet MRISQ, co-encadré par C. Beaucaire du CEA, Wissocq et al., 2018 [A12], 2017 [PR8]), de L. Martin, 2017 (co-financement CEA, IPGP, IRSN, BRGM et co-encadrement M. Benedetti de IPGP et C. Simonucci de IRSN) et le stage M1 de J. Calvaire adossé au travaux de thèse de A. Wissocq et B. Siroux, 2017 (projet PIA RSNR DEMETERRES, dirigé par P. Reiller du CEA et M. Benedetti de IPGP) ainsi que dans mes propres études supportées par le projet

MRISQ du CEA. Les propriétés de rétention Cs, Sr, Zn et Tl sur des phyllosilicates purs (illite, montmorillonite et vermiculite) ont été étudiées dans l'optique d'enrichir les bases de données suivant le formalisme du modèle MSIE [A12, A13, A14, A19, PR8, PR10]. Dans le cadre du projet DEMETERRES, la sensibilité à la base de donnée a été testée sur les données acquises par B. Siroux. Les études plus descriptives sur le comportement des RNs sur un matériau brut (COX) dans des conditions physico-chimiques variables s'adressent au Pu(IV), Cs(I), Sn(IV) et Nb(V) (Latrille et al., [PR2, A4]). L'approche d'additivité a été validée sur des sédiments grésio-argileux avec le Cs et Sr (Thèse A. Wissocq 2017, Wissocq et al. 2018 [A12]), un luvisol avec le Zn [IO11] et divers sols français sélectionnés dans le cadre du projet DEMETERRES avec le Sr et le Cs (Thèse B. Siroux 2017, Siroux et al. [A18]).

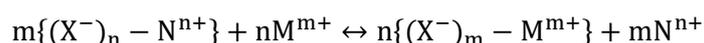
La section 3.2 comprend un rappel de définition de l'échange d'ion (§3.2.1) et du Kd (§3.2.2) et la description conventionnelle de sites structuraux d'échange d'ion des minéraux argileux (§3.2.3). La section 3.3 se focalise sur les modèles d'échange d'ion (§3.3.1 et §3.3.2) ainsi qu'une présentation détaillée du modèle d'échangeur d'ion multi-site (MSIE) en section 3.3.3. La section 3.4 est centrée sur mes apports sur la compréhension de la réactivité chimique des minéraux argileux vis-à-vis des éléments traces, notamment radioactifs. La recherche de paramètres spécifiques de l'adsorption à des fins d'enrichir la base de donnée préexistante, s'est focalisée sur la description des sites de sorption et leurs coefficients de sélectivité sur des phases pures avec le MSIE. Une attention particulière a été portée sur la mise en évidence des sites majeurs et mineurs, et constitue la section 3.4.1. Le MSIE étant un modèle fondé sur la thermodynamique et l'application de la loi d'action de masse, la réversibilité de l'adsorption constitue une condition incontournable à vérifier. Ce point est développé dans la section 3.4.2.

3.2 L'échange d'ions

3.2.1 Théorie

Le phénomène d'échange d'ions entre un solide et une solution a été mis en évidence par Way en 1850, lors d'études sur la fixation de substances chimiques sur les sols. La réaction d'échange de cation reflète la capacité d'un solide chargé négativement à échanger les cations en compensation de sa charge avec d'autres cations présents en solution. Ce phénomène a été étudié dans la première moitié du 20^{ème} siècle sur des phases minérales, en particulier des zéolithes. A partir des années 1950, des études approfondies ont été menées sur des résines synthétisées dans le but d'isoler des composés présents dans les solutions industrielles et aussi à des fins analytiques. Ceci a permis à Helfferich de formaliser la théorie et à Trémillon (1965) à la publier en français sous l'impulsion du CEA. Basées sur les équilibres thermodynamiques, les réactions d'échanges sont considérées comme immédiates et réversibles. A l'équilibre, solide et liquide sont considérés homogènes et non miscibles, tous deux électriquement neutres.

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



Suivant la loi d'action de masse, la constante d'équilibre décrivant cette réaction est :

$$K_{N^{n+}/M^{m+}} = \frac{((X^-)_m - M^{m+})^n (N^{n+})^m}{((X^-)_n - N^{n+})^m (M^{m+})^n} \quad (\text{Équation 3-1})$$

avec $K_{N^{n+}/M^{m+}}$ la constante d'équilibre et, entre parenthèses, les activités des espèces adsorbées sur les sites X^- et en solution. Les activités des espèces en solution sont obtenues à partir de $(M^{m+}) = \gamma_{M^{m+}} [M^{m+}]$ (Équation 3-2) :

$$(M^{m+}) = \gamma_{M^{m+}} [M^{m+}] \quad (\text{Équation 3-2})$$

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).

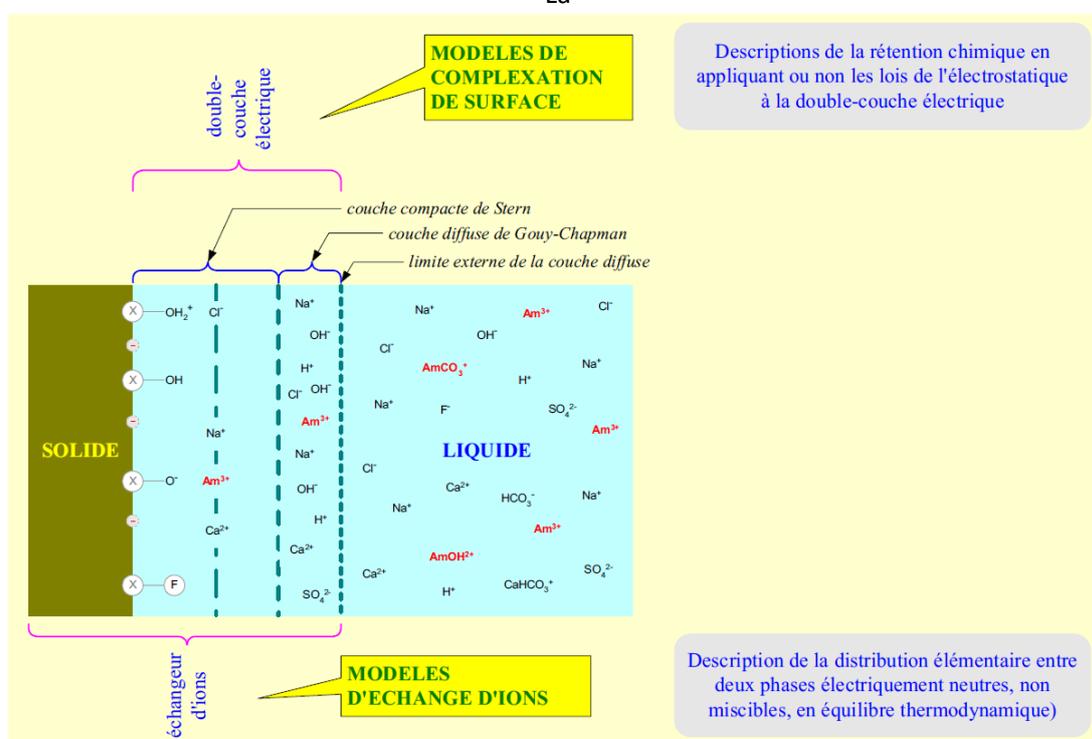
Les coefficients d'activité peuvent être calculés à partir des formules de Davis ou Debye-Hückel. Les coefficients d'activité des espèces adsorbées restent inconnues. On s'affranchit de cette difficulté en considérant que les rapports restent constants. On peut alors utiliser des constantes apparentes appelées coefficients de sélectivité qui relient les concentrations des espèces entre les deux phases

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

(Équation 3-3).

$$K_{mN^{n+}/nM^{m+}}^{*i} = \frac{((X^-)_m - M^{m+})^n (N^{n+})^m}{((X^-)_n - N^{n+})^m (M^{m+})^n} = \frac{[(X_i^-)_m - M^{m+}]^n [N^{n+}]^m \gamma_{N^{n+}}^m}{[(X_i^-)_n - N^{n+}]^m [M^{m+}]^n \gamma_{M^{m+}}^n} \quad (\text{Équation 3-3})$$

La



Figure

La

Les

3.2.2 Paramètre opérationnel K_d

Communément, le coefficient de distribution K_d définit la répartition d'un élément entre le solide et le liquide par le rapport de concentration du soluté adsorbé sur le solide sur celle dans le liquide

$$K_d = \frac{[M]_{solide}}{[M]_{solution}} \quad (\text{Équation 3-4}).$$

$$K_d = \frac{[M]_{solide}}{[M]_{solution}} \quad (\text{Équation 3-4})$$

Avec le K_d en (L/kg), $[M]_{solide}$ et $[M]_{solution}$ les concentrations en soluté M considéré dans le système respectivement adsorbé au solide (mol/kg) et en solution (mol/L).

Le K_d est un paramètre empirique et contextuel car il ne prend pas en compte le contexte physico-chimique de l'échange.

3.2.3 Origine des propriétés de rétention chimique des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont reconnus pour leurs propriétés de rétention d'ions (cations et anions) par compensation de charge de feuillet (Figure 3-2). Les substitutions isomorphiques au sein des couches tétraédriques et octaédriques engendrent des déficits locaux de charges qui sont compensés par des cations libres afin d'assurer l'électro-neutralité de la structure. Les charges négatives générées sont réparties au niveau des cavités hexagonales des couches tétraédriques qui accueillent les cations de compensation. L'intensité de la charge et la taille de la cavité définie par les distorsions et les réorientations de groupements hydroxyles, vont conditionner la nature de cation compensateur. En fonction de leur charge, de leur rayon atomique et de leur sphère d'hydratation, ils pourront pénétrer plus ou moins profondément dans la cavité. L'affinité des sites pour certains cations dépend donc de la taille de celui-ci, de l'intensité de la charge et la taille de la cavité. Ces déficits de charge constituent alors des sites de sorption de cations en surface des feuillets ou dans l'espace interfoliaire par compensation de charges locales. La densité de sites est proportionnelle au nombre de substitutions et est donc limitée. La localisation des sites résulte de la répartition des charges qui n'est pas forcément homogène dans le feuillet. Ces charges permanentes de feuillet ne dépendent pas du pH. En absence de substitutions isomorphiques, des phénomènes d'adsorption à la surface des feuillets peuvent être générés par les oxygènes qui se comportent comme des bases de Lewis (Yariv, 1992, Michot et al., 1994).

Les groupements hydroxyles en bordure de feuillets ou dans les cavités hexagonales peuvent participer à l'échange d'ions. 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 (MET), l'adsorption en milieu acide de particules d'or 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) ont constaté l'adsorption d'anions sur les argiles en milieu acide. Ils ont interprété l'échange de la base OH^- contre d'autres anions par des propriétés acido-basiques au sens de Lewis. De même, 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.

De par la structure en feuillet des phyllosilicates et leur extension latérale, les bordures de feuillets représentent une surface beaucoup moins importante que les surfaces basales des feuillets. La densité des sites de bordure est plus faible que celle due aux substitutions isomorphiques. En revanche, en cas de micro-division de particules, la représentation des sites de bordure est accrue par rapport aux sites de surfaces. De ce fait, la proportion relative des sites peut varier selon les conditions de préparation, de synthèse ou l'origine des échantillons (sédimentaire, sol...).

Un troisième type de site structural a été mis en évidence par des observations au MET sur des illites auquel on attribue des propriétés spécifiques de sorption. Dans les travaux initiés par Sawhney (1970, 1972), une adsorption sélective a pu être constatée ainsi qu'une fixation de cations à faible énergie d'hydratation comme Cs^+ et K^+ par les minéraux argileux, particulièrement l'illite et les micas altérés au détriment de cations à plus forte énergie d'hydratation tels que Na^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} (Jackson, 1962, Zachara et al., 2002, Missana et al., 2014b, Lee et al., 2017, Park et al., 2019). Cette sélectivité est attribuée à l'existence d'un 3^{ème} type de site, appelé « frayed-edge site », situé en bordure de l'espace interfoliaire. Il résulte de l'altération des minéraux à partir des bordures de feuillet : l'espace

interfoliaire s'agrandit légèrement en bordure de feuillet permettant ainsi l'introduction d'ions de faible taille dans cet espace, comme par exemple des ions ayant perdu leur sphère d'hydratation. Du fait de leur petite taille, ces ions rentrent dans la structure de l'argile et collapse l'espace interfoliaire la rendant ainsi plus stable. Ces ions sont alors bloqués et deviennent difficilement échangeables. Pour les minéraux gonflants comme la smectite et la vermiculite, un site réactif équivalent a été décrit et désigné sous le nom de "wedge site" (Wampler et al., 2012). Il décrit l'espace de transition entre l'espace interfoliaire micacé fermé et l'espace largement ouvert de la vermiculite ou de la smectite.

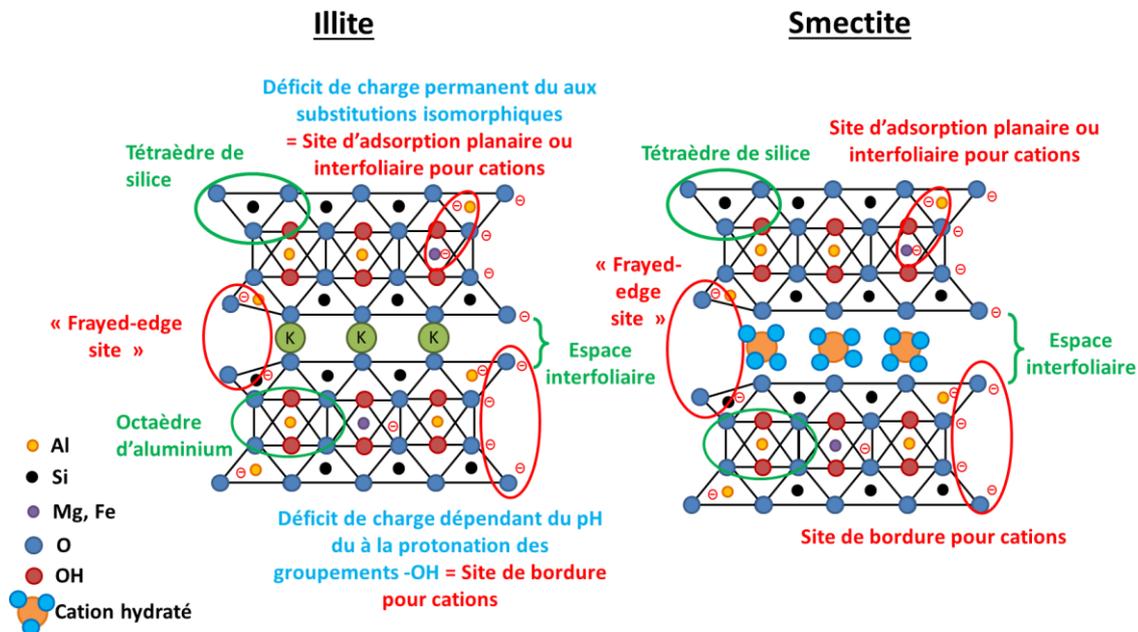


Figure 3-2 : Structures cristallographiques de l'illite et de la smectite présentant les charges permanentes associées aux types de sites structuraux (Wissocq, 2017).

La réactivité des sites de sorption est fréquemment associée à un emplacement structural, c'est-à-dire l'espace interfoliaire, la surface et la bordure (Sawhney, 1970, Comans et al., 1991, Francis et Brinkley, 1976, Brouwer et al., 1983, Poinssot et al., 1999, Zachara et al., 2002, Missana et al., 2014b, Dzene et al., 2015). La plupart des auteurs limitent l'échange d'ions à l'espace interfoliaire et aux sites planaires sur les phyllosilicates expansibles comme la smectite (Sawhney, 1970, Brouwer et al., 1983, Zachara et al., 2002). Bien qu'il puisse exister un lien entre la réactivité chimique et la localisation structurale d'un site, les données d'adsorption chimique macroscopiques obtenues en laboratoire permettent de distinguer les sites uniquement par leur réactivité chimique. En d'autres termes, la description des sites d'adsorption par leur réactivité chimique ne permet pas de discriminer précisément à elle seule, leur localisation structurale. En effet, les substitutions isomorphiques dans la couche tétraédrique vont générer des charges qui vont statistiquement se retrouver aussi bien en surface des feuillets que dans l'espace interfoliaire. De même, divers substitutions isomorphiques peuvent générer plusieurs sites réactionnels. Ainsi, il est difficile d'attribuer structurellement un site décrit par la réactivité chimique sans éléments supplémentaires. L'extrapolation réactivité chimique/localisation structurale est fréquemment utilisée comme modèle conceptuel pour interpréter des données de rétention chimique avec un modèle thermodynamique dont le formalisme requiert la quantification des sites (concentrations ou capacité d'échange des sites). Une réflexion sur ce point est menée en §3.4.1.

3.3 Modèles macroscopiques usuels : modèles empiriques et thermodynamiques

Parmi les modèles existants dans la littérature pour interpréter les données d'adsorption de solutés sur des surfaces minérales, il faut distinguer les modèles empiriques et les modèles thermodynamiques. Les modèles thermodynamiques comprennent les modèle d'échange d'ions et de complexation de surface. Dans cette section, les modèles empiriques sont succinctement rappelés. Un focus spécifique est porté sur le modèle d'échangeur d'ion-multisite de Ly et al. (1992).

3.3.1 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 (Davis et Kent, 1990, Stumm 1992, Goldberg et al., 2007, Limousin et al., 2007).

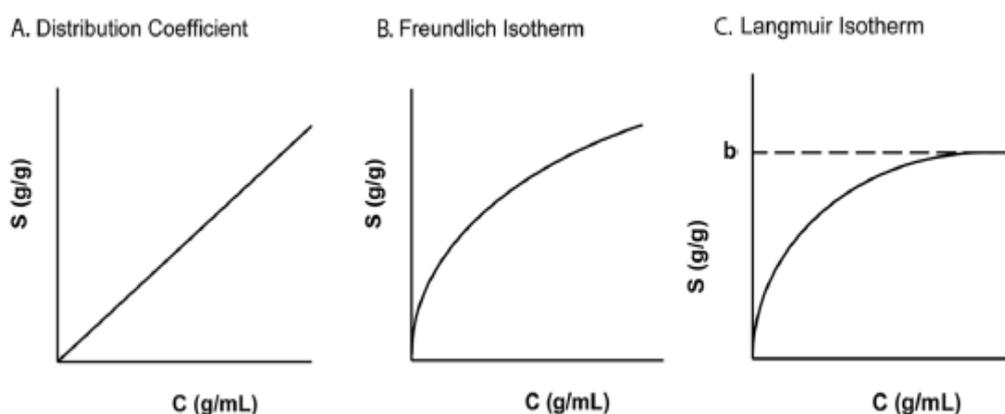


Figure 3-3: A : isotherme linéaire ; B: isotherme de Freundlich ; C: isotherme de Langmuir. (D'après Goldberg et al. (2007)) avec S la concentration de soluté adsorbé (mol/kg) et C la concentration de soluté en solution (mol/L).

Ces isothermes ont souvent été utilisées pour décrire l'adsorption d'un élément sur une surface solide dans des conditions physico-chimiques non variables. Plusieurs auteurs ont mis en évidence la dépendance des K_d au pH ou à la force ionique. Anderson et Christensen (1988) ont montré que la valeur de K_d augmentait linéairement avec le pH pour l'adsorption de Cd, Co, Ni et Zn. Samper et al. (2010) ont constaté que la valeur de K_d pour l'adsorption de Cs diminuait avec l'augmentation de la force ionique. Jeppu et al. (2012) ont obtenu des résultats convaincants pour l'adsorption de l'arsenic sur la goethite à partir d'une isotherme de Langmuir-Freundlich modifiée prenant en compte le pH en introduisant des constantes d'affinité de l'élément pour les sites, corrélées au pH.

Les paramètres issus de ces modèles ne sont valables que pour les conditions expérimentales dans lesquelles ils ont été acquis (pH, force ionique, compétiteur...). De ce fait, ces modèles sont peu prédictifs.

3.3.2 Généralités sur les modèles thermodynamiques

Les modèles basés sur la thermodynamique des équilibres chimiques prennent en compte les réactions chimiques qui ont lieu aux interfaces solide/solution. Ces modèles intègrent la contribution de plusieurs types de sites ainsi que les compétitions entre les différents ions. Ils sont donc plus robustes mais aussi plus complexes et adaptés aux phyllosilicates. De plus, ils peuvent prendre en compte la variabilité des conditions physico-chimiques, ce qui leur permet d'être mieux adaptés aux modèles de

transport réactif que les modèles empiriques. Dû au nombre de paramètres ajustables conséquent, les modèles de complexation de surface gagnent en simplicité d'utilisation contrairement aux modèles d'échangeurs d'ions qui nécessitent un nombre considérable de mesures expérimentales à l'échelle macroscopique (K_d , concentration en solution, pH...). Indépendamment du formalisme ou du nombre de sites considéré dans les modèles de complexation de surface, ceux-ci ne reproduisent souvent que partiellement les données expérimentales. Cela peut s'expliquer en partie par la méconnaissance des activités des espèces adsorbées et des termes électrostatiques, l'électroneutralité à l'interface solide/solution et les capacités d'échange des sites établies sur des calculs théoriques. A la différence, le modèle des échangeurs d'ions, présenté ci-après, introduit la compensation de toutes les charges de surface par des cations incluant la contribution du proton, ne nécessite pas de termes électrostatiques et les capacités d'échange des sites sont déterminées expérimentalement.

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 al., 1987, Goldberg et al., 1986, Zachara et al., 2002). Ils reposent sur une description microscopique de l'interface solide-liquide, soit, sont basés sur une approche microscopique de la distribution ionique dans la double couche électrique de l'argile (Westall and Holl, 1980, Sposito, 1983, Kim et al., 1991). On peut citer quatre modèles de complexation de surface développés : Constant Capacitance Model (CCM) ; Diffuse Layer Model (DLM) ; Triple Layer Model (TLM) et Charge Distribution Multisite Three-Plane Model (CD-MUSIC TPM). Ils incluent à la fois des notions thermodynamiques classiques et des paramètres électrostatiques qui rendent compte de la distribution des charges à l'interface solide/solution et nécessitent d'être ajustés. Des avancées ont été réalisées depuis le début du 21^{ème} siècle, mais laissent cependant des incertitudes sur les valeurs et l'emploi de certains paramètres, notamment lorsque l'on s'adresse à une approche d'additivité (Davis et al., 1998). Ils requièrent ainsi beaucoup de paramètres électrostatiques difficiles à mesurer expérimentalement, notamment dans les systèmes poly-phasiques. Pour y remédier, certains auteurs négligent ces paramètres pour améliorer en adéquation entre les simulations et les données expérimentales (Cherif et al., 2017). Ceci résulte à inclure la rétention chimique par de l'échange d'ion. En effet, les modèles de complexations de surface ou mixte (2SPNE SC/CE de Bradbury and Baeyens, 1997), associent aux sites hydroxylés une rétention par complexation de surface (sites de bordure) et associent de l'échange d'ion aux sites de « structure ». Ceci engendre un choix de description des sites réactionnels. Le modèle de complexation de surface non électrostatique (NEM) exclut les termes électrostatiques explicites dans les équations d'action de masse pour les équilibres de surface aux sites de bordure (Tournassat et al., 2013, Ruiz-Garcia et al., 2022). Il néglige également la formation possible de complexes de la sphère externe impliquant les électrolytes de fond et les effets de la force ionique sur la complexation de surface (Davis et Kent, 1990). Ce modèle de complexation de surface contraste avec la réaction d'échange cationique sur les sites planaires, qui dépend fortement de la force ionique.

Parallèlement, des modèles plus simples basés sur le processus d'échange d'ions ont été proposés et appliqués à la description du comportement de rétention des minéraux argileux (Vanselow, 1932, Gapon, 1933, Gaines et Thomas, 1953). Contrairement aux modèles de complexation de surface, les modèles d'échange d'ions sont essentiellement macroscopiques et ne considèrent aucune hypothèse sur la nature des interactions. Les modèles d'échange d'ions initialement conçus permettent seulement d'interpréter les échanges d'ions en termes d'équilibre et considèrent que tous les sites ont le même comportement. Par conséquent, les sites de sorption sont décrits selon leur réactivité chimique. Ainsi, la problématique repose sur le nombre de site distincts nécessaires à la description de la rétention. Sposito (1984) préconise deux sites de sorption distincts pour décrire l'adsorption du Cs sur l'illite. Sawhney (1970, 1972) et Cremers et al. (1988) attribuent au Frayed Edge Site (FES), site de forte affinité et faible capacité, l'adsorption de Cs à faible concentration et indiquent

que ce type de site est principalement accessible aux cations à faible énergie d'hydratation (K, Rb, NH₄, Cs). L'autre type de site est associé aux substitutions structurales (surface basale, interfoliaire). Par la suite, Brouwer et al. (1983) ont proposé un modèle à trois sites pour interpréter la sorption du Cs sur l'illite tandis que Poinsot 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 la sorption du Cs sur un sédiment micacé. Bradbury et Baeyens (2000) ont proposé un modèle de sorption du Cs à trois sites prenant en compte les variations de concentration de Cs et de pH dans le but d'être applicable aux roches argileuses naturelles en se basant sur la description des sites de l'illite. Ces sites sont dénotés comme FES (0.25 % de la CEC), Type II (20% de la CEC) et planaire (80% de la CEC). Cette approche de modélisation par complexation de surface et mixte tendent à associer les mécanismes réactionnels à une localisation structurale des sites.

Ainsi, les différentes approches de modélisation de la rétention chimique sur les matériaux argileux se distinguent par l'approche de description des sites et leur réactivité chimique. Le modèle d'échangeur d'ion multi-site (MSIE), propose une description des sites selon leur réactivité chimique, sans faire d'hypothèses sur leur nature et le mécanisme réactionnel. Il est présenté en section 3.3.3 et utilisé pour le couplage du transport réactif. Il constitue un développement du modèle simple décrit en section 3.2.1.

3.3.3 Le modèle d'échangeur d'ions multi-site

Le modèle d'échangeur d'ions multi-site (MSIE) élaboré par Ly et al. (1991) a déjà été décrit en détail par Motellier et al., 2003 ; Jacquier et al., 2004 ; Tertre et al., 2009 ; Savoye et al., 2012 ; Lu et al., 2014, Reinoso-Maset et Ly, 2014 et plus récemment en liaison avec mes activités par Wissocq et al., 2017, Siroux et al., 2018 [A14], Martin et al., 2018 [A13], Wissocq et al., 2018 [A12], Latrille, 2019 [PR10] et Latrille et Bildstein, 2022 [A19]. Dans ce modèle, l'échangeur d'ions est composé d'un ou plusieurs minéraux chargés négativement. Ces derniers possèdent leurs propres sites de sorption négatifs (appelés X_i⁻) capables d'adsorber les cations. Les sites de sorption sont distingués par leurs capacités d'échange CE_i sans aucune affectation structurale. Ils sont donc considérés comme une caractéristique intrinsèque du sorbant. Le proton est le cation compétiteur de référence, en raison de sa petite taille et de sa présence en solution et sur les sites hydroxylés. Dans cette approche, l'expression d'équilibre ci-dessous peut être utilisée pour exprimer la réaction d'échange d'ions liée au site de sorption X_i avec des cations (M^{m+}), où H⁺ est choisi comme référence.

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

$$K_{M^{m+}/mH^+}^i = \frac{(X_i^- - H^+)^m (M^{m+})}{((X_i^-)_m - M^{m+})(H^+)^m} = \frac{[X_i^- - H^+]^m [M^{m+}] f_{(X_i^- - H^+)}^m \gamma_{M^{m+}}}{[(X_i^-)_m - M^{m+}] [H^+]^m f_{((X_i^-)_m - M^{m+})} \gamma_{H^+}^m} \quad (\text{Équation 3-5})$$

où K^i est le coefficient de sélectivité, i est le type de site de sorption. $()$ et $[\]$ représentent les activités et les concentrations des espèces, respectivement. Les espèces en solution sont en mol/L alors que les espèces adsorbées sont en mol/kg (masse sèche). f (en kg/mol) est le coefficient d'activité de chaque espèce adsorbée et γ (en L/mol) est le coefficient d'activité des espèces en solution. Suivant le formalisme de ce modèle, les rapports des coefficients d'activité des espèces adsorbées f inconnus sont supposés être constants. Par conséquent, un coefficient de sélectivité apparent K_{M^{m+}/mH^+}^{*i} est

$$\text{calculé en incluant les } f \text{ dans } K_{M^{m+}/mH^+}^i = \frac{(X_i^- - H^+)^m (M^{m+})}{((X_i^-)_m - M^{m+})(H^+)^m} = \frac{[X_i^- - H^+]^m [M^{m+}] f_{(X_i^- - H^+)}^m \gamma_{M^{m+}}}{[(X_i^-)_m - M^{m+}] [H^+]^m f_{((X_i^-)_m - M^{m+})} \gamma_{H^+}^m}$$

(Équation 3-5. Les coefficients d'activité des espèces en solution sont calculés selon la théorie de Davis.

Par combinaison des équations établies avec H^+ comme référence, on retrouve de manière générale, la réaction pour un échange d'ions N^{n+}/M^{m+} sur un site de type i (Equation 3-1) et le coefficient de sélectivité associé $K_{N^{n+}/M^{m+}}^{*i} = \frac{[(X_i^-)_m - M^{m+}]^n [N^{n+}]^m \gamma_{N^{n+}}^m}{[(X_i^-)_n - N^{n+}]^m [M^{m+}]^n \gamma_{M^{m+}}^m}$ (Équation 3-6).

$$K_{N^{n+}/M^{m+}}^{*i} = \frac{[(X_i^-)_m - M^{m+}]^n [N^{n+}]^m \gamma_{N^{n+}}^m}{[(X_i^-)_n - N^{n+}]^m [M^{m+}]^n \gamma_{M^{m+}}^m} \quad (\text{Équation 3-6})$$

Les formes libres et complexées d'un cation M^{m+} sont prises en compte dans les équations par le coefficient de Ringböm qui définit une relation entre la concentration des ions sous forme libre $[M^{m+}]$ et la concentration des ions sous forme complexée $[M]$ $[M^{m+}] = \frac{[M]}{\alpha_{M^{m+}}}$ (Équation 3-7).

$$[M^{m+}] = \frac{[M]}{\alpha_{M^{m+}}} \quad (\text{Équation 3-7})$$

avec $\alpha_{M^{m+}}$ le coefficient de Ringböm pour le cation libre M^{m+} qui tient compte de la spéciation en solution et dépend du pH, du ligand et de la concentration du soluté (Ringbom et Still, 1972).

Les capacités des sites de sorption quantifiées pour chaque sorbant sont supposées rester constantes et indépendantes du cation, élément majeur ou mineur, en compétition sur les sites de surface. Ainsi, la capacité du site i , CE_i , est la somme des concentrations des espèces adsorbées par site i et la somme des capacités des sites doit être égale à la capacité d'échange cationique, CEC, du sorbant.

$$CE_i = [X_i^- - H^+] + m[(X_i^-)_m - M^{m+}] \quad (\text{Équation 3-8})$$

$$CEC = \sum_i CE_i \quad (\text{Équation 3-9})$$

La capacité d'échange des sites de sorption majeurs est déterminée à partir de courbes de saturation qui impliquent le cation en concentration majeure (par exemple Ca^{2+} , H^+) et exprime la concentration des espèces adsorbées en fonction du pH. La saturation du site donne lieu à un plateau qui correspond à la concentration de l'espèce adsorbée maximale pouvant être chargée sur un type de site.

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

$$[M^{m+}]_{totale} = \sum_i [(X_i^-)_m - M^{m+}] \quad (\text{Équation 3-10})$$

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

pour un monovalent ($m = 1$)

$$[X_i^- - M^+] = \frac{CE_i}{1 + \frac{1}{K_{H^+/M^+}^{*i} \gamma_{M^+} \frac{[M]}{\alpha_{M^+}}} 10^{-pH}} \quad (\text{Équation 3-11})$$

et pour un divalent ($m=2$)

$$[(X_i^-)_2 - M^{2+}] = \frac{CE_i}{2} + \frac{1}{8} \frac{10^{-2pH}}{K_{2H^+/M^{2+}}^{*i} \gamma_{M^{2+}} \frac{[M]}{\alpha_{M^{2+}}}} - \frac{1}{8} \sqrt{\left(\frac{10^{-2pH}}{K_{2H^+/M^{2+}}^{*i} \gamma_{M^{2+}} \frac{[M]}{\alpha_{M^{2+}}}} \right)^2 + 8CE_i \frac{10^{-2pH}}{K_{2H^+/M^{2+}}^{*i} \gamma_{M^{2+}} \frac{[M]}{\alpha_{M^{2+}}}}} \quad (\text{Équation 3-12})$$

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

$$CE_i = [X_i^- - H^+] + [(X_i^-) - M^+] + [(X_i^-) - N^+] \quad (\text{Équation 3-13})$$

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

$$CE_i = [X_i^- - H^+](1 + K_{H^+/M^+}^{*i} \frac{\gamma_{M^+}[M^+]}{\gamma_{H^+}[H^+]} + K_{H^+/N^+}^{*i} \frac{\gamma_{N^+}[N^+]}{\gamma_{H^+}[H^+]}) \quad (\text{Équation 3-14})$$

On obtient ainsi la concentration de M^+ adsorbé en considérant N^+ :

$$[X_i^- - M^+] = \frac{CE_i K_{H^+/M^+}^{*i} \frac{\gamma_{M^+}[M^+]}{\gamma_{H^+}[H^+]}}{1 + K_{H^+/M^+}^{*i} \frac{\gamma_{M^+}[M^+]}{\gamma_{H^+}[H^+]} + K_{H^+/N^+}^{*i} \frac{\gamma_{N^+}[N^+]}{\gamma_{H^+}[H^+]}} = \frac{CE_i}{1 + \frac{10^{-pH}}{K_{H^+/M^+}^{*i} \gamma_{M^+} \alpha_{M^+}} + \frac{K_{H^+/N^+}^{*i} \gamma_{N^+} \frac{[N]}{\alpha_{N^+}}}{K_{H^+/M^+}^{*i} \gamma_{M^+} \alpha_{M^+}}} \quad (\text{Équation 3-15})$$

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} .

Cette approche théorique est vérifiée expérimentalement. La Figure 3-4 compile les courbes de saturation sur l'illite par des cations majeurs Ca^{2+} (Wissocq, 2017) et Na^+ (Calvaire, 2016) en fonction du pH et comparées avec celles acquises avec K^+ (Gaucher, 1998), Na^+ (Gorgeon, 1994) et Cs^+ (Poinssot et al., 1999). Ces courbes font apparaître des paliers successifs aux mêmes concentrations en élément adsorbé avec des inflexions plus ou moins marquées selon l'élément. De fait, la hauteur d'un palier reflète la capacité d'échange totale d'un type de site alors que l'intensité de l'inflexion exprime la sélectivité du site pour le cation. La somme des concentrations en élément adsorbé sur chaque palier est alors égale à la CEC du minéral. Ces résultats confirment que les sites de sorption sont indépendants du cation de compensation et représentent une caractéristique intrinsèque du minéral. Ces courbes en saturation impliquant des concentrations élevées permettent de caractériser les sites majeurs, ayant une capacité d'échange élevée.

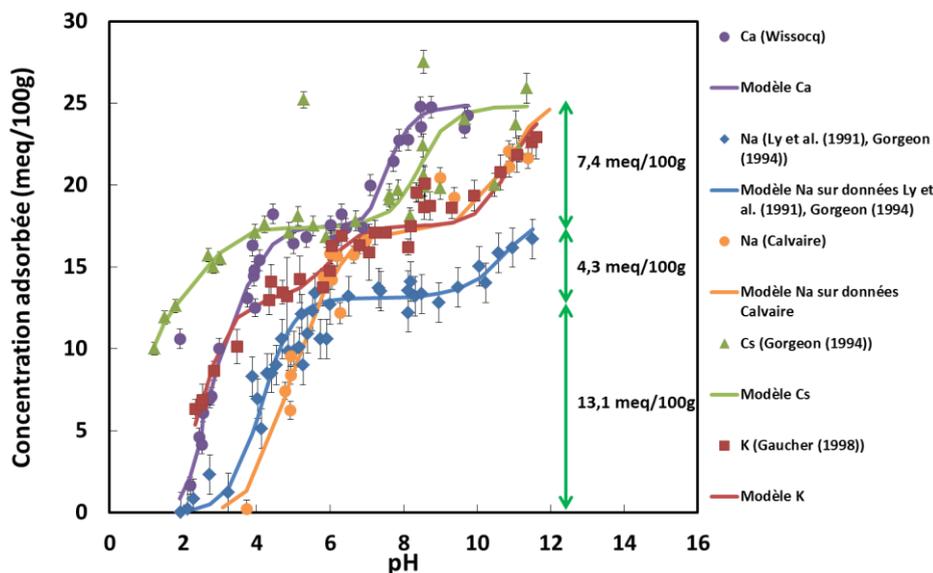


Figure 3-4. Courbes de saturation des éléments majeurs et modélisation sur l'illite (Wissocq, 2017).

Néanmoins, des sites de plus faible capacité d'échange et à forte affinité sont mis en évidence à partir d'isothermes en concentration, notamment en présence de cations en concentration trace. Dans ce cas, le pH est fixé et seule la concentration varie de trace à majeure. Cette isotherme, exprimée en quantité d'élément adsorbé par unité de masse (mol/kg) en fonction de la concentration en solution à l'équilibre (mol/L), permet de préciser la capacité d'adsorption maximale de ces sites à faible concentration en solution. Finalement, ces deux types de courbes permettent de déterminer les

capacités d'échange des divers types de site de sorption d'un minéral, mais également d'ajuster numériquement les coefficients de sélectivité relatifs aux différents ions présents dans le milieu.

Ainsi, si on considère l'adsorption d'un ion métallique Me^{k+} en trace ou non dans un milieu contenant M^{m+} , la CE_i est égale à:

$$CE_i = [X_i^- - H^+] + m[(X_i^-)_m - M^{m+}] + k[(X_i^-)_k - Me^{k+}] \quad (\text{Équation 3-16})$$

- Si Me^{k+} est monovalent ($k=1$) en échange avec M^+ , la concentration de Me^+ adsorbé sur un

$$\text{site de type } i \text{ s'écrit tel que } [X_i^- - M^+] = \frac{CE_i \cdot K_{H^+/M^+}^{*i} \frac{\gamma_{M^+}[M^+]}{\gamma_{H^+}[H^+]}}{1 + K_{H^+/M^+}^{*i} \frac{\gamma_{M^+}[M^+]}{\gamma_{H^+}[H^+]} + K_{H^+/N^+}^{*i} \frac{\gamma_{N^+}[N^+]}{\gamma_{H^+}[H^+]}} =$$

$$\frac{CE_i}{1 + \frac{10^{-pH}}{K_{H^+/M^+}^{*i} \gamma_{M^+} \alpha_{M^+}} + \frac{K_{H^+/N^+}^{*i} \gamma_{N^+} \frac{[N]}{\alpha_{N^+}}}{K_{H^+/M^+}^{*i} \gamma_{M^+} \alpha_{M^+}}} \quad (\text{Équation 3-15:})$$

$$[X_i^- - Me^+] = \frac{CE_i}{1 + \frac{10^{-pH}}{K_{H^+/Me^+}^{*i} \gamma_{Me^+} \alpha_{Me^+}} + \frac{K_{H^+/M^+}^{*i} \gamma_{M^+} \frac{[M]}{\alpha_{M^+}}}{K_{H^+/Me^+}^{*i} \gamma_{Me^+} \alpha_{Me^+}}} \quad (\text{Équation 3-17})$$

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

$$[(X_i^-) - Me^+] = \frac{-(A+1) + \sqrt{(A+1)^2 + 8CE_i A^2 B}}{4A^2 B} \quad (\text{Équation 3-18})$$

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

La résolution des équations pour des cations Me^{k+} de valence $k > 1$ en échange avec des cations M^{m+} de valence $m > 1$ est pratiquée avec la même démarche que présentée dans les $CE_i = [X_i^- - H^+] + [(X_i^-) - M^+] + [(X_i^-) - N^+]$ (Équation 3-13 à $[X_i^- - M^+] =$

$$\frac{CE_i \cdot K_{H^+/M^+}^{*i} \frac{\gamma_{M^+}[M^+]}{\gamma_{H^+}[H^+]}}{1 + K_{H^+/M^+}^{*i} \frac{\gamma_{M^+}[M^+]}{\gamma_{H^+}[H^+]} + K_{H^+/N^+}^{*i} \frac{\gamma_{N^+}[N^+]}{\gamma_{H^+}[H^+]}} = \frac{CE_i}{1 + \frac{10^{-pH}}{K_{H^+/M^+}^{*i} \gamma_{M^+} \alpha_{M^+}} + \frac{K_{H^+/N^+}^{*i} \gamma_{N^+} \frac{[N]}{\alpha_{N^+}}}{K_{H^+/M^+}^{*i} \gamma_{M^+} \alpha_{M^+}}} \quad (\text{Équation 3-15.})$$

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 :

$$K_d = \frac{\sum_i [(X_i^-)_m - M^{m+}]}{[M^{m+}]} \quad (\text{Équation 3-19})$$

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

3.4 Apport à la détermination des processus réactionnels d'échange d'ion d'éléments traces sur des minéraux argileux.

Ce modèle d'échangeur d'ions multi-site 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), Peynet, (2003) et Reinoso-Maset et Ly (2014) ont pu reproduire raisonnablement le comportement d'éléments majeurs (Na, K, Ca, Mg, Cs) et en traces (Cs, Am, Np, Se) sur des phases pures (kaolinite, illite et montmorillonite). Malgré ces nombreuses études, certaines courbes de saturation n'atteignent pas la capacité d'adsorption maximale du minéral (CEC). De plus, la

plupart ont étudié la rétention d'éléments traces en milieu sodique et non en milieu calcique, malgré la présence dominante de Ca^{2+} en milieu naturel. Bien que théoriquement, le type de cation majeur n'interfère pas sur la valeur des coefficients de sélectivité de l'élément trace par rapport au proton, une différence notable a pu être observée entre les calculs menés par Wissocq (milieu calcique) et ceux de Poinssot (1999) et Siroux (milieu sodique) dans le cas du Cs ; A. Wissocq y fait référence dans son manuscrit de thèse en 2017. De ce fait, les études menées par Wissocq (2017), Martin (2017) et celles que j'ai menées ont été réalisées en milieu calcique. Ainsi, la courbe de saturation du Ca sur l'illite (Wissocq, 2017 [PR8]) a permis de déterminer les coefficients de sélectivité $\text{Ca}^{2+}/2\text{H}^+$ sur l'illite. Ces derniers associés aux capacités d'échange des sites identifiés à partir de la compilation des courbes de saturation (Figure 3-4) ont permis de déterminer les coefficients de sélectivité du Sr (Wissocq et al., 2018 [A12]), du Tl (Martin et al., 2018 [A13]), du Zn (Latrille et al., 2019 [PR10]) et du Cs (Latrille et Bildstein, 2022 [A19]). Dans le cadre de la thèse de Wissocq, l'isotherme en concentration du Cs en milieu calcique proposée par Missana et al. (2014) a été traitée selon le formalisme du MSIE pour déterminer les coefficients de sélectivité du Cs^+/H^+ . Cependant, certains coefficients de sélectivité présentent de fortes incertitudes et sont difficilement exploitables en transport réactif. Ceci m'a conduit à acquérir des isothermes en pH et en concentration d'adsorption du Cs sur l'illite afin de mieux contraindre les valeurs de ces coefficients.

Les travaux de Altmann et al. (2014) sur l'adsorption du Zn^{2+} sur l'illite du Puy en milieu sodique ont révélés une forte adsorption du Zn^{2+} dans les milieux acides, soit un comportement atypique par rapport à celui observé classiquement sur la montmorillonite et d'autres éléments en trace sur l'illite (Cs, Sr, Tl). Il s'agissait alors d'identifier l'origine d'un tel comportement. J'ai alors étudié l'adsorption du Zn^{2+} sur l'illite calcique afin d'évaluer l'influence du cation compétiteur sur l'adsorption du Zn^{2+} . En complément, la désorption du Zn^{2+} , non présentée par Altmann et al. (2014), a été menée afin de vérifier la réversibilité de l'adsorption et confirmer que le processus d'adsorption/désorption régit la sorption du Zn^{2+} sur l'illite. Le traitement des données a été réalisé avec le modèle MSIE afin d'évaluer l'affinité du Zn notamment sur les sites de faible capacité.

Le thallium (Tl), est classé dans les contaminants émergents, principalement issu de l'activité industrielle et présent naturellement dans des minéralisations hydrothermales (Wick et al., 2018). Du fait de sa toxicité élevée et de sa présence de plus en plus importante dans l'environnement continental, nous nous sommes intéressés à son comportement, notamment à l'identification de ses phases porteuses dans l'environnement. Le thallium est connu pour avoir une forte affinité pour les oxydes de manganèse. Ceux-ci sont généralement présents dans les sols et sédiments en proportion mineure, contrairement aux minéraux argileux. Par ailleurs, Jacobson et al. (2005) et Voegelin et al. (2015) ont mis en évidence le rôle de l'adsorption du Tl par les minéraux argileux dans les sols. L'affinité du Tl^+ pour les minéraux argileux étant méconnue au début de la thèse de L. Martin, nous avons focalisé notre attention sur l'affinité du Tl^+ sur l'illite et la montmorillonite en milieu calcique et sodique. Les coefficients de sélectivité Tl^+/H^+ ont été recherchés dans chaque condition en vue de simuler *in fine* le comportement du Tl dans les sédiments et les sols. Nous avons pu vérifier que les $K_{\text{Tl}^+/\text{H}^+}^{*i}$ sont invariants quel que soit l'électrolyte de fond.

De même, peu de données existent sur la description des sites de sorption et sur la sélectivité du Cs de la vermiculite bien que ce phyllosilicate soit connu pour avoir une forte rétention du Cs (Maes et al., 1999, Kitayama et al., 2020). La vermiculite est souvent minoritaire dans les sols, elle y représente une phase intermédiaire entre l'illite et la smectite. Deux interrogations me sont alors apparues : (1) La vermiculite comprend-elle 4 sites de sorption comme l'illite et la smectite ? Dans ce cas, qu'elle est l'importance d'un site de faible capacité et forte affinité dans la sorption du Cs sur la vermiculite ? ; (2) qu'en est-il de la réversibilité d'adsorption du Cs sur l'illite et la vermiculite, très

controversée dans la littérature ? Le processus d'adsorption imposant la réversibilité de l'échange d'ion, l'acquisition d'isothermes en concentration du Cs sur ces minéraux ainsi que l'utilisation du modèle MSIE me sont apparus pertinents pour comprendre les processus mis en jeu. La question sous-jacente en cas d'adsorption partiellement réversible est alors : comment discriminer la part des cations adsorbés de celle des cations « fixés » ou irréversiblement capturés ?

3.4.1 Apport du MSIE à la description des sites réactifs

Comme mentionné précédemment, les sites de sorption des minéraux argileux sont décrits par leurs capacités d'échange dont le cumul doit être égal à la CEC totale. Plusieurs approches relatives au modèle employé sont proposées dans la littérature (cf. § 3.3.2). Leur détermination peut se référer à la structure : les capacités des sites sont proportionnelles à la représentativité des surfaces basales, interfoliaires et de bordures (Bradbury et Baeyens, 2000, Missana et al., 2014, Dzene et al., 2015). Reinholdt et al. (2015) calculent les capacités d'échange cationique des sites de la vermiculite sur la base de la structure du minéral, soit en site de bordure, de surface basale ou dans l'espace interfoliaire. L'approche de modélisation MSIE propose de mesurer expérimentalement les capacités d'échange des différents sites (cf. Figure 3-4) à partir de leur réactivité chimique. Dans cette approche les capacités d'échange des sites sont invariables et indépendantes du cation mais leur différenciation est issue de données chimiques macroscopiques.

Suivant cette approche, Gorgeon (1994), Gaucher (1998), Reinoso-Maset et al. (2014), Wissocq (2017) ont étudié la rétention d'éléments majeurs sur des phases pures en particulier la kaolinite, l'illite et la montmorillonite. Gorgeon (1994) a étudié le comportement du césium majeur et en trace sur la kaolinite, l'illite et la montmorillonite. Les différents sites de sorption de la vermiculite décrits selon leur réactivité chimique avec le formalisme de la MSIE sont présentés dans Latrille et Bildstein (2022 [A19]). Robin et al. (2015) ont décrit les propriétés de rétention de la beidellite vis-à-vis des cations majeurs Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} à partir de courbes de saturation.

La compilation des courbes de saturation (Figure 3-4) décrit l'illite avec 3 sites de sorption majeurs (0,074, 0,043 et 0,131 eq/kg, Gorgeon, 1994). Concernant les propriétés de sorption des cations majeurs sur la montmorillonite, les jeux de données montrent d'importantes divergences, notamment sur l'atteinte de la saturation totale du minéral (Peynet, 2003, Gorgeon, 1994, Gaucher, 1998, Nolin, 1997, Tournassat et al., 2004). En effet, les valeurs de capacité des sites ne sont transposables d'un phyllosilicate à un autre qu'à la condition qu'ils aient la même CEC. Les valeurs de capacité d'échange des trois sites déterminés par Gorgeon sur l'illite du Puy (CEC totale de 0,249 eq/kg) ne sont pas transposables à l'illite de Missana et al. (2014) dont la CEC est de 0,19 eq/kg. La compilation de ces ensembles de données dans la thèse de Wissocq (2017) a conduit à sélectionner les données de sorption du Ca obtenues par Peynet (2003) sur une Ca-smectite dont la CEC est proche de la montmorillonite SWy-2 (0,81 eq/kg) employée par Nolin (1997) pour la courbe de saturation en Na. Il est montré que la montmorillonite peut être décrite avec trois sites de sorption majeurs de 0,387, 0,361 et 0,139 eq/kg. Selon l'approche équivalente employée par Robin et al., (2015), la beidellite est décrite aussi par trois types de sites majeurs à capacités d'échange équivalentes (0,38, 0,30 et 0,32 eq/kg). Cependant la courbe de saturation (Na/H) est dans ce cas acquise dans une gamme de pH restreinte et ne permet pas d'atteindre la CEC. Le troisième site n'est donc pas révélé expérimentalement mais calculé en compensation jusqu'à la valeur de la CEC. La courbe de saturation du Ca^{2+} obtenue sur la vermiculite calcique (Latrille and Bildstein, 2022 [A19]) décrit aussi trois types de sites de sorption majeurs (0,809, 0,139 et 0,124 eq.kg⁻¹). Il apparaît donc que les structures TOT peuvent être décrites avec 3 sites majeurs suivant l'approche de la MSIE. Ceci confirme la description de ces sites comme une caractéristique intrinsèque de l'échangeur. En outre, ce constat reste en cohérence avec la description de propriétés de sorption qui ne requiert que deux sites. Dans ce cas, la

sélectivité de l'un des sites pour l'élément considéré est faible et sa contribution dans l'échange global est négligeable.

L'importante littérature sur l'adsorption du Cs sur l'illite a souligné le rôle déterminant des sites de faible capacité et de haute affinité (X_0) sur l'absorption des éléments traces (Lammers et al., 2017). Il est fréquemment requis pour expliquer l'adsorption sur les minéraux argileux tels que l'illite (Poinsot et al., 1999, Savoye et al., 2012, Wissocq et al., 2018), la smectite (Maes et al., 1985 ; Tertre et al., 2009 ; Missana et al., 2014a ; Wissocq et al., 2018 [A12]) et la vermiculite (Latrille et Bildstein, 2022 [A19]). La vermiculite étant une phase de transition entre l'illite et la smectite, une valeur intermédiaire de la capacité d'échange allouée au site X_0 est alors attendue. Le Cs étant connu pour avoir une forte affinité vis-à-vis des phyllosilicates, il sert de bon traceur pour révéler la capacité d'échange de ce site. Suivant l'approche de la MSIE, la capacité d'échange du quatrième site de l'illite, de la montmorillonite et de la vermiculite est estimée graphiquement au point de rupture de pente des courbes $\text{Log}[\text{Cs}]_{\text{adsorbé}}$ vs. $\text{Log}[\text{Cs}^+]_{\text{sol,eq}}$ à faible concentration en solution (Figure 3-5) (Wissocq et al., 2018 [A12]; Missana et al., 2014a). Le changement de pente pour la Ca-vermiculite et la Ca-montmorillonite est faible par rapport à la Ca-illite. Les saturations des sites X_0 se produisent ici à des valeurs de $\text{Log}[\text{Cs}^+]_{\text{sol,eq}}$ autour de -7 pour la Ca-illite et la Ca-vermiculite et vers -6 pour la montmorillonite. Les valeurs de capacité des sites X_0 sont affinées en ajustant simultanément la CE_i et les $K_{\text{Cs}^+/\text{H}^+}^{1*}$ des quatre sites sur les isothermes en pH et en concentration. Ceci permet de prendre en considération la contribution des sites majeurs dans l'adsorption de l'élément étudié. La valeur de CE_{X_0} lue graphiquement est alors à valeur initiale introduite pour l'ajustement. La CE_{X_0} de la vermiculite ($9 \cdot 10^{-5} \text{ eq.kg}^{-1}$) est proche de celle de la smectite, précédemment évaluée à $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ eq.kg}^{-1}$ par Missana et al. (2014a) et $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ eq.kg}^{-1}$ par Wissocq et al. (2018, [A12]). Elle est trois fois plus élevée pour la Ca-illite ($3 \cdot 10^{-4} \text{ eq.kg}^{-1}$) que celle de la Ca-vermiculite et de la Ca-montmorillonite.

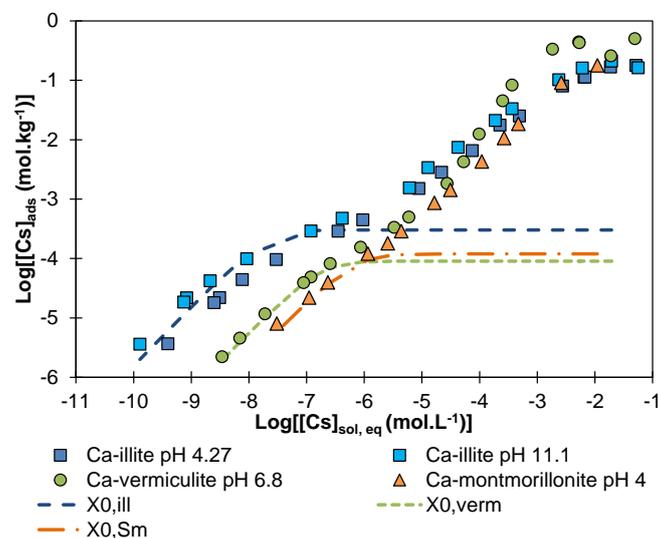


Figure 3-5: $\text{Log}[\text{Cs}]_{\text{adsorbé}}$ versus $\text{Log}[\text{Cs}^+]_{\text{sol,eq}}$ sur la Ca-vermiculite (cercle vert, pH = 6,7, $I = 0,06 \text{ mol/L}$), sur la Ca-montmorillonite (triangle orange, pH 4,02, $I = 0,03 \text{ mol/L}$) et sur la Ca-illite (carrés bleus pH = 4,7 et 11,1, $I = 0,03 \text{ mol/L}$). Les courbes en pointillés verts, oranges et bleus correspondent aux courbes de saturation des sites de faible capacité et forte affinité du Cs sur la vermiculite, Ca-montmorillonite et Ca l'illite Ca.

La capacité d'échange des sites de faible capacité et forte affinité est estimée à seulement 0,25% de la CEC des argiles selon Bradbury et Baeyens (2000). Ceci est cohérent pour l'illite au regard de nos résultats expérimentaux sur la Ca-illite mais largement surestimé pour la montmorillonite et la vermiculite. La légère différence des valeurs de CE_{X_0} enregistrées entre la vermiculite et l'illite peut être attribuée à la taille des particules de vermiculite (5-10 μm) qui favorise un rapport surface

basale/surface latérale important (Dzene et al., 2015), limitant l'expression des sites de bordure, ou due à son origine minière la préservant de l'altération. Néanmoins, la CE_{X_0} estimée avec le Cs est valable pour les autres cations, comme les autres sites, à la condition qu'il soit intrinsèque à la structure.

Le recours à un site de faible capacité et haute affinité de l'illite et de la montmorillonite a aussi été nécessaire pour interpréter le comportement d'autres éléments traces (Poinssot et al., 1999, Missana et al., 2008, 2014, Altmann et al., 2014, Martin et al., 2018 [A13], Latrille et al., 2019 [PR10]). Différentes valeurs de CE_{X_0} , obtenues pour l'illite par le traitement d'isothermes indépendantes, sont notables selon le cation majeur de compensation et la valence de l'élément. La CE_{X_0} est estimée à $5 \cdot 10^{-3}$ eq/kg puis révisée à $1 \cdot 10^{-3}$ eq/kg par Wissocq et al. (2017 [PR8], 2018 [A12]) à partir des courbes de sorption du Sr^{2+} , à $2 \cdot 10^{-3}$ eq/kg par Altmann et al. (2014) sur la Na-illite et à $1,6 \cdot 10^{-3}$ eq/kg par Latrille et al. (2019 [PR10]) sur la Ca-illite pour modéliser la sorption du Zn^{2+} . Des valeurs plus faibles ont également été déterminées par Poinssot et al. (1999), à savoir $5,5 \cdot 10^{-4}$ eq/kg pour la sorption du Cs^+ sur la Na-illite, qui est proche de celles déterminées par Missana et al. (2014b) et Latrille et Bildstein (2022 [A19]) pour la sorption du Cs^+ sur la Ca-illite (soit $3 \cdot 10^{-4}$ eq/kg) et par Martin et al. (2018) [A13] pour la sorption du Tl^+ sur la Ca-illite et Na-illite (soit $2,5 \cdot 10^{-4}$ eq/kg).

Les différences observées pour une même valence de cation témoignent de la difficulté de contraindre ce site de faible capacité avec une bonne précision du fait de l'incertitude expérimentale. Entre un cation divalent et un monovalent, les différences de CE_{X_0} peuvent atteindre un ordre de grandeur. Ceci interroge sur l'accessibilité des cations monovalents au site de sorption X_0 ou sur la méthode de détermination de CE_{X_0} . En effet, CE_{X_0} est défini par la concentration adsorbée en élément trace mais aussi prend en compte la concentration en H^+ et la concentration en cation majeur adsorbés $CE_i = [X_i^- - H^+] + m[(X_i^-)_m - M^{m+}] + k[(X_i^-)_k - Me^{k+}]$ (Équation 3-16). Les isothermes acquises en fonction du pH et de la concentration en Cs, Sr, Zn et Tl présentées en Figure 3-6, ont été réalisées à la même force ionique en $CaCl_2$. Ces résultats indiquent une faible sensibilité de l'adsorption de Cs^+ , Tl^+ et Sr^{2+} au pH. Le pH a donc peu d'influence sur la détermination de CE_{X_0} . A noter que l'adsorption des cations monovalents est pilotée par la contribution majeure du site X_0 aux concentrations $< 10^{-6}$ M. Pour Sr^{2+} et Zn^{2+} , l'adsorption est dominée aux plus faibles concentrations par le site X_2 ou X_3 respectivement. Les sites X_2 et X_3 sont dépendants du pH, de ce fait la concentration en cations Sr et Zn à saturation du site X_0 dépend du pH de l'isotherme en concentration. La valeur de CE_{X_0} lue sur les isothermes en concentration de Zn^{2+} et de Sr^{2+} , à moindre ampleur, étant basée sur la concentration globale adsorbée, doit être retranchée de la concentration adsorbée sur les autres sites. Dans ce cas, l'incertitude sur la valeur de CE_{X_0} est accrue. Ceci dépend aussi de la sélectivité des sites majeurs pour les éléments étudiés. Ainsi, les coefficients de sélectivités des différents sites sont interdépendants. Le nombre de paramètre à déterminer est alors souvent supérieur au nombre de données disponibles. Par conséquent, plusieurs solutions sont possibles pour déterminer les coefficients de sélectivité et la CE_{X_0} . Afin de départager les différents jeux de valeurs possibles, des calculs d'incertitude sont appliqués sur les coefficients de sélectivité. Les valeurs des coefficients de sélectivité proposées dans le Tableau 3-1 représentent les valeurs ayant les plus faibles incertitudes. Il va de soi que plus le nombre de données est grand et acquis suivant des conditions variées (plusieurs isothermes de concentration à des pH couvrant la gamme de valeurs couverte par l'isotherme de pH), plus le modèle est contraint et plus les incertitudes sont faibles. Cependant ces expériences sont coûteuses et, par conséquent, limitées.

Tableau 3-1 : Coefficients de sélectivité de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Cs^+ et Tl^+ vis-à-vis de H^+ des sites de l'illite

Sites	CE_i (eq.kg^{-1})	$\text{Log } K_{\text{Ca}^{2+}/2\text{H}^+}^{*i}$	$\text{Log } K_{\text{Cs}^+/\text{H}^+}^{*i}$	$\text{Log } K_{\text{Tl}^+/\text{H}^+}^{*i}$	$\text{Log } K_{\text{Sr}^{2+}/2\text{H}^+}^{*i}$	$\text{Log } K_{\text{Zn}^{2+}/2\text{H}^+}^{*i}$
X_0	selon élément	$0,403 \pm 1,977^B$	$-4,862 \pm 0,069$	$-3,87 \pm 0,03^C$	$-1,70 \pm 1,82^B$	$-4,82 \pm 0,75^D$
X_1	$0,131^A$	$2,166 \pm 0,073^B$	$0,522 \pm 0,273$	$0,18 \pm 0,05^C$	$2,44 \pm 0,64^B$	$2,35 \pm 2,23^D$
X_2	$0,043^A$	$4,311 \pm 0,266^B$	$0,188 \pm 0,118$	$1,13 \pm 0,11^C$	$3,69 \pm 0,37^B$	$0,66 \pm 0,61^D$
X_3	$0,074^A$	$11,745 \pm 0,205^B$	$4,876 \pm 0,632$	$6,20 \pm 1,03^C$	$11,25 \pm 0,71^B$	$7,28 \pm 0,12^D$
ΣCE_i	$0,248$					

A issu de Gorgeon, 1994; B issu de Wissocq et al., 2018; C issu de Martin et al., 2018; D issu de Latrille et al., 2019

Les coefficients de sélectivité montrent la plus forte affinité des éléments en trace pour le site X_0 . La plus faible affinité est enregistrée systématiquement sur le site X_3 . A noter que l'affinité pour le Sr^{2+} est parmi les éléments en trace étudiés la plus faible mais reste supérieure à celle du Ca^{2+} . La similitude d'affinité entre le Ca^{2+} et Sr^{2+} usuellement faite repose sur la réactivité globale des minéraux, indistinctement de la description par site. De fait, la sélectivité pour les sites majeurs X_1 , X_2 et X_3 de Ca^{2+} et de Sr^{2+} est comparable. De même, l'affinité pour Mg^{2+} est fréquemment assimilée à celle de Ca^{2+} (Beaucaire et al., 2012, Lu et al., 2014). Or les travaux de Robin et al. (2015) montrent une nette différence entre ces éléments. De même, les travaux de thèse de J. Dubus (thèse CFR en cours, co-dirigée avec N. Prat-Léonhardt au CEA en financement propre du CEA) montrent une plus forte affinité de la vermiculite vis-à-vis de Mg^{2+} que Ca^{2+} à l'adsorption mais la désorption de Mg^{2+} est supérieure à celle de Ca^{2+} en compétition avec K^+ et Cs^+ . Ainsi, la réactivité vis-à-vis de Mg^{2+} diffère de celle de Ca^{2+} . Les coefficients de sélectivité $K_{\text{Mg}^{2+}/2\text{H}^+}^{*i}$ restent à déterminer sur l'illite, la montmorillonite et la vermiculite.

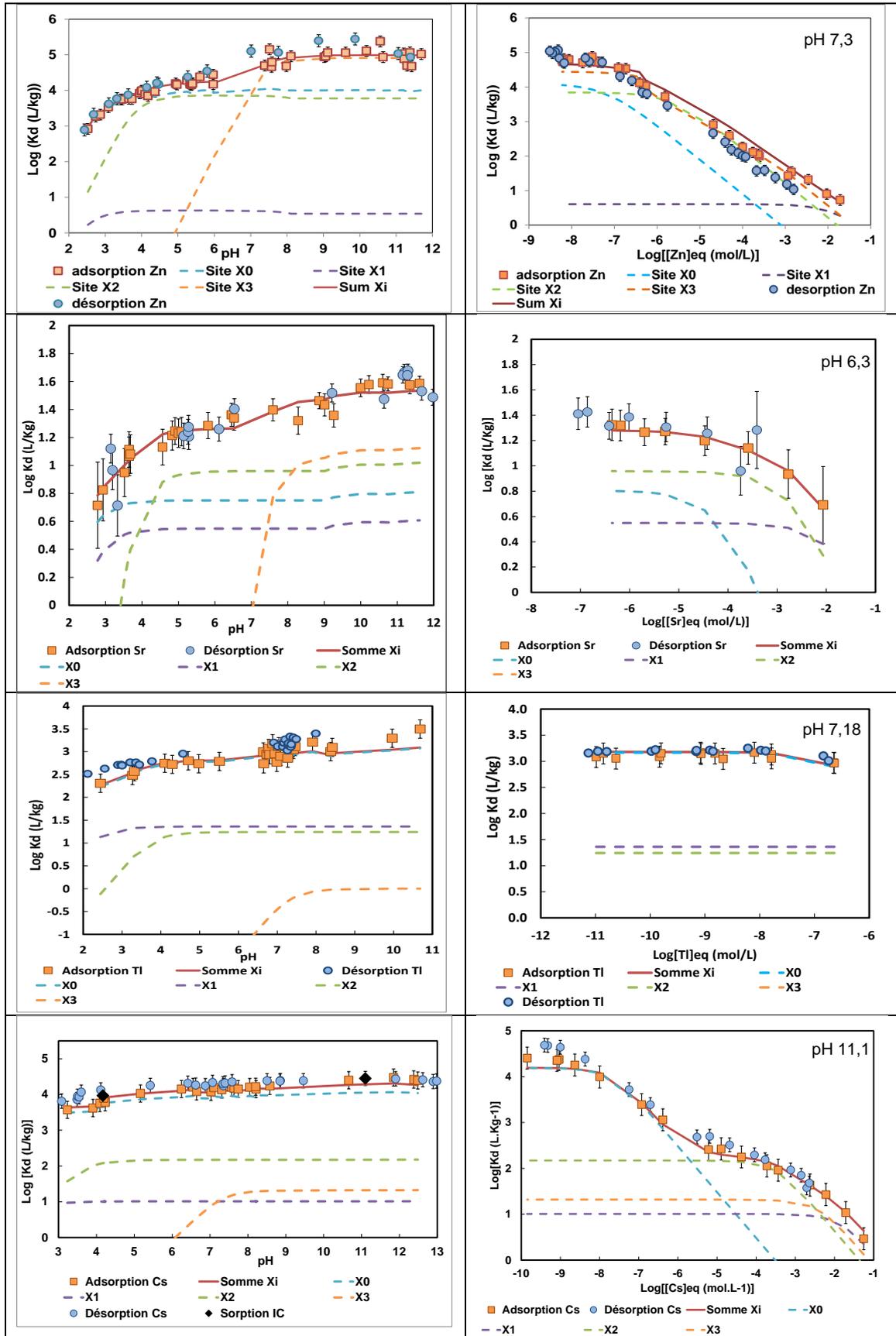


Figure 3-6 : Isothermes en pH et concentrations des éléments Zn^{2+} , Sr^{2+} , TI^+ et Cs^+ sur l'illite calcique (solution CaCl_2 à $I = 0.03 \text{ mol.L}^{-1}$). Données et modélisations extraites de Latrille et al., 2019 [PR10], Wissocq et al., 2018 [A12], Martin et al., 2018 [A13] et Latrille et Bildstein [A19].

La modélisation avec le MSIE permet de décrire la contribution de chaque site en fonction du pH et de la concentration. Le site X_0 est faiblement sensible au pH, il reste saturé par des cations autres que H^+ à des pH supérieurs à 3, il est de fait peu affine pour les protons. Sa faible capacité d'échange et sa forte affinité pour les cations « lourds » conduit à sa saturation à faible concentration (10^{-6} mol/L). Quel que soit l'élément étudié, le site X_1 est indépendant du pH et sature aux plus fortes concentrations (entre 10^{-2} - 10^{-3} mol.L⁻¹ en solution à l'équilibre). Le site X_3 a une forte contribution aux pH basiques (pH > 7 à 8), c'est-à-dire lorsque la présence de H^+ est faible. Ce site a donc une forte affinité pour les H^+ . Il est saturé dès 10^{-6} mol.L⁻¹ de Zn^{2+} en solution alors qu'une concentration en Cs^+ de $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ est nécessaire. Dans tous les cas étudiés, le site X_2 est affine pour les protons en deçà de pH 4,5 et est saturé pour des concentrations en Sr^{2+} et Cs^+ de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹. Il est alors tentant de raccorder les réactivités de ces quatre sites à la structure du minéral : la réactivité des sites X_0 et X_1 pourraient être raccordée à des sites associés aux substitutions isomorphiques, soit en interfoliaire et en surface de feuillet. La réactivité du site X_3 , dépendant du pH, de la concentration et du type de cation pourrait être rapprocher de sites de bordure. Le site X_2 , se comporte comme le site X_3 mais sur une plus large gamme de pH et une gamme de concentration plus restreinte. Sa réactivité semble s'approcher de celle d'hydroxyles de structure. La modélisation des isothermes de sorption du Cs sur la Ca-vermiculite (Latrille et Bildstein, 2022 [A19]) a montré les contributions des sites X_0 , X_1 , X_2 et X_3 similaires à celles de l'illite. La combinaison de mesures de désorption du Cs sur ce minéral et de l'épaisseur de l'espace interfoliaire tendent à conclure à l'attribution aux sites interfoliaires et de surface pour les sites X_1 et X_2 . De plus, l'étude en cours de J. Dubus a montré que la désorption de Cs en trace de la vermiculite est impossible lorsque la couche interfoliaire de la vermiculite est fermée consécutivement à un ajout en excès de K^+ . Dans ce cas, le site X_0 porteur majoritaire du Cs est bloqué par l'effet de collapse dû à l'adsorption de K sur la majorité des sites de l'interfoliaire. Ceci sous-entend que les sites X_0 , X_1 et X_2 sont rattachés à la réactivité des sites interfoliaires, soit liés aux substitutions isomorphiques dans la structure. Depuis Sawhney (1970), on suppose que les sites à faible capacité et à forte affinité, ou FES, sont localisés sur le bord des particules d'argile, résultant de l'altération de l'illite (Poinssot et al., 1999) et de la smectite (Missana et al., 2014a). De telles confirmations ne peuvent être apportées ni par mes études sur l'illite ni par celle sur la vermiculite. Néanmoins les expériences de désorption de Cs^+ sur l'illite (Figure 3-6) montrent la réversibilité d'adsorption du Cs quelle que soit la concentration en Cs. Ceci montre qu'il n'y a pas de phénomène de collapse des FES par le Cs dans mes conditions expérimentales et que le site X_0 reste accessible à l'échange d'ion avec Ca^{2+} .

Robin et al. (2015) ont pratiqué ce type d'exercice sur une beidellite. Dans cette étude, le site X_0 n'est pas pris en considération, le raisonnement a été établi sur les sites majeurs à partir de courbes de saturation Na^+ et Mg^{2+} et de mesures de la couche interfoliaire par diffraction des rayons X (DRX). Ces auteurs montrent que les sites équivalents à X_1 et X_2 sont entièrement saturés en Mg^{2+} à une concentration de 10^{-2} mol.L⁻¹ et peuvent être attribués aux sites interfoliaires. Les sites équivalents à X_3 montrent une affinité plus élevée pour H^+ par rapport aux cations Na^+ et Mg^{2+} et sont attribués à des sites externes.

Par ailleurs, Maes et Cremers (1977, 1978) ont mis en avant que, pour un même minéral, la variabilité de la valeur de la CEC enregistrée selon le cation compensateur (comme dans les courbes de saturation) dépend d'un effet structural indépendant de la charge isomorphique des couches octaédriques et tétraédriques. Ainsi, ils mettent en avant que la compensation des charges du feuillet globalise les substitutions octaédrique et tétraédrique ainsi que des sites de bordures qui contribuent à la CEC. Ils montrent aussi que la localisation de la charge « isomorphique », tétraédrique ou octaédrique, conditionne la sélectivité. De même, la proportion de substitutions tétraédriques dans certaines montmorillonites joue un rôle sur la sélectivité du minéral vis à vis de certains cations (Maes et Cremers, 1978; Sposito et al., 1983). Ainsi, il existe une relation entre la charge résultante du type et du taux de substitution isomorphique avec la sélectivité. En d'autres termes, la réactivité chimique est liée à la densité de charge (CE_i) et à l'intensité de la charge (K^{*i}).

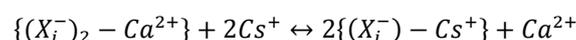
Toutefois, il est vérifié que les sites de sorption décrits avec le formalisme MSIE sont une caractéristique intrinsèque des minéraux. Bien que les substitutions isomorphiques génèrent localement des déficits de charge, la distribution spatiale de ces substitutions, les éléments dont elles sont l'origine sont difficilement corrélables globalement. De ce fait, la recherche de la localisation structurale des types de sites identifiés par des courbes de saturation nécessite des mesures complémentaires ; notamment le suivi de l'évolution du comportement de la structure (espace interfoliaire) selon les conditions physico-chimiques et implique la combinaison d'une large gamme de conditions. Un éclairage complémentaire est apporté par la combinaison de ces propriétés avec des isothermes en concentration acquis sur des éléments majeurs (cf. Robin et al., 2015) et sur des éléments mineurs. Ils mettent en avant les réactivités des sites selon leur affinité vis-à-vis de différents types de cation. Ceci apporte une indication sur leur affinité vis-à-vis des H⁺, OH⁻, leur condition de saturation et révèlent les propriétés des sites mineurs (de faible capacité).

Néanmoins, la compréhension des capacités d'échange des sites révélés par la réactivité chimique et la structure du minéral requiert des examens qui permettent de dissocier la nature et l'intensité des charges. La spectroscopie infrarouge, RMN, RPE semblent pouvoir éclairer sur ce sujet, probablement plus aisément que les techniques qui s'appuient sur des schémas conceptuels de localisation des charges (Lammers et al., 2017, Fan et al., 2014, Motokawa et al., 2014). Une des limites de ces approches repose sur la limite de sensibilité pour explorer les concentrations en trace.

3.4.2 Réversibilité partielle de l'adsorption : une adaptation du modèle MSIE

La réversibilité d'adsorption est implicite dans la définition du coefficient de partage Kd utilisé majoritairement dans les modèles de transport réactif. Or, la majorité des données acquises pour calculer les valeurs de Kd sont rarement basées sur des mesures d'adsorption confortées par des mesures de désorption. Par conséquent, un résultat de sorption peut impliquer plusieurs processus : adsorption, cinétique d'adsorption, fixation, coprécipitation... Il convient alors de s'assurer du processus impliqué dans l'expérience. En effet, le processus d'adsorption est fréquemment controversé pour décrire la sorption du Cs sur l'illite et la vermiculite. Certains auteurs qualifient de sorption irréversible ou partiellement réversible du Cs sur l'illite et la vermiculite. Il m'est apparu crucial de comprendre et vérifier le processus d'adsorption sur ces phyllosilicates, ceci en me centrant sur le Cs, et de faire évoluer le MSIE pour prendre en compte, le cas échéant, la part de cations sorbés irréversiblement (Latrille et Bildstein, 2022 [A19]).

Sur le plan thermodynamique, la réaction d'échange d'ions implique la réversibilité des réactions d'adsorption et de désorption obtenues à l'équilibre en maintenant les conditions physico-chimiques. Par conséquent, la réversibilité est confirmée lorsque le partage solide/solution indiqué par la réaction d'adsorption reste le même pour la réaction de désorption.



Par exemple, sur la base de la loi de masse d'action, la réversibilité de la réaction d'échange Cs⁺/Ca²⁺ est assurée pour :

$$\frac{[\overline{Cs}]_{r,ads}^2 [Ca]_{ads}}{[Cs]^2 [\overline{Ca}]_{ads}} = \frac{[\overline{Cs}]_{r,des}^2 [Ca]_{des}}{[Cs]_{des}^2 [\overline{Ca}]_{des}} \quad (\text{Équation 3-20})$$

Où $[\overline{Cs}]_{r,ads}$ et $[\overline{Cs}]_{r,des}$ correspondent aux concentrations réversibles de Cs adsorbé pour les réactions d'adsorption (*ads*) et de désorption (*des*). $[\overline{Ca}]$ et $[Ca]$ correspondent respectivement à la concentration de Ca adsorbé et en solution à l'équilibre, pour les réactions d'adsorption et de désorption.

Cela signifie que la réaction de désorption doit avoir déplacé en solution la quantité de Cs nécessaire pour atteindre l'équilibre de répartition solide/liquide du Cs. Cela n'implique pas que toute la quantité de césium adsorbée doit être remobilisée en solution à l'équilibre: Durrant et al. (2018) ont constaté une adsorption réversible du césium à l'état de trace sur l'illite malgré une quantité de césium désorbé inférieure à 2% de la quantité de césium adsorbé. Seules quelques études ont rapporté des expériences de désorption pour évaluer la réversibilité de la sorption de Cs⁺ sur la montmorillonite, la vermiculite et l'illite (Comans et al., 1991 ; de Koning et Comans, 2004 ; Morimoto et al., 2012 ; Durrant et al., 2018 ; Wissocq et al., 2018).

En effet, les propriétés de désorption sont fréquemment déduites de la quantité de Cs libérée en utilisant des extractants chimiques tels que [Co(NH₃)₆]³⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, K⁺, Na⁺, Rb⁺ et NH₄⁺ (Sawhney, 1964 ; Brouwer et al., 1983 ; Iijima et al., 2010 ; Dzene et al., 2015 ; Mukai et al., 2018 ; Kitayama et al., 2020). De cette façon, le Cs⁺ a été qualifié d'irréversiblement sorbé sur le site FES de l'illite (Bergaoui et al., 2005 ; Kim et Kirkpatrick, 1997 ; Lee et al., 2017) et dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite (Iijima et al., 2010) et de la vermiculite (Kogure et al., 2012 ; Dzene et al., 2015). De nombreuses études conduisent à une irréversibilité de l'adsorption du césium sur l'illite (Lee et al., 2017 ; Ohnuki et Kozai, 2013), mais la réaction de désorption semble plutôt être un processus d'extraction basé sur l'échange forcé de cations, une voie réactionnelle différente de celle suivie lors de l'adsorption. Comans et Hockley (1992) ainsi que De Koning et Comans (2004) et Durrant et al. (2018) expliquent cette apparente irréversibilité par un contrôle cinétique de la désorption du Cs sur l'illite. De plus, Brouwer et al. (1983) privilégient une réaction d'échange d'ions réversible pour décrire la forte affinité de l'illite pour le Cs plutôt qu'une fixation. Les isothermes présentées dans la littérature sont pour la plupart des isothermes d'adsorption, elles n'apportent donc aucune preuve d'un comportement irréversible. La réversibilité de l'adsorption du césium plus spécifiquement, définie en matière de thermodynamique, reste donc controversée.

Les isothermes d'adsorption de Cs, Tl, Sr, Zn acquises dans le cadre de mes activités, sur l'illite, la montmorillonite ou la vermiculite (Wissocq et al., 2017, 2018 [A12] ; Martin et al., 2018 [A13] ; Latrille, 2019 [PR10] ; Latrille et Bildstein, 2021 [A19]) ont été systématiquement associées à des isothermes de désorption, en respectant les conditions physico-chimiques des échanges. Les isothermes en concentration acquises sur l'illite (Figure 3-6 et Figure 3-7) indiquent des valeurs de K_d de désorption qui s'alignent avec les valeurs de K_d d'adsorption quel que soit la concentration ou l'élément étudié. Ceci montre que le processus impliqué dans l'échange d'ion de ces éléments avec le Ca²⁺ est réversible.

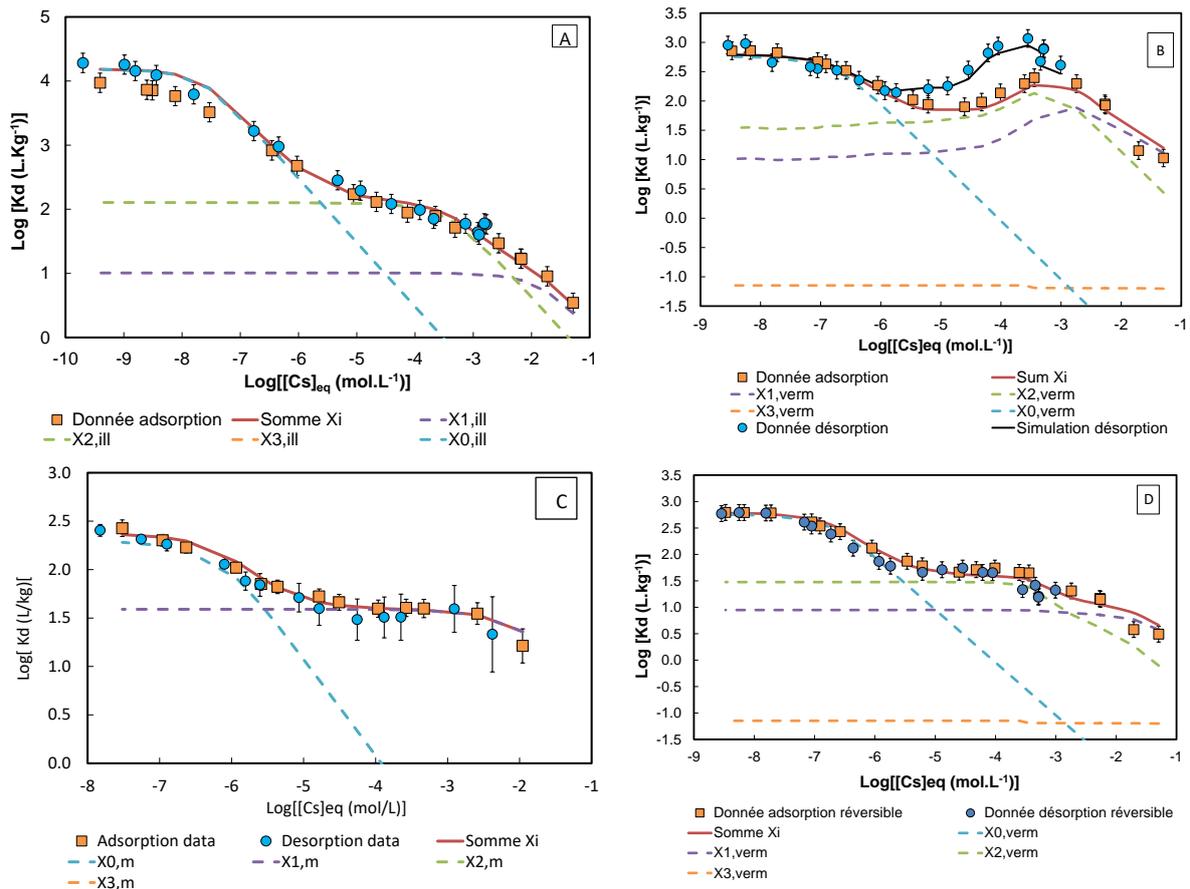


Figure 3-7: Logarithme du coefficient de distribution du Cs en fonction de la concentration du Cs à l'équilibre sur la Ca-illite (A), Ca-vermiculite (B et D) et Ca-montmorillonite (C) (A : $I=0,03$ mol/L à $pH = 4,3$; B et D : $I = 0,06$ mol/L à $pH = 6,8$; C : $I=0,03$ mol/L à $pH = 4$). Contribution des sites X_0 , X_1 , X_2 et X_3 en lignes pointillées bleue, violette, verte et orange respectivement. Les lignes rouges représentent la somme des sites. Les barres d'erreur correspondent à la variabilité du Kd. D : adsorption du Cs sur la Ca-vermiculite après retranchement de la sorption irréversible.

Concernant l'adsorption du Cs sur l'illite (Figure 3-6 et Figure 3-7A), aux concentrations en Cs inférieures à 10^{-8} mol/L, moins de 1 % du Cs adsorbé est libéré en solution à l'équilibre. La quantité de Cs désorbé augmente jusqu'à atteindre un maximum de 57 % (à $pH 4$) et 50 % (à $pH 11$) du Cs adsorbé à une concentration de Cs inférieure à $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Le faible pourcentage de Cs désorbé à l'état de trace est généralement pris comme argument pour conclure au caractère irréversible de la sorption. Ce dernier a été principalement attribué au Cs adsorbé sur un site de faible capacité et de haute sélectivité, attribué aux sites FES de l'illite (Bergaoui et al., 2005 ; Kim et Kirkpatrick, 1997 ; Lee et al., 2017). Brouwer et al. (1983) expliquent la faible quantité de Cs désorbée par la forte sélectivité de ce site d'échange pour le Cs. Cet argument est en cohérence avec le coefficient de sélectivité déterminé dans cette étude (Tableau 3-1) et la description par modélisation de la contribution du site (Figure 3-6 et Figure 3-7). À une concentration plus élevée, comme le rapportent Durrant et al. (2018), l'irréversibilité apparente a été attribuée à un contrôle cinétique de l'adsorption du Cs sur l'illite. Comans et al. (1991), puis Poinssot et al. (1999) ont invoqué une combinaison de deux cinétiques de sorption différentes liées à deux sites de sorption différents. Ceci suggère que le temps de contact expérimental doit être en adéquation avec le temps de réaction pour assurer l'équilibre thermodynamique, avant d'affirmer l'irréversibilité de l'adsorption. De plus, le type d'ion compétiteur et sa concentration agissent sur la libération du Cs de l'illite (De Koning et Comans, 2004). Nos résultats confirment que la réaction d'échange entre Cs et Ca est réversible à l'équilibre thermodynamique. Une

attribution structurale des sites de faible capacité et forte affinité à des sites FES structuraux reste incertaine sur la base de cette seule étude.

La réversibilité de l'adsorption du Cs est aussi validée sur la Ca-montmorillonite quelle que soit la concentration en Cs et le pH (Figure 3-7C). Dans le cas de la Ca-vermiculite, les valeurs de K_d de désorption sont alignées avec les valeurs d'adsorption (entre les barres d'erreur) pour une concentration de Cs de 10^{-9} à presque 10^{-5} mol/L (Figure 3-7B). Ceci met en évidence la réversibilité de l'adsorption à faible concentration de Cs comme invoqué par Morimoto et al. (2012). Inversement, seule une réversibilité partielle de l'adsorption est observée au-dessus de 10^{-5} mol/L, où les valeurs de K_d de désorption sont supérieures à celles de l'adsorption. La quantité de Cs désorbé à l'équilibre varie en fonction de la concentration de Cs (c'est-à-dire de la compétition entre cations), de la sélectivité du site et de l'accessibilité du site. Le pourcentage de Cs désorbé augmente de 15 % en dessous de 10^{-8} mol/L à 48 % à $1,8 \cdot 10^{-6}$ mol/L puis diminue jusqu'à ~ 11 % à $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/L pour finalement augmenter à nouveau jusqu'à 26 % à $9,7 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Pour expliquer le comportement d'adsorption du Cs sur la vermiculite, des mesures de la distance de l'interfoliaire par DRX ont été réalisées sur les solides des batchs soumis à 10^{-4} et $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L de Cs et recueillis après désorption. Ces mesures ont révélé une fermeture progressive de l'espace interfoliaire due au remplissage progressif par le Cs conformément aux observations de Lee (1973, 1974). La réversibilité de l'adsorption semble compromise en raison d'un collapse consécutif de l'espace interfoliaire de la vermiculite (Sawhney, 1972, Lee, 1973, 1974, Kogure et al., 2012, Dzene et al., 2015, Yin et al. 2017), inhibant partiellement le processus de désorption du Cs (Kogure et al., 2012, Motokawa et al., 2014, Sawhney, 1964, Yin et al., 2017). A ces concentrations, la fraction échangeable du Cs peut être principalement attribuée au Cs adsorbé sur les sites planaires et de bordure, accessibles à la réaction d'échange (Dzene et al., 2015, Yin et al., 2017). Une adsorption réversible sur l'ensemble des sites de sorption peut se produire tant que l'espace interfoliaire reste ouvert. La fermeture de cet espace se produit lorsqu'environ 20% de la CEC est occupée par le Cs. À faible concentration de Cs, les sites de l'espace interfoliaire restent disponibles pour l'échange de cations. Dans ce cas, la quantité de Cs désorbée est bien contrôlée par la forte affinité du Cs pour le site hautement sélectif, une cinétique de désorption plutôt que la fixation peut conduire à une apparente irréversibilité de l'adsorption.

La difficulté réside alors dans la prise en compte de cette fraction de Cs irréversiblement sorbé dans le modèle MSIE pour déterminer les coefficients de sélectivité du Cs pour les différents sites basés sur la concentration en Cs réversiblement adsorbé.

La démarche est de déterminer à partir des résultats expérimentaux la concentration en Cs sorbé irréversible. Je suis alors partie du raisonnement suivant :

En cas d'irréversibilité partielle, le Cs adsorbé est réparti en fractions échangeables irréversibles et réversibles pour les deux réactions d'adsorption et de désorption tel que :

$$[\overline{Cs}]_{ads} = [\overline{Cs}]_{r,ads} + [\overline{Cs}]_{irr} \text{ et } [\overline{Cs}]_{des} = [\overline{Cs}]_{r,des} + [\overline{Cs}]_{irr}$$

En considérant que la concentration adsorbée irréversible $[\overline{Cs}]_{irr}$ (mol/kg) reste associée au solide pendant l'expérience de désorption, $[\overline{Cs}]_{irr}$ peut être estimée par l' $[\overline{Cs}]_{irr} = \frac{A[Cs]_{ads}[\overline{Cs}]_{des} - [\overline{Cs}]_{ads}[Cs]_{des}}{A[Cs]_{ads} - [Cs]_{des}}$ Équation 3-21 basée sur la loi d'action de masse.

$$[\overline{Cs}]_{irr} = \frac{A[Cs]_{ads}[\overline{Cs}]_{des} - [\overline{Cs}]_{ads}[Cs]_{des}}{A[Cs]_{ads} - [Cs]_{des}} \quad \text{Équation 3-21}$$

avec $A = \sqrt{\frac{[\overline{Ca}]_{ads}[Ca]_{des}}{[Ca]_{ads}[\overline{Ca}]_{des}}}$

L'isotherme d'adsorption du Cs sur la Ca-vermiculite peut alors être retranchée de la concentration en Cs sorbé irréversible (Figure 3-7D). A noter que cette isotherme présente une non linéarité comparable à celle observée sur l'illite et la montmorillonite (Figure 3-7A et C). Les coefficients de sélectivité du Cs peuvent alors être déterminés sur chaque site avec $l'[(X_i^-) - Me^+] = \frac{-(A+1) + \sqrt{(A+1)^2 + 8CE_i A^2 B}}{4A^2 B}$

(Équation 3-18. Ils sont alors validés par la simulation des isothermes de sorption et désorption bruts (Figure 3-7B). Pour cela, on définit $\alpha'_{Cs^+} = \frac{[X_i^- - Cs^+]_r}{[X_i^- - Cs^+]}$ qui représente la fraction de Cs adsorbé réversible rapporté au Cs adsorbé total.

Ainsi la concentration en Cs adsorbé est décrite par

$$[(X_i^-) - Cs^+]_r = \frac{-\left(\frac{[H^+] \alpha_{Cs}}{K_{H^+/Cs}^{i*} + \gamma_{Cs}[Cs]} + \frac{1}{\alpha'_{Cs}}\right) + \sqrt{\left(\frac{[H^+] \alpha_{Cs}}{K_{H^+/Cs}^{i*} + \gamma_{Cs}[Cs]} + \frac{1}{\alpha'_{Cs}}\right)^2 + 8 CE_i \left(\frac{K_{2H^+/Ca}^{i*} + \gamma_{Ca}[Ca] \alpha_{Cs}^2}{\left(K_{H^+/Cs}^{i*} + \gamma_{Cs}[Cs]\right)^2 \alpha_{Ca}}\right)}}{\frac{K_{2H^+/Ca}^{i*} + \gamma_{Ca}[Ca] \alpha_{Cs}^2}{4 \left(K_{H^+/Cs}^{i*} + \gamma_{Cs}[Cs]\right)^2 \alpha_{Ca}}} \quad (\text{Équation 3-22})$$

Les résultats de simulation sont présentés en Figure 3-7B et D.

Cette résolution est concluante pour cette étude sur la vermiculite. Elle prouerait gagner en robustesse en la confrontant à d'autres cas d'échanges cationiques présentant une irréversibilité.

3.5 Rétention de radionucléides Cs, Pu, Nb, Sn, Sr, Zn sur des milieux multiphasiques

3.5.1 Approche Kd ou composite généralisée

L'approche composite généralisée consiste à assimiler le matériau à un unique échangeur d'ions pour refléter la réactivité chimique du système. La réactivité chimique est exprimée par un Kd (Approche Kd) ou par des isothermes de sorption expérimentales modélisées. Dans ce cas, les sites de sorption et leurs sélectivités globalisent la contribution des sites réactionnels des minéraux du système (Motellier et al., 2003 ; Jacquier et al., 2004).

Idéalement, les données de Kd doivent être issues de mesures effectuées dans l'environnement étudié. Dans le cadre de mes activités, j'ai exploré deux « approches Kd » pour caractériser les propriétés de rétention chimique de matériaux.

Dans le cadre d'étude pour le concept français de stockage nucléaire supervisé par l'ANDRA, j'ai été amenée à étudier, de 2003 à 2006, les propriétés de rétention des matériaux argileux vis-à-vis du Sn(IV), du Pu(IV) et du Nb(V) pouvant migrer à l'état de traces dans le milieu (Latrille et al., 2006 [A4], Latrille et al., 2005 [PR2], Latrille 2003 [R7] et Latrille et al., 2004 [R9]). L'adsorption/désorption chimique impliquée dans le retardement du transport des radioéléments dans la solution d'eau interstitielle, est quantifiée par des coefficients de partage, Kd. Les valeurs de Kd utilisées pour modéliser le comportement des radioéléments dans les milieux naturels dépendent du contexte expérimental. De ce fait, l'évaluation des propriétés de rétention de la roche hôte vis-à-vis des radioéléments résulte de tests en batch réalisés sur diverses argilites dans huit eaux de compositions représentatives de la variabilité de la composition de l'eau naturelle en équilibre avec le matériau étudié. Quatre argilites ont été sélectionnées dans trois forages profonds du niveau géologique Callovo-Oxfordien du laboratoire souterrain de l'ANDRA (Bure, France) montrant une caractéristique lithologique similaire et des phases minéralogiques majeures pas significativement différentes selon l'identification par DRX. En raison des faibles limites de solubilité dans ces conditions expérimentales,

l'étude de la sorption de Sn (IV), Pu (IV) et Nb(V) nécessite l'accès et la manipulation de radioéléments (^{238}Pu , ^{113}Sn et ^{95}Nb), ce qui explique le peu de données accessibles à l'époque sur ces matériaux. Des expériences en batch ont été réalisées pour examiner, d'une part, l'impact de la variation de la composition chimique de l'eau par rapport à une composition de référence et, d'autre part, l'effet de la proportion minéralogique impliquée dans les processus de rétention. Les conditions expérimentales ont été établies pour préserver les radioéléments des perturbations dues à l'oxydation et aux précipitations pendant les tests. Des conditions d'oxydo-réduction ont été imposées dans le domaine de stabilité du Pu(IV) par un couple redox auxiliaire. Les valeurs de K_d du Sn(IV) mesurées sont comprises entre $10^{3,7}$ et 10^5 L/kg à des concentrations en solution de $3 \cdot 10^{-10}$ à 10^{-12} mol/L. La rétention du Pu(IV) sur ces matériaux est inférieure à celle de Sn (IV) et indique des valeurs de K_d à $10^{2,4}$ et 10^3 L/kg pour des concentrations en solution de 10^{-10} à $7 \cdot 10^{-12}$ mol/L. La rétention du Nb(V) est intermédiaire et montre des valeurs de K_d de $10^{4,6}$ à 10^3 entre $2 \cdot 10^{-2}$ et $3 \cdot 10^{-15}$ mol.L⁻¹ en solution. La réversibilité de la sorption est vérifiée pour Nb(V), Sn(IV) et Pu(IV). Les valeurs de K_d obtenues n'ont montré aucune sensibilité des propriétés de rétention à la variabilité de la composition de l'eau et à une faible variabilité minéralogique entre les échantillons. Ces données respectaient alors les critères imposés par l'ANDRA au début des années 2000, pour constituer une base de donnée de rétention pour modéliser et prévoir le comportement de ces éléments dans un environnement de stockage profond.

Dans l'impossibilité de réaliser des mesures de K_d sur le milieu étudié, des données acquises dans un contexte similaire sont recherchées dans la littérature. Afin d'assurer la fiabilité de ces données, l'AIEA propose une revue critique de la qualité des données de la littérature et a établi une base de donnée de valeurs de K_d classées suivant le contexte (sols, sédiments marins, ...) pour représenter le transfert des radionucléides dans l'environnement, fournissant ainsi des données à utiliser dans les évaluations d'impact environnemental. Parmi les valeurs de K_d proposées par l'AIEA (2010), celles relatives à mes contextes d'intérêt sont issues de la compilation de données obtenues sur des sols d'origines diverses, classées suivant des critères de texture et de teneur en matière organique. Ces valeurs sont déclinées en valeurs minimale, maximale et moyenne pour l'ensemble des sols : des sols type « sand » et des sols type « loam + clay ». Toute la difficulté dans cette approche repose sur le choix de la valeur de K_d pour représenter un contexte d'étude. La gamme de valeur proposée pour un type de sol est très vaste et la nature des minéraux réactifs peut être très différente d'un matériau à l'autre ayant la même texture et teneur en matière organique. Cette approche est globalisante, employée fréquemment dans des calculs de transport opérationnels faute de données contextuelles. Par ailleurs, j'ai utilisé ce type d'approche pour des calculs prédictifs du comportement du Cs et Sr dans les sols du CEA de Saclay [R23]. J'ai pu constater que des valeurs de K_d acquises dans les mêmes conditions, sur des matériaux (issus du centre du CEA de Cadarache) comparables selon les critères de l'AIEA, ne permettent pas de faire converger des simulations de transport sur des données d'activité massique d'un sol de Saclay. Cette approche est donc à prendre avec précautions.

De plus, il a été précédemment montré que la plus forte affinité pour les éléments traces (i.e. Sr, Zn, Tl, Cs...) des minéraux argileux est associée à des sites de sorption spécifiques (Missana et al., 2008 ; 2014 a et b ; Altmann et al., 2014 ; Wissocq et al., 2017 ; Martin et al., 2018 [A13] ; Latrille et al., 2019 [PR10] ; Tournassat et al., 2013), qui ne sont généralement pas différenciés dans une telle approche de rétention. La modélisation des milieux composites est par conséquent difficilement prédictive.

Les modèles d'échange d'ions ont souvent été retenus pour interpréter les mesures de rétention sur les matériaux multi-composants (Valocchi et al., 1981a et b, Schweich et Sardin, 1981, Appelo, 1994, Vulava et al., 2000, Steefel et al., 2003, Lichtner et al., 2004, Missana et al., 2008). L'autre approche composite généralisée employée consiste à acquérir des isothermes de sorption sur un matériau dans

le contexte physico-chimique local. Les capacités d'échange de site et les coefficients de sélectivité associés sont déterminés à partir de la modélisation des isothermes. En appliquant le modèle MSIE, il est possible de décrire un échangeur comme une phase unique et spécifique. On notera les travaux de Stammose et al. (1992) qui ont initié cette approche sur un mélange de minéraux argileux. Puis, Motellier et al. (2003) ont caractérisé l'argilite du Callovo-Oxfordien avec des capacités de site et des coefficients de sélectivité corrigés des activités des espèces adsorbées avec la modélisation MSIE. Jacquier et al. (2004) ont utilisé ce modèle pour décrire le comportement d'éléments majeurs sur une argilite du Tournemire, composée essentiellement de différents types de minéraux argileux (47% de kaolinite, 26% d'illite, 4% de montmorillonite). Dans une démarche de simplification des milieux complexes, Tertre et al. (2009) ont fait appel à la base de donnée de la montmorillonite pure selon le formalisme du MSIE pour prévoir la mobilité du Zn dans les sédiments argileux en assimilant la réactivité chimique des sédiments à celle de la montmorillonite.

Bien que cette approche prenne en compte la physico-chimie du milieu, elle reste pour autant contextuelle et difficilement extrapolable à d'autres milieux composites.

3.5.2 Approche par additivité des propriétés de rétention des phases

A l'inverse, l'approche par additivité permet d'appliquer la modélisation à différents types de matériaux en fonction de leurs compositions minéralogiques. Cette autre approche consiste à recourir à un modèle d'échangeur d'ions multi-sites en utilisant une approche d'additivité des composants. Ceci conduit à prendre en compte la rétention des contaminants sur des phases minérales pures de manière à prévoir la rétention d'un assemblage multi-composants (Peynet, 2003). Cet auteur a montré que ce modèle pouvait reproduire le comportement d'un assemblage de plusieurs minéraux à partir des paramètres déterminés par le modèle sur des phases pures qui composent un assemblage de montmorillonite, calcite et goethite. Cette approche amène à des simulations les plus réalistes vis-à-vis du comportement des radioéléments dans un contexte donné. Cependant, elle fait appel à une base de donnée au formalisme du modèle et construite à partir de paramètres acquis sur des phases pures représentatives du milieu. De ce fait, plus le milieu est complexe plus la base de donnée doit être conséquente. Par conséquent, on est amené à simplifier le système en identifiant les phases réactives majeures et en vérifiant l'impact des phases mineures pour négliger leurs propriétés de rétention. D'autre part, la contribution des phases réactives dans un système dépend de leur proportion massique.

Lorsque le pourcentage de chaque phase est connu, les capacités d'échange de chaque site sont alors pondérées de la représentation de chaque phase. Leur somme est égale à la CEC du matériau composite et exprimé par $CEC = \sum C E_i^a . \%a + \sum C E_i^b . \%b + \dots$ (Équation

3-23:

$$CEC = \sum C E_i^a . \%a + \sum C E_i^b . \%b + \dots \quad (\text{Équation 3-23})$$

Avec a et b le type de minéral, %a et %b le pourcentage de a et b dans le matériau.

Cette valeur de CEC est alors à confronter à celle mesurée sur le matériau.

Beucaire et al. (2005) [IP5] ont utilisé cette approche pour simuler la rétention du Cs⁺ sur l'argilite du Callovo-oxfordien avec huit solutions (M1 à M7, cf. étude Pu(IV), Sn(IV) et Nb(V) en §3.5.1) dans une gamme de concentration en Cs en solution à l'équilibre de 4 10⁻³ à 10⁻⁹ mol.L⁻¹ (Figure 3-8). Dans ce cas, la réactivité chimique de l'argilite est restreinte à la contribution de l'illite et de la smectite. La composition minéralogique et les proportions de ces minéraux ont été fournies par l'ANDRA (Cassagnabère et al., 2001). Les proportions de ces minéraux utilisées pour la modélisation ont été rapportées à la CEC totale de l'argilite de façon à ajuster les pourcentages de ces minéraux avec la CEC

et préservant leur rapport relatif. La base de donnée est établie à partir des données de rétention de Poinssot et al. (1999) et de Peynet (2003), traitées suivant le formalisme de la MSIE. Cependant la base de données disponible à l'époque est lacunaire car elle comprend 4 sites pour illite et la montmorillonite Volclay mais les coefficients de sélectivité ne sont définis que pour certains sites. Néanmoins les résultats de simulation obtenus sont en accord avec les données expérimentales. A noter que le site de faible capacité et forte affinité (X_h) et le site de forte capacité (X_b) de l'illite contribuent majoritairement à la description de l'isotherme du Cs.

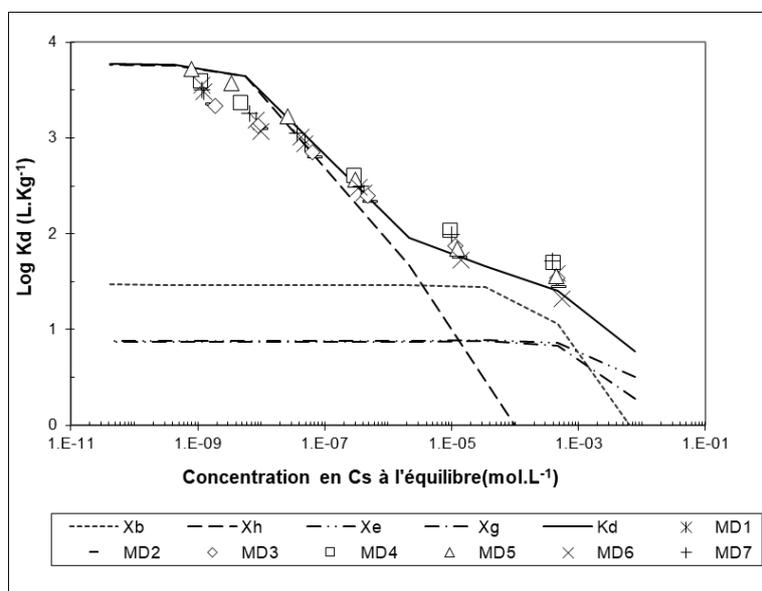


Figure 3-8 : Modélisation de l'adsorption du Cs^+ sur l'argilite du Callovo-oxfordien comparée aux valeurs de K_d mesurées dans les solutions MD1 à MD7 de composition équivalente à l'eau interstitielle du site de Bure (Simulation C. Beaucaire, données C. Latrille)

Une autre difficulté inhérente à cette approche repose sur l'identification et la quantification par DRX des phases réactives. Ceci s'est avéré difficile à réaliser lorsque les carbonates interfèrent dans l'identification en bloquant le gonflement des smectites ou en perturbant les dépôts orientés pour l'analyse par DRX. Ainsi la discrimination entre vermiculite, smectite et chlorite n'est pas toujours simple à mettre en œuvre, ce qui génère une forte incertitude sur leur pourcentage lorsque la quantification peut se faire. Faute de base de données complète sur la vermiculite et la chlorite, leur potentielle contribution est assimilée à celle de la montmorillonite et leur proportion est ajustée en accord avec la CEC totale. Cette approche simplificatrice a été adoptée dans Beaucaire et Latrille (2014) [R16] pour simuler la rétention du Sr^{2+} et du Cs^+ sur deux forages dans un grès carbonaté du Miocène de Cadarache contenant 5 à 10 % d'argiles. De plus de fortes hypothèses ont été faites sur l'équivalence des valeurs de coefficients de sélectivité de $Ca^{2+}/2H^+$ et $Sr^{2+}/2H^+$ sur illite, non disponibles à l'époque. Les résultats de simulation ne pouvaient alors que proposer des estimations de comportement dans une gamme de concentration et de proportion de phase. Dans ce cas, les isothermes mesurées restent les données les plus fiables pour décrire le comportement de ces radioéléments dans ce milieu.

Ces constats ont conduit dans le cadre de la thèse de Wissocq (2017) et de Siroux (2017) à (i) compiler les données existantes et interprétables avec le formalisme du MSIE, (ii) compléter la base de données nécessaire pour aborder leur contexte d'étude (cf. §3.4) et (iii) accéder à une quantification plus précise des phases réactives de leurs milieux respectifs (grès argilo carbonaté (Wissocq et al., 2018 [A12]) et trois types de sols français (Siroux et al., 2021 [A18])). Dans ces études, la quantification des phases réactives a été réalisée sur les fractions granulométriques comprenant les phyllosilicates, soit

la fraction < 25 µm du grès argilo-carbonaté ou la fraction argileuse des sols. La quantification de chaque phase pure ou interstratifiée proposée par le laboratoire ERM de Poitiers sont exprimées en gamme de valeur (% minimum – maximum et moyenne). Elle découle de la déconvolution de diffractogrammes sur dépôts orientés séchés à l'air et saturés à l'éthylène glycol, de mesure de la CEC et de l'analyse chimique totale des échantillons. Des traitements complémentaires de chauffage permettent de mieux discriminer les phases (smectite, vermiculite, chlorite) et de préciser la proportion relative de chaque phase constitutive d'un interstratifié. La CEC de la fraction granulométrique est alors calculée à partir des proportions de chaque phase pure et de leur CEC $CEC = \sum CEC_i^a \cdot \%a + \sum CEC_i^b \cdot \%b + \dots$ (Équation 3-23). Les CEC calculées sont comparées à celles mesurées. La proportion des phases retenue correspond à la valeur de CEC du mélange la plus proche de celle mesurée. Ainsi la proportion de chaque phase dans le matériau brut est estimée à partir de $CEC_{matériau\ brut} = \%fraction(CEC_a \cdot \%a + CEC_b \cdot \%b + \dots) \cong CEC_{matériau\ mesurée}$ Équation 3-24.

$$CEC_{matériau\ brut} = \%fraction(CEC_a \cdot \%a + CEC_b \cdot \%b + \dots) \cong CEC_{matériau\ mesurée} \quad \text{Équation 3-24}$$

Wissocq et al. (2018) [A12] ont démontré l'efficacité de l'approche d'additivité avec le modèle MSIE en simulant la rétention du Sr et du Cs sur un grès argileux sans ajustement des paramètres de la base de donnée établie dans le cadre de cette étude. De même, Siroux et al. (2021) [A18] ont obtenu des simulations des isothermes de sorption du Cs superposées aux données acquises sur un cambisol fluviatique et un calcosol avec la base de donnée établie par Wissocq et al. (2018) [A12]. Par ailleurs, Savoye et al. (2012) ont appliqué cette approche avec succès pour simuler l'adsorption du Cs sur une argilite du callovo-oxfordien.

Ainsi cette approche a montré sa capacité prédictive de l'adsorption du Sr et Cs dans des contextes sédimentaires variés, suivant une large gamme de concentration en contaminant.

3.5.3 Limites de la capacité prédictive du modèle d'échangeur d'ion par additivité

Comme toutes approches de modélisation à caractère prédictif, l'un des points faibles réside dans la base de données utilisée pour les simulations. Ceci comprend le choix des phases réactives et des valeurs des paramètres de rétention indépendamment des paramètres caractéristiques du milieu (CEC, granulométrie...). J'ai pu aborder cette difficulté dans deux cas de modélisation de la rétention du Zn sur un horizon Bt de sol, données extraites de la thèse de J. Lu (2014) et du Cs sur les données acquises par B. Siroux dans le cadre de sa thèse [A19] et du projet PIA RSNR DEMETERRES.

L'approche d'additivité a été testée sur une isotherme de sorption du Zn acquis sur un horizon Bt d'un luvisol dans le cadre de la thèse de Lu (2013). Les caractéristiques fournies sont la CEC du sol (13 meq/100 g) et la proportion d'argile (18 % de < 2 µm). Par ailleurs, j'ai quantifié les proportions de smectite et d'illite de la fraction argileuse (26,2 % d'illite / 73,8 % de smectite) par déconvolution des diffractogrammes à rayon X de dépôts orientés séché à l'air et saturé à l'éthylène glycol. Pour cela, le programme Sybilla© développé par Chevron™ (Aplin et al., 2006) a été utilisé. Ces proportions ont été validées par comparaison avec la CEC en acceptant une erreur cumulée de 8 % principalement due à la quantification de la fraction argileuse. Les résultats de simulation (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) sont obtenus à partir des propriétés de rétention du Zn acquises sur la montmorillonite (Bradbury et Baeyens, 1999) interprétées selon le formalisme de la MSIE et l'illite conditionnés en milieu calcique (Latrille et al., 2019 [PR10]). Ces résultats montrent que la contribution de l'illite prédomine sur celle de la montmorillonite bien que cette dernière soit présente en plus grande proportion dans le matériau. La simulation réalisée avec 18 % de < 2 µm (cumul I+S) reste acceptable du fait de la grande dispersion des données expérimentales. Celle obtenue avec 19,4 % de < 2 µm (valeur donnée par Lamy et al., 2006) s'approche au mieux des valeurs expérimentales à basse

concentration mais perd en concordance avec les valeurs à forte concentration. Ainsi, la variabilité des résultats de simulation imputable à l'incertitude sur la représentation de la fraction argileuse n'est pas plus élevée que l'incertitude expérimentale. D'où l'intérêt de diminuer l'incertitude sur la quantification des phases réactives présentes dans le milieu (cf. § 4.3.2).

L'illite étant le contributeur majoritaire dans ce sol et son site X_0 étant dominant à faible concentration, un test de simulation est proposé en considérant une capacité d'échange pour le site X_0 multipliée par 5 (cf. écart de valeur par Wissocq, 2017, §3.4.1). Le résultat de simulation s'accorde mieux avec les données expérimentales à faible concentration sans pour autant s'écarter de celles à forte concentration.

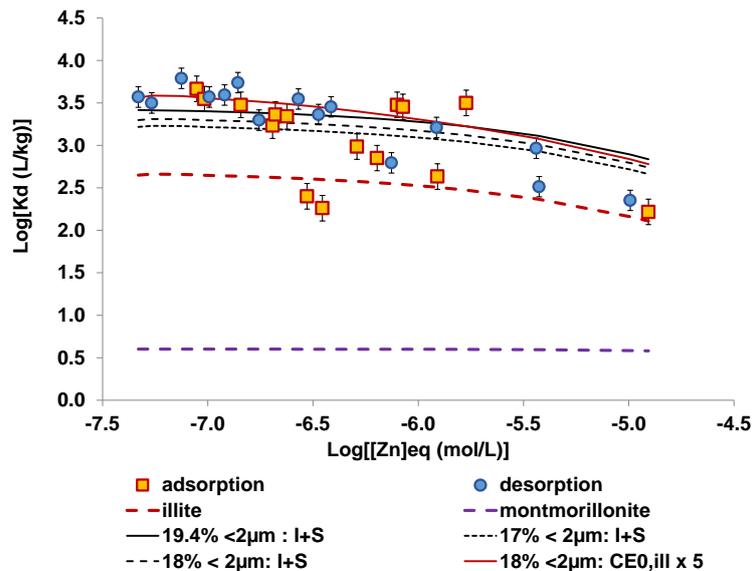


Figure 3-9 : Simulation de l'isotherme de sorption du Zn acquis sur un luvisol (Lu, 2013) à partir des paramètres de sorption du Zn sur l'illite et la montmorillonite (Latrille et al., 2019 [PR10]).

L'application au cas du Zn mérite d'être approfondie pour expliquer la divergence entre la simulation et les données : dispersion des données, propagation d'erreur sur les proportions de phase et de la variabilité des paramètres utilisés, contribution de phases secondaires...

L'approche d'additivité adoptée par B. Siroux est la même que celle employée par Wissocq et al. (2018 [A12]). Elle reprend les paramètres de sorption du Cs sur l'illite et la montmorillonite établis par Wissocq et al. (2018 [A12]). Des isothermes de sorption du Cs ont été acquises sur un cambisol fluviatile (issus d'alluvions du Rhône), un calcosol (Drôme) et un cambisol (issu d'un substrat granitique du Cotentin) dans une solution de CaCl_2 à $4 \cdot 10^{-2}$ mol/L (Figure 3-10). Les échantillons sélectionnés sont sans traitement (sol brut), après extraction de la matière organique naturelle et après extraction de l'Al échangeable pour le cas du sol acide (cambisol). Les proportions d'illite et de smectite dans chaque sol, sont reprises de Siroux et al. (2021 [A18]).

Les simulations de ces données ont été réalisées en considérant (i) les paramètres de rétention établis sur l'illite par Latrille et Bildstein (2022 [A19]) et sur la montmorillonite par Wissocq et al. (2018 [A12]), et (ii) en prenant les paramètres de rétention de l'illite et de la montmorillonite de Wissocq et al. (2018 [A12]).

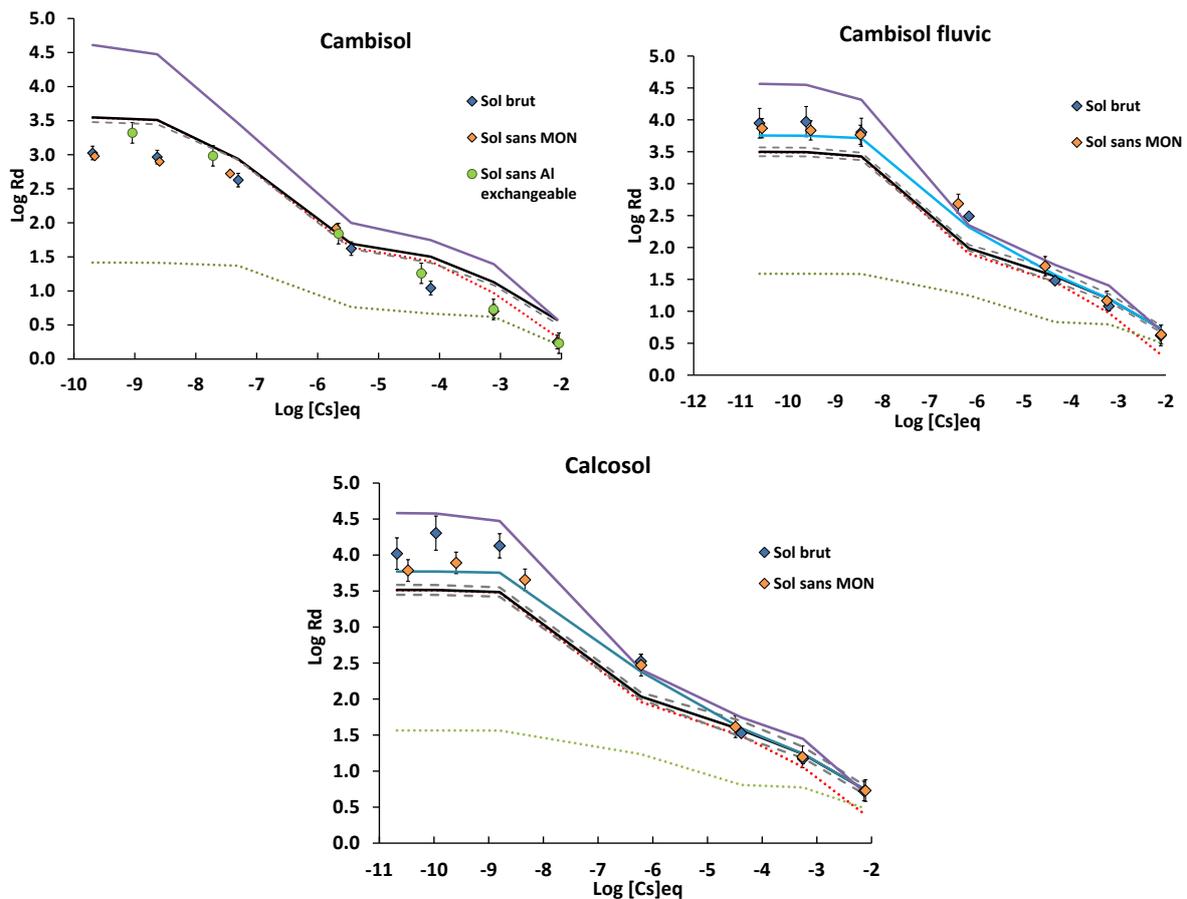


Figure 3-10 : Modélisation de l'adsorption du Cs^+ sur un cambisol, un cambisol fluviq et un calcosol comparée aux valeurs de R_d mesurées dans une solution de $CaCl_2$ à $4 \cdot 10^{-2}$ mol/L. La contribution de l'illite (pointillé rouge) est déterminée avec les paramètres de Latrille et Bildstein 2021 [A19] et celle de la montmorillonite (pointillé vert) sont déterminées avec les paramètres de Wissocq et al. 2018. Ces contributions sont cumulées en I+S (trait noir) et comparées à celle courbe I+S établie avec les paramètres de Wissocq et al. 2018 (trait violet). La sensibilité à CE_0 de l'illite ($K_{Cs^+/H^+}^{*X_0}$ de Latrille et Bildstein) est présentée en courbe cumulée (trait bleu). La sensibilité à $K_{Cs^+/H^+}^{*X_0} \pm \sigma$ de l'illite (CE_0 de Latrille et Bildstein) est présentée en courbe cumulée (pointillé noir). (Simulation C. Latrille, données B. Siroux, 2017).

Il apparaît clairement que l'illite est la phase contributrice majoritaire pour la rétention du Cs dans les différents sols. Les paramètres de rétention de l'illite sont donc les plus déterminants pour obtenir une simulation directe avec le plus de précision. Les coefficients de sélectivité K_{Cs^+/H^+}^{i*} obtenus par Latrille et Bildstein (2022 [A19]) (Tableau 3-1) présentent une plus faible incertitude que ceux obtenus par Wissocq et al. (2018 [A12]). En effet, ces auteurs proposent les valeurs de $\text{Log} K_{Cs^+/H^+}^{i*}$ pour les sites X_0, X_1, X_2 and X_3 à $-5.679 \pm 1.004, -0.852 \pm 0.512, 4.909 \pm \infty$ and $13.853 \pm \infty$ respectivement. A noter que le coefficient de sélectivité $K_{Cs^+/H^+}^{iX_0}$ et la CE_{X_0} à $1 \cdot 10^{-3}$ eq/kg de Wissocq et al. (2018) sont plus élevés. Comme attendu, les résultats de simulation obtenus avec les paramètres de Wissocq et al. (2018 [A12]), surestiment les valeurs de R_d principalement aux faibles concentrations en Cs. Les paramètres de l'illite récemment obtenus conduisent à des résultats de simulation plus proches des données. Ces résultats sont en bonne adéquation pour le cambisol mais sous-estiment les données du cambisol fluviq et du calcosol. L'incertitude de la valeur de $K_{Cs^+/H^+}^{iX_0}$ ne permet pas d'améliorer la sous-estimation. En augmentant la valeur de CE_{X_0} de $3 \cdot 10^{-4}$ eq/kg à $1 \cdot 10^{-3}$ eq/kg, les simulations sont en bonne adéquation avec les données.

Ceci ouvre la réflexion sur la sélection des paramètres de rétention pour simuler l'adsorption sur des milieux complexes.

La première difficulté pour constituer un inventaire des paramètres de rétention est d'accéder à des données qui puissent être interprétables suivant le formalisme du modèle. Dans le cas du MSIE, des isothermes établies sur une large gamme de pH et de concentration sont requis. Dans l'idéal, quatre isothermes par élément considéré sont nécessaires pour acquérir les coefficients de sélectivité pour 4 sites de sorption, sans compter la courbe de saturation pour déterminer leurs capacités d'échange. Ceci est rarement le cas. Dans le cadre de sa thèse, A. Wissocq n'a trouvé dans la littérature qu'une seule isotherme en concentration acquise par Missana et al. (2014) et exploitable selon le formalisme MSIE, ce qui a engendré de fortes incertitudes sur les coefficients de sélectivité du Cs^+/H^+ .

De même, une attention doit être portée sur la concentration en sel de fond utilisée lors de l'acquisition de ces isothermes. La solution doit être suffisamment diluée pour maintenir les particules en suspension, sans orientation particulière ni floculation, et suffisamment concentrée pour que le cation majoritaire reste compétiteur vis-à-vis du cation étudié. Ceci implique de choisir un rapport solide/solution approprié.

Les simulations de la rétention du Cs^+ et Zn^{2+} sur divers sols ont montré la nécessité d'augmenter la valeur de CE_{X0} pour décrire au mieux les isothermes de sorption. Une des explications repose sur la représentativité de la valeur de CE_{X0} ou la similitude de rétention entre une illite sédimentaire et pédologique. La valeur de CE_{X0} de l'illite du Puy diffère selon les auteurs et selon la nature de l'élément en trace et sa valence. La détermination expérimentale de CE_{X0} repose sur la position du point d'inflexion sur l'isotherme en concentration, relatif à la saturation de ce site par un élément en trace. La précision et le nombre de données impacte grandement la valeur. De plus le choix du cation majeur compétiteur en échange avec des éléments en trace ainsi que leur rapport de sélectivité vis-à-vis de ce site spécifique contraint la localisation du point d'inflexion.

Du point de vue de la modélisation, les paramètres de rétention pour simuler l'adsorption de l'illite dans les sols sont considérés comme assimilables à ceux d'une illite sédimentaire. En effet, il est beaucoup plus aisé d'extraire et purifier une illite issue de gisement que d'un sol. Cependant, il est connu que dans un sol, les phyllosilicates sont de plus petite taille et moins bien cristallisés que ceux d'un gisement. Soumis à la pédogénèse, ils sont souvent altérés. De ce fait, les surfaces réactives, et donc la capacité d'échange des sites réactifs, peuvent être différentes. Ceci semble affecter particulièrement le site de faible capacité et de forte sélectivité.

Ceci ouvre la perspective vers de plus vastes travaux sur la réactivité chimique des phyllosilicates des sols afin d'accéder à des modélisations plus précises, et donc vers un caractère prédictif. Les travaux de Dzene et al. (2015) sur la vermiculite ont montré des différences de réactivité selon la taille des particules. Ceci mérite un engagement dans cette voie concernant l'illite. De même, les travaux anciens sur la sorption du Cs sur la biotite et l'hydroxy-biotite amènent à s'intéresser à des stades d'altération de l'illite en transition avec la vermiculite ou la smectite.

Une autre perspective de ces études oriente vers la compétition entre plusieurs éléments en trace vis-à-vis des sites de sorption. Quelques études qualitatives traitent de ce sujet. A ce jour, la modélisation de la rétention traite chaque contaminant indépendamment l'un de l'autre, avec des K_d pour chaque élément. L'effet de compétition n'est pas abordé en mettant en présence plusieurs contaminants pour vérifier les choix de modélisation. Ainsi, la compréhension de ces mécanismes permettrait d'aborder les contextes à multi-contaminants avec une meilleure appréhension des comportements des contaminants.

3.6 Résumé des points importants abordés dans ce chapitre

La réactivité chimique des minéraux argileux a été abordée selon le processus d'adsorption/désorption d'éléments majeurs et traces. Deux approches ont été sélectionnées et critiquées, le modèle « Kd » et un modèle thermodynamique des échangeurs d'ions multi-site. Les questions majeures sont : quelle est la pertinence du choix d'un modèle empirique ou thermodynamique et quelles en sont les limites d'application ?

La description de l'échange d'ion suivant le modèle MSIE permet d'approfondir la compréhension de la rétention chimique sur les minéraux argileux : les sites d'adsorption sont une caractéristique intrinsèque des phyllosilicates. Ainsi, les phyllosilicates TOT peuvent être décrits par quatre sites dont les capacités d'échange peuvent être déterminées expérimentalement. Leurs coefficients de sélectivité exprimés par rapport au H^+ procurent une grande flexibilité de modélisation surtout des contextes chimiques complexes. La localisation spatiale de ces sites définis selon leur réactivité chimique (densité, intensité des charges) sur la structure requiert des mesures physiques complémentaires capables de détecter des éléments en trace. Néanmoins, sur la base du comportement de divers éléments traces vis-à-vis de ces sites et de l'évolution de la structure en fonction de la concentration et de la nature des cations, une association structurale de ces sites peut être proposée : le site de forte affinité et faible capacité et deux sites majeurs peuvent être associés à la dynamique de l'espace interfoliaire et aux surfaces basales ; un site associé aux hydroxyles de bordure. La réversibilité est une condition de qualification du processus d'adsorption sur une surface chargée. Jusqu'à présent controversée, il a été montré que l'adsorption du Cs sur l'illite est bien réversible quelles que soient les concentrations en Cs. Par ailleurs, la prise en compte de la réversibilité partielle de l'adsorption du Cs sur la vermiculite à forte concentration en Cs pour la détermination des coefficients de sélectivité a nécessité une adaptation du modèle MSIE.

Cette approche de modélisation rend possible l'additivité de la rétention des phases constitutives d'un milieu poly-phasique. Néanmoins, elle requiert une base de donnée conséquente et représentative des phases présentes. Ceci s'est avéré limitant pour simuler la rétention d'éléments en trace dans les sols. Malgré cela, son avantage est qu'elle reste plus prédictive que l'approche « Kd » qui par essence est contextuelle.

4 Modélisation du transport réactif d'éléments en trace

4.1 Introduction

Les processus de transport réactif, c'est-à-dire l'advection, la dispersion et la diffusion associés à des réactions chimiques impliquant la précipitation, la dissolution ou l'adsorption-désorption, contrôlent généralement la migration des contaminants dans les milieux naturels. Ils entraînent une migration retardée, exprimée par un retard par rapport aux traceurs de l'eau ou par des traînées sur des courbes de percée (Liu et al., 2017). La dépendance du transport réactif par rapport au temps nécessite d'examiner à la fois les processus de transport et les formalismes de réactivité utilisés dans les approches de modélisation. De nombreux modèles de transport réactif ont ainsi été développés ces dernières décennies dans le cadre de l'évaluation de sûreté de stockage profond de déchets radioactifs de haute activité ainsi que pour la surveillance de l'environnement. Afin de prévoir la migration des éléments majeurs et traces dans les milieux poreux, le choix du modèle de transport réactif approprié consiste en une étape primordiale. Il repose entre autre sur la compréhension du comportement des radionucléides et du mode de transport associé dans le contexte étudié. Une réflexion se pose sur le

choix du modèle Kd ou du modèle thermodynamique, au même titre que sur le choix de l'équation de transport (Loi de Fick, ADE, MIM...).

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). Différents coefficients de retard peuvent être proposés basés sur des valeurs de Kd issues de la littérature, de mesures ponctuelles ou d'isothermes de rétention. Ceci implique que la concentration de l'élément cible et la force ionique de la solution poreuse soient invariables, ce qui est rarement le cas en conditions naturelles, notamment lors d'un flux de matière. Cependant, cette hypothèse de Kd constant a été utilisée pour traiter le transport des radionucléides en champ lointain en condition de stockage profond. En effet, à long terme et hors perturbations physico-chimiques majeures, ces conditions aux limites peuvent être vérifiées. En champ proche, la force ionique du milieu joue sur la porosité accessible, la double couche diffuse et la valeur de Kd (Samper et al., 2010). Cette dernière diminue avec la force ionique croissante. Cependant, en raison de sa simplicité et de la perspective d'un état d'équilibre chimique à long terme, cette approche est souvent choisie. Ces coefficients de retard peuvent également être intégrés dans les équations de transport à double porosité comme les modèles mobile-immobile ou à double perméabilité (van Genuchten et Šimůnek, 1996, Gerke et al., 1993, Fesch et al., 1998). Malgré une description plus complète du transport en milieu poreux, ces modèles de transport réactif reposent sur des hypothèses de réactivité chimique qui limitent leur domaine d'application, à fortiori leur prédictibilité.

Une seconde approche consiste à coupler une équation d'advection-dispersion ou une équation de Fick à un modèle thermodynamique plus élaboré décrivant les réactions impliquées, et validé auparavant en conditions statiques. Les réactions chimiques à l'interface solide-liquide peuvent être conceptualisées par des modèles d'échanges d'ions. Cette approche plus robuste permet de tenir compte chimiquement de la variabilité des conditions du milieu. Les modèles de complexations de surface ont fréquemment été utilisés dans le cadre du stockage de déchets, dans des systèmes physico-chimiques complexes avec des assemblages de minéraux (Davis et al., 2004, Jakob et al., 2009, Van Loon et al., 2009, Tachi et al., 2011). Cependant, cette approche s'avère limitée ou très complexe pour traiter des mélanges de phases minérales (Voegelin et al., 2000, Vulava et al., 2002, Tertre et al., 2013) dû à la difficulté de paramétrer des interactions électrostatiques aux interfaces solide/solide. Par ailleurs, des modèles d'échange d'ions classiques couplés à l'équation d'advection-dispersion ont été privilégiés pour interpréter le transport réactif dans des sols et sédiments. Cependant, 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, les coefficients de sélectivité obtenus en batchs sous-estimaient le retard associé à l'adsorption de Cs lors des expériences en colonne. Cette différence a pu être expliquée en partie par le temps de séjour supérieur en colonne comparé au batch. Les paramètres de rétention (concentration de sites, coefficients de sélectivité) obtenus en batchs ont donc dû être ajustés afin de pouvoir reproduire le comportement du Cs en conditions dynamiques. Voegelin et al. (2000), Vulava et al. (2002) et Lu et al. (2014) ont cependant 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 réactifs couplent le transport à des modèles d'échange d'ions multi-sites basés sur différentes conventions (Gaines-Thomas, 1953, Ly et al., 1992, Cernik et al., 1996).

Voegelin et al. (2000) et Vulava et al. (2002) décrivent un sol à composés multiples comme un seul échangeur multi-site et montrent que la simulation avec un modèle d'échange d'ion multi-site concorde mieux avec les données qu'un modèle mono-site (équivalent à un Kd). Voegelin et al. (2000) a également mis en évidence l'importance de connaître précisément la CEC dans les conditions expérimentales. Le modèle des échangeurs d'ions multi-sites MSIE, détaillé précédemment, a

également été utilisé par Lu (2013) pour simuler le transport d'éléments majeurs et du Zn en trace dans une colonne de sol saturée. Ce couplage du MSIE avec l'ADE 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 montmorillonite du Wyoming présente dans ce sol. Les données simulées en couplant au transport les modèles de rétention de Bradbury et Baeyens (1999), Voegelin et al. (2000) et Vulava et al. (2002) n'ont pas correctement reproduit le comportement des cations Na^+ et Ca^{2+} ni le pH. En effet, ces modèles ne prennent pas en compte les réactions d'échange avec le proton pour tous les sites. Néanmoins, le couplage de l'ADE avec le modèle des échangeurs d'ions multi-sites a permis de reproduire correctement les données obtenues par Voegelin et al. (2000), montrant ainsi la robustesse de ce modèle pour décrire le comportement des cations majeurs lors du transport dans un assemblage complexe. Cependant, certains points restent encore à éclaircir quant à l'utilisation de ce modèle pour décrire le comportement d'éléments en trace. En effet, le comportement du Zn en trace n'a pas pu être reproduit correctement par Lu (2013).

Le couplage de ces modèles thermodynamiques avec les modèles de transport double porosité a également été abordé dans quelques études. La contrainte majeure repose sur le nombre de paramètres de transport et de rétention répartis entre la partie mobile et immobile, non mesurables et par conséquent à ajuster. Néanmoins, Szenknect et al. (2008) ont montré la prédominance de l'écoulement en milieu insaturé sur le transport réactif du ^{85}Sr dans une colonne de sable provenant du site de Tchernobyl. 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 avec le code RETRASO.

Outre ce bilan non exhaustif de la littérature, il convenait de tester l'applicabilité du modèles d'échange d'ion multi-site (MSIE) couplé à une ADE pour simuler le transport d'éléments traces (Sr, Cs, Zn) dans les matériaux naturels. A la différence des études antérieures, les propriétés de rétention des matériaux ont été prises en compte par l'approche d'additivité basée sur leurs compositions minéralogiques en phases réactives. Ceci a été appliqué au transport du Sr et du Cs dans un sédiment grés-argileux dans la thèse de A. Wissocq (2017) et au transport du Sr et Zn dans l'horizon Bt d'un luvisol dans le cadre de mes travaux (Latrille et al., 2017, 2021 [PR9, A18, IO18], Wissocq et al., 2017 [IP13]) et le stage de K. Moknine (2014, co-encadré avec C. Beaucaire). En outre, la performance de notre approche de modélisation a également été comparée aux résultats de simulation obtenus en considérant une approche Kd, qui est couramment utilisée dans les calculs d'impact environnemental. La sensibilité de l'approche additive a été testée en comparant des simulations de transport de Sr réalisées à partir des données acquises par Latrille et al. (2017 [PR9]) avec des données issues d'expériences dans une colonne remplie d'un grès argileux (à l'échelle du centimètre et du décimètre) réalisées dans la thèse de A. Wissocq (2017). Pour cela, l'influence de i) l'abondance des minéraux et ii) des paramètres réactifs de ces minéraux, sur les résultats de la simulation a été évaluée. Pour ce faire, nous avons utilisé des courbes de percée établies sur la base de deux colonnes d'échelles de longueur différentes. Afin d'explorer la portée de cette approche, un horizon de sol Bt (Latrille et al., 2017 [PR9], Lu et al., 2014) a été choisi avec des abondances relatives d'illite et de smectite différentes de celles trouvées dans le grès argileux. Les simulations ont été réalisées en couplant l'équation d'advection-dispersion (ADE) avec le modèle d'échangeur d'ions multi-sites (MSIE) en utilisant à la fois la base de données des propriétés de sorption de l'illite et de la smectite établie dans des expériences en batch par Wissocq et al. (2018), et les paramètres d'entrée expérimentaux spécifiques relatifs à chaque condition opératoire. Ainsi les limites d'application du MSIE et du Kd couplés à l'ADE ont été soulevées et discutées (section 4.3 et 4.4).

4.2 Approche de modélisation et d'expérimentation du transport réactif

4.2.1 Modèles de transport réactif

A l'équilibre chimique, la réactivité chimique pour un élément trace résulte en un coefficient de retard R par rapport à l'eau. Associé à l'équation d'advection-dispersion (ADE), le transport réactif s'exprime par :

$$R_{(x)}\theta_{(x)}\partial_t C(x,t) = -\partial_x(q_{D(x)}C(x,t) - \theta_{(x)}D_{(x)}\partial_x C(x,t)) \quad \text{Équation 4-1}$$

Avec q_D représentant la vitesse d'écoulement de Darcy (cm/h), θ représentant la porosité (-), C la concentration en soluté (mol/L), R le facteur de retard et D le coefficient de dispersion apparent (cm²/h). Le facteur de retard peut être calculé par l'équation suivante :

$$R = 1 + \frac{\rho Kd}{\theta} \quad \text{Équation 4-2}$$

Avec ρ représentant la densité de masse du solide et Kd le coefficient de distribution.

R peut dépendre de l'emplacement x lorsque ρ et θ sont variables dans l'espace. Notamment en milieu insaturé, suivant un gradient de teneur en eau dans le milieu poreux, R et C vont varier selon la teneur en eau. Dans le cas d'un milieu poreux avec une géométrie de l'espace poral et la distribution spatiale du support réactif homogènes, les paramètres de transport et la rétention chimique sont alors considérés comme uniformes avec x et constants. Le facteur de retard d'un traceur conservatif est égal à 1. La principale difficulté dans la description du transport réactif de soluté dans la zone non saturée réside dans l'existence de flux d'écoulement préférentiels au sein du milieu poreux. Ces différents flux résultent d'une hétérogénéité de la répartition spatiale de la teneur en eau et de ce fait d'une progression plus rapide ou plus lente de la solution dans le milieu poreux (cf. §2.5.3). La présence de macropores et d'une microporosité au sein du matériau va accroître ce phénomène et, de ce fait, dans les zones où l'eau s'écoule très rapidement, l'équilibre avec le solide n'a potentiellement pas le temps de s'établir (Šimůnek et al., 2003).

L'équation de Richards ne permet pas de prendre en compte l'existence de flux préférentiels dans les macropores dans un milieu poreux car l'équation est moyennée sur un VER. Néanmoins, cette équation peut se coupler avec une équation de bilan de masse pour décrire les transferts entre les régions mobile et immobile ou double porosité (Šimůnek et al., 2003). Elle s'exprime par :

$$\frac{\partial \theta_m}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K(h) \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right) - S_m - \Gamma_w \quad \text{et} \quad \frac{\partial \theta_{im}}{\partial t} = -S_{im} + \Gamma_w \quad \text{Équation 4-3}$$

Avec S_{im} et S_m des termes sources pour les régions immobiles et mobiles, Γ_w représente le taux de transfert entre les régions mobile et immobile.

Par ailleurs, pour appliquer les paramètres de rétention acquis dans des milieux multi-composants dispersés (c'est-à-dire des expériences en batch) à des milieux compactés (c'est-à-dire une expérience en colonne ou sur le terrain), il faut supposer que la totalité des sites de sorption sont mis en jeu dans le processus réactif. Le retard peut être imputé à la fraction mobile et immobile et s'exprime par :

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} \left(1 + \frac{\rho_s K_d f'}{\theta_m} \right) + \frac{\partial C_{im}}{\partial t} \left(1 + \frac{\rho_s K_d (1-f')}{\theta_{im}} \right) = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_{im}}{\partial x^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial x} \quad \text{Équation 4-4a}$$

$$\frac{\partial C_{im}}{\partial t} \left(1 + \frac{\rho_s K_d (1-f')}{\theta_{im}} \right) = \alpha (C_m - C_{im}) \quad \text{Équation 4-4b}$$

L'approche réactionnelle par Kd linéaire peut se trouver rapidement limitante (Wissocq, 2017). L'une des méthodes possibles consiste à coupler un modèle d'échange d'ions à l'équation d'advection-dispersion en considérant,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C_{solution}}{\partial t} + \frac{\partial C_{adsorbé}}{\partial t} \text{ avec } C_{solution} \text{ et } C_{adsorbé} \text{ en mol/L}$$

Ou avec l'équation MIM

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = \frac{\partial C_{m,solution}}{\partial t} + \frac{\partial C_{m,adsorbé}}{\partial t} \text{ et } \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \frac{\partial C_{im,solution}}{\partial t} + \frac{\partial C_{im,adsorbé}}{\partial t}$$

Le couplage du modèle MSIE avec l'ADE a été pratiqué dans les travaux de thèse de Wissocq (2017) ainsi que ceux sur le transport du Sr^{2+} et Zn^{2+} dans une colonne d'horizon B_t d'un luvisol (Latrille et al., 2021 [A17], [IO18]). Le code HYDRUS-1D a été utilisé pour simuler les expériences de traceur conservatif et de transport réactif en considérant l'approche de Kd constant. Des expériences de traceur réactif ont également été simulées en utilisant le module de transport multi-composant HP1 d'HYDRUS-1D (Jacques et Šimůnek, 2010). Ce module couple HYDRUS-1D avec le code biogéochimique PHREEQC version 4 (Parkhurst et Appelo, 1999).

Le couplage du modèle MSIE avec le MIM rentre dans le périmètre de la thèse de J. Maillet (2021-2024, cf. § 6.2).

4.2.2 Approche expérimentale du transport en colonne

L'approche expérimentale adoptée pour les études de transport du Cs, Sr et Zn en milieu saturé repose sur des expériences de transport 1D en colonne. Les dispositifs comprennent des colonnes de taille centimétrique (7cm de long x 1cm de diamètre, Figure 4-1) et décimétrique (32cm de long x 5 cm de diamètre dans le dispositif BEETI Figure 2-1). Ces colonnes sont remplies de matériau remanié, séché et re-compacté à des densités apparentes s'approchant du milieu d'origine (grès argileux ou horizon B_t). Ces colonnes sont ensuite saturées et équilibrées avec la solution de fond ($CaCl_2$ à 10^{-2} mol/L) pour imposer le cortège cationique du système réactionnel. Pour atteindre l'équilibre, le volume de solution en circulation est de l'ordre de 200 à 500 volumes de pore.

Quelle que soit la taille de colonne, le principe des expériences est similaire (Figure 4-1). La solution de fond est aspirée par une pompe à débit constant et injectée par le bas de la colonne puis collectée à la sortie en haut de colonne. La solution contenant le traceur conservatif ou réactif est injecté au même débit soit par une boucle d'injection (colonne centimétrique) ou aspirée dans un flacon (colonne décimétrique). Des conductivimètres électriques et sondes pH sont placés en entrée et sortie de colonne. En sortie de colonne, la solution est collectée en fractions de volume égales à intervalle de temps régulier. Ces prélèvements permettent de contrôler le débit et d'analyser la composition des solutions.

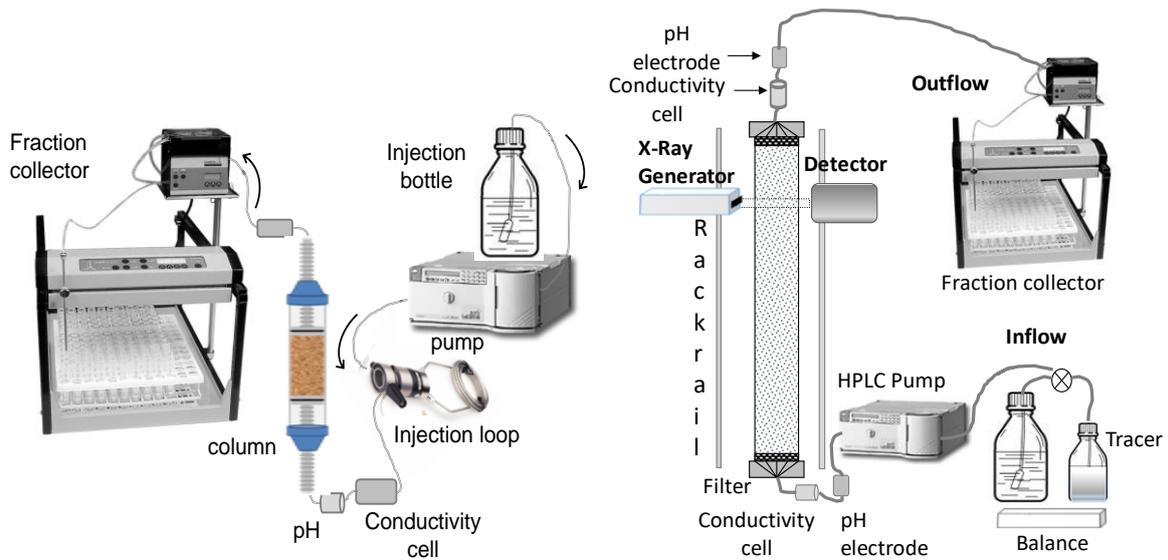


Figure 4-1 : Schéma des montages expérimentaux pour des colonnes centimétriques (diamètre 1cm x longueur 7 cm) et décimétriques (dispositif BEEI : colonne de diamètre 5 cm x longueur 32cm)

En première étape, des courbes de percées sont acquises avec des traceurs conservatifs (CaCl_2 , CaI , HTO) à différents débits pour qualifier les propriétés de transport de chaque colonne. Ainsi, les effets extra-colonne sur l'écoulement sont évalués. Ces courbes sont modélisées avec la méthode des moments temporels et en modélisation inverse du transport avec HYDRUS-1D (Figure 4-2), ce qui permet d'accéder à la porosité accessible et à la dispersivité. La porosité de remplissage de colonne est comparée à celle accessible au transport.

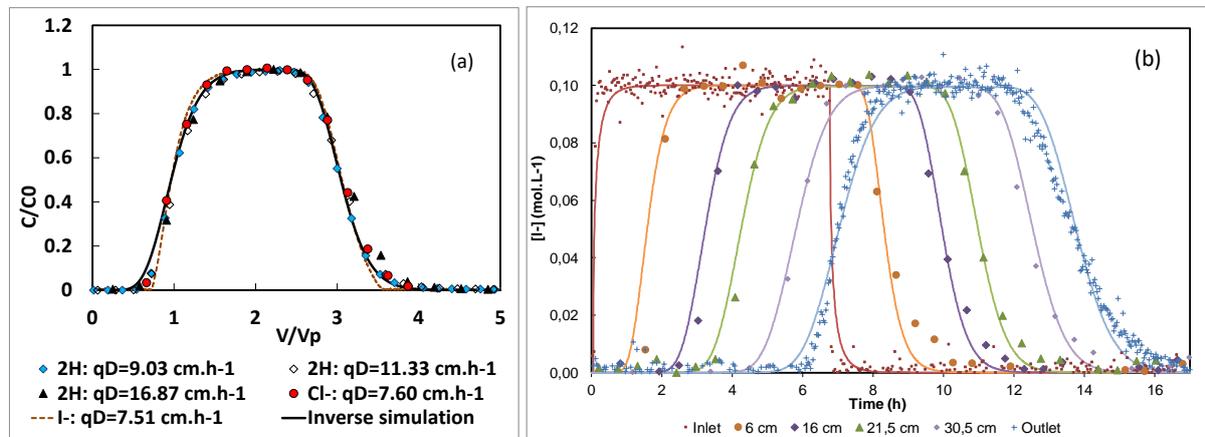


Figure 4-2 : Transport conservatif (a) dans la colonne centimétrique avec I^- , Cl^- et ^2H et (b) dans la colonne décimétrique décrite par des courbes de concentration d'iode en fonction du temps enregistrées à 4 positions des 8 acquises le long de la colonne ($x = 6 \text{ cm}$, 16 cm , 21.5 cm and 30.5 cm à partir du bas de colonne). Les courbes d'entrée et de sortie sont acquises avec le traceur CaI_2 par conductivité électrique. Les courbes simulées sont en trait plein.

En seconde étape, des courbes de percées sont acquises avec les traceurs réactifs à différents débits. Ces courbes sont alors exprimées en concentration normalisée à la concentration injectée (C/C_0) en fonction du volume de solution écoulee normalisé au volume de pore. Ceci permet de mettre en évidence des processus réactionnels autres que l'échange d'ion au cours du transport, par exemple des processus dépendants du temps comme une cinétique d'adsorption.

4.3 Bilan sur le transport réactif du Sr en milieu saturé

4.3.1 Modélisation avec l'approche Kd

Un coefficient de retard basé sur un Kd constant a été testé pour interpréter la réactivité du Sr, spécifiquement sur le grès argileux (thèse A. Wissocq, 2017, Latrille et al., 2021 [A17]). Il est attendu qu'une valeur de Kd du Sr établi à partir de l'isotherme d'adsorption en batch puisse globaliser les propriétés de rétention du matériau. En effet, Wissocq et al. (2018 [A12]) ont mis en évidence des valeurs de Kd constantes pour des concentrations en Sr en solution allant jusqu'à 10^{-3} M dans le cas de la sorption du Sr sur ce matériau. L'isotherme du Sr acquise sur d'autres matériaux et décrite par le modèle de Langmuir montre qu'un processus de sorption non linéaire, instantané et réversible contrôle la réactivité chimique du Sr (Rafferty et al., 1981, Szenknect et al., 2005). La cinétique d'adsorption du Sr étudiée par Galambos et al. (2013) sur des mélanges d'argile met en évidence un équilibre d'adsorption atteint en une minute. La réaction d'adsorption du Sr peut être considérée comme plus rapide que le temps de contact dans nos expériences de transport.

En effet, les quatre courbes de percée de Sr acquises sur la colonne centimétrique à des vitesses d'écoulement différentes (Figure 4-3a) se superposent. Ceci indique que le transport du Sr est indépendant de la vitesse d'écoulement dans ce contexte et montre l'absence d'un effet cinétique de sorption sur le transport du Sr dans ces conditions expérimentales. Les profils des courbes expérimentales sont bien reproduits par des simulations directes réalisées en utilisant le Kd issus des mesures de sorption en batch (Wissocq et al., 2018 [A12]) et le Kd estimé à partir de la modélisation inverse. Le Sr empreinte donc la porosité totale et les mêmes voies de transport (c'est-à-dire la même dispersivité) que les traceurs conservatifs. La valeur de Kd ajustée sur les données expérimentales (3,64 L/kg) est comparable au Kd moyen estimé à partir des mesures en batch ($3,68 \pm 0,4$ L/kg). Par conséquent, la disponibilité du site dans un milieu compacté reste la même que dans un matériau dispersé. Les courbes simulées se superposent aux données bien que l'intensité maximale du pic n'ait pas été atteinte. L'effet de la variabilité de la valeur de Kd est évalué à partir des simulations réalisées avec les valeurs maximale et minimale du Kd batch (3,28 et 4,09 L/kg respectivement). Les données expérimentales restent encadrées par les deux courbes. Cependant, les valeurs d'intensité maximale du pic et sa position dans le temps sont sensiblement éloignées des données expérimentales. Cela confirme que le Kd est un paramètre très sensible lorsqu'il s'agit de simuler le transport réactif dans les colonnes. Par conséquent, le Kd déterminé dans des conditions statiques peut être utilisé pour décrire le transport du Sr dans le grès argileux si des incertitudes assez fortes peuvent être tolérées (critères de sûreté par exemple).

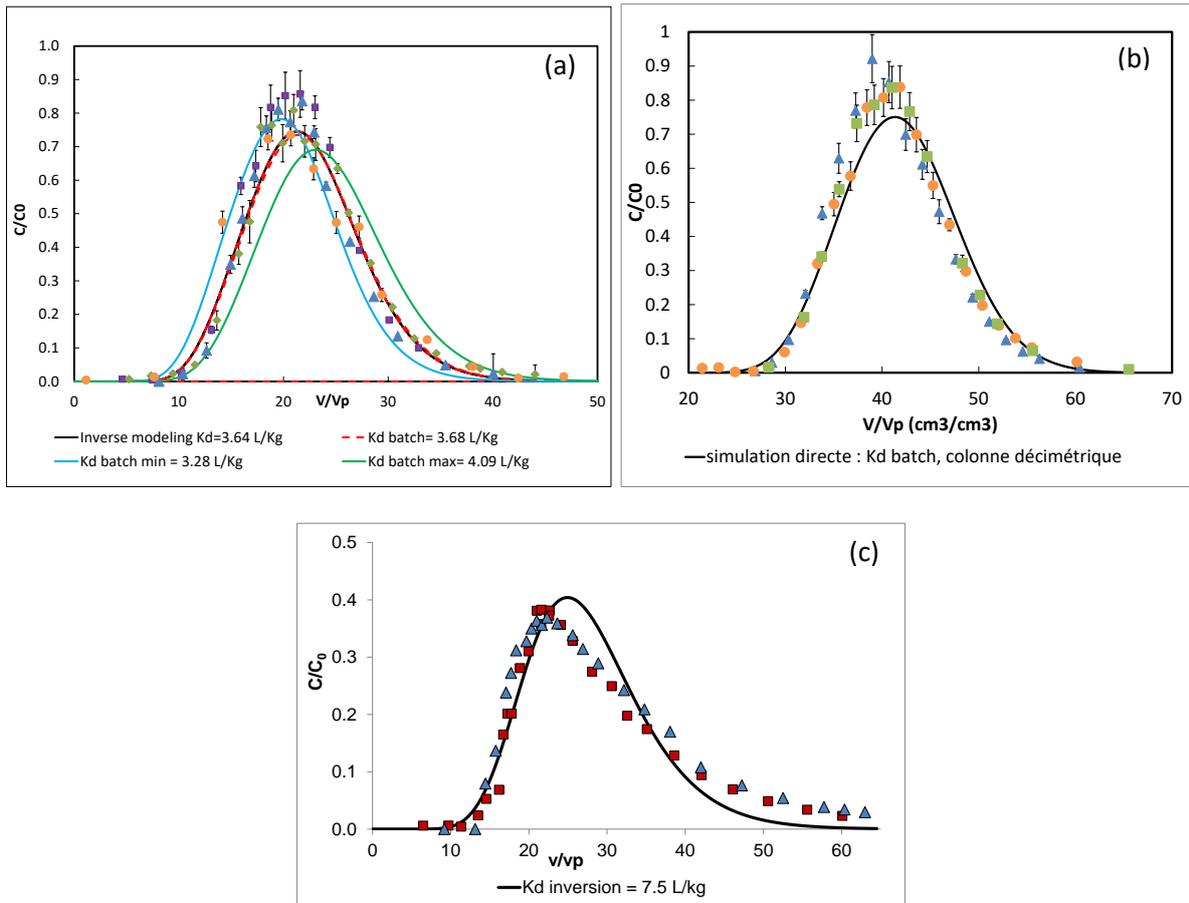


Figure 4-3 : Courbes de percée du Sr acquises à différentes vitesses d'écoulement dans (a) la colonne centimétrique de grès argileux (carrés violets à 7,27 cm.h⁻¹, triangles bleus à 11,73 cm.h⁻¹, losanges verts à 16,14 cm.h⁻¹ et cercles oranges à 22,33 cm.h⁻¹) ; (b) la colonne décimétrique de grès argileux (cercles oranges à 1,95 cm.h⁻¹, carrés verts à 1,39 cm.h⁻¹ et triangles bleus à 1,01 cm.h⁻¹) ; et (c) la colonne centimétrique de Bt horizon (carrés rouges à 8,66 cm.h⁻¹ et triangles bleus à 10,66 cm.h⁻¹). Ces données sont comparées aux résultats de simulation directe obtenus avec le K_d batch ((a) et (b)) ou de simulation inverse pour optimiser la valeur de K_d ((c) et (a)).

Lorsque l'approche K_d est appliquée à une quantité de milieu poreux plus grande, l'effet de l'hétérogénéité du matériau à petite échelle est attendue sur les courbes de percée. Ceci ne se répercute pas visiblement au niveau du transport mais sur la réactivité chimique. En effet, les expériences de transport de Sr réalisées sur la colonne décimétrique remplies du même matériau à trois débits différents (Figure 4-3b) montrent des courbes de percée en adimensionnel superposées. La simulation directe réalisée en utilisant la valeur K_d basée sur les expériences de sorption en batch ($K_d = 6,44$ L/kg) se superpose bien au temps d'arrivée et de trainée des données, mais n'atteint pas l'intensité maximale du pic. Ce décalage peut être attribué à l'incertitude sur la teneur en argile, ce qui influe sur la valeur de K_d . En effet, des hétérogénéités locales d'empilement de faible étendue ($\pm 2\%$ de la teneur en argile) ont été enregistrées pendant le processus de remplissage de la colonne décimétrique (Figure 2-4). Néanmoins, il peut être aussi dû à l'approche de description de la réactivité chimique par son assimilation à un site réactif moyennant la réactivité globale du matériau.

La vitesse d'écoulement, la porosité totale et la dispersivité expérimentales ont été utilisées pour la simulation inverse de la courbe de percée de Sr sur la colonne centimétrique remplie de l'horizon Bt (Figure 4-3c). Dans ce cas, cette courbe ne s'ajuste pas de manière satisfaisante aux données expérimentales (K_d optimisé à 7,50 L/kg), montrant une valeur maximale retardée et une trainée plus courte. Dans ce cas, la modélisation du transport du Sr avec un K_d n'est pas satisfaisante.

A partir de ces trois cas d'étude réalisés sur le Sr, la valeur du K_d obtenue avec des données de batch sur le matériau étudié procure une estimation assez fiable du temps de sortie et de la distance parcourue par le Sr. Cependant, le K_d représente le paramètre le plus sensible dans le transport réactif et son incertitude et sa variabilité doivent être considérés dans la précision des résultats de simulation attendue. La quantité de matière réactive, exprimée à travers la CEC, le contexte physico-chimique, la concentration en élément étudié ainsi que la nature du matériau contribuent à cette incertitude. La nature du contaminant est aussi un facteur déterminant car la réactivité d'un matériau diffère selon l'élément. Un regard critique doit être alors porté à l'égard des valeurs de K_d fournies par des bases de données établies dans des contextes différents. Se voulant valeur enveloppe pour traduire une préconisation pénalisante sur le devenir d'une contamination, la valeur de K_d intégrée à un modèle de transport peut amener à des valeurs aberrantes.

4.3.2 Modélisation par le couplage de l'ADE avec le modèle MSIE

Le couplage de l'ADE avec le modèle MSIE a été appliqué à la simulation des données précédentes (Figure 4-3). Les proportions de phases (illite et smectite) dans chaque colonne sont recalculées par rapport à la masse de solide introduite dans chaque colonne et la proportion d'argile contenue. Les résultats de simulation (Figure 4-4) montrent que le modèle de transport décrit par une ADE couplée au modèle thermodynamique MSIE permet de reproduire précisément les courbes de percée du Sr aux deux échelles de colonne (centimétrique et décimétrique). Le test de sensibilité sur la prise en compte du site de faible capacité et forte affinité de l'illite montre qu'il occupe une fonction déterminante dans le transport du Sr bien que de faible capacité d'échange. Ceci révèle aussi que la description du système réactif par l'additivité de l'illite et de la smectite donne un résultat de simulation plus précise qu'un K_d .

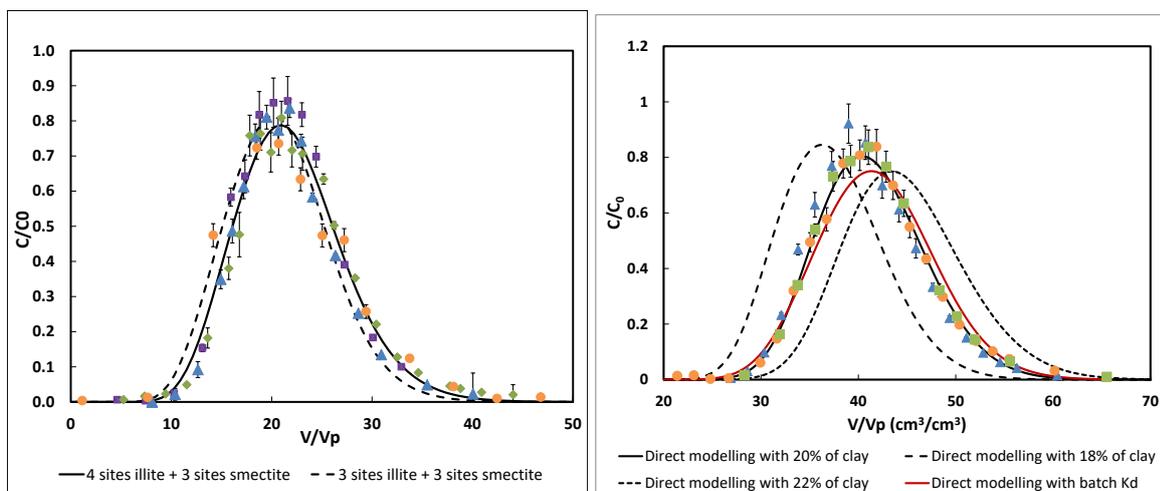


Figure 4-4 : Courbes de percée du Sr acquises à différentes vitesses d'écoulement dans (a) la colonne centimétrique de grès argileux (carrés violets à $7,27 \text{ cm.h}^{-1}$, triangles bleus à $11,73 \text{ cm.h}^{-1}$, losanges verts à $16,14 \text{ cm.h}^{-1}$ et cercles oranges à $22,33 \text{ cm.h}^{-1}$) ; (b) la colonne décimétrique de grès argileux (cercles oranges à $1,95 \text{ cm.h}^{-1}$, carrés verts à $1,39 \text{ cm.h}^{-1}$ et triangles bleus à $1,01 \text{ cm.h}^{-1}$. Simulation en considérant 3 sites majeurs ou 4 sites de l'illite (a) ; Simulations obtenues avec 22 % d'argile (pointillé noir), 20 % d'argile (trait plein noir) et 18 % d'argile (ligne en tirets) en considérant trois sites pour la smectite et quatre sites pour l'illite (b).

L'effet de l'abondance minérale sur les résultats de simulation du transport du Sr a été testé sur les résultats expérimentaux acquis à l'échelle décimétrique. Les hétérogénéités locales d'empilement ($\pm 2\%$ de la teneur en argile) et l'incertitude sur la teneur en argile (environ 2%) expriment la variabilité de la fraction argileuse le long de la colonne. Cela implique une variation de la CEC dans le matériau de remplissage de $\pm 0,012 \text{ eq.kg}^{-1}$, ce qui équivaut à une variabilité de la capacité de sorption (c'est-à-dire du nombre de sites). Seul l'effet cumulatif des variations de la fraction argileuse est restitué en

sortie de colonne (courbes de percée de Sr disponibles uniquement en sortie de la colonne décimétrique). Les simulations ont donc été effectuées à différentes teneurs moyennes en fraction d'argile, puis comparées aux données expérimentales afin de tester la sensibilité des résultats de la simulation à la variabilité de la CEC (Figure 4-4b). Il est à nouveau montré que la réactivité chimique du matériau a un rôle majeur dans le transport réactif. Notamment, la proportion des phases, leur abondance et la description de leur réactivité par 3 ou 4 sites influent sur la précision du résultat de simulation.

4.4 Limite du modèle de transport réactif ADE couplée au MSIE.

Une démarche similaire a été appliquée aux résultats expérimentaux de transport du Sr dans la colonne centimétrique remplie de l'horizon Bt (Figure 4-5). Pour ces simulations directes, le système réactif est décrit selon une proportion d'illite et de smectite en adéquation avec la CEC et la proportion d'argile du sol. La réactivité de l'illite et de la smectite sont assimilées à celle des phases pures décrites suivant le formalisme MSIE, soit l'illite du Puy et la montmorillonite SW-2. Dans ce cas, les courbes de percée ne montrent pas de dépendance au temps. Les temps de percée des simulations directes sont néanmoins anticipés par rapport aux données. Les tests de sensibilité aux paramètres de rétention ont montré la nécessité d'augmenter le nombre et la sélectivité du site X_0 de l'illite, comme observé sur l'adsorption du Cs sur des sols (§3.5.3). Ceci conforte le fait que la réactivité chimique des phyllosilicates des sols diffère de celle des phyllosilicates de milieu sédimentaire.

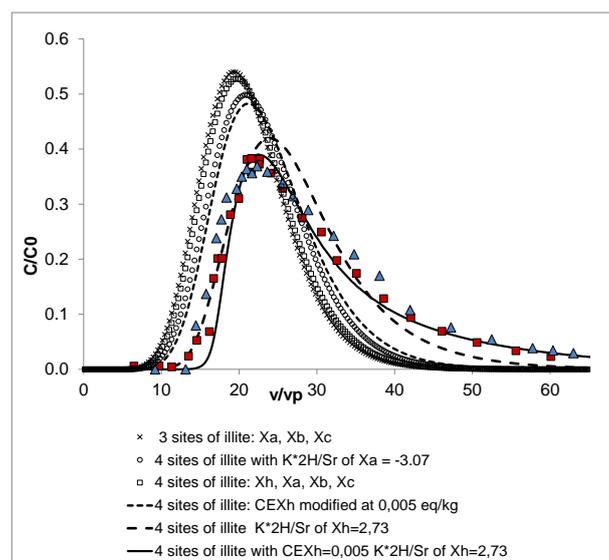


Figure 4-5 : Simulations des courbes de percée de Sr pour tester la sensibilité à la description du système réactif suivant le formalisme du MSIE. Données acquises sur l'horizon Bt du luvisol à deux vitesses d'écoulement différentes (points bleus et rouges). Les simulations considèrent la dispersivité déterminée avec un traceur conservateur à 0,33 cm et 18 % de teneur en argile.

Les travaux de A. Wissocq (2017) ont montré une description de la réactivité du grès argileux de Cadarache vis-à-vis du Cs relevant de l'additivité des propriétés de rétention de l'illite du Puy et de la montmorillonite SW-2. L'étude du transport du Cs dans ce matériau en colonne centimétrique a alors révélé des courbes de percée dépendantes du temps (Figure 4-6). Les arrivées des pics d'élution sont anticipées comparativement à la simulation réalisée avec le couplage ADE/MSIE et les propriétés de rétention de l'illite de Latrille et Bildstein (2022 [A19]) et de la montmorillonite de Wissocq et al. (2018) [A12]. Le bilan de masse n'est respecté que pour l'expérience menée à la plus faible vitesse d'écoulement.

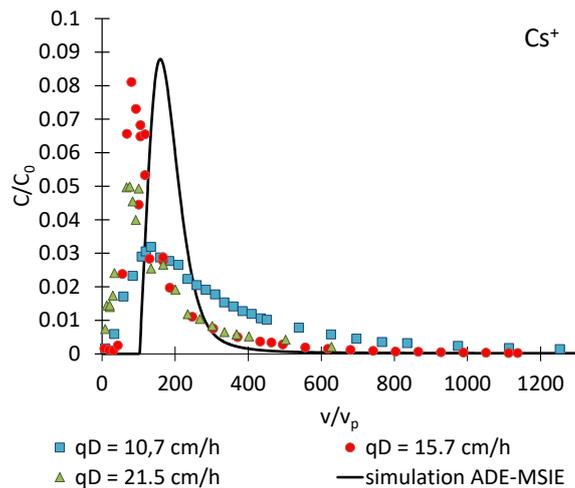


Figure 4-6 : Simulation directe et courbes de percée du Cs dans une colonne centimétrique de grès argileux à différentes vitesses d'écoulement (qD).

L'étude de Wissocq (2017) avait par ailleurs montré une cinétique d'adsorption du Cs sur ce matériau. Des cinétiques d'adsorption du Cs sur ce matériau ont été menées à différentes concentrations en Cs dans le cadre du stage M2 de M. Payen (2018, co-encadré avec O. Bildstein). En effet, l'adsorption du Cs sur ce grès argileux n'est pas linéaire avec la concentration. Décrite selon le MSIE, les sites de sorption de l'illite et de la montmorillonite sont impliqués avec des contributions majoritaires variables avec la concentration en Cs, en relation avec leur sélectivité et leur abondance dans le milieu. Ainsi, il a été montré que les cinétiques d'adsorption sont d'autant plus lentes que la concentration en Cs est élevée. Par ailleurs, un comportement similaire est montré avec des cinétiques de sorption du Cs sur l'illite du Puy. La cinétique de sorption du Cs sur la smectite étant de faible ampleur (Missana et al., 2004), celle observée sur le grès argileux est par conséquent majoritairement attribuée à la composante illitique. De plus, les cinétiques de désorption du Cs sur l'illite sont plus rapides que celles d'adsorption. Il est alors nécessaire de décrire les cinétiques d'adsorption et de désorption selon un modèle cinétique multi-site en considérant la sélectivité de chaque site (cf. § 6.1.2).

Par ailleurs, les courbes de percée du Zn^{2+} acquises sur la colonne d'horizon Bt de luvisol (Figure 4-7) et exprimées en C/C_0 versus v/v_p montrent une arrivée du Zn conforme à celle attendue par simulation. Cependant les courbes présentent des intensités maximales et des trainées différentes selon la vitesse d'écoulement. De même que le Cs, le bilan de masse est respecté uniquement pour la vitesse d'écoulement la plus faible. Ceci suggère (1) la présence d'une phase secondaire, très sélective vis-à-vis du Zn et non prise en compte dans le modèle de rétention, qui retient partiellement le Zn introduit ; (2) une cinétique de désorption beaucoup plus lente que celle d'adsorption.

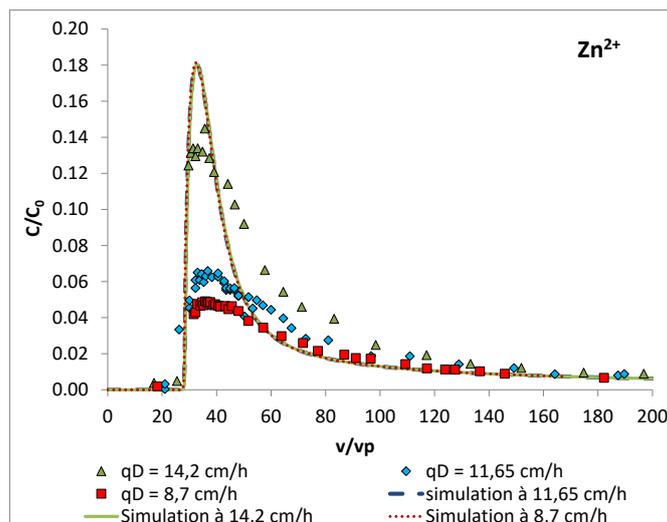


Figure 4-7 : Simulations directes et courbes de percée du Zn^{2+} acquises sur la colonne d'horizon Bt de luvisol à différentes vitesses d'écoulement.

Ces résultats de transport réactif soulèvent plusieurs questions. Quels paramètres réactifs choisir pour décrire la réactivité d'un sol ? Peut-on se satisfaire d'une simplification de la réactivité chimique d'un système dès que l'on aborde un milieu complexe comme un sol ?

Cependant, des simplifications sont malgré tout indispensables lorsque l'on veut s'orienter vers une modélisation opérationnelle, notamment dans le cadre de la migration de contaminants dans les sols vers la nappe phréatique et dans l'optique d'apporter des éléments de décision sur leurs remédiations. Bien que le modèle tel que décrit précédemment reste non prédictif, des voies d'améliorations se précisent, par la prise en compte de certaines phases mineures, les cinétiques d'adsorption et l'enrichissement de la base de donnée. D'ores et déjà, il a pu être vérifié que l'expression de la réactivité chimique suivant le formalisme du MSIE dans le transport réactif permet d'accéder à la compréhension et à la description de la réactivité chimique d'un système de manière plus précise qu'un K_d .

4.5 Résumé des points importants abordés dans ce chapitre

L'applicabilité du modèle d'échange d'ion multi-site (MSIE) couplé à une ADE a été testée pour simuler le transport d'éléments traces (Sr, Cs, Zn) dans les matériaux naturels. Pour ce faire, des courbes de percée ont été acquises dans deux colonnes de longueurs différentes et deux matériaux, un sédiment grésio-argileux et un horizon Bt de luvisol. Les propriétés de rétention des matériaux ont été prises en compte par l'approche d'additivité basée sur leurs compositions minéralogiques en phases réactives. Par ailleurs, la performance de notre approche de modélisation a également été comparée aux résultats de simulation obtenus en considérant une approche K_d . Le K_d représente le paramètre le plus sensible dans le transport réactif et son incertitude et sa variabilité doivent être considérés dans la précision des résultats de simulation attendue. La quantité de matière réactive, exprimée à travers la CEC, le contexte physico-chimique, la concentration en élément étudié ainsi que la nature du matériau contribuent à cette incertitude. La nature du contaminant est aussi un facteur déterminant car la réactivité d'un matériau diffère selon l'élément. Un regard critique doit être alors porté sur des valeurs de K_d fournies dans des bases de données établies sur des contextes différents. Se voulant valeur enveloppe pour traduire une préconisation pénalisante sur le devenir d'une contamination, la valeur du K_d intégrée à un modèle de transport peut amener à des résultats de simulation aberrants.

Le couplage de l'ADE avec le modèle MSIE permet de reproduire précisément les courbes de percée du Sr aux deux échelles de colonne (centimétrique et décimétrique). Comme le Kd, la réactivité chimique du matériau, exprimée selon le formalisme de MSIE, a un rôle majeur dans le transport réactif. Notamment, la proportion des phases, leur abondance et la description de leur réactivité par 3 ou 4 sites réactionnels influent sur la précision du résultat de simulation.

L'expression de la réactivité chimique suivant le formalisme du MSIE dans le transport réactif permet d'accéder à la compréhension et à la description de la réactivité chimique d'un système de manière plus précise qu'un Kd. Cependant, ces deux approches restent limitées lorsque qu'il s'agit d'un matériau naturel complexe évolué comme un sol : l'approche Kd ne permet pas de décrire des traînées en milieu saturé et la base de donnée de rétention du MSIE n'inclue pas toutes les phases spécifiquement présentes. Bien que le modèle tel que décrit précédemment reste non prédictif, des voies d'améliorations se précisent, par la prise en compte de certaines phases mineures, les cinétiques d'adsorption et l'enrichissement de la base de donnée.

5 Apport de la physico-chimie des milieux naturels au développement de procédés de décontamination des sols

Ce chapitre, plus succinct que les précédents, est centré sur l'apport des caractéristiques physico-chimiques d'un milieu naturel pour délimiter un contexte dans lequel des procédés de décontamination doivent montrer leurs performances optimales. Bien que la définition d'un contexte physico-chimique soit l'étape première et *sine qua non* d'un scientifique spécialiste des milieux poreux naturels, il s'avère qu'elle peut apparaître secondaire pour d'autres scientifiques centrés sur une autre spécialité. Ainsi ce chapitre présente la synergie et la complémentarité de diverses disciplines pour amener à la résolution de problèmes environnementaux et sociétaux, illustrées par le projet DEMETERRES.

Suite à l'accident majeur survenu dans la centrale nucléaire de Fukushima Daiichi en 2011, le gouvernement japonais a pris la décision de décontaminer les sols radiocontaminés pour limiter l'exposition de la population à la radioactivité, maintenir l'activité agricole dans les zones impactées par les retombées radioactives tout en assurant la sécurité alimentaire. La solution immédiate mise en œuvre par les autorités japonaises fut de racler les dix premiers centimètres de sol et de les stocker en attendant leur retraitement, générant ainsi 22 millions de m³ de terres contaminées. Par ailleurs, les autorités françaises se sont interrogées sur les conséquences d'un tel accident, s'il survenait en France, et les méthodes de remédiation associées. Dans ce cadre, le projet PIA DEMETERRES (Développement de Méthodes bio et Eco-technologiques pour la remédiation raisonnée des effluents et des sols en appui à une stratégie de réhabilitation post-accidentelle), piloté par le CEA/DRF/BIAM en collaboration avec le CEA/DES, l'INRAE, le Cirad, l'IRSN, Orano et Véolia entre 2013 et 2020, a été initié pour rechercher et développer des technologies de remédiation des sols agricoles respectueuses de l'environnement.

Dans le cadre de ce projet, mes connaissances en sciences du sol ont été sollicitées pour (1) réaliser l'inventaire des grands types de sol en périphérie des 19 sites nucléaires majeurs français ; (2) l'apport des propriétés physico-chimiques des sols dans l'évaluation du comportement du césium et du strontium dans les sols en support aux procédés de remédiation. Ce travail se place en amont et constitue l'apport de données contextuelles définissant le contexte physico-chimique des sols types nécessaires à la compréhension et à la modélisation du comportement des radionucléides Cs et Sr dans les sols français (thèse de Brice Siroux) et à l'optimisation de procédés de décontamination de matrices solides. Deux technologies ont émergé de ce projet, développées et testées sur des sols agricoles

français et radio-contaminés japonais : le retraitement des sols par flottation particulaire et des phyto-technologies s'appuyant sur la phyto-extraction et la phyto-exclusion.

L'approche scientifique adoptée dans le cadre du projet DEMETERRES est déclinée en plusieurs étapes. En première étape, la sélection des sols cibles a reposé sur un inventaire de la typologie des sols dans un périmètre de 10, 20 et 30 km autour des 19 sites nucléaires français. Cet inventaire résulte de la superposition des cartes pédologiques et des cartes d'occupation des sols Corine Land Cover (tâche réalisée par le Junior Entreprise de l'AgroParisTech dont j'ai mené la supervision et l'interprétation des données compilées). Les critères de sélection des zones de prélèvement comprennent la représentativité spatiale des types de sols à l'échelle nationale, l'occupation des sols (priorité sous culture), leur valeur économique et leur accessibilité. Sur cette base, cinq grands types de sol ont été répertoriés et prélevés. Au champ, les prélèvements ont été restreints aux horizons de surface sous culture après retrait de la végétation. Des carottages ont contribué à décrire et déterminer la typologie des sols qui ont ensuite été caractérisés au laboratoire.

En seconde étape, les propriétés physico-chimiques de ces sols sont déterminées au laboratoire. Ces déterminations permettent d'identifier les phases minérales porteuses des radionucléides en support à la modélisation du comportement du Cs et du Sr dans ces sols (Thèse de B. Siroux, 2017 [A14, A18], et apportent les caractéristiques intrinsèques du milieu nécessaires aux procédés de phyto-remédiation et de flottation particulaire. Les résultats de la thèse de B. Siroux ont été présentés et discutés dans le chapitre 3.

- Concernant le **procédé de flottation particulaire en colonne**, la question posée est : quel est l'impact des propriétés des sols sur les conditions optimales de flottation?

Ce travail a été mené en collaboration avec S. Faure (CEA/DES/ISEC/DMRC/STDC/LPSD du CEA de Marcoule) et A. Ben Said (postdoc pendant le projet et actuellement au CEA/DES/ISEC/DMRC/SEAT/GTEM du CEA de Marcoule) et a conduit à deux publications (Ben Said et al., 2019 [A15], Ben Said et al. [AS20]) et trois présentations à congrès [IO16, IO17, IP14]. Le principe de ce procédé consiste à extraire les particules porteuses du Cs mises en suspension par une mousse générée par un flux d'air. La flottation des particules en voie aqueuse est assistée par un surfactant cationique qui neutralise les particules à charges négatives. Les particules contaminées devenues hydrophobes, ainsi attachées aux bulles, sont transférées dans une mousse qui s'accumule au sommet de la colonne où elle est aspirée. Ce procédé s'adresse donc particulièrement aux particules d'argile du sol connues pour leur affinité vis-à-vis du Cs. Le résidu de mousse (15 à 30 % du poids initial) concentre la radioactivité et est ensuite séché et conditionné pour son entreposage.

Il s'agit alors d'évaluer quels sont les paramètres du sol qui favorisent la capture des particules d'argile sans remobilisation du Cs et sans détérioration des qualités agronomiques des sols. Les caractéristiques physico-chimiques et la granulométrie de 4 sols français non contaminés sélectionnés pour ce projet ont été mises en regard des résultats de rendement d'extraction (masse extraite/masse initiale) et la granulométrie des particules extraites pour simuler un rendement de décontamination. Les paramètres clés de flottation sont le temps de résidence de la mousse, la proportion de surfactant et la taille et la nature des particules extraites.

Il a été mis en évidence que les caractéristiques des sols déterminantes sont: (1) le pH et le taux de saturation qui déterminent la capacité d'accroche du surfactant sur les particules du sol ; plus le sol est neutralisé (pH neutre à basique et saturé), plus le surfactant est sélectif des particules argileuses, à forte charge négative de surface ; (2) la taille des particules et leur nature. Les rendements d'extraction par flottation montrent que la quantité de surfactant conditionne le rendement d'extraction et que la masse de sol extraite est moindre pour les sols basiques et neutres plus ou moins saturés. L'analyse de

la distribution des tailles des particules extraites dans la mousse montre que les plus petites tailles de particules extraites sont issues des deux sols neutres et saturés, alors que des particules grossières sont extraites des sols acides. Par conséquent, un rendement d'extraction faible n'est pas synonyme d'une faible extraction de particules fines. Les sols acides désaturés montrent une forte capacité d'adsorption du surfactant du fait de la quantité importante de H^+ échangeable. Ainsi en diminuant la quantité de surfactant, la sélectivité pour les particules fines est améliorée. De même, en augmentant le temps de résidence de la mousse, les particules grossières sont éliminées de la mousse au profit des particules plus fines. En complément, les analyses par DRX confirment que les fractions granulométriques les plus petites sont enrichies en phyllosilicates.

Cette étude a permis de montrer que, d'une part le rendement d'extraction est déterminant lorsque l'on s'intéresse à une réduction de volume de terre contaminée, d'autre part, la sélectivité pour les particules fines, soit les plus réactives vis-à-vis des radionucléides, est alors déterminante lorsque l'on s'intéresse au taux de décontamination. Les conditions opératoires de flottation peuvent alors être ajustées en fonction des spécificités de chaque sol afin de favoriser la sélectivité.

- En vue d'optimiser les **procédés de phytoremédiation**, une compréhension des mécanismes de transfert sol/plante du Cs est incontournable pour la sélection des phénotypes de plante adaptés à la phytoextraction ou à la phytoexclusion. Les questions sous-jacentes sont:
 - quel est l'impact des propriétés du sol sur l'incorporation du Cs par les plantes?
 - quel est l'impact du feedback des plantes par l'exsudation de proton sur la composition de la solution du sol et la biodisponibilité des radionucléides?
 - quel est l'impact d'amendements potassiques sur la mobilisation du Cs du sol et par les plantes ?

Les résultats de mes apports pour la phyto-remédiation dans le cadre du projet DEMETERRES ne sont pas encore valorisés et ne sont donc pas détaillés. Néanmoins, conjointement à ce projet, une étude des mécanismes de transfert sol/plante du Cs a été initiée dans le cadre de la thèse de J. Dubus (2018-2022, en co-direction avec N. Prat-Léonhard au CEA/DRF à Cadarache, financement CFR CEA « Amont-Aval »).

La compréhension des mécanismes de transfert des ions entre le sol et la plante nécessite d'étudier la mobilité du Cs entre les différentes interfaces du système : le sol, la solution du sol et la plante. Les mécanismes en jeu sont complexes et dépendent d'un grand nombre de paramètres physico-chimiques. Au niveau de l'interface solide/solution, ils sont régis par l'échange d'ions impliquant l'adsorption/désorption à l'équilibre, les cinétiques d'adsorption/désorption en considérant les compétitions entre les cations majeurs (notamment K^+ , au comportement chimique similaire au Cs^+) et les protons. De plus, au cours de sa croissance notamment racinaire, la plante induit une modification des équilibres par effet rétro-actif. Ceci implique l'absorption et le relargage de cations majeurs et l'exsudation de H^+ . Par conséquent, les variations de concentration en Cs^+ , K^+ et H^+ au niveau des interfaces sont particulièrement ciblées. L'originalité de ce travail est d'évaluer l'impact des modifications des paramètres physico-chimiques du sol attendu lors du développement d'une plante en utilisant des solutions multi-élémentaires contenant les ions essentiels pour la croissance des plantes et de la vermiculite comme sol modèle. La première partie de ce travail de thèse s'est focalisée sur les mécanismes d'échange d'ions à l'interface solide/solution. Les propriétés d'adsorption et désorption du Cs de la vermiculite en présence de Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ ont été déterminées à partir d'isothermes de sorption en concentration et le bilan de masse en cation dans les solutions à l'équilibre. Il a été montré une adsorption non linéaire du Cs en fonction de la concentration en Cs.

L'échange est majoritaire avec le Mg^{2+} et le Ca^{2+} . La désorption du Cs est d'autant plus importante que la quantité de K^+ en solution est grande. Un collapse de l'espace interfoliaire de la vermiculite est mis en évidence consécutivement à l'incorporation de K^+ et Cs^+ , limitant la désorption du Cs localisé en interfoliaire. Lors de ces échanges à l'équilibre, les H^+ sont peu ou pas mis à contribution. Par ailleurs, l'effet du H^+ en simulation d'exsudation racinaire ($3 < pH < 7$) indique une désorption de Cs^+ supérieure avec la diminution du pH du milieu. De même, la concentration en K sur le prélèvement ou l'amendement de K sur le milieu contribue à la désorption du Cs conjointement à celle du Mg^{2+} et du Ca^{2+} . La désorption du Cs^+ est accrue en présence de K^+ . L'ensemble de ces résultats est présenté dans un article soumis [AS21]. Dans la seconde partie de ce travail en cours, le compartiment plante est placé en interaction avec le couple solide/ solution. Le taux d'incorporation dans la plante du Cs ainsi que les éléments majeurs de la solution sont suivis en parallèle de leur épuisement dans le substrat. Cette combinaison a pour objectif d'évaluer et de valider l'influence des paramètres ioniques et biologiques influençant le transfert du césium du sol vers la plante. Plusieurs lignées transgéniques d'*Arabidopsis thaliana* présentant des caractéristiques phénotypiques variables (souche sauvage et à sur/sous-excrétion de protons) sont sélectionnées afin de mettre en évidence le rôle des transporteurs racinaires spécifiques ou non du Cs^+ versus K^+ et des exsudats sur l'absorption du Cs. Ces résultats permettront la mise en perspective des résultats obtenus lors de la première étape.

Les bilans de ces actions constituent la base des projets initiés en 2021 en continuité avec ce projet. *In fine*, des solutions seront proposées pour réhabiliter les sols radio-contaminés grâce aux mousses de flottation particulière et aux végétaux.

6 Travaux en cours et perspectives

Ce chapitre présente les projets en cours et les perspectives possibles associées.

Le premier projet s'inscrit en continuité des travaux présentés dans ce manuscrit concernant la réactivité chimique des minéraux argileux. Il vise à une meilleure compréhension et description de la rétention d'éléments majeurs et traces sur des phases pures et la possibilité de transposition à des minéraux argileux issus d'un sol. En lien avec les travaux menés sur la phytoremediation, une évolution des modèles de cinétiques d'adsorption de contaminant est visée afin de modéliser les transferts entre le sol et la solution dans la zone rhizosphérique. Néanmoins, un regard est porté sur la valorisation des propriétés de sorption des phyllosilicates vis-à-vis des anions.

Le second projet est en continuité avec les travaux menés sur le transport réactif en milieu saturé et le transport en insaturé. Il s'agit d'accéder à un modèle de transport réactif plus complexe, en combinant l'écoulement et le transport en insaturé avec un modèle d'échange d'ion. Ce projet s'inscrit dans le cadre de la thèse de J. Maillet qui a débuté en octobre 2021.

Le troisième projet, scindé en deux sous-projets, découle du projet DEMETERRES. Il vise d'une part au développement et à l'ouverture du champ d'application du procédé de mousse de flottation, et d'autre part à la sélection de phytotechnologies de remédiation en adéquation avec le contexte physico-chimique par le biais de la modélisation des transferts sol/plante de contaminants inorganiques.

6.1 Perspectives sur les propriétés de rétention chimique des minéraux argileux

6.1.1 Rétention chimique à l'équilibre par des minéraux argileux

Suite aux travaux présentés dans le chapitre 3, divers points restent en suspens et méritent d'être approfondis. Ils concernent :

- L'adsorption de cations sur les minéraux réactifs des milieux naturels afin d'enrichir la base de données de rétention des minéraux argileux et oxydes suivant le formalisme de la MSIE. En effet, l'adsorption du Mg^{2+} est généralement assimilée à celle du Ca^{2+} sur les minéraux argileux ce qui conduit à simplifier les milieux en solutions calciques. Or, les enthalpies d'hydratation sont ordonnées inversement à leurs rayons ioniques (Noyes, 1962) : $Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+ > Cs^+$. De ce fait, les propriétés d'adsorption du Mg^{2+} sur les phyllosilicates devraient être sensiblement différentes de celles du Ca^{2+} . Peu ou pas de données de rétention de Mg^{2+} sont disponibles sur l'illite, la montmorillonite et la vermiculite. Les travaux en cours dans la thèse de J. Dubus montrent un comportement différent entre le Ca^{2+} et le Mg^{2+} vis-à-vis de la vermiculite et de structures micacées. Les sites de sorption de la vermiculite semblent présenter des sélectivités différentes vis-à-vis du Ca^{2+} et du Mg^{2+} , ce qui influe sur l'adsorption/désorption du Cs dans une solution multi-élémentaire. Il s'agit d'évaluer la compétition potentielle du Mg^{2+} avec d'autres cations (majeurs ou traces) vis-à-vis des sites réactionnels à partir de l'acquisition des coefficients de sélectivité du $Mg^{2+}/2H^+$ pour les différents sites de sorption des phyllosilicates afin de pouvoir modéliser l'adsorption d'éléments en trace dans des solutions multi-cationiques comme les solutions naturelles.

- Il a été soulevé le besoin d'une meilleure compréhension et appréhension de la rétention des radionucléides dans les milieux naturels. En effet, la description et la modélisation de la réactivité chimique des minéraux argileux des sols reste lacunaire. Il s'agit d'expliquer la nécessité d'augmenter la capacité d'échange des sites mineurs de forte affinité pour simuler l'adsorption de Cs, Sr et Zn en trace sur un sol. Ceci conduit à explorer la réactivité des phyllosilicates selon leur taille et leur état d'altération. La base de donnée de rétention pourra alors être enrichie avec les propriétés de phases plus représentatives du milieu étudié.

- Outre les phyllosilicates représentatifs de la réactivité chimique des milieux naturels, il s'avère nécessaire de s'intéresser aux minéraux accessoires tels que les oxydes de fer ou d'aluminium, présents en proportion significative dans les sols. Des études ont été menées comme récemment l'adsorption du Sr sur l'oxyde de fer cristallisé, goethite ou ferrihydrite... (Peynet, 2003, Hofmann et al., 2005 et Garcia et al., 2021) et devraient être étendues à la sorption de Cs^+ et de Zn^{2+} , voire d'autres radionucléides d'importance environnementale.

- Finalement, l'adsorption d'anions sur les phyllosilicates est peu abordée étant donnée la charge de feuillet globalement négative des phyllosilicates naturels. Cependant, des contaminants sous forme anionique en milieux naturels sont facilement mobiles et peu de solutions techniques sont disponibles pour contraindre leur migration. Néanmoins, dans certaines conditions physico-chimiques, les anions peuvent s'échanger avec les OH^- de feuillets ou s'adsorber sur des phyllosilicates de synthèse de charge positive (LDH) (Chaillot et al., 2021). Ces propriétés méritent d'être explorées à des fins de remédiation de milieux radiocontaminés.

6.1.2 Cinétiques de sorption du Cs par des phyllosilicates.

Suite au constat fait dans la thèse de A. Wissocq (2017) de la dépendance au temps du transport du Cs, des études de cinétiques de sorption ont été abordées dans le stage de M2 de M. Payen (2018), sur le sédiment grés-argileux étudié par Wissocq et sur l'illite du Puy. La démarche est au premier abord de décrire les cinétiques d'adsorption du Cs en fonction de la concentration suivant le formalisme multi-site de la MSIE puis de tester l'additivité des cinétiques réactionnelles des phases, ici

illite et smectite, pour simuler les cinétiques d'adsorption sur le matériau étudié par Wissocq (2017). Quatre cinétiques d'adsorption et de désorption ont été déterminées sur l'illite en fonction de la concentration en Cs introduite. Ces cinétiques peuvent se décliner alors en cinétiques réactionnelles spécifiques aux sites de l'illite, comme décrit avec le formalisme du modèle d'échangeur d'ions multi-sites (MSIE). Ainsi, différents modèles cinétiques ont pu être élaborés en prenant en compte l'adsorption et la désorption. A partir des données acquises, un modèle de cinétique de sorption à trois sites a été construit combinant les cinétiques d'adsorption et de désorption pour trois sites tel que :

$$\frac{dC_s}{dt} = (k_1^+ CE_1 + k_2^+ CE_2 + k_3^+ CE_3)C_{aq}(t) - (k_1^- + k_2^- + k_3^-)C_s(t)$$

Où C_s est la concentration de césium adsorbé, C_{aq} est la concentration de césium en solution, k_i^+ est la constante cinétique d'adsorption et k_i^- est la constante cinétique de désorption pour le site i . Cette étude a permis de vérifier la réversibilité de l'adsorption du Cs sur l'illite lorsque l'équilibre est atteint et quelle que soit la concentration en Cs. Ce modèle nécessite d'évoluer en considérant quatre sites réactionnels, en adéquation avec ceux constatés à l'équilibre thermodynamique, à capacités d'échange et sélectivités différentes. Cependant, les sites ayant des contributions simultanées, les cinétiques cumulent leurs contributions respectives et par conséquent leurs équations cinétiques sont combinées via la concentration en solution. Un développement est encore nécessaire pour corrélérer les cinétiques d'adsorption de chaque site à leur coefficient de sélectivité à l'équilibre afin d'accéder à des coefficients cinétique effectifs indépendants de la concentration. Quelques modèles existent (Comans et Hockley, 1992 ; Nicoulaud-Gouin et al., 2016) mais ne sont basés que sur deux sites de sorption et procurent des coefficients cinétiques apparents. Néanmoins, des modèles de cinétiques d'adsorption par échange d'ions ne sont pas encore implémentés dans des modèles de transport. L'objectif est alors de coupler la cinétique d'adsorption à la thermodynamique réactionnelle telle qu'exprimée dans le modèle MSIE et de l'implémenter dans des modèles de transport dans la perspective d'amélioration de la compréhension et de l'interprétation du transport réactif du Cs.

6.2 Transport réactif en milieu poreux insaturé

Les travaux de thèse de A. Wissocq (2017), se poursuivent par la thèse menée par J. Maillet (2021-2024, dirigée par S. Savoye, encadrée par O. Bildstein du CEA/IRESNE et C. Latrille du CEA/ISAS, et supportée financièrement par le projet MRISQ du CEA). Celle-ci traite de l'étude du transport réactif de Cs et Sr dans un sédiment grésio-argileux insaturé du site de Cadarache.

L'évaluation des risques de migration d'un polluant radiotoxique ou chimique dans ce type d'environnement, repose sur la capacité de prédire son comportement dans des milieux complexes où les conditions physico-chimiques peuvent varier dans le temps et dans l'espace. La compréhension du comportement des radionucléides dans les milieux naturels est alors nécessaire à la mise au point *in fine* d'un modèle de transport prédictif car elle conditionne le choix des équations du modèle. Le site de Cadarache comprend une épaisseur de sédiment insaturé pouvant atteindre plusieurs mètres avant d'atteindre la nappe phréatique, épaisseur non négligeable dans les calculs d'impact. Cependant, elle est encore assimilée à une zone saturée puisque le transport réactif dans cette zone insaturée reste à ce jour mal connu. En effet, la structure du matériau et ses propriétés de rétention hydrique vont conditionner les propriétés d'écoulement du matériau. D'autre part, la structuration du matériau argileux dépend fortement de la nature du cation compensateur et des carbonates, influant sur l'accessibilité aux sites réactifs et la cinétique des réactions, notamment dans les milieux agrégés. Dans ce cas, le déplacement de soluté est aussi régi par l'écoulement et le transfert au sein des agrégats. Par ailleurs, la nature des minéraux et les propriétés de rétention chimique associées ainsi que les conditions physico-chimiques du milieu vont conditionner le comportement chimique des

radionucléides dans le milieu poreux. Ces propriétés vont interférer sur le temps de résidence de contaminants et leur dispersion dans le milieu.

Cette thèse s'inscrit ainsi dans la mise en place d'un outil de calcul du transport réactif et traite spécifiquement du couplage entre un modèle de rétention MSIE et/ou cinétique de sorption et un modèle de transport en insaturé. Les équations de transport en milieu insaturé sont généralement de deux types : (1) une ADE avec prise en compte de la variation de la teneur en eau, c'est-à-dire en considérant une seule porosité, variable dans l'espace ou (2) un modèle de non-équilibre physique (double porosité, Mobile-Immobilisé), considérant deux porosités reliées par une équation de transfert. Une relation de dépendance a été établie entre le coefficient de transfert de masse et la vitesse de pore, la géométrie du milieu, elle-même dépendante de la distribution de la taille des grains, de la fissuration et de l'agrégation, ainsi que de la concentration du soluté. Dans le premier cas, la réactivité chimique peut être couplée comme en milieu saturé. Dans le second cas, le couplage de la réactivité chimique est plus complexe car le coefficient de transfert et la concentration dans la solution immobile restent des paramètres d'ajustement. La gamme des valeurs possibles pour ces paramètres est alors à établir pour un contexte donné ainsi que les relations de dépendance avec les paramètres d'écoulement et physico-chimiques du système étudié. La question primordiale à élucider est de déterminer quelles équations doivent être utilisées pour l'étude du site de Cadarache. Il s'agira d'évaluer la prédominance des paramètres de transport et de réactivité chimique sur le comportement des éléments cibles. Par exemple, la distinction entre le transport en insaturé et les cinétiques réactionnelles (ex. cas du Cs) sera abordée à partir de l'analyse des courbes de percée. La caractérisation de l'écoulement et des propriétés de transport en colonne dans des milieux insaturés pourra être obtenue à l'aide du dispositif expérimental BEETI. L'étude du transport réactif sera ciblée sur les comportements de Cs et du Sr qui représentent les radionucléides associés à des risques potentiels de contamination pour l'environnement.

6.3 Projection vers la décontamination/remédiation des sols radio-contaminés

6.3.1 Développement et optimisation de procédés de décontamination par flottation particulière en vue de la revalorisation des sols

En poursuite au développement du procédé de décontamination par flottation particulière initié dans le projet DEMETERRES, ont débutés en 2021 le projet PRI Démeterres Mousse et une thèse portant sur le développement d'une nouvelle approche de décontamination par flottation particulière.

6.3.1.1 Procédé de flottation particulière en colonne

Suite à la démonstration de la décontamination des sols radio-contaminés au Cs dans le cadre du projet DEMETERRES par le procédé de flottation de particules en colonne, le projet PRI DEMETERRES MOUSSE (2021-2024) vise à perfectionner ce procédé pour son développement technologique à des fins industrielles. Ce projet implique les partenaires CEA, Véolia, Orano et IRSN. Ce procédé permettra le recyclage ou la décatégorisation des sols traités pour leur valorisation industrielle ou agricole et contribuera à la réduction du volume de déchets. Ce projet s'adresse au traitement de sols contaminés dans la zone « difficult to return » et le retraitement de sols pré-décontaminés dans la préfecture de Fukushima ainsi que des sols contaminés français.

Ma contribution vise à répondre à la question : quelle est la capacité de réincorporation du sol décontaminé par ce procédé avec le maintien des qualités agronomiques ? Un compromis est recherché entre les performances de dispersion dans l'eau des sols pour favoriser la flottation des particules argileuses et la capacité de ré-agrégation du sol après décontamination. Lors du projet

DEMETERRES, il a pu être montré que le sol résiduel en sortie de procédé est enrichi en matière organique particulaire, les proportions argile/limon/sable restent équilibrées, les paramètres physico-chimiques sont peu perturbés par le traitement et que la microfaune bactérienne reprend son fonctionnement nominal après quelques mois suite à un labour (Chapon et al., 2019 [IO19]). L'étape de dispersion ayant été exacerbée par l'incorporation d'un module spécifique, les caractéristiques et propriétés agronomiques des sols sont alors recherchées pour qualifier le procédé. De plus, les caractéristiques physico-chimiques servent à établir les paramètres de flottation optimale en relation avec la typologie du sol. Celles-ci seront étudiées pour d'une part optimiser les conditions de flottation et d'autre part évaluer les performances de retraitement du procédé.

De même, il est attendu que les données issues de ce projet permettent le perfectionnement de modèles et d'outils d'aide à la décision en appui à la stratégie de gestion post-accidentelle française.

Outre le périmètre de sols radio-contaminés, il est envisagé à plus ou moins long terme de tester les performances de ce procédé sur des sols ou des sédiments contaminés par des métaux lourds.

6.3.1.2 Développement d'un procédé de décontamination *in situ* de sol

L'examen des zones « difficult to return » au Japon a mis en évidence la présence de zones non décontaminées depuis 2011, re-contaminées par des apports particuliers (érosion, typhons, inondations...) ou dans des zones difficiles d'accès par des engins motorisés. Nous proposons d'explorer une nouvelle stratégie de traitement des points chauds des terres en place en évitant l'excavation actuellement pratiquée. Les terres contaminées seraient donc traitées *in situ* en évitant ainsi toute perturbation mécanique et instabilité physique consécutive aux traitements *ex situ* afin de réduire les coûts de gestion élevés associés et le volume de déchets. Ce procédé s'inspire de la flottation particulaire en colonne et s'adresse plus particulièrement aux contaminants radiologiques ou métalliques ayant une forte affinité pour les particules argileuses.

Pour répondre à cette problématique, a débuté en octobre 2021 la thèse de T. Gentil (CEA/DES/ISEC/DMRC/STDC/LPSD au CEA de Marcoule, dirigée par S. Faure au CEA/DES de Marcoule et P. Giraud à l'INSA de Toulouse, supportée financièrement par une bourse CFR Blanc du CEA). Elle porte sur le développement d'un nouveau procédé de traitement *in situ* de terres contaminées par des radionucléides adsorbés sur des particules solides. Ce procédé met en jeu la formation et le déplacement de mousses de transport particulaire à l'intérieur du réseau poral du sol de façon à faire remonter les particules contaminées à la surface pour y être collectées. L'extraction des particules va dépendre de la surface et du temps de contact entre les fluides et les particules et des conditions de formation de la mousse dans le milieu poreux. Elle dépend alors du design du système d'injection des fluides, des processus de mécanique des fluides mis en jeu et du mode de collecte de la mousse. La compréhension des phénomènes mis en jeu est recherchée à la fois par voie expérimentale et modélisation. Le travail de thèse proposé vise une preuve de concept qui repose sur deux composantes : (1) la faisabilité expérimentale du procédé, (2) la compréhension et la modélisation des écoulements de la mousse réactive dans le réseau poral du sol. Cette preuve de concept pourrait déboucher sur la pré-définition et les premiers essais d'un système utilisable sur le terrain.

Dans le cadre de ce projet de thèse, le périmètre de ma contribution d'encadrement est circonscrit à la sélection de terre, à la configuration de tests et à la modélisation du transport de bulles dans le milieu poreux en collaboration avec une équipe de modélisateurs du CEA/ISAS/DM2S qui mettront à disposition leur code de calcul. Ces calculs soutiendront le paramétrage et le design du procédé.

6.3.2 Vers la valorisation des sols contaminés par phytotechnologie

A la suite des études portant sur la phyto-extraction et la phyto-exclusion du Cs dans le cadre du projet DEMETERRES, deux projets ont émergé en support à la validation de la phyto-stabilisation appliquée au domaine nucléaire. Le caractère innovant de cette approche repose sur la sélection de variétés végétales agro-industrielles adaptées à un contexte nucléaire sur la base d'une compréhension des phénomènes de transferts et leur modélisation à des fins opérationnelle et prédictive. Cette approche s'appuiera sur la construction d'un modèle mécanistique complet couplant les interactions et échanges entre les différents compartiments (sol/solution/plante), à valider sur des tests appliqués au chanvre industriel (*Cannabis sativa sp.*). Par ailleurs, l'évaluation du potentiel de phyto-stabilisation du *Miscanthus × giganteus* pour revitaliser et revaloriser les terres contaminées par le césium en produisant une valeur économique est proposée dans le projet ANR PRCE PERSEPHONE (en cours d'évaluation).

6.3.2.1 Modélisation du transfert de multi-contaminants du sol vers la plante

En continuité avec la thèse portant sur l'étude des mécanismes de transfert sol/plante du Cs menée par J. Dubus orientée phyto-extraction, un autre sujet de thèse a débuté en octobre 2021 orienté vers la phyto-stabilisation. Cette thèse menée par J. Latrille s'établit entre deux centres du CEA en co-direction par C. Latrille (DES/ISAS/DPC/SECR/L3MR au CEA de Saclay) et N. Léonhardt (DRF/BIAM/SAVE au CEA de Cadarache) avec la participation de O. Bildstein (DES/IRENE/DTN/SMTA/LMTE).

Ce projet vise à faire évoluer les outils d'évaluation des transferts sol/plante simplifiés conventionnellement utilisés (AIEA, 2010) pour les calculs d'impact environnemental, en vue d'une utilisation plus adaptée à des contextes physico-chimiques complexes. L'approche conventionnelle traitant individuellement les contaminants est discutable pour des contaminations multi-élémentaires aux paramètres interdépendants potentiellement rencontrés dans le cadre de l'assainissement de sites nucléaires. De plus, une approche de modélisation empirique est souvent associée à une incertitude importante en raison de la grande variabilité du facteur de transfert. Ce projet vise à améliorer les outils d'évaluation des transferts sol/plante pour une utilisation adaptée à des contextes physico-chimiques complexes. Il a pour objectif principal la modélisation du transfert de multi-contaminants du sol vers la plante en support à l'évaluation d'impact sur l'environnement de site contaminé et à l'optimisation de phytotechnologies de remédiation et de réhabilitation de site. L'approche proposée consiste à développer et valider un modèle mécanistique des transferts sol/plante qui intègre les flux de matière du solide vers la solution, de la solution à la plante et de la rétroaction de la plante sur la composition de la solution. Les tentatives de validation de ce type de modélisation sur des mesures expérimentales sont à ce jour insatisfaisantes. Associés aux variations de concentration des éléments initialement présents dans le milieu, les exsudats racinaires engendrent aussi des perturbations de la composition de la solution (pH, concentration en Al, Fe, anions phosphate, nitrate...), ceci en fonction des équilibres ioniques au sein de la plante et pour faciliter l'accessibilité aux éléments nutritifs. Les répercussions de ces exsudations sur les cinétiques décrites en mono-élément et par conséquent sur les concentrations des multi éléments en solution seront évaluées et intégrées au modèle le cas échéant. Il s'agira alors d'identifier les flux de matière (dont les radionucléides) relatifs aux transporteurs sélectifs de la plante et le flux d'exsudat spécifique à la plante, de sélectionner des espèces végétales exprimant de manière différenciée ces transporteurs spécifiques et de valider l'approche de modélisation sur des expériences de culture en laboratoire. La sélection des plantes pourra alors être orientée selon un choix de phytotechnologie dédiée à la remédiation ou à la réhabilitation (phyto-stabilisation) de sites. Cette modélisation de systèmes complexes sera alors comparée à l'approche empirique et permettra également d'identifier les paramètres influents du sol et des plantes. Ceci contribuera à l'amélioration de l'approche de modélisation simplifiée appliquée à des études opérationnelles. Ce travail de thèse comprendra une partie expérimentale dédiée aux mécanismes d'interaction sol/multi-contaminants et plante/multi-contaminants pour compléter les bases de données existantes, ainsi qu'une partie modélisation

mécanistique des transferts sol/plante afin d'identifier les paramètres dominants et nécessaires pour une modélisation simplifiée.

6.3.2.2 Revalorisation de sols contaminés par phyto-stabilisation à valeur économique

Le développement et l'utilisation des phytotechnologies permettent, non seulement de rentabiliser la superficie des sites nucléaires assainis et/ou en surveillance environnementale par une production végétale inscrite dans une filière agro-industrielle, mais aussi d'initier un procédé de traitement de sol par stabilisation de contaminants dans le sol afin d'éviter leur transfert dans la nappe phréatique et de minimiser le volume de déchets. Les phytotechnologies interviennent sur des sols déclassés et/ou en finition post-traitement de décontamination des sols par d'autres procédés. Ces cultures contribuent à évaluer l'impact des procédés de pré-traitement et d'amendements sur la fertilité et la structure des sols et à la fourniture de matière organique. Elles sont à ce jour employées sur des sols sains ou contaminés aux éléments traces métalliques mais ne sont pas exploitées dans le domaine nucléaire.

Le projet PERSEPHONE soumis à l'ANR a pour objectif d'évaluer le potentiel d'utilisation du *Miscanthus x giganteus* pour la phytostabilisation des champs contaminés par le radiocésium afin de revitaliser et de revaloriser les terres contaminées par le césium en produisant une valeur économique par la fabrication de bioplastiques. Il s'inscrit aussi dans une démarche de développement d'outils d'aide à la décision en prévention à la gestion post-accidentelle. Il contribuera également à la gestion du risque des processus et méthodes de réhabilitation pouvant être appliqués aux sols agricoles français à haute valeur ajoutée tout en offrant de nouvelles possibilités de réhabilitation économiquement viable et écologiquement durable des sites contaminés. Les partenaires impliqués sont : N. Prat-Léonhardt (coordinatrice du projet, CEA/DRF/BIAM), C. Latrille CEA/DES/ISAS, O. Evrard CEA/DRF/LSCE ; O. Cerdan BRGM, O. Curtis POLYBIOM.

Pour atteindre cet objectif, le comportement et les performances du *Miscanthus x giganteus* dans les sols contaminés par le Cs, requièrent d'examiner les transferts du Cs à l'échelle de la parcelle et du sol vers la plante. Les rhizomes de *Miscanthus x giganteus* fournis par la société Polybiom seront utilisés pour les essais au laboratoire et au champ. Les parcelles expérimentales seront mises à disposition par des collaborateurs japonais dans la préfecture de Fukushima. Plus précisément, seront évaluées:

- La capacité de transfert de Cs du sol au *Miscanthus x giganteus* selon l'apport d'amendements au sol, l'accumulation de Cs par les plantes et la stabilité du Cs dans le sol,
- Les variations chimiques du sol induites par la croissance continue de *Miscanthus x giganteus* et leur influence sur la phyto-disponibilité et la bio-accessibilité du Cs dans les sols,
- La sélection de variétés adaptées : un modèle de transfert du Cs des sols aux plantes sera mis en œuvre pour définir le contexte physico-chimique local et prédire la biodisponibilité du Cs suivant la variabilité des conditions physico-chimiques, résultante de la rétroaction des plantes vers le sol ou de l'ajout d'amendements (effet exacerbant ou inhibiteur de la libération du Cs),
- La phytostabilisation des particules contaminées dans le sol. Elle sera évaluée en surveillant et en modélisant le transfert de Cs dans les sols (y compris ceux qui supportent les essais de croissance de *Miscanthus x giganteus*) et les sédiments des rivières dans les bassins versants contaminés de Fukushima.

Cette approche pourra aussi être envisagée pour des sites soumis à une multi-contamination radiologique et/ou métallique.

7 Bibliographie

- Aertsens M., Wemaere I., Wouters L. 2004. Spatial variability of transport parameters in the Boom Clay. *Appl. Clay Sci.* 26, 37-45. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.09.015>.
- AIEA, 2010. Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments. Technical Reports Series N° 472, 194 p.
- Altman S.J., Uchida M., Tidwell V.C., Boney C.M., Chambers B.P. 2004. Use of X-ray absorption imaging to examine heterogeneous diffusion in fractured crystalline rocks, *J. Contam. Hydrol.* 69, 1-26. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(03\)00153-0](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(03)00153-0).
- 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 P. R., Christensen T. H. 1988. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils. *J. Soil Sci.* 39, 15-22.
- Angulo-Jaramillo R. 1989. Caractérisation hydrodynamique de sols déformables partiellement saturés. Etude expérimentale à l'aide de la spectrométrie gamma double-source. Thèse de l'Institut Polytechnique de Grenoble.
- Aplin A.C., Matenaar I.F., McCarty D.K., Van Der Pluijm B.A. 2006. Influence of mechanical compaction and clay mineral diagenesis on the microfabric and pore-scale properties of deep-water Gulf of Mexico mudstones. *Clays Clay Minerals* 54, 500–514. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540411>
- Appelo C.A.J. 1994. Some calculations on multicomponent transport with cation-exchange in aquifers. *Ground Water* 32, 968-975.
- Archie G.E. 1942. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics, *Petrol. Tech.* 1, 55-62.
- Aylmore L.A.G. 1977. Microporosity in montmorillonite from nitrogen and carbon dioxide sorption; *Clays and Clay Minerals* 25, 148-154.
- Bachhuber H., Bunzl K., Schimmack W., Gans I. 1982. The migration of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr in multilayered soils: results from batch, column, and fallout investigations. *Nuclear Technology* 59, 291-301.
- Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.H. 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373-380.
- Bea S.A., Carrera J., Soler J. M., Ayora C., Saaltink M. 2004. Simulation of remediation alternatives for a ¹³⁷Cs contaminated soil. *Radiochim. Acta* 92, 827–833. <https://doi.org/10.1524/ract.92.9.827.54981>.
- Bear J., 1972. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. American Elsevier. New-York.
- Beaucaire C., Tertre E., Ferrage E., Grenut B., Pronier S., Madé B. 2012. A thermodynamic model for the prediction of pore water composition of clayey rock at 25 and 80°C—comparison with results from hydrothermal alteration experiments. *Chem. Geol.* 334, 62–76. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.040>
- Beekman J.W., 1990. Mathematical description of heterogeneous materials. *Chem. Eng. Sci.* 45. 2603-2610.
- Bergaoui L., Lambert J.F., Prost R., 2005. Cesium adsorption on soil clay: macroscopic and spectroscopic measurements. *Appl. Clay Sci.* 29, 23-29. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.09.002>
- Berkowitz B., Scher H., Silliman S.E., 2000. Anomalous transport in laboratory-scale, heterogeneous porous media. *Water Resour. Res.* 36, 149-158.
- Bijeljic B., Blunt M.J. 2006. Pore-scale modeling and continuous time random analysis of dispersion in porous media. *Water Resour. Res.* 42, W01202. <https://doi.org/10.1029/2005WR004578>
- Blanquies J.M., 2008. Validation du protocole d'étalonnage d'un système dichromatique X. Stage ingénieur ENSIAME. 71p.
- Blunt M.J., Scher H. 1995. Pore-level modeling of wetting. *Phys. Review E.* 52(6), 6387-6403.
- Bond W.J., Wierenga P.J., 1990. Immobile water during solute transport in unsaturated sand columns. *Water Resour. Res.* 26, 2475-2481.
- Boudreau B.P. 1996. The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60 (16), 3139-3142

- 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., 1997. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite, Part II: modelling. *J. Contam. Hydrol.* 27, 223-248.
- Bradbury M.H., Baeyens B., 2000. A generalised model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *J. Contam. Hydrol.* 42 1-2, 141–163.
- Bromly M., Hinz C., 2003. Non-fickian transport in homogeneous unsaturated repacked sand, *Water Resour. Res.* 40, W07402. <https://doi.org/10.1029/2003WR002579>.
- Brooks R. H., Corey A. T. 1964. *Hydrol. Paper No. 3*, Colorado State Univ., Fort Collins, CO.
- Brouwer E., Baeyens B., Maes A., Cremers A., 1983. Cesium and rubidium ion equilibriums in illite clay. *J. Phys. Chem.* 87, 1213-1219.
- Bruggeman D.A.G. 1935. Calculation of different physical constants of heterogeneous substances I: Dielectric constant and conductivity of media of isotropic substances, *Ann. Phys.* 24(5), 636-664.
- Brunauer S., Emmet P.H., Teller E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society* 60, 309-319.
- Brusseau M.L., Hu Q., Srivastava R. 1997. Using flow interruption to identify factors causing non ideal contaminant transport, *J. Contam. Hydrol.* 24, 205-219.
- Cadalen S. 2008. Transport d'un polluant dans des sables argileux : écoulement réactif en milieu poreux saturé ou nonsaturé en eau., Ph.D. thesis, Thèse CEA-INP Toulouse, <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000962/01/cadalen.pdf> (2015).
- Cartalade A. 2019. Modèles à champ de base et équations fractionnaires simulés par méthodes de Boltzmann sur réseaux. Diplôme d'habilitation à diriger les recherches, Université Paris-Saclay. 168p.
- Cartalade A., 2011. Résolution d'un modèle de transport de type double-porosité par méthode de Boltzmann sur réseau à multiple temps de relaxation et application sur le dispositif expérimental BEETI. DEN-DM2S-STMFLATFRT/11-002/A. 36 p.
- Cassagnabère A., Bouchet A., Rassineux F., Sanmartino S., Parneix J-C. Marchand D., Caillaud J. 2001. Laboratoire de recherche souterrain de Meuse/Haute-marne. Analyses minéralogiques et géochimiques du forage est 205. Rapport de mesures final. Contrat de l'ANDRA ARZ LC n°015794. Etudes Recherches Matériaux, Poitiers, France, 565 p.
- Caubit C., Bertin H., Hamon G., 2004. Three-phase saturation measurement during gravity drainage and tertiary waterflood : improvement of dual energy gamma-ray attenuation technique, in : *Proceeding of the International Symposium of the Society of Core Analysts held in Abu Dhabi, UAE, 5-9 October, 1-13.*
- Cavé L., Al T., Xiang Y., Vilks P. 2009. A technique for estimating one-dimensional diffusion coefficients in low-permeability sedimentary rock using X-ray radiography: Comparison with through-diffusion measurements, *J. Contam. Hydrol.* 103, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2008.08.001>.
- Cernik M., Borkovec M., Westall J.C. 1996. Affinity distribution description of competitive ion binding to heterogeneous materials. *Langmuir* 12, 6127-6137.
- Chaillot D., Bennici S., Brendlé J. 2021. Layered double hydroxides and LDH-derived materials in chosen environmental applications: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 24375–24405. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08498-6>
- Cherif M.A., Martin-Garin A., Gérard F., Bildstein O. 2017. A robust and parsimonious model for caesium sorption on clay minerals and natural clay materials. *Appl. Geochem.* 87, 22-37. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.10.017>.
- Choi J.-W., Oscarson D.W. 1996. Diffusive transport through compacted Na- and Ca-bentonite. *J. Contam. Hydrol.* 22 (2), 189-202.
- Coats K.H., Smith B.D. 1964. Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *Society of Petroleum Engineers Journal* 4 (1), 73-84. <https://doi.org/10.2118/647-PA>.
- Comans R.N.J., Hailer M., de Preter R. 1991. Sorption of cesium on illite: Non-equilibrium behaviour and reversibility. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 433-440.

- Comans R.N.J., Hockley D.E. 1992. Kinetics of cesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 1157-1164.
- Comitri J., Renaud M. 1989. A new model for determining mean structure parameters of fixed beds from pressure drops measurements: Application to beds packed with parallelepipedal particles. *Chem. Eng. Sci.* 44, 1539-1545.
- Corey J.C., Nielsen D.R., Biggar J.W. 1963. Miscible displacement in saturated and unsaturated sandstone. *Soil Sci.Soc.Am. Proc.* 27, 258-262
- Cortis A., Berkowitz B. 2004. Anomalous transport in Classical Soil and Sand Columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68, 1539–1548. <https://doi.org/10.2136/sssaj2004.1539>.
- Cortis A., Gallo C., Scher H., Berkowitz B. 2004. Numerical simulation of non-Fickian transport in geological formations with multiple-scale heterogeneities. *Water Resour. Res.* 40, W04209. <https://doi.org/10.1029/2003WR002750>.
- Cremers A., Elsen A., De Preter P., Maes A. 1988. Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils. *Nature* 335, 247-249.
- Cui D., Eriksen T.E. 1998. Reactive transport of Sr, Cs and Tc through a column packed with fracture-filling material. *Radiochim. Acta* 82, 287–292.
- Dane J.H., Hopmans J.W. 2002. Water retention and storage, in: Dane, J.H., Topp, G.C. (Eds.), *Methods in Soil Analysis, part 3, Physical Methods*, Soil Sci. Soc. of Am, Madison, Wis.
- Das B.S., Wraith J.M., Kluitenberg G.J., Langner H.M., Shouse P.J., Inskeep W.P. 2005. Evaluation of mass recovery impacts on transport parameters using least-squares optimization and moment analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69, 1209-1216. <https://doi.org/10.2136/sssaj2004.0255>.
- Davis J.A., Coston J.A., Kent D.B., Fuller C.C. 1998. Application of the Surface Complexation Concept to Complex Mineral Assemblages. *Environmental Science and Technology* 32, 2820-2828.
- Davis J.A., Kent D.B. 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In Hochella, M.F. and White A. F., *Mineral-Water Interface Geochemistry*, Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy* 23, 177-260.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.03.003>.
- De Koning A., Comans R.N.J. 2004. Reversibility of radiocaesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (13), 2815–2823. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2003.12.025>
- De Marsily G. 1981. *Hydrogéologie quantitative*. Masson, Paris.
- De Smedt F., Wauters F. Sevilla J. 1986. Study of tracer movement through unsaturated sand. *J. Hydrol.* 85, 169–181.
- De Smedt F., Wierenga P. J. 1984. Solute transfer through columns of glass beads. *Water Resour. Res.* 20, 225-232.
- Delay F., Ackerer Ph., Danquigny C. 2005. Simulating solute transport in porous or fractured formations using random walk particle tracking: A Review. *Vadose Zone J.* 4, 360-379. <https://doi.org/10.2136/vzj2004.0125>.
- Delgado J.M.P.Q., 2006. A simple experimental technique to measure tortuosity in packed beds, *Can. J. Chem. Eng.* 84. 651-655.
- Di Pietro L., Ruy S., Capowiez Y. 2003. Predicting preferential water flow in soils by traveling-dispersives waves, *J. Hydrol.* 278, 64-75. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-1694\(03\)00124-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-1694(03)00124-0).
- Durrant C. B., Begg J.D., Kersting A.B., Zavarina M. 2018. Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite. *Sci. Total Environ.* 610–611, 511–520. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.122>
- Dzene L., Tertre E., Hubert F., Ferrage E. 2015. Nature of the sites involved in the process of cesium desorption from vermiculite. *J. Colloid Interface Sci.* 455, 254–260. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.053>
- Egloffstein T.A. 2001. Natural bentonites-influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs. *Geotext. Geomembr.* 19, 427-444. [https://doi.org/10.1016/S0266-1144\(01\)00017-6](https://doi.org/10.1016/S0266-1144(01)00017-6)

- Eriksen T.E., Jansson M., Molera M. 1999. Sorption effects on cation diffusion in compacted bentonite. *Eng. Geol.* 54, 231-236.
- Fan Q.H., Tanaka M., Tanaka K., Sakaguchi A., Takahashi Y. 2014. An EXAFS study on the effects of natural organic matter and the expandability of clay minerals on cesium adsorption and mobility. *Geochim. Cosmochim. Acta* 135, 49-65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2014.02.049>
- 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. Contam. Hydrol.* 31, 373-407.
- Feyen J., Jacques D., Timmerman A., Vanderborght J. 1998. Modelling water flow and solute transport in heterogeneous soils: a review of recent approaches. *J. Agric. Eng. Res.* 70, 231-256.
- Foged N., Baumann J., 1999. Clay membrane made of natural high plasticity clay: leachate migration due to advection and diffusion; *Eng. Geol.* 54, 129-137.
- Francis C.W., Brinkley F.S. 1976. Preferential adsorption of ¹³⁷Cs to micaceous minerals in contaminated freshwater sediment. *Nature* 60, 511-513.
- Gaines G.L., Thomas H.C. 1953. Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *J. Chem. Phys.* 21, 714-718.
- Galambos M., Krajnak A., Rosskopfova O., Viglasova E., 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. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2511-1>.
- Gapon E.N., 1933. Theory of exchange adsorption. *J. Gen. Chem.* 3, 667-669.
- Garcia, D., Lützenkirchen J., Huguenel M., Calmels L., Petrov V., Finck N., Schild D. 2021. Adsorption of strontium onto synthetic iron(III) oxide up to high ionic strength systems. *Minerals* 11, 1093. <https://doi.org/10.3390/min11101093>
- 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. Am. J.* 41, 665-671.
- Gaudet J.P., Vauclin M. 2005. Rétention et transfert des pollutions des sols par les éléments traces-métaux lourds : mécanismes et modélisation numérique, in : Delage, P., Schrefler, B. (Eds.), *Géomécanique environnementale, sols pollués et déchets*, Hermès Sciences, Lavoisier, 81-109.
- Gerke H. H., van Genuchten M. Th. 1996. Macroscopic representation of structural geometry for simulating water and solute movement in dual-porosity media. *Adv. Water Res.* 19(6), 343-357.
- 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, 305-319.
- Gharbi D., Bertin H., Omari A. 2004. Use of gamma ray attenuation technique to study colloid deposition in porous media. *Exp. Fluids* 37 (5), 665-672. <http://dx.doi.org/10.1007/s00348-004-0853-8>.
- Glaus M. A., Baeyens B., Bradbury M.H., Jakob A., Van Loon L.R., Yaroshchuk A. 2007. Diffusion of ²²Na and ⁸⁵Sr in montmorillonite: evidence of interlayer diffusion being the dominant pathway at high compaction. *Environ. Sci. Technol.* 41, 478-485. <http://dx.doi.org/10.1021/es061908d>
- Goldberg S., Glaubig. R. A. 1986. Boron Adsorption and Silicon Release by the Clay Minerals Kaolinite, Montmorillonite, and Illite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 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, 407-435. <http://dx.doi.org/10.2136/vzj2006.0085>.
- 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.
- Griffioen J.W., Barry D.A. and Parlange J.-Y. 1998. Interpretation of two-region model parameters. *Water Resour. Res.* 34(3), 373-384.
- Guyonnet D., Gaucher E., Gaboriau H., Pons C.-H., Clinard C., Norotte V., Didier G. 2005. Geosynthetic clay liner interaction with leachate: correlation between permeability, microstructure and surface chemistry. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 131, 740-749. [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(2005\)131:6\(740\)](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2005)131:6(740)).

- Haas C. N. 1996. Moment analysis of tracer experiments, *J. Env., Eng.* 12(2), 1121-1130.
- Haga D., Niibori Y., Chida T. 1999. Hydrodynamic dispersion and mass transfer in unsaturated flow. *Water Resour. Res.* 35, 1065-1077.
- Hamlen C.J., Kachanoski R.G. 1992. Field solute transport across a soil horizon boundary. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 1716-1720.
- Herbert H.-J., Kasbohm J., Moog H.C., Henning K.-H. 2004. Long-term behaviour of the Wyoming bentonite MX-80 in high saline solutions *Appl. Clay Sci.* 26, 275-291. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.12.028>.
- 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 Interface Sci.* 283, 29–40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.105>
- Hölttä P., Siitari-Kauppi M., Hamanen M., Huitti T., Hautojärvi A., Lindberg A., 1997. Radionuclide transport and retardation in rock fracture and crushed rock column experiments. *J. Contam. Hydrol.* 26, 135–145.
- Iijima K., Tomura T., Shoji Y. 2010. Reversibility and modeling of adsorption behavior of cesium ions on colloidal montmorillonite particles. *Appl. Clay Sci.* 49, 262–268. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.05.016>
- Jackson M.L. 1962. Interlayering of expansible layer silicates in soils by chemical weathering. *Clays Clay Miner.* 11, 29-46.
- Jacobson A. R., McBride M. B., Baveye P. and Steenhuis T. S. 2005. Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. *Sci. Total Environ.* 345, 191–205. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.10.027>
- Jacques D., Šimůnek J. 2010. Notes on HP1, a software package for simulating variably-saturated water flow, heat transport, solute transport, and biogeochemistry in porous media, HP1 Version 2.2., Open Report, SCK•CEN-BLG-1068, Mol, Belgium.
- 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, 163-170. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2003.09.009>
- Jakob A., Pfingten W., Van Loon L. 2009. Effects of sorption competition on caesium diffusion through compacted argillaceous rock. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 2441-2456. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2009.01.028>
- Jeppu G.P., Clement T.P. 2012. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *J. Contam. Hydrol.* 129-130, 46-53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.12.001>
- Jo H.J., Benson C.H., Schackelford C.D., Lee J-M, Edil T.B. 2005. Long-term hydraulic conductivity of a geosynthetic clay liner permeated with inorganic salt solutions. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 131, 405-417.
- Jo H.Y., Katsumi T., Benson C.H., Edil T.B. 2001. Hydraulic conductivity and swelling of nonprehydrated GCLs permeated with single-species salt solutions. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 127, 557-567.
- Kim F., Hayes K.F., Redden G., Ela W., Leckie J.O. 1991. Surface complexation models: an evaluation of model parameters estimation using FITEQL and oxide mineral titration data. *J. Colloid Interface Sci.* 142, 448–469.
- Kim Y., Kirkpatrick R.J. 1997. Na-23 and Cs-133 NMR study of cation adsorption on mineral surfaces: local environments, dynamics, and effects of mixed cations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 5199-5208.
- Kirino Y., Yokoyama T., Hirono T., Nakajima T., Nakashima S. 2009. Effect of density-driven flow on the through-diffusion experiment. *J. Contam. Hydrol.* 106, 166-172. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2009.02.006>
- Kitayama R., Yanai J., Nakao A. 2020. Ability of micaceous minerals to adsorb and desorb caesium ions: effects of mineral type and degree of weathering. *Eur. J. Soil Sci.* 71, 1-13. <http://dx.doi.org/10.1111/ejss.12913>.
- Klise K.A., Tidwell V.C. and McKenna S.A. 2008. Comparison of laboratory-scale solute transport visualization experiments with numerical simulation using cross-bed sandstone. *Adv. Water Res.* 31, 1731-1741. <http://dx.doi.org/10.1016/j.advwatres.2008.08.013>
- Kogure T., Morimoto K., Tamura K., Sato H., Yamagishi A. 2012. XRD and HRTEM evidence for fixation of cesium ions in vermiculite clay. *Chem. Lett.* 41, 380-382. <http://dx.doi.org/10.1246/cl.2012.380>.
- Kosaki T., Sato Y., Nakajima M., Kato H., Sato S., Ohashi H. 1999. Effect of particle size on the diffusion behaviour of some radionuclides in compacted bentonite. *J. Nucl. Mater.* 270, 265-272.
- Lammers L. N., Bourg I. C., Okumura M., Kolluri K., Sposito G., Machida M. 2017. Molecular dynamics simulations of cesium adsorption on illite nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 490, 608–620. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.084>

- Lamy I., van Oort F., Dère C., Baize D., 2006. Use of major- and trace-element correlations to assess metal migration in sandy Luvisols irrigated with wastewater. *Eur. J. Soil Sci.* 57, 731-740. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2005.00765.x>
- Langmuir I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40(9), 1361-1403.
- Lapasset G., 2007. Etude de l'étalonnage d'un système de mesure dichromatique X. Rapport de stage d'ingénieur ENSIAME. 65p.
- 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, 153–171.
- Lee J., Jaynes D. B., Horton R. 2000. Evaluation of a simple method for estimating solute transport parameters: laboratory studies. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 492–498.
- Lee J., Park S-M., Jeon E-K., Baek K. 2017. Selective and irreversible adsorption mechanism of cesium on illite. *Appl. Geochem.* 85, 188-193. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.019>
- Lee J.-M., Shackelford C.D. 2005. Impact of bentonite quality on hydraulic conductivity of geosynthetic clay liners. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 131, 64-77. [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(2005\)131:1\(64\)](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2005)131:1(64))
- Lee S.H. 1973. Studies on the sorption and fixation of cesium by vermiculite. *J. Korean Nucl. Soc.* 5 (4), 310-320.
- Lee S.H. 1974. Studies on the sorption and fixation of cesium by vermiculite II. *J. Korean Nucl. Soc.* 6 (2), 97-111.
- Leij F.J., Dane J.H. 1991. Solute transport in a two-layer medium investigated with time moments. *Soil Sci. Soc. Am.* 55, 1529-1535.
- Leij F.J., Dane H. 1992. Moment method applied to solute transport with binary and tertiary exchange. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 667-674.
- Lichtner P.C., Yabusaki S., Pruess K., Steefel C.I. 2004. Role of competitive cation exchange on chromatographic displacement of cesium in the vadose zone beneath the Hanford S/SX tank farm. *Vadose Zone J.* 3, 203-219. <https://doi.org/10.2136/vzj2004.2030>
- 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, 249–275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>
- Lin L-C., Benson C. H. 2000. Effect of wet-dry cycling on swelling and hydraulic conductivity of GCLs. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 126, 40-49.
- Liu D., Jivkov A. P., Wang L., Si G., Yu J. 2017. Non-Fickian dispersive transport of strontium in laboratory-scale columns: Modelling and evaluation. *J. Hydrol.* 549, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.03.053>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.12.009>
- Ly J., Stammose D., Pitsch H., 1991. Description of actinides sorption onto clay by ion exchange mechanism. *Migration 91*, Jerez de la Frontera, Espagne.
- Ma L., Selim H.M. 1994. Tortuosity, mean residence time, and deformation of tritium breakthroughs from soil columns, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 1076-1085.
- Maes N., Salah S., Jacques D., Aertsens M., Van Gompel M., De Cannière P. and Velitchkova N. 2008. Retention of Cs in Boom Clay: comparison of data from batch sorption tests and diffusion experiments on intact clay cores. *Phys. Chem. Earth* 33, S149-S155. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2008.10.002>
- Maes A., Cremers A. 1977. Charge density effects in ion exchange. Part 1. Heterovalent exchange equilibria. *J. Chem. Soc., Faraday Transact. 1: Phys. Chem. Condens. Phases* 73, 1807–1814. <https://doi.org/10.1039/F19777301807>
- Maes A., Cremers A. 1978. Charge density effects in ion exchange. Part 2. Homovalent exchange equilibria. *J. Chem. Soc., Faraday Transact. 1: Phys. Chem. Condens. Phases* 74, 1234–1241. <https://doi.org/10.1039/F19787401234>
- Maes E., Iserentant A., Herbauts J., Delvaux B. 1999. Influence of the nature of clay minerals on the fixation of radiocaesium traces in an acid brown earth-podzol weathering sequence. *Eur. J. Soil Sci.* 50, 117-125.

- Maes E., Verheyden D., Cremers A. 1985. Formation of highly selective cesium exchange sites in montmorillonites. *Clays Clay Miner.* 33 (3), 251-257.
- Maraqá M.A. 2001. Prediction of mass-transfer coefficient for solute transport in porous media. *J. Contam. Hydrol.* 50, 1-19.
- Maraqá M.A., Wallace R.B., Voice T.C. 1997. Effects of degree of water saturation on dispersivity and immobile water in sandy soil columns. *J. Contam. Hydrol.* 25, 199-218
- Matsubayashi U., Velasquez G. T., Takagi F. 1995. On the modeling of chemical flow in unsaturated mobile-immobile water systems. *Annual Journal of Hydraulic Engineering, JSCE*, 39, 7-12.
- Matsubayashi U., Devkota L. P., Takagi F. 1997. Characteristics of the dispersion coefficient in miscible displacement through a glass beads medium, *J. Hydrol.* 192, 51–64.
- Mattson S., Wiklander L. 1940. The “amphoteric” double layer and the double ionic exchange in soils. *Trans. Faraday Soc.* 35, 306-319.
- Maxwell J.C. 1881. *Treatise on electricity and magnetism*, 2nd ed. Clarendon Press.
- Mazet P., 2008. Influence des écoulements transitoires sur la mobilité du strontium dans les sols partiellement saturés en eau. Thèse, Université Joseph Fourier Grenoble I.
- Melkior T., Yahiaoui S., Thoby D., Motellier S., Barthès V. 2007. Diffusion coefficients of alkaline cations in Bure mudrock. *Phys. Chem. Earth* 32, 453-462. <https://doi.org/10.1016/J.PCE.2006.04.035>
- Mesri G., Olson R.E. 1971; Mechanism controlling the permeability of clays. *Clays Clay Miner.* 19, 151-158.
- Michot L.J., Villieras F., Francois M., Yvon J., LeDred R., Cases J.M. 1994. The structural microscopic hydrophilicity of talc. *Langmuir* 10, 3765–3773.
- Millington R.J., Quirk J.M. 1961. Permeability of porous solids. *Trans. Faraday Soc.* 57, 1200-1207.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.09.008>
- Missana T., Garcia-Gutiérrez M., Alonso U. 2008. Sorption of Sr onto illite/smectite mixed clays. *Phys. Chem. Earth* 33, S156-S162. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2008.10.020>
- 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.007>
- Missana T., Garcia-Gutierrez M., Alonso U. 2014b. Modelling of Cs sorption in natural mixed-clays and the effects of ion competition. *Appl. Geochem.* 49, 95-102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.06.011>
- Moldrup P., Olesen T., Komatsu T., Schjønning P. and Rolston D. E. 2001. Tortuosity, diffusivity and permeability in the soil liquid and gaseous phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65, 613–623.
- Molera M., Eriksen T., Jansson M. 2003. Anion diffusion pathways in bentonite clay compacted to different dry densities *Appl. Clay Sci.* 23, 69-76. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00088-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00088-7)
- Morimoto K, Kogure T., Tamura K, Tomofuji S., Yamagishi A., Sato H. 2012. Desorption of Cs+ ions intercalated in vermiculite clay through cation exchange with Mg2+ ions. *Chem. Lett.* 41 (12), 1715-1717. <http://dx.doi.org/10.1246/cl.2012.1715>.
- Mortensen A.P., Hopmans J.W., Mori Y., Šimůnek J. 2006. Multi-functional heat pulse probe measurements of coupled vadose zone flow and transport. *Adv. Water Res.* 29, 250–267. <http://dx.doi.org/10.1016/j.advwatres.2005.03.017>.
- Motellier S., Devol-Brown I., Savoye S., Thoby D., Alberto J.-C. 2007. Evaluation of tritiated water diffusion through the Toarcian clayey formation of the Tournemire experimental site (France). *J. Contam. Hydrol.* 94, 99-108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2007.05.012>
- 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. [http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00049-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00049-0)

- Motokawa R., Endo H., Yokoyama S., Ogawa H., Kobayashi T. Suzuki S., Yaita T. 2014. Mesoscopic structures of vermiculite and weathered biotite clays in suspension with and without cesium ions. *Langmuir* 30, 15127–15134. <http://dx.doi.org/10.1021/la503992p>.
- Moutier M. 1996. Hydrodynamic properties of unsaturated porous media as affected by clay dispersion and migration induced by water quality. Thèse de doctorat en sciences agronomiques et ingénierie biologique, Louvain-la-Neuve.
- Mualem Y. 1976. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media, *Water Resour. Res.* 12 (3), 513–522. <http://dx.doi.org/10.1029/WR012i003p00513.89>
- Mukai H., Tamura K., Kikuchi R., Takahashi Y., Yaita T., Kogure T. 2018. Cesium desorption behavior of weathered biotite in Fukushima considering the actual radioactive contamination level of soils. *J. Environ. Radioact.* 190–191, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.05.006>.
- Nicoulaud-Gouin V., Garcia-Sanchez L., Giacalone M., Attard J.C., Martin-Garin A., 2016. Identifiability of sorption parameters in stirred flow-through reactor experiments and their identification with a Bayesian approach. *J. Environ. Radioact.* 162-163, 328-339. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.06.008>
- 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.
- Noyes R.M., 1962. Thermodynamics of ion hydration as a measure of effective dielectric properties of water. *J. Am. Chem. Soc.* 84, 513–522.
- Nützmann G., Maciejewski S., Joswig K. 2002. Estimation of water saturation dependence of dispersion in unsaturated porous media : experiments and modelling analysis. *Adv. Water Res.* 25 (5), 565-576. doi:10.1016/S0309-1708(02)00018-0.
- Ohnuki T., Kozai N. 2013. Adsorption behavior of radioactive cesium by non-mica minerals, *J. Nucl. Sci. Technol.* 50 (4), 369-375. <http://dx.doi.org/10.1080/00223131.2013.773164>
- Ovdat A., Berkowitz B, 2006. Pore-scale study of drainage displacement under combined capillary and gravity effects in index-matched porous media. *Water Resour. Res.* 42, W06411. <http://dx.doi.org/10.1029/2005WR004553>.
- Ovdat A., Berkowitz B. 2007. Pore-scale imbibitions experiments in dry and prewetted porous media. *Adv. Water Res.* 30, 2373-2386. <http://dx.doi.org/10.1016/j.advwatres.2007.05011>.
- 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 (11), 3303–3313. <http://dx.doi.org/10.1029/1999WR900171>.
- Palagyi S., Stamberg K. 2010. Transport of 125I-, 137Cs+, 85Sr2+ in granitic rock and soil columns. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 286, 309–316. <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0719-x>
- Pang L., Goltz M., Close M., 2003. Application of the method of temporal moments to interpret solute transport with sorption and degradation. *J. Contam. Hydrol.* 60, 123-134.
- Park, S.M., Alessi D.S., Baek, K. 2019. Selective adsorption and irreversible fixation behavior of Cesium onto 2:1 layered clay mineral: a mini review. *J. Hazard. Mater.* 369, 569–576. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.061>
- Parkhurst D.L., Appelo C.A. 1999. User’s Guide to PHREEQC (Version 2)—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. United States Geological Survey, Water Resources Investigations Report 99-4259, Washington DC.
- Peynet V. 2003. Rétention d’actinide et de produits de fission par des phases solides polyminérales. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris.
- 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.
- Put M., Monsecour M., Fonteyne A., Yoshida H. 1991. Estimation of the migration parameters for the Boom Clay formation by percolation experiments on undisturbed clay cores. *Material Research Society Symposium Proceeding* 212, 823-829.
- Put M.J., De Cannière P. 1994. Migration behaviour of 14C labelled bicarbonate, HTO and 131I in Boom Clay. *Radiochim. Acta* 66/67, 385-388.

- Quigley R.M., Fernandez F., Rowe R.K. 1988. Clayey barrier assessment for impoundment of domestic waste leachate (southern Ontario) including clay-leachate compatibility by hydraulic conductivity testing. *Can. Geotech. J.* 25, 574-581.
- 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, 797-806. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(81\)80224-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(81)80224-2)
- Reinholdt M.X., Hubert F., Faurel M., Tertre E., Razafitianamaharavo A., Francius G., Prêt D., Petit S., Béré E., Pelletier M., Ferrage E. 2013. Morphological properties of vermiculite particles in size-selected fractions obtained by sonication. *Appl. Clay Sci.* 77-78, 18-32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.03.013>
- 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. <http://dx.doi.org/10.1021/je5005438>
- Richards L.A., 1931. Capillary conduction of liquids through porous mediums. *Physics* 1, 318-333. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1745010>.
- Ringbom A., Still E. 1972. The calculation and use of α coefficients. *Anal. Chim. Acta* 59, 143-146.
- Robin V., Tertre E., Beaufort D., Regnault O., Sardini P., Descostes M. 2015. Ion exchange reactions of major inorganic cations (H⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ and K⁺) on beidellite: Experimental results and new thermodynamic database. Toward a better prediction of contaminant mobility in natural environments. *Appl. Geochem.* 59, 74-84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.03.016>
- Rolland S. 2002. Transfert hydrique dans des sols argileux gonflants : Influence du confinement. Thèse de doctorat en mécanique et énergétique. Institut Polytechnique de Lorraine.
- Ruiz-Garcia M., Villalobos M., Antelo J., Martinez-Villegas N. 2022. Tl(I) adsorption behavior on K-illite and on humic acids. *Appl. Geochem.* 138, 105220. <http://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105220>.
- Rutherford D.W., Chiou C.T., Eberl D.D. 1997. Effects of exchanged cation on the microporosity of montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 45, 534-543.
- Samper J., Maa H., Cormenzana J.L., Lu C., Montenegro L., Cuñado M.A. 2010. Testing Kd models of Cs⁺ in the near field of a HLW repository in granite with a reactive transport model. *Phys. Chem. Earth* 35, 278-283. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2010.04.002>.
- Sardin M., Schweich D., Leij F. J., van Genuchten M.Th. 1991. Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: a review. *Water Resour. Res.* 27, 2287-2307.
- Saripalli K.P., Serne R.J., Meyer Ph.D., McGrail B.P. 2002. Prediction of diffusion coefficients in porous media using tortuosity factors based on interfacial areas, *Ground Water*, 40(4), 346-352.
- Sato T., Tanahashi H., Loaiciga H. A. 2003. Solute dispersion in a variably saturated sand. *Water Resour. Res.*, 39, 1155. <https://doi.org/10.1029/2002WR001649>.
- Savoie 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, 2633-2641. <http://dx.doi.org/10.1021/es2037433>.
- Savoie S., Michelot J-L., Witterbroodt C., Altinier M. V. 2006. Contribution of the exchange diffusive method to the characterization of pore-water in the consolidated argillaceous rocks, *J. Contam. Hydrol.* 86, 87-104. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2006.02.010>
- Sawhney B.L. 1964. Sorption and fixation of microquantities of cesium by clay minerals: effect of saturating cations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 28 (2), 183-186. <https://doi.org/10.2136/sssaj1964.03615995002800020017x>
- Sawhney B.L. 1970. Potassium and cesium ion selectivity in relation to clay mineral structure. *Clays Clay Miner.* 18, 47-52.
- Sawhney B.L. 1972. Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: a review. *Clays Clay Miner.* 20, 93-100.
- Schembre J. M., Kovscek A. R. 2003. A technique for measuring two-phase relative permeability in porous media via X-ray CT measurements. *J. Pet. Sci. Eng.* 39, 159-174. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(03\)00046-9](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(03)00046-9)
- Schindler P.W., Kamber HR. 1968. Die Aciditate von Silanogruppen. *Helvetica Chimica Acta* 51, 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, 83-110.
- Schofield R.K. 1950. Effect of pH on electric charges carried by clay particles. *J. Soil Sci.* 1(1), 1-8.
- Schotting R.J., Moser H., Hassanizadeh S.M. 1999. High-concentration-gradient dispersion in porous media: experiments, analysis and approximations. *Adv. Water Resour.* 22 (7), 665-680.
- Schweich D., Sardin M. 1981. Adsorption, partition, ion exchange and chemical reaction in batch reactors or in column—a review. *J. Hydrol.* 50, 1– 33.
- Shackelford C., Benson C., Katsumi T., Edil T., Lin L. 2000. Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids. *Geotextile and Geomembrane* 18, 133-162.
- Shackelford C.D. 1991. Laboratory diffusion testing for waste disposal – a review. *J. Contam. Hydrol.* 7, 177-217.
- Shukla M.K., Ellsworth T.R., Hudson R.J., Nieslon D.R., 2003. Effect of water flux on solute velocity and dispersion. *Soil Sci. Soc.Am.J.* 67, 449-457.
- Shukla M.K., Kastanek F.J., Nielsen D.R. 2002. Inspectional analysis of convective-dispersion equation and application on measured breakthrough curves, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 1087-1094.
- Simmons C.T., Pierini M.L., Hutson J.L. 2002. Laboratory investigation of variable-density flow and solute transport in unsaturated-saturated porous media. *Transp. Porous Media* 47 (2), 215-244.
- Šimůnek J., van Genuchten M.Th., Sejna M., 2008. The HYDRUS-1D softwares package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. Version 4.0. HYDRUS Software Ser. 3. Dep. of Environmental Sciences, Univ. Of California, Riverside.
- Šimůnek J., Jarvis N.J., van Genuchten M.Th., Gärdenäs A., 2003. Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone. *J. Hydrol.* 272, 14–35.
- Siroux B. 2017. Interactions dans un système césium, strontium/matière organique naturelle/argiles des sols. De la décontamination à la remédiation. *Géochimie*. Université Sorbonne Paris Cité – Université Paris Diderot (Paris 7). 180 p.
- Sposito G., 1983. On the surface complexation model of the oxide-aqueous solution interface. *J. Colloid Interface Sci.* 91, 329–340.
- Sposito G., 1984. *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press, New-York.
- Stammose D., Ly J., Pitsch, H., Dolo, J.-M. 1992. Sorption mechanisms of three actinides on a clayey mineral. *Appl. Clay Sci.* 7, 225-238.
- Steeffel C.I., Caroll 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. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(03\)00033-0](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(03)00033-0)
- 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.
- Stumm W., Huang C. P., Jenkins, S. R. 1970. Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems. *Croatica Chimica Acta* 42, 223-231.
- Szenknect S., 2003. Transfert de radioéléments en zone non saturée- Etude expérimentale et modélisation appliquées au site pilote de Tchernobyl. Thèse, Université J. Fourier-Grenoble I, 286+annexes pp.
- Szenknect S., Ardois C., Gaudet J.P., Barthes V. 2005. Reactive transport of ⁸⁵Sr in a Chernobyl sand column: static and dynamic experiments and modeling. *J. Contam. Hydrol.* 76, 139–165. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2004.08.003>
- Szenknect S., Ardois C., Dewièrè L., Gaudet J.P. 2008. Effects of water content on reactive transport of ⁸⁵Sr in Chernobyl sand columns. *J. Contam. Hydrol.* 100, 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2008.05.004>
- Tachi Y., Yotsuji K., Seida Y., Yui M. 2011. Diffusion and sorption of Cs+, I- and HTO in samples of the argillaceous Wakkanai Formation from the Horonobe URL, Japan: Clay-based modeling approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 6742–6759. doi:10.1016/j.gca.2011.08.039
- 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, 1852–1861. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.06.006>

- 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. Cosmochim. Acta* 112, 1-19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.02.028>
- Thiebot P., 2008. Interprétation des mesures du dichromatique X et conception d'un système d'étalonnage. Stage d'ingénieur ENSIAME. 82pp.
- Thiessen P.A. 1942. Wechselseitige Adsorption von Kolloiden. *Zeitschrift für Elektrochemie* 48, 675–681.
- Tidwell V. C., Meigs L. C., Christian-Frear T. and Boney C. M. 2000. Effects of spatially heterogeneous porosity on matrix diffusion as investigated by X-ray absorption imaging. *J. Contam. Hydrol.*, 42, 285-302.
- Toride N., Inoue M., Leij F. J., 2003. Hydrodynamic Dispersion in an Unsaturated Dune Sand. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 67(3), 703-712.
- Tournassat, C., Ferrage, E., Poinson, C., Charlet, L., 2004. The titration of clay minerals. Part II. Structure based model and implications for clay reactivity. *J. Colloid Int. Sci.* 273, 234-246. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.11.022>
- Tournassat C., Grangeon S., Leroy P., Giffaut E. 2013. Modeling specific pH dependent sorption of divalent metals on montmorillonite surfaces. A review of pitfalls, recent achievements and current challenges. *Am. J. Sci.* 313, 395–451. <https://doi.org/10.2475/05.2013.01>
- Trémillon B. 1965. Les séparations par les résines échangeuses d'ions. Gauthier-Villars, Paris.
- Tuller M, Or D., Dudley L. M. 1999. Adsorption and capillary condensation in porous media: Liquid retention and interfacial configurations in angular pores. *Water Resour. Res.* 35, 1949-1964
- Vachaud G., Thony J-L. 1971. Hysteresis during infiltration and redistribution in a soil column at different initial water contents. *Water Resour. Res.* 7, 111-127.
- Valocchi A.J. 1985. Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils. *Water Resour. Res.* 21(6), 808-820.
- Valocchi A.J., Roberts P.V., Parks G.A., Street R.L. 1981a. Simulation of the transport of ion exchanging solutes using laboratory-determined chemical parameter values. *Ground Water* 19, 600-607.
- Valocchi A.J., Street R.L., Roberts P.V. 1981b. Transport of ion-exchanging solutes in groundwater: Chromatographic theory and field simulation. *Water Resources Res.* 17, 1517-1527.
- van Genuchten M.T., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44 (5), 892-898. doi:10.2136/sssaj1980.03615995004400050002x.
- van Genuchten M. Th., Leij F.J., Yates S. R. 1992. The RETC code for quantifying the hydraulic function of unsaturated soils, Project summary, EPA'S Robert S. Kerr Environmental Research Lab., Ada, OK, USA.
- van Genuchten M. Th., Wierenga P. J., 1976. Mass transfer studies in sorbing porous media, I. Analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40, 473-480.
- 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, 139-172. Kluwer, Dordrecht, The Netherlands.
- van Genuchten M.T., Wierenga P.J. 1977. Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media II. Experimental evaluation with tritium (3H2O). *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, 272-278.
- van Loon L. R., Baeyens B., Bradbury M.H. 2009. The sorption behaviour of caesium on Opalinus clay: a comparison between intact and crushed material. *Appl Geochem.* 24, 999-1004. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.03.003>
- van Loon L.R., Soler J.M., Bradbury M.H. 2003. Diffusion of HTO, 36Cl- and 125I- in Opalinus Clay samples from Mont Terri. Effect of confining pressure. *J. Contam. Hydrol.* 61, 73-83.
- van Loon L.R., Soler J.M., Mülle, W., Bradbury M.H. 2004. Anisotropic diffusion in layered argillaceous rocks: a case study with Opalinus clay. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5721-5728. <https://doi.org/10.1021/es049937g>
- van Loon L.R., Baeyens B., Bradbury M.H. 2005b. Diffusion and retention of sodium and strontium in Opalinus clay: Comparison of sorption data from diffusion and batch sorption measurements, and geochemical calculations. *Appl. Geochem.* 20, 2351-2363. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.08.008>

- van Loon L.R., Müller W., Iijima K. 2005a. Activation energies of the self-diffusion of HTO, $^{22}\text{Na}^+$ and $^{36}\text{Cl}^-$ in a highly compacted argillaceous rock (Opalinus Clay). *Appl. Geochem.* 20, 961-972. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.10.007>
- van Olphen H. 1951. Rheological phenomena of clay soils in connection with the charge distribution of the micelles. *Discussions of the Faraday Society* 11, 82-84.
- Vanderborght J., Mallants D., Vanclooster M., Feyen J. 1997. Parameter uncertainty in the mobile-immobile solute transport model. *J. Hydrol.* 190, 75-101.
- Vanselow A.P. 1932. Equilibria of the base-exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids and zeolites. *Soil Sci.* 33, 95-113.
- Voegelin A., Pfenninger N., Petrikis J., Majzlan J., Plötze M., Senn A.-C., Göttlicher J. 2015. Thallium speciation and extractability in a thallium- and arsenic-rich soil developed from mineralized carbonate rock. *Environ. Sci. Technol.* 49, 5390-5398. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00629>
- Voegelin A. 2001. Competitive sorption and transport of heavy metal cations in soils. Thèse de doctorat, Swiss Federal Institute of Technology Zürich, Zürich.
- 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., Barmettler K., Voegelin A. 2002. Cation competition in a natural subsurface material: prediction of transport behaviour. *Water Resour. Res.* 38, 71-77.
- 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.
- Wampler J. M., Krogstad E. J., Crawford Elliott W., Kahn B., Kaplan D. I. 2012. Long-term selective retention of natural Cs and Rb by highly weathered coastal plain soils. *Environ. Sci. Technol.* 46, 3837-3843. <http://dx.doi.org/10.1021/es2035834>
- Way J.T. 1850. On the power of soils to absorb manure. *J. R. Agric. Soc. Engl.* 11, 313-379
- Weissberg H. 1963. Effective diffusion coefficients in porous media, *J. Appl. Phys.* 34, 2636-2639.
- Westal, J.C., Holl H. 1980. A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface. *Adv. Colloid Interface Sci.* 12, 265-294.
- Wick S., Baeyens B., Marques Fernandes M., Voegelin A. (2018). Thallium Adsorption onto Illite. *Environ. Sci. Technol.* 52, 571-580. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04485>
- Wood M., Simmons C.T., Hutson J.L., 2004. A breakthrough curve analysis of unstable density-driven flow and transport in homogeneous porous media. *Water Resour. Res.* 40, W03505. <https://doi.org/10.1029/2003WR002668>
- Yariv S. 1992. Wettability of clay minerals. Schrader, M.E., Loeb, G. (Eds.), *Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications*. Plenum Press, New-York, 279-326.
- Yin X., Wang X., Wu H., Ohnuki T., Takeshita K. 2017. Enhanced desorption of cesium from collapsed interlayer regions in vermiculite by hydrothermal treatment with divalent cations. *J. Hazard. Mater.* 326, 47-53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.017>
- Zachara J.M., Smith S.C., Liu C, McKinley J.P., Serne R.J., Gassman P.L. 2002. Sorption of Cs^+ to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 193-211.
- Zhang F., Low P.F., Roth, C.B. 1995. Effect of monovalent, exchangeable cations and electrolytes on the relation between swelling pressure and interlayer distance in montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* 173, 34-41.
- Zoia A., 2008. Continuous-time random-walk approach to normal and anomalous reaction-diffusion processes. *Physical Review E* 77, 041115. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.77.041115>