

Transfert de radioéléments en zone non saturée.
Etude expérimentale et modélisation appliquées
au Site Pilote de Tchernobyl

Stéphanie SZENKNECT

Laboratoire d'étude des transferts dans les sols et le sous-sol
(LETS)

Octobre 2003

Réf : IRSN – 2003/39 – FR

E
S
E
H
T

THÈSE

présentée par

Stéphanie SZENKNECT

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

(Arrêté ministériel du 30 mars 1992)

Spécialité : **Sciences de la Terre et de l'Univers**

TRANSFERT DE RADIOÉLÉMENTS EN ZONE NON SATURÉE.

Etude expérimentale et modélisation appliquées au Site Pilote de Tchernobyl.

Directeur de thèse : Jean-Paul GAUDET

Date de soutenance : 7 octobre 2003

COMPOSITION DU JURY :

Dr. Thierry BARIAC :	CNRS, Université Paris VI	Rapporteur
Dr. Dmitri BUGAI :	Institute of Geological Science, Kiev	Rapporteur
Pr. Laurent CHARLET :	Université Grenoble I	Président
Dr. Michel ESTEVES :	IRD, Grenoble	Examineur
Dr. Jean-Paul GAUDET :	Université Grenoble I	Examineur
Dr. Lionel DEWIÈRE :	IRSN/DPRE, Fontenay aux Roses	Invité
Laurent LE-SAOUT :	EDF/DRD, Chatou	Invité

Thèse préparée au Laboratoire d'Etude des Stockages de Surface, Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, Département de Protection de l'Environnement, Centre de Fontenay aux Roses ; à la Section d'Application des Traceurs, Commissariat à l'Énergie Atomique, Direction de la Recherche Technologique, Centre de Grenoble ; et au Laboratoire National d'Hydraulique et Environnement, Électricité de France, Département de la Recherche et du Développement, Chatou.

Remerciements.

En premier lieu, je souhaite remercier l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire ainsi qu'Electricité de France pour avoir financé cette étude. En particulier, Messieurs Lionel Dewiere et Laurent Le Saout, sans qui ce projet n'aurait pu voir le jour. Je les remercie également tous deux vivement pour avoir assuré avec beaucoup d'enthousiasme et d'implication le suivi scientifique, technique et logistique de mes travaux de thèse.

Un très grand merci à Jean-Paul Gaudet du Laboratoire d'Etude des Transferts en Hydrologie et Environnement pour avoir accepté la direction de cette thèse. Sa disponibilité, son expérience, ses qualités scientifiques, pédagogiques et tout simplement humaines ont été sans conteste à l'origine du si bon déroulement de cette thèse.

Je tiens aussi à remercier vivement Messieurs Dmitri Bugaï de l'Institute of Geological Science de Kiev et Thierry Bariac de l'Université Pierre et Marie Curie – Paris VI pour s'être penchés sur mon travail en qualité de rapporteurs et pour la pertinence de leurs commentaires. Je suis également très reconnaissante envers Messieurs Michel Esteves du LTHE pour avoir participé à la soutenance et Laurent Charlet du Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique de Grenoble pour avoir assuré la présidence du Jury.

Enfin, je souhaite remercier Monsieur Xavier Vitart, Madame Annie Tregourès et Monsieur François Tardif, qui se sont succédés au cours de ma thèse à la tête de la Section d'Application des Traceurs du CEA de Grenoble. Je les remercie tous chaleureusement pour avoir accepté que l'essentiel de mes travaux se déroule à la SAT. Pendant ces 3 années, j'ai vraiment eu l'impression de faire partie de ce laboratoire grâce à l'équipe sympa et dynamique qui m'a accueillie, je pense en particulier à Véronique Barthès qui a suivi mon travail côté CEA, David Rudloff puis David Alincant pour l'appui technique et les p'tites blagues au labo, Georges Gousseau dit « Jojo », Philippe Berne alias PhiPhi (merci pour les re-lectures), Thierry Melkior (merci aussi pour les re-lectures !!), Sakina Yahiaoui (merci pour les analyses, le café du matin et le voisinage), Daniel Getto et Patrick Burghoffer (merci pour les conseils et pour le réacteur ouvert), bref, finalement merci à tout le personnel de la SAT, qui a un moment ou un autre s'est trouvé impliqué dans la réalisation de ce travail !

Je n'oublie pas non plus mes collègues du LESTS, tout particulièrement Alain Desprès pour m'avoir accueillie, Christophe Ardois qui s'est intéressé à mon travail dès son arrivée à l'IRSN, et qui a beaucoup contribué à me faire progresser, je pense aussi à Denise Stammose que je remercie vivement pour ses encouragements, ainsi qu'Isabelle Devol-Brown et Jean-Luc Roujou.

Pour finir, mille mercis à toute la famille Szenknect pour son soutien, à mes amis grenoblois (Alex et JC, Garance et Christophe, Mathieu et Peggy, Guillaume et Jeanne, Mariebe, Aude, Sim et Mike ...) qui ont fait que ces 3 dernières années soient si souvent ponctuées de moments sympas. Enfin, pour ces dernières années et toutes celles qui vont suivre, merci, et bien plus, à celui qui est toujours là pour moi et qui se reconnaîtra !

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	I
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES TABLEAUX	X
LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES ET ABREVIATIONS	XII
INTRODUCTION GENERALE	3
CHAPITRE I : APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'ECOULEMENT D'EAU ET DU TRANSFERT DE SOLUTES EN MILIEU POREUX INSATURE	11
A. LE TRANSFERT HYDRIQUE	11
1. GENERALITES SUR LES SOLS, DEFINITION DES VARIABLES FONDAMENTALES	11
1.1. Représentation physique d'un sol	11
1.2. Classification texturale des sols	13
1.3. Variables descriptives fondamentales	14
2. CARACTERISTIQUES HYDRAULIQUES DES SOLS	16
2.1. Notion de potentiel de l'eau du sol	16
2.2. Géométrie de la phase liquide	17
2.3. La courbe caractéristique de rétention d'eau	19
2.4. La courbe caractéristique de conductivité hydraulique	23
3. THEORIE DE L'ECOULEMENT EN ZONE NON SATUREE	27
3.1. Ecoulement en régime permanent	27
3.2. Ecoulement en régime transitoire	30
4. SYNTHESE DE LA PARTIE A	33
B. OUTILS D'ETUDE DU TRANSPORT DE SOLUTE EN MILIEU POREUX SATURES ET NON SATURES	35
1. LES MECANISMES DE TRANSFERT EN MILIEU POREUX SATURES ET NON SATURES	35
1.1. Définitions des variables fondamentales	35
1.2. Transport par convection	36
1.3. La dispersion hydrodynamique	36
1.4. Hétérogénéités de l'écoulement	40
2. MODELISATION DU TRANSPORT DE SOLUTE : CAS DES TRACEURS DE L'ECOULEMENT	40
2.1. Définition d'un traceur de l'écoulement	41
2.2. Les équations de la dynamique du transport de soluté	42
2.3. Les solutions analytiques du modèle de convection-dispersion	48
2.4. Notion de distribution de temps de séjour	51

3.	LE CESIUM ET LE STRONTIUM : DEUX ELEMENTS INTERAGISSANT AVEC LA MATRICE SOLIDE DANS LES SOLS NATURELS	53
3.1.	Notion d'équilibre thermodynamique et de cinétique chimique	54
3.2.	Généralités concernant le phénomène de sorption	57
3.3.	Réactivité des sols sableux naturels vis à vis du césium et du strontium	65
4.	TRANSPORT DE SOLUTES REACTIFS	75
4.1.	L'approche globale	76
4.2.	L'approche couplée géochimie-transport	81
5.	SYNTHESE DE LA PARTIE B	82
CHAPITRE II : OUTILS D'ETUDE DU TRANSPORT DE SOLUTES EN MILIEU POREUX SATURE ET INSATURE.		89
A.	MATERIAUX DE L'ETUDE	89
1.	LE SABLE EOLIEN DE PRIPYAT-ZATON	89
1.1.	Le site de prélèvement	89
1.2.	Caractérisation de l'échantillon utilisé : ZATEO-SAT	91
2.	L'EAU SYNTHETIQUE DE TCHERNOBYL	94
2.1.	L'eau du Site Pilote	94
2.2.	L'eau équilibrée avec le sable de Pripyat Zaton	95
B.	ETUDE EN COLONNE DE LABORATOIRE	97
1.	CARACTERISATION EXPERIMENTALE DES ECOULEMENTS EN MILIEU POREUX	97
1.1.	Principe des expériences en colonne de laboratoire	97
1.2.	Analyse des courbes de percée	98
2.	FONCTIONNEMENT DES COLONNES	101
2.1.	Dispositifs expérimentaux	101
2.2.	Technique de remplissage des colonnes	104
2.3.	Fonctionnement des colonnes non saturées en eau	107
2.4.	Acquisition de profils d'activité	110
C.	ETUDE EN REACTEUR OUVERT	113
1.	PRINCIPE DE MESURE DES PARAMETRES DESCRIPTIFS DE LA REACTION DE SORPTION	113
2.	LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL	114
3.	DIMENSIONNEMENT DES EXPERIENCES EN REACTEUR OUVERT ET PROTOCOLE	115
3.1.	Dimensionnement	115
3.2.	Déroulement des expériences	117
3.3.	Calcul des bilans de matière	118
D.	ETUDE EN CONDITIONS STATIQUES	119
E.	SYNTHESE	120

CHAPITRE III : SORPTION DU CS ET DU SR SUR LE SABLE DE PRIPYAT : ESSAIS EN CONDITIONS STATIQUES ET DYNAMIQUES **125**

A.	LE STRONTIUM	125
1.	RESUME DE L'ARTICLE SOUMIS A JOURNAL OF CONTAMINANT HYDROLOGY	125
2.	INTRODUCTION	128
3.	MATERIALS AND METHODS	129
3.1.	The soil	129
3.2.	Synthetic groundwater and solutes	130
3.3.	Batch experiments	131
3.4.	Reactor experiments	132
3.5.	Column experiments	134
4.	DATA ANALYSIS AND MODELING	137
4.1.	The interaction mechanism	137
4.2.	Transport model	138
5.	RESULTS AND DISCUSSION	140
5.1.	Batch studies	140
5.2.	Stirred flow-through reactor studies	142
5.3.	Column studies	150
6.	DISCUSSION AND CONCLUSIONS	153
B.	LE CESIUM	158
1.	ESSAIS EN BATCHS	158
1.1.	Les conditions d'essais	158
1.2.	Estimation du temps de mise à l'équilibre du système sol/solution	158
1.3.	Construction de l'isotherme de sorption	160
2.	ESSAIS EN REACTEUR OUVERT PARFAITEMENT AGITE	165
2.1.	Les conditions expérimentales	166
2.2.	Les résultats obtenus en réacteur ouvert	167
2.3.	Modélisation par un mécanisme à 2 types de sites de sorption.	172
3.	ESSAIS EN COLONNE SATUREE	177
3.1.	Caractéristiques hydrodynamiques de la colonne	177
3.2.	Migration de Cs dans la colonne de sable de Pripyat	179
3.3.	Modélisation	183
4.	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	187

CHAPITRE IV : MIGRATION DU CS ET DU SR EN COLONNES NON SATUREES EN EAU	193
A. TRANSPORT D'UN TRACEUR INERTE EN COLONNES NON SATUREES	193
1. CARACTERISTIQUES GEOMETRIQUES ET CONDITIONS D'ECOULEMENT	193
2. IDENTIFICATION DES PROPRIETES HYDRODYNAMIQUES DES COLONNES NON SATUREES	196
B. MIGRATION DES RADIOELEMENTS EN COLONNES NON SATUREES	200
1. PRINCIPAUX RESULTATS	200
1.1. Migration du Cs	201
1.2. Migration du Sr	202
2. MODELISATION DES PROFILS DE CONCENTRATION DES RADIOELEMENTS	204
2.1. Estimation des paramètres des modèles chimie-transport en non saturé	204
2.2. Résultats des simulations	208
3. TEST DE VALIDATION DU MODELE DE TRANSPORT REACTIF EN NON SATURE	213
3.1. Détermination des paramètres du modèle de transport réactif	213
3.2. Détermination des paramètres géochimiques	215
3.3. Résultats des simulations	215
C. DISCUSSION ET CONCLUSIONS	219
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	223
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	229
ANNEXES	243

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION :

Figure 0-1 : Panache de ^{90}Sr sous la tranchée n°22. 6

CHAPITRE I :

Figure I-1 : Représentation simplifiée d'un milieu poreux non saturé. 12

Figure I-2 : Illustration de la notion d'élément de volume représentatif d'un milieu poreux. 12

Figure I-3 : Classification texturale « en triangle » des sols proposée par l'USDA. 13

Figure I-4 : Description de la géométrie du système « tube capillaire ». 18

Figure I-5 : Illustration de la notion d'angle de contact entre la phase solide et l'interface eau-air. 19

Figure I-6 : Courbe de rétention d'eau de Brooks et Corey. 20

Figure I-7 : Courbe de rétention d'eau de Van Genuchten. 21

Figure I-8 : Courbes principales et courbes premières en humidification et en drainage sur un cycle hystérétique. 22

Figure I-9 : Illustration de l'effet de la diminution de la teneur en eau sur la tortuosité des chemins fluides. 24

Figure I-10 : Courbe schématique reliant la vitesse de Darcy au gradient de charge hydraulique. 29

Figure I-11 : Description du perméamètre et définition géométrique des variables. 29

Figure I-12 : Conservation de la masse d'eau dans un élément de volume représentatif du milieu poreux. 31

Figure I-13 : Les principales causes de la dispersion mécanique dans un milieu poreux. 37

Figure I-14 : Evolution du coefficient de dispersion hydrodynamique en fonction de la valeur du nombre de Péclet microscopique. 38

Figure I-15 : Représentation de la fraction d'eau immobile dans la théorie du film mince. 47

Figure I-16 : Evolution temporelle de la concentration de flux d'un traceur de l'écoulement à la profondeur $\zeta = 1$ en fonction de la valeur du nombre de Péclet. 49

Figure I-17 : Distributions spatiales de la concentration résidente d'un traceur de l'écoulement au bout de $\tau = 1$ et $\tau = 5$ en fonction de la valeur du nombre de Péclet. 51

Figure I-18 : Illustration des différents mécanismes de sorption. 58

Figure I-19 : Différents mécanismes d'adsorption d'un cation à la surface d'un minéral. 59

Figure I-20 : Classification des isothermes d'adsorption en fonction de la valeur de leur pente à l'origine. 60

Figure I-21 : Interprétation physique de l'isotherme de Freundlich. 62

Figure I-22 : Les causes de la cinétique physique. 65

Figure I-23 : Structure cristalline d'une illite. 69

Figure I-24 : Mécanismes de sorption du Cs⁺ au niveau des FES et dans l'espace interfoliaire d'une illite. 70

CHAPITRE II :

Figure II-1 : Localisation géographique du site de prélèvement du sable étudié : clearing 2. 90

Figure II-2 : Affleurement n°2 de Pripyat Zaton et schéma d'interprétation de la série sédimentaire caractéristique de la structure d'un dépôt éolien. 90

Figure II-3 : Analyses géologiques des carottes prélevées entre le Site Pilote et Pripyat Zaton. 91

Figure II-4 : Distribution de taille des particules en volume du sable ZATEO-SAT. 92

Figure II-5 : Observations au MEB du sable ZATEO-SAT. 93

Figure II-6 : Comparaison des concentrations en ions majeurs dans l'eau de site prélevée en amont de la tranchée et l'eau reconstituée. 95

Figure II-7 : Evolution des concentrations en ions majeurs, du pH, de la conductivité et du potentiel redox dans la solution mise en circulation dans la colonne de sable de Pripyat et comparaison avec la composition de l'eau synthétique. 96

Figure II-8 : Principe des expériences en colonne de laboratoire. 98

Figure II-9 : Dispositif expérimental pour l'étude de la migration de radioéléments en colonne saturée en eau. 101

Figure II-10 : Dispositif expérimental pour l'étude de la migration de radioéléments en colonne non saturée en eau. 103

Figure II-11 : Détermination du coefficient d'atténuation massique de l'eau dans nos conditions opératoires. 104

Figure II-12 : Prise de vue d'une partie du banc gamma IRSN. 105

Figure II-13 : Profils de masse volumique apparente de 4 colonnes acceptées et d'une colonne rejetée. 107

Figure II-14 : Evolution des profils $h(z)$ et $\theta(z)$ pendant les phases transitoires d'assèchement et d'infiltration de la colonne non saturée qui précèdent la mise en place du régime d'écoulement permanent, avec un profil de teneur en eau uniforme. 109

Figure II-15 : Ajustement du modèle de Brooks et Corey pour la courbe caractéristique de conductivité hydraulique d'une colonne de sable ZATEO-SAT ($\theta_{sat} = 0,31$). 110

Figure II-16 : Cône d'ouverture de la sonde gamma. 111

Figure II-17 : Reconstitution de la courbe de percée du soluté à partir des profils de concentration totale. 112

Figure II-18 : Principe de fonctionnement du réacteur ouvert parfaitement agité. 113

Figure II-19 : Schéma de montage du réacteur ouvert parfaitement agité. 115

Figure II-20 : Calcul de la concentration de soluté fixé sur le solide et de la concentration de soluté désorbé. 119

CHAPITRE III :

Article concernant le Sr :

- Figure 1: Cumulative size distribution by volume of studied eolian sand. 130
- Figure 2: Stirred flow-through reactor experimental setup. 133
- Figure 3: Typical flow-through reactor BTCs of inert and reactive solutes, and expected results. 134
- Figure 4: Experimental setup for miscible displacement experiments. 135
- Figure 5: Sr sorption isotherms on the eolian sand and related fitted curves using the Langmuir model. (Direct batch experiments; Batch experiments after 5 washing steps with synthetic water; Stirred flow-through reactor experiments). 141
- Figure 6: Evolution of the normalized inert tracer concentration in the reactor outflow as a function of the normalized time t/τ , with and without 8 g of sand in the reactor. The inert tracer BTCs are compared to the theoretical evolution of the outflow composition predicted by the perfectly stirred reactor model. 143
- Figure 7: Flow-through reactor BTCs of Sr for different flow rates (20, 100, 200 ml/h) compared to the BTC of the inert tracer. $[Sr]_0$ was $1.1 \cdot 10^{-6}$ mol/L for all three experiments. 144
- Figure 8: Instantaneous Sr sorption rate and desorption rate calculated from the results of the stirred flow-through experiments at different flow rates (20 ml/h, 100 ml/h, 200 ml/h) and $[Sr]_0 = 1.1 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Rates are expressed as the amount of aqueous strontium removed from (sorption stage) or added to (desorption stage) the solution for a given number of reactor volumes passing through the reactor. 145
- Figure 9: Flow-through reactor BTCs of Sr for inflow concentrations compared to the BTC of the inert tracer. Q was 100 ml/h for the five experiments. 147
- Figure 10: Comparison of flow-through reactor BTCs of Sr measured and predicted by the cation exchange model. 148
- Figure 11: Simulations with the cation exchange model of the evolution of $[Sr]_{aq}$, $[Sr]_s$, $[Ca]_s$, $[Mg]_s$, $[Na]_s$, and $[K]_s$ concentrations during Stage I. 149
- Figure 12: Column BTCs of the inert tracer (tritiated water) at the start (07/2002) and end of the miscible displacement experiments (11/2002). 150
- Figure 13: Column BTCs of ^{85}Sr at different equilibrating stable Sr concentrations (see Table 5 for the isotopic ratio of the different solutions). 151
- Figure 14: Simulated profiles of aqueous and sorbed stable Sr concentrations in the column at the end of the preconditioning stage for miscible displacement experiment with Sr-free feed solution. 153

Paragraphe concernant le Cs :

- Figure III-1 : Etude en batchs de la cinétique de sorption du Cs sur le sable éolien de Pripyat Zaton. 159
- Figure III-2 : Isotherme de sorption du Cs sur le sable éolien de Pripyat. 160
- Figure III-3 : Evolution du coefficient de distribution (ou K_d) du Cs en fonction de la concentration en phase liquide à l'équilibre. 161

<i>Figure III-4 : Modélisation de l'isotherme de sorption du Cs sur le sable éolien de Pripyat par un modèle d'échange d'ions à deux types de sites.</i>	164
<i>Figure III-5 : Estimation du coefficient de distribution du Cs sur le sable éolien de Pripyat par un modèle d'échange d'ions à deux types de sites.</i>	165
<i>Figure III-6 : Courbes de percée du traceur de l'écoulement en sortie du réacteur, en présence et en absence de sable et à 100 ml/h. Ajustement du paramètre τ du modèle du réacteur parfaitement mélangé.</i>	168
<i>Figure III-7 : Courbes de percée du Cs en sortie du réacteur ouvert, pour différentes valeurs du débit (20, 100, 200 ml/h). Pour les trois expériences, $C_0 = 1 \cdot 10^{-8}$ mol/l.</i>	169
<i>Figure III-8 : Comparaison des taux de sorption et de désorption pour les différents débits testés.</i>	170
<i>Figure III-9 : Courbes de percée du Cs en sortie du réacteur ouvert à 100 ml/h, pour différentes valeurs de la concentration injectée en entrée de réacteur : $5 \cdot 10^{-8} < C_0 < 10^{-9}$ mol/l.</i>	171
<i>Figure III-10 : Courbes de percée expérimentales à 100 ml/h pour différentes concentrations initiales de Cs en solution, comparées aux simulations réalisées en prenant en compte l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique pour la réaction de sorption sur les 2 types de sites et en considérant une cinétique de sorption et de désorption sur les sites « particuliers » avec $k_s = 1/300 \text{ s}^{-1}$.</i>	174
<i>Figure III-11 : Comparaison des taux de sorption et de désorption simulés avec PHREEQC pour les différents débits testés.</i>	176
<i>Figure III-12 : Comparaison des courbes de percée du traceur de l'écoulement en sortie de la colonne n°1 saturée en eau, enregistrées à différentes dates en cours d'expérience.</i>	178
<i>Figure III-13 : Evolution des profils de concentration totale de Cs le long de la colonne n°1 saturée.</i>	180
<i>Figure III-14 : Courbe de percée du Cs mesurée en sortie de la colonne n°1 par comptage gamma des échantillons collectés.</i>	181
<i>Figure III-15 : Evolution de la concentration totale de Cs en un point de la colonne n°1 saturée. Les courbes choisies ont été repérées par la côte de la sonde de mesure gamma depuis le bas de la colonne.</i>	181
<i>Figure III-16 : Profil de concentration résidente totale de Cs déterminé par autopsie de la colonne n°1 à la fin de l'expérience de migration.</i>	182
<i>Figure III-17 : Trois profils de concentration totale de Cs le long de la colonne n°1 saturée. Les profils choisis ont été repérés par le nombre de volumes de pore passés dans la colonne depuis l'injection. Les profils simulés avec PHREEQC sont représentés par des lignes.</i>	185
<i>Figure III-18 : Courbe de percée du Cs mesurée en sortie de la colonne n°1 saturée et influence de la capacité d'échange des sites particuliers sur les courbes simulées avec PHREEQC.</i>	186
<i>Figure III-19 : Trois profils de concentration totale de Cs le long de la colonne n°1 saturée. Le temps caractéristique de la réaction de sorption pour les courbes simulées est 100 s.</i>	187

CHAPITRE IV :

<i>Figure IV-1 : Profils de teneur en eau dans les différentes colonnes dédiées à l'étude de la migration des radioéléments en non saturé.</i>	195
<i>Figure IV-2 : Courbes de percée du traceur de l'écoulement mesurées en sortie de colonnes à saturation naturelle et en conditions non saturées.</i>	198

Figure IV-3 : Evolution de la dispersivité du sable éolien en fonction de la teneur en eau moyenne dans la colonne.	199
Figure IV-4 : Evolution des paramètres du modèle mobile-immobile en fonction de la teneur en eau moyenne dans la colonne.	200
Figure IV-5 : Evolution des profils de concentration totale de Cs dans la colonne n°8 non saturée en eau ($\langle\theta\rangle = 0,17$).	201
Figure IV-6 : Evolution des profils de concentration totale de ^{85}Sr dans les colonnes non saturées en eau n°11 ($\langle\theta\rangle = 0,23$ et $Q = 45,4 \text{ ml/h}$), n°14 ($\langle\theta\rangle = 0,19$ et $Q = 19,8 \text{ ml/h}$) et n°15 ($\langle\theta\rangle = 0,15$ et $Q = 4,9 \text{ ml/h}$).	203
Figure IV-7 : 2 profils de concentration totale de Cs enregistrés respectivement en saturé (colonne n°1) et en non saturé (colonne n°8), $87 V_p$ environ après l'injection de la solution marquée et simulés avec PHREEQC.	209
Figure IV-8 : Profils simulés de concentration de Sr stable dans la solution au contact du sable et fixé à la surface du sable dans la colonne n°11 avant l'injection de la solution marquée.	210
Figure IV-9 : 2 profils de concentration totale de ^{85}Sr enregistrés le long de la colonne n°11 non saturée en eau ($\langle\theta\rangle = 0,23$) respectivement 210 h et 422 h après l'injection de la solution marquée, et simulés avec PHREEQC.	211
Figure IV-10 : 2 profils de concentration totale de ^{85}Sr enregistrés le long de la colonne n°14 non saturée en eau ($\langle\theta\rangle = 0,19$) respectivement 157 h et 408 h après l'injection de la solution marquée, et simulés avec PHREEQC.	211
Figure IV-11 : 2 profils de concentration de ^{85}Sr enregistrés le long de la colonne n°15 non saturée en eau ($\langle\theta\rangle = 0,16$) respectivement 391 h et 679 h après l'injection de la solution marquée, et simulés avec PHREEQC.	216
Figure IV-12 : Courbes de percée du traceur de l'écoulement mesurées en sortie de la colonne n°15 à saturation naturelle et en insaturé.	217
Figure IV-13 : Influence du paramètre k_M sur les simulations des 2 profils de concentration totale de ^{85}Sr enregistrés le long de la colonne n°15 non saturée en eau ($\langle\theta\rangle = 0,16$) respectivement 391 h et 679 h après l'injection de la solution marquée.	218
Figure IV-14 : 2 profils de concentration totale de ^{85}Sr enregistrés le long de la colonne n°15 non saturée en eau ($\langle\theta\rangle = 0,16$) respectivement 391 h et 679 h après l'injection de la solution marquée, et différentes simulations réalisées avec PHREEQC.	219
Figure IV-15 : Courbes de percée du ^{85}Sr simulées à 2 teneurs en eau différentes.	221

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I :

<i>Tableau I-1 : Lois cinétiques les plus simples.</i>	56
<i>Tableau I-2 : Capacité d'échange et constante de sélectivité pour Cs⁺ des sites de l'illite.</i>	70
<i>Tableau I-3 : Gamme de variation des valeurs de Kd du Cs mesurées sur des sols sableux.</i>	71
<i>Tableau I-4 : Constantes de complexation du Sr avec les ligands inorganiques les plus courants.</i>	73
<i>Tableau I-5 : Produits de solubilité des 2 principales espèces solides du Sr.</i>	73
<i>Tableau I-6 : Gamme de variation des valeurs de Kd du Sr mesurées sur des sols sableux.</i>	75

CHAPITRE II :

<i>Tableau II-1 : Comparaison de la composition théorique de l'eau synthétique et des analyses de l'eau de nappe prélevée en aval de la tranchée.</i>	94
<i>Tableau II-2 : Synthèse des résultats de calculs d'ESTEL-2D pour l'estimation de la durée de la phase d'infiltration en fonction de la teneur en eau visée dans l'expérience de migration en colonne non saturée.</i>	108

CHAPITRE III :

Article concernant le Sr :

<i>Table 1: Soil physical-chemical characteristics</i>	130
<i>Table 2: Comparison of Chernobyl Pilot Site aquifer and synthetic groundwater compositions.</i>	131
<i>Table 3: Flow-through reactor experiment conditions and main results.</i>	133
<i>Table 4: Column characteristics and transport model parameters.</i>	136
<i>Table 5: Column experiment conditions and main results.</i>	136
<i>Table 6: Major cations concentrations in solution after 3 days for synthetic water/sand and deionized water/sand systems in batch reactors.</i>	141
<i>Table 7: Comparison of water residence times (τ) in the stirred flow-through reactor determined by volumetric measurements of internal volume of the reactor and flow rate, and by fitting the parameter of the perfectly stirred reactor model on tritiated water BTCs.</i>	143

Paragraphe concernant le Cs :

<i>Tableau III-1: Conditions des essais en réacteur ouvert et principaux résultats concernant le Cs.</i>	167
<i>Tableau III-2 : Comparaison des temps de séjour de l'eau dans le réacteur déterminés par la mesure directe du volume interne du réacteur et du débit et par ajustement du modèle du réacteur parfaitement mélangé sur les courbes de percée du traceur de l'écoulement.</i>	167

<i>Tableau III-3 : Caractéristiques géométriques de la colonne de sable de Pripyat n°1 et conditions de l'essai de migration du Cs.</i>	177
<i>Tableau III-4 : Paramètres ajustés de la solution analytique de l'équation de convection-dispersion (T_s et Pe) pour décrire la fonction de transfert de la colonne n°1.</i>	179
<i>Tableau III-5: Paramètres du modèle de transport du Cs en saturé et durées des simulations réalisées avec PHREEQC.</i>	184
<i>Tableau III-6 : Intercomparaison des conditions expérimentales des différents essais réalisés en conditions statiques et dynamiques.</i>	188

CHAPITRE IV :

<i>Tableau IV-1 : Caractéristiques géométriques des colonnes et conditions d'écoulement pour les essais de traçages en saturé et non saturé.</i>	194
<i>Tableau IV-2 : Paramètres optimisés des fonctions de transfert des colonnes (modèles de convection-dispersion et mobile-immobile) en saturé et non saturé.</i>	198
<i>Tableau IV-3 : Paramètres des modèles de transport en insaturé et durées des simulations réalisées avec PHREEQC.</i>	205
<i>Tableau IV-4 : Concentrations de sites d'échange introduites dans les fichiers d'entrée de PHREEQC pour chaque colonne non saturée en eau.</i>	208
<i>Tableau IV-5 : Comparaison des moments d'ordre 0, d'ordre 1 et d'ordre 2 des profils enregistrés le long des colonnes n°11 et n°14 et des profils simulés.</i>	212
<i>Tableau IV-6 : Paramètres des modèles de transport en insaturé et durée des simulations réalisées pour la colonne n°15.</i>	214
<i>Tableau IV-7 : Concentration de sites d'échanges introduite dans le fichier d'entrée de PHREEQC pour la colonne non saturée n°15.</i>	215
<i>Tableau IV-8 : Comparaison des moments d'ordre 0, d'ordre 1 et d'ordre 2 des profils enregistrés le long de la colonne n°15 et des profils simulés avec chaque modèle.</i>	216
<i>Tableau IV-9 : Paramètres optimisés des fonctions de transfert de la colonne n°15 (modèles de convection-dispersion et mobile-immobile) à saturation naturelle et en insaturé.</i>	217
<i>Tableau IV-10 : Conditions géochimiques et valeurs des paramètres imposés dans le modèle de transport réactif pour la comparaison de simulations réalisées à 2 teneurs en eau différentes.</i>	220

LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES ET ABREVIATIONS

Symbole Abréviation	Signification	Unité
α	Dispersivité du milieu poreux	m
ε	Porosité géométrique	-
θ	Teneur en eau volumique	-
Θ	Teneur en eau normalisée	-
θ_{im}	Fraction d'eau immobile	-
θ_m	Fraction d'eau mobile	-
θ_r	Teneur en eau résiduelle du milieu poreux	-
θ_{sat}	Teneur en eau à saturation du milieu poreux	-
Ψ	Potentiel de l'eau du sol	J.m ⁻³
Ψ_c	Potentiel capillaire (ou matriciel) de l'eau du sol	J.m ⁻³
Ψ_o	Potentiel osmotique de l'eau du sol	J.m ⁻³
Ψ_g	Potentiel gravitaire de l'eau du sol	J.m ⁻³
Ψ_t	Potentiel tensiométrique de l'eau du sol	J.m ⁻³
ν_i	Coefficient stoechiométrique de l'espèce i	-
ν	Viscosité cinématique de l'eau	m ² .s ⁻¹
$\vartheta(t)$	Vitesse de réaction	mol.s ⁻¹ .m ⁻³
ρ_d	Masse volumique du milieu poreux sec (diphasique) ou masse volumique sèche	kg.m ⁻³
ρ_l	Masse volumique du liquide	kg.m ⁻³
ρ_s	Masse volumique du solide	kg.m ⁻³
ρ_t	Masse volumique du milieu poreux (triphasique)	kg.m ⁻³
σ_{e-a}	Tension de surface à l'interface eau-air	J.m ⁻²
ΔG	Variation d'enthalpie libre de réaction	J.mol ⁻¹
ΔG°	Enthalpie libre de réaction dans l'état standard	J.mol ⁻¹
ΔH	Variation d'enthalpie du système	J.mol ⁻¹
ΔS	Variation d'entropie du système	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Π	Produit d'activités	-
BM	Bilan de Masse	
BTC(s)	Break-Through Curve(s), courbe(s) de percée	
C(h)	Capacité spécifique du milieu poreux	m ⁻¹
C_{aq}	Concentration résidente de soluté en phase aqueuse	mol.m ⁻³
CD	Modèle de Convection-Dispersion	

CEC	Capacité d'Echange Cationique du sol	mol.kg^{-1}
C^f	Concentration de flux de soluté en phase aqueuse	mol.m^{-3}
C_s	Concentration résidente de soluté en phase solide	mol.m^{-3}
C_t	Concentration résidente totale de soluté dans le milieu poreux	mol.m^{-3}
D	Coefficient de dispersion hydrodynamique	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$D(\theta)$	Diffusivité du milieu poreux	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_0	Coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau libre	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_e	Coefficient de diffusion effectif	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_k	Nombre de Damköhler	-
D_p	Coefficient de diffusion de pore	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
d_p	Diamètre des particules du sol	m
DRX	Diffraction de Rayons X	
e	Indice des vides	-
EVR	Elément de Volume Représentatif	m^3
EXAFS	Extended X-rays Absorption Fine Structure	
f	Fraction du volume d'eau qui participe à l'écoulement	-
FI	Force ionique	mol.m^{-3}
g	Accélération de la pesanteur	m.s^{-2}
h	Hauteur manométrique (pression, tension ou succion de l'eau du sol)	m
H	Charge hydraulique	m
j_c	Flux molaire de soluté transporté par convection	$\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$
j_d	Flux molaire de soluté transporté par diffusion	$\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$
j_s	Flux molaire total de soluté	$\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$
\overline{K}	Tenseur de conductivité hydraulique du milieu poreux	m.s^{-1}
$\overline{\overline{K}}_{\text{sat}}$	Tenseur de conductivité hydraulique du milieu poreux saturé en eau	m.s^{-1}
K	Constante d'équilibre	-
$K(\theta)$	Conductivité hydraulique relative	m.s^{-1}
Kd	Coefficient de distribution du soluté entre les phases solide et liquide	$\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$
K_F	Constante de Freundlich	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$
k_M	Coefficient cinétique de transfert de masse de soluté entre les fractions d'eau mobile et immobile	s^{-1}
$K_{M/N}$	Coefficient de sélectivité apparent qui caractérise l'équilibre d'échange entre M et N	-
$k_{\text{réac}}$	Constante cinétique de la réaction	$(\text{mol.l}^{-1})^{1-n}.\text{s}^{-1}$
L	Longueur caractéristique du transport par convection	m
LESTS	Laboratoire d'Etude des Stockages de Surface	
LTHE	Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement	

MEB	Microscope Electronique à Balayage	
MIM	Modèle Mobile-Immobile	
m_l	Masse de liquide	kg
m_s	Masse de solide	kg
m_t	Masse de milieu poreux (triphase)	kg
p	Pression (p_{air} pression de l'air, p_l pression de l'eau du sol)	Pa
Pe	Nombre de Péclet	-
PHREEQC	Code couplé géochimie-transport (1-D)	
q	Vitesse au sens de Darcy	$m.s^{-1}$
Q	Débit d'eau	$m^3.s^{-1}$
R	Facteur de retard du soluté réactif par rapport à l'eau	-
Re	Nombre de Reynolds	-
S	Section de colonne	m^2
S°	Degré ou taux de saturation	-
SAA	Spectrophotométrie d'Absorption Atomique	
SAT	Section d'Application des Traceurs	
T	Tortuosité du milieu poreux	-
T°	Température	K
T_s	Temps de séjour moyen dans le système considéré	s
v	Vitesse de pore ou vitesse microscopique moyenne	$m.s^{-1}$
V_l	Volume de liquide	m^3
V_p	Volume de pore	m^3
V_r	Volume interne du réacteur à flux continu	m^3
V_s	Volume de solide	m^3
V_t	Volume de milieu poreux (triphase)	m^3
w	Teneur en eau massique	-
ZNS	Zone Non Saturée	

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Les sites et sols pollués par les activités industrielles ont fait l'objet d'une prise de conscience récente de la part de la communauté scientifique puis du grand public. Depuis une vingtaine d'années, la communication autour de ces thèmes s'est fortement développée, les populations ont été alertées et sont de plus en plus sensibles à la qualité de leur environnement. Le passif environnemental laissé par deux siècles d'activités industrielles est lourd et les conséquences sur les écosystèmes, les ressources en eau et sur la santé humaine peuvent être importantes. Les pouvoirs publics ont donc été amenés à réagir. Aujourd'hui des outils réglementaires existent pour traiter de manière pragmatique les problèmes environnementaux posés par les sites pollués et proposer des solutions de traitement en fonction de l'usage actuel et futur de ces sites. L'Etat a également mis en place des moyens de contrôle des industriels afin de ne pas reproduire les erreurs commises par le passé.

L'augmentation de la pression foncière autour des villes et la nécessité de préserver et restaurer les ressources naturelles nous obligent à multiplier les actions de surveillance et de réhabilitation de sites pollués. En France, en 2001, une communication sur les sols pollués en Conseil des Ministres a souligné la nécessité d'accroître les efforts en matière de recherche et développement sur cette thématique. La gestion des sites et sols pollués est un domaine émergent en France qui implique à la fois les pouvoirs publics, les industriels et la communauté scientifique.

La pluridisciplinarité fait la richesse de la recherche scientifique dans le domaine des sites et sols pollués. Des équipes spécialisées dans des domaines aussi variés que les sciences de la Terre, la biologie, la microbiologie, l'écologie, le génie des procédés, l'hydrogéologie, sont amenées à collaborer et assurer le transfert technologique en lien avec des partenaires industriels. L'importance des enjeux (santé, environnement, foncier, économie...) souligne la nécessité de progresser dans la connaissance scientifique sur de nombreux points :

- la caractérisation des sites pollués,
- la métrologie de l'environnement,
- les processus de transfert des polluants vers les eaux et la biosphère,
- la prédiction de l'évolution des sites à long terme,
- l'évaluation des risques sanitaires,
- les techniques de réhabilitation et de surveillance des sites pollués.

Dans ce contexte motivant, l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, et plus particulièrement le Département de Protection de l'Environnement, a su se positionner en tant qu'expert de la gestion des sites pollués par des produits radioactifs. Il s'agit généralement de sites d'entreposage de résidus d'exploitation d'anciennes mines d'uranium, de sites pollués par des installations dans lesquelles des produits radioactifs ont été manipulés et de sites pollués par des retombées accidentelles. Ces expertises portent à la fois sur la caractérisation radiologique des sites et sur l'évaluation de leur impact sur l'environnement et sur l'homme. Les activités de recherche de l'IRSN/DPRE dans le domaine du stockage de surface et des sites pollués par des produits radioactifs ont pour objectif une meilleure compréhension des phénomènes qui conduisent à la dissémination des radioéléments dans l'environnement.

D'autre part, le projet EDF/DRD « Transfert de Polluants Sols et Nappes des Centrales Nucléaires de Production d'Electricité » a la double vocation de répondre aux questions relatives à la propreté radiologique et à la sûreté nucléaire des sites de production d'électricité. L'un des thèmes de recherche associé est orienté vers l'étude des transferts de polluants radioactifs dans les sols par le vecteur « eau souterraine ».

Depuis 1999, l'IRSN, en coopération avec le Commissariat à l'Energie Atomique et des organismes de recherche Ukrainiens (Institute of Geological Science et Ukrainian Institute of Agricultural Radiology), s'est doté d'un outil d'étude, en vraie grandeur, des phénomènes de transport des radioéléments dans la géosphère et la biosphère : **la plateforme expérimentale de Tchernobyl**.

A la suite de la catastrophe de Tchernobyl, les débris et les terres très fortement contaminés par les retombées radioactives ont été enterrés dans l'urgence dans des tranchées non étanches, afin d'éviter une dissémination des particules radioactives par transport atmosphérique. On a recensé environ 900 tranchées de ce genre dans la zone d'exclusion des 30 km autour de la centrale Nucléaire. L'une d'entre elle, la tranchée n°22 (T22), ainsi que la zone de 4 hectares qui l'entoure, constitue la plateforme expérimentale de Tchernobyl (ou Chernobyl Pilot Site). Le site pilote de Tchernobyl se trouve à quelques kilomètres de la centrale nucléaire, au cœur de l'ancienne forêt rousse. La tranchée n°22 contient essentiellement des troncs d'arbres et du sol contaminés par des particules de combustible. Soumise à l'action de l'eau de pluie, la tranchée relâche des radioéléments dans l'environnement.

Le site pilote de Tchernobyl est équipé des moyens nécessaires au suivi de la migration des radioéléments dans le sol et vers les plantes. Pour l'étude du transport des radioéléments, les partenaires du projet ont scindé le compartiment sol en 3 sous ensembles :

- la tranchée n°22, considérée comme le terme source de la pollution,
- la zone non saturée (ZNS) en eau, ou encaissant de la tranchée, qui s'étend entre la surface et 3,5 m de profondeur,
- l'aquifère, ou zone saturée, situé en dessous de 3,5 m de profondeur.

Pour chacun de ces sous ensembles, la démarche d'étude passe par l'identification et la quantification des mécanismes prépondérants et par l'acquisition des paramètres des modèles capables de les décrire. L'objectif est l'élaboration d'une modélisation globale, intégrant les modèles relatifs à chaque sous ensemble, afin de caractériser et décrire le transfert des radioéléments à l'échelle du site. Chaque étape fait l'objet d'une validation expérimentale qui utilise les équipements du Site Pilote et des laboratoires impliqués dans le projet.

La volonté des autorités de sûreté et des industriels d'intégrer la zone non saturée des sols dans les modèles de transport des polluants par le vecteur eau souterraine est relativement récente. Jusqu'à présent, les outils opérationnels d'aide à la décision, négligeaient la présence de cette zone située entre l'origine de la pollution et l'aquifère. Cette démarche est pénalisante car le retard attendu, et donc l'atténuation de la concentration en radioéléments dans l'eau due à la zone non saturée n'est pas prise en compte pour le calcul final de transport dans l'aquifère. Les évaluations sont alors censées surestimer les concentrations réelles. La raison essentielle de ce choix est que les outils numériques et les données à acquérir, sont généralement peu ou pas disponibles. En pratique, dans certains cas, cette démarche peut conduire les autorités locales et les organismes de contrôle à prendre des mesures inappropriées ou disproportionnées, donc coûteuses. Cette situation est en train de changer avec l'apparition sur le marché de codes industriels pour la résolution des équations du non saturé. Cependant, les temps de calculs sont généralement longs et réduisent le champ d'application de tels outils. D'autre part, l'acquisition des paramètres hydrodynamiques et de transport dans la zone non saturée est toujours problématique.

Pour l'IRSN il était temps de faire le point sur le sujet et de proposer des approches justifiées de ce problème, ainsi que des solutions à court et à moyen terme. De son côté, EDF/DRD développe un outil simplifié d'analyse d'impact et d'aide à la décision prenant en compte la zone non saturée dans le cadre du projet « Transferts de Polluants Sols et Nappes des CNPE ». Les objectifs en matière de recherche et développement d'EDF recoupant très largement ceux de

l'IRSN, ce travail de thèse est financé par les deux organismes. Après concertation, le choix du site d'étude s'est porté sur la plateforme expérimentale de Tchernobyl.

Le transport des radioéléments dans la zone non saturée des sols résulte de la contribution de plusieurs mécanismes élémentaires plus ou moins bien connus :

- la diffusion, ou propagation des radioéléments en absence de mouvement de fluides,
- l'advection ou entraînement des radioéléments par l'écoulement de fluides (gaz ou liquide),
- l'échange de matière entre fluides et phases solides (les roches).

Concernant ce dernier point, de nombreuses études montrent que dans la zone non-saturée comme dans les aquifères, la spéciation des polluants, c'est à dire les formes chimiques qu'ils prennent dans la solution du sol et sur les supports solides (minéraux et vivants), joue un rôle capital dans leur mobilisation (Fesch et al., 1998 b ; Schoen et al., 1999 ; Staunton et al., 1999 ; Plassard et al., 2000 ; Albrecht et al., 2003). En effet, la structure, la teneur en eau, la nature minéralogique et la teneur en matière organique du sol, les temps de contact et la composition de la solution du sol sont autant de facteurs qui contrôlent la rétention, la migration et le relargage de polluants déversés en surface de manière diffuse ou accidentelle.

Compte tenu du couplage entre les mécanismes de transport (diffusion et advection) et les réactions biogéochimiques, la compréhension des processus de transfert des radioéléments dans les sols en vue de leur modélisation, passe nécessairement par une simplification du système et une réduction de l'échelle d'observation. La réalisation d'expériences au laboratoire permet d'isoler les contributions de chacun des phénomènes et de travailler dans des conditions physico-chimiques parfaitement maîtrisées. Avec un souci de représentativité des conditions de terrain, nous nous sommes orientés en particulier vers la réalisation de colonnes de sol non saturées en eau.

Notre étude est restreinte à l'identification et à la quantification des mécanismes prépondérants impliqués dans la migration, **en régime d'écoulement d'eau permanent, du césium et du strontium dans le sol non saturé du Site Pilote de Tchernobyl**. Les isotopes radioactifs de ces éléments sont présents au niveau du site pilote. Le ^{90}Sr relâché dans l'environnement par dissolution des particules de combustible contenues dans la tranchée est particulièrement mobile (Figure 0-1). Un panache s'est formé dans la nappe phréatique située sous la tranchée. Le ^{137}Cs a un comportement radicalement différent et ne pénètre pas profondément dans le sol.

La méthodologie et les outils expérimentaux mis en oeuvre dans le cadre de ce travail de thèse sont les suivants :

- caractérisation des lois d'interaction radioéléments/sol saturé en conditions statiques et dynamiques,
- utilisation d'un banc de mesure d'activité gamma sur colonne de laboratoire pour réaliser les expériences phénoménologiques de transfert de radioéléments dans le sol non saturé,
- recherche d'outils numériques de résolution des équations du transport réactif en milieu non saturé. Les objectifs étant d'une part, de définir, de dimensionner, puis d'interpréter correctement les expériences, et d'autre part de mener des comparaisons saturé/non saturé,
- définition du domaine de validité des modèles de transport réactif élaboré en milieu poreux non saturé.

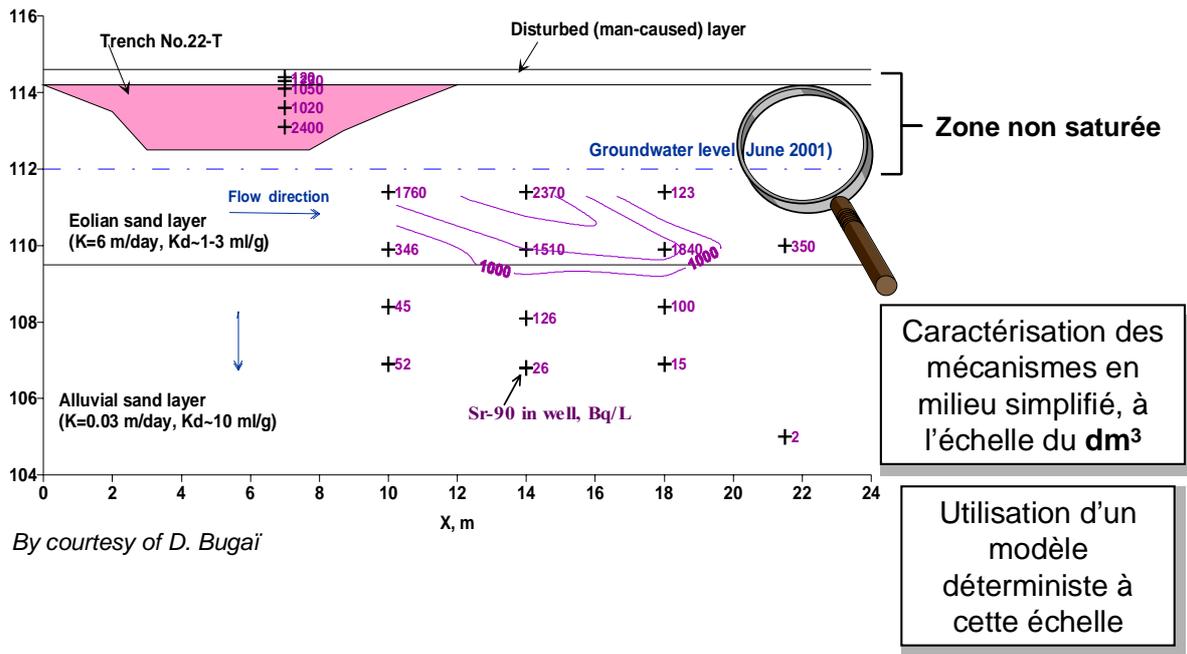


Figure 0-1
Panache de ⁹⁰Sr sous la tranchée n°22.

L'une des originalités de ce travail a été de mettre en évidence expérimentalement le rôle d'une diminution du taux de saturation des colonnes de sol du site pilote et les conséquences sur les paramètres effectifs du transport réactif du Cs et du Sr.

Ce mémoire s'organise en 4 chapitres.

Le chapitre I présente les aspects théoriques nécessaires à la compréhension des mécanismes de transport de soluté en milieu poreux saturé et les spécificités du non saturé, ainsi que les propriétés chimiques du Cs et du Sr et l'affinité de ces éléments pour les minéraux qui constituent le sol. Cette synthèse bibliographique nous a permis de cerner les domaines de validité des modèles utilisés pour la description du transport de soluté réactif en milieu poreux saturé et insaturé.

Le chapitre II décrit en détail la méthodologie utilisée, le principe des expériences réalisées et les résultats attendus. Nous revenons également dans ce chapitre sur la nature du sol étudié et sur les gammes de variations sur site des facteurs physico-chimiques importants.

Le chapitre III présente les résultats de l'étude de l'interaction radioéléments/sol, en absence d'écoulement d'eau et en présence d'un écoulement d'eau dans le milieu poreux saturé. La modélisation des mécanismes de transport et des réactions à l'interface solide/liquide, réalisée au cours de ce travail de thèse, est détaillée et justifiée.

Enfin, le chapitre IV résume les résultats des expériences phénoménologiques de transport des radioéléments dans des colonnes non saturées en eau. L'influence d'une diminution de la teneur en eau moyenne dans la colonne sur les paramètres effectifs des modèles de transfert construits sur la base des résultats obtenus en milieu poreux saturé est illustrée. Nous nous livrons également à un exercice de prédiction du comportement du strontium en non saturé, en extrapolant le modèle élaboré au cours de ce travail.

CHAPITRE I
APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE DE
L'ÉCOULEMENT D'EAU ET DU
TRANSFERT DE SOLUTÉS EN MILIEU
POREUX INSATURÉ

SOMMAIRE

CHAPITRE I: APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'ÉCOULEMENT D'EAU ET DU TRANSFERT DE SOLUTES EN MILIEU POREUX INSATURE.

A. LE TRANSFERT HYDRIQUE	11
1. GENERALITES SUR LES SOLS, DEFINITION DES VARIABLES FONDAMENTALES	11
1.1. Représentation physique d'un sol	11
1.2. Classification texturale des sols	13
1.3. Variables descriptives fondamentales.....	14
1.3.1. La porosité géométrique	14
1.3.2. La masse volumique apparente	14
1.3.3. La teneur en eau	15
2. CARACTERISTIQUES HYDRAULIQUES DES SOLS.....	16
2.1. Notion de potentiel de l'eau du sol	16
2.2. Géométrie de la phase liquide	17
2.2.1. Interface entre 2 fluides : l'eau et l'air	17
2.2.2. La rétention capillaire.....	18
2.3. La courbe caractéristique de rétention d'eau	19
2.3.1. Les modèles les plus utilisés	20
2.3.2. Le phénomène d'hystérésis	22
2.4. La courbe caractéristique de conductivité hydraulique	23
2.4.1. Equation de Darcy-Buckingham, 1907.....	23
2.4.2. Tortuosité du milieu poreux.....	23
2.4.3. Paramétrisation de la courbe de conductivité hydraulique	24
2.4.4. Contraintes sur les paramètres de forme des modèles proposés.....	26
3. THEORIE DE L'ÉCOULEMENT EN ZONE NON SATUREE.....	27
3.1. Écoulement en régime permanent.....	27
3.1.1. Sol saturé	27
3.1.2. Écoulement en milieu poreux non saturé	30
3.2. Écoulement en régime transitoire	30
3.2.1. Conservation de la masse d'eau.....	31
3.2.2. Dynamique de l'écoulement.....	32
4. SYNTHÈSE DE LA PARTIE A.....	33
B. OUTILS D'ÉTUDE DU TRANSPORT DE SOLUTE EN MILIEU POREUX SATURÉS ET NON SATURÉS.....	35
1. LES MÉCANISMES DE TRANSFERT EN MILIEU POREUX SATURÉS ET NON SATURÉS	35
1.1. Définitions des variables fondamentales.....	35
1.2. Transport par convection	36
1.3. La dispersion hydrodynamique	36
1.4. Hétérogénéités de l'écoulement	40
2. MODELISATION DU TRANSPORT DE SOLUTE : CAS DES TRACEURS DE L'ÉCOULEMENT.....	40

2.1. Définition d'un traceur de l'écoulement	41
2.2. Les équations de la dynamique du transport de soluté.....	42
2.2.1. Toute l'eau est mobile.....	42
2.2.2. Une fraction de l'eau est immobile	44
2.3. Les solutions analytiques du modèle de convection-dispersion.....	48
2.3.1. Courbe de percée.....	48
2.3.2. Profil de concentration	50
2.4. Notion de distribution de temps de séjour.....	51
3. LE CESIUM ET LE STRONTIUM : DEUX ELEMENTS INTERAGISSANT AVEC LA MATRICE SOLIDE DANS LES SOLS NATURELS	53
3.1. Notion d'équilibre thermodynamique et de cinétique chimique	54
3.1.1. Modèle d'équilibre et constante d'équilibre	54
3.1.2. Cinétique de réaction.....	55
3.2. Généralités concernant le phénomène de sorption.....	57
3.2.1. Définitions.....	57
3.2.2. Les mécanismes de l'adsorption.....	58
3.2.3. Des modèles pour décrire le phénomène d'adsorption	59
3.2.4. Cinétique des réactions de sorption.....	64
3.3. Réactivité des sols sableux naturels vis à vis du césium et du strontium	65
3.3.1. Le cas du césium.....	66
3.3.2. Le cas du strontium	72
4. TRANSPORT DE SOLUTES REACTIFS	75
4.1. L'approche globale, cas des interactions instantanées décrites par une isotherme linéaire 76	
4.1.1. Pas de régionalisation de l'écoulement.....	76
4.1.2. Une fraction d'eau est immobile.....	77
4.2. L'approche couplée géochimie-transport.....	81
5. SYNTHÈSE DE LA PARTIE B.....	82

Approche bibliographique de l'écoulement et du transfert de solutés en milieu poreux insaturé

L'objectif de ce chapitre est de faire le point sur l'état actuel des connaissances des phénomènes physiques mis en jeu lors du transfert de produits solubles dans la couche aérée des sols située au dessus des aquifères appelée zone non saturée.

Ce chapitre est scindé en deux parties, tout d'abord l'étude du transfert hydrique ou écoulement de l'eau en milieu poreux et en présence d'une phase gazeuse, puis l'étude du transfert d'espèces solubles dans le milieu poreux par le vecteur eau uniquement.

A. LE TRANSFERT HYDRIQUE

Cette première partie est dédiée exclusivement à l'étude de l'état de l'eau contenue dans un sol non saturé : l'eau en condition d'équilibre statique, puis les mécanismes physiques à l'origine de l'écoulement de l'eau. Dans un premier temps, nous définissons le domaine d'étude et les grandeurs fondamentales nécessaires à la description des caractéristiques physiques et hydrauliques du système eau/sol. Le cadre de ce travail ayant été défini, nous établissons dans un second temps les équations de l'écoulement d'eau dans le milieu poreux.

1. GENERALITES SUR LES SOLS, DEFINITION DES VARIABLES FONDAMENTALES

1.1. Représentation physique d'un sol

La zone non saturée des sols, siège des transferts que nous étudions, est un milieu poreux triphasique composé :

- d'une matrice solide formée par l'assemblage des particules minérales (appelées graviers, sables, limons et argiles en fonction de leur dimension). Les mouvements de fluide ont lieu à l'intérieur de cette trame dans les interstices laissés vides appelés pores.
- d'un mélange gazeux (essentiellement air et vapeur d'eau) occupant une fraction des pores. Ce mélange gazeux se trouve soit sous forme d'une phase continue qui s'écoule dans le milieu poreux et transporte des espèces volatiles, soit sous forme de bulles occluses piégées dans la matrice poreuse.
- d'eau occupant le reste de l'espace vide laissé dans les pores. Cette solution contient de nombreuses espèces dissoutes ou solutés, c'est le siège des transferts de matière que nous étudions. L'eau du sol se trouve généralement sous 2 formes, soit de l'eau mobile qui participe à l'écoulement, soit de l'eau immobile liée aux particules solides par des

forces d'adsorption moléculaire, et piégée dans des pores isolés de l'écoulement (Bond et Wierenga, 1990).

La figure suivante donne une représentation schématique d'un sol non saturé (Van Genuchten et Wierenga, 1976) :

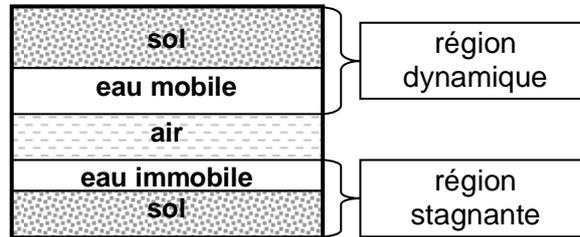


Figure I-1

Représentation simplifiée d'un milieu poreux non saturé en eau (Van Genuchten et Wierenga, 1976).

En physique du sol, les variables introduites peuvent être définies à des échelles différentes. Nous distinguerons dans la suite l'échelle microscopique (ou locale) et l'échelle macroscopique (ou échelle de l'Elément de Volume Représentatif, noté EVR, Bear, 1972). L'échelle microscopique est l'échelle classique de la mécanique des fluides pour laquelle le fluide est un milieu continu. Les variables locales définies à cette échelle décrivent une quantité physique en un point. Par exemple :

- la concentration de soluté, définie comme la quantité (en masse ou nombre de moles) de soluté contenue dans une unité de volume de fluide,
- la masse volumique d'un fluide ou d'un solide, définie comme la masse d'un élément de volume infinitésimal de ce fluide ou de ce solide,
- la viscosité d'un fluide,
- la vitesse d'un fluide...

Il faut se placer à l'échelle macroscopique pour pouvoir considérer le milieu poreux comme un milieu continu. Pour définir l'élément de volume représentatif du milieu poreux, considérons les variations d'une variable d'état, par exemple la masse de solide m_s contenue dans un volume de milieu poreux V_t , en fonction du volume de l'échantillon V_t . On obtient une courbe ayant l'allure suivante :

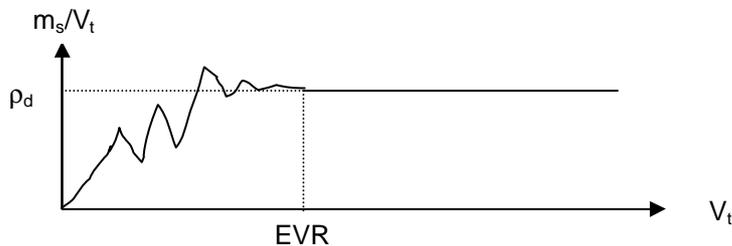


Figure I-2

Illustration de la notion d'élément de volume représentatif d'un milieu poreux (Gaudet, 1978).

L'EVR est l'élément de volume minimum dont les caractéristiques sont représentatives du milieu poreux. L'échelle de l'EVR doit être comparée à l'échelle de mesure. En ce qui nous concerne, l'échelle de mesure correspond aux dimensions d'une colonne de laboratoire. A cette échelle réduite le milieu poreux peut être homogène, alors qu'à l'échelle du site la variabilité des propriétés physiques du milieu impose généralement la prise en compte d'hétérogénéités spatiales.

1.2. Classification texturale des sols

Dans la suite nous distinguerons fréquemment deux notions importantes : la texture et la structure d'un sol.

La texture représente la distribution de taille des particules constituant le sol. On distingue les particules de diamètre supérieur à 2 mm, appelées graviers, et les particules de diamètre inférieur à 2 mm réparties en 3 classes texturales : sable, limon et argile. La texture est une caractéristique statique du sol, facilement accessible. Il est commode de classer les sols dans des groupes texturaux, en fonction de la distribution de tailles des particules qui le composent. La Figure I-3 représente les limites entre les différents groupes texturaux définis par l'US Department of Agriculture.

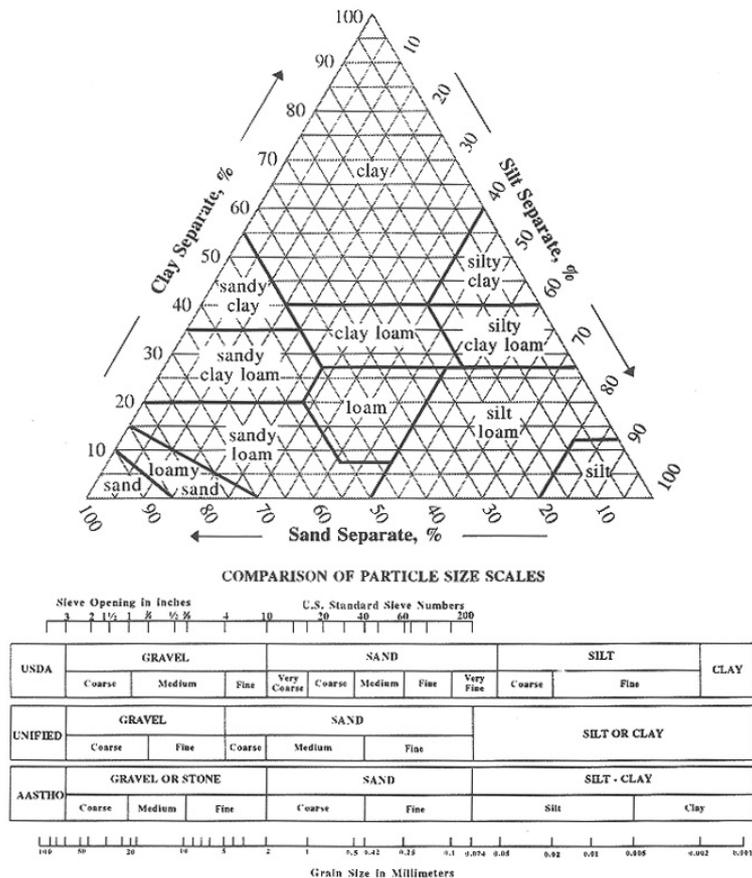


Figure I-3

Classification texturale « en triangle » des sols proposée par l'USDA.

La structure d'un sol représente l'arrangement relatif des particules qui le composent. La structure, par opposition à la texture, est une caractéristique dynamique du sol. La structure varie dans le temps et fortement dans l'espace. La structure du sol impose notamment la géométrie du réseau poral. Cette notion ne permet pas de distinguer des catégories de sols.

1.3. Variables descriptives fondamentales

Dans la suite, les symboles m et V font référence respectivement à une masse (kg) et à un volume (m^3). Les indices $()_l$, $()_s$, $()_g$ et $()_t$ désignent respectivement des quantités relatives à la phase liquide, solide, gazeuse et à l'ensemble des 3 phases.

Les variables suivantes sont définies à l'échelle de l'EVR.

1.3.1. La porosité géométrique

Par définition la porosité géométrique ε du milieu poreux est égale au rapport du volume des espaces vides sur le volume occupé par le solide dans l'EVR.

$$\varepsilon = \frac{V_l + V_g}{V_t} \quad \text{équation I-1}$$

Dans le cas des sols déformables, le volume de l'ensemble n'est pas constant et on utilise fréquemment la notion d'indice des vides (e) au lieu de la porosité.

$$e = \frac{V_l + V_g}{V_s} = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad \text{équation I-2}$$

1.3.2. La masse volumique apparente

La masse volumique apparente (ou masse volumique sèche) ρ_d du milieu poreux est égale à la masse de solide contenue dans l'EVR divisée par le volume de l'EVR (en $kg.m^{-3}$).

$$\rho_d = \frac{m_s}{V_t} \quad \text{équation I-3}$$

On peut exprimer ρ_d en fonction de la masse volumique du solide, ρ_s et de la porosité du milieu poreux. En effet :

$$m_s = \rho_s V_s \quad \text{et} \quad V_s = V_t - (V_l + V_g)$$

$$\rho_d = \rho_s \frac{V_t - (V_l + V_g)}{V_t} = \rho_s (1 - \varepsilon)$$

On obtient la relation fréquemment utilisée :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \quad \text{équation I-4}$$

Lorsque le sol est composé de grains de quartz, $\rho_s = 2650 \text{ kg.m}^{-3}$ (Bolz et al., 1976, p 192).

1.3.3. La teneur en eau

On distingue la teneur en eau massique w , définie comme le rapport entre la masse d'eau et la masse de solide contenues dans l'EVR, et la teneur en eau volumique θ , définie comme le rapport entre le volume d'eau contenu dans l'EVR et le volume de l'ensemble.

$$w = \frac{m_l}{m_s} \quad \text{équation I-5}$$

$$\theta = \frac{V_l}{V_t} = \frac{\rho_d}{\rho_l} w \quad \text{équation I-6}$$

Le degré (ou taux) de saturation, S° s'exprime comme le rapport entre la teneur en eau volumique et la porosité géométrique.

$$S^\circ = \frac{V_l}{V_l + V_g} = \frac{\theta}{\varepsilon} \quad \text{équation I-7}$$

Théoriquement, la teneur en eau du sol peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et ε . En pratique, les valeurs prises par θ sont bornées par la teneur en eau résiduelle θ_r et la teneur en eau à saturation θ_{sat} .

Le piégeage de l'air dans la matrice poreuse au cours des cycles d'infiltration et de drainage implique que la teneur en eau à saturation d'un sol n'atteint jamais, dans les conditions naturelles, la valeur de la porosité géométrique (d'après Rogowski, 1971 : $\theta_{\text{sat}} \leq 0,9.\varepsilon$). En revanche, au laboratoire, il est possible de saturer complètement l'espace poral en faisant circuler dans la colonne de sol un gaz très soluble dans l'eau (N_2O par exemple) avant la mise en eau.

La teneur en eau résiduelle est associée à la notion d'eau liée à la matrice solide par des forces de Van der Waals, des liaisons chimiques et l'attraction moléculaire. Cette fraction d'eau résiduelle ne peut être extraite du sol par un drainage gravitaire. En réalité, même s'il est possible d'attribuer un sens physique à θ_r , il est très difficile d'avoir accès à sa valeur. Cette variable est généralement considérée comme un paramètre de calage des modèles hydrologiques.

On introduit fréquemment la teneur en eau normalisée dans les modèles hydrologiques, définie par :

$$\Theta = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_{\text{sat}} - \theta_r} \quad \text{équation I-8}$$

D'autre part, nous avons évoqué le fait qu'une partie de l'eau du sol à une teneur en eau donnée pouvait être isolée de l'écoulement, bloquée par capillarité dans les pores les plus fins. On désignera dans la suite la teneur en eau immobile par la variable θ_{im} et la teneur en eau mobile par θ_m . Ces variables sont liées par la relation suivante :

$$\theta_m + \theta_{\text{im}} = \theta \quad \text{équation I-9}$$

2. CARACTERISTIQUES HYDRAULIQUES DES SOLS

2.1. Notion de potentiel de l'eau du sol

Il est indispensable de connaître la distribution d'énergie de l'eau du sol pour prédire son comportement. En effet, les gradients d'énergie régissent les flux de matière. Dans la suite, pour étudier la densité d'énergie de l'eau du sol, nous nous plaçons dans l'hypothèse simplificatrice où l'énergie cinétique de l'eau peut être négligée devant l'énergie potentielle. C'est effectivement le cas lorsque la vitesse d'écoulement et le gradient de température sont suffisamment faibles (Roth, 1995).

L'énergie potentielle de l'eau contenue dans le sol est définie par le travail nécessaire pour porter un volume infinitésimal d'eau d'un état de référence à son état dans la matrice poreuse. L'état de référence choisi est l'eau pure (ne contenant aucune espèce dissoute), libre (soumise uniquement à la force de gravité), à l'altitude z_0 , à la pression p_0 et à la température T_0 . L'énergie potentielle associée à cet état de référence est nulle. Bien que l'énergie potentielle calculée dépende du choix de l'état de référence, ce n'est pas le cas du gradient d'énergie.

La densité volumique d'énergie potentielle de l'eau du sol est appelé potentiel de l'eau du sol, Ψ (en $J.m^{-3}$). Traditionnellement (Bolt, 1976), Ψ se décompose en trois potentiels distincts :

- Ψ_g , le potentiel gravitaire est la densité d'énergie nécessaire pour apporter un volume élémentaire d'eau libre, pure, de l'altitude de référence z_0 , à l'altitude z . Si on suppose que l'axe des z est orienté positivement vers le bas, on obtient :

$$\Psi_g = -\rho_l g(z - z_0) \quad \text{équation I-10}$$

- Ψ_o , le potentiel osmotique est la densité d'énergie nécessaire pour dissoudre dans un volume élémentaire d'eau pure porté à l'altitude z , les composants chimiques contenus dans l'eau du sol à cette même altitude. On néglige généralement la contribution du potentiel osmotique dans le calcul du potentiel de l'eau du sol. Cette hypothèse peut se révéler fautive dans des régions très arides où des espèces chimiques peuvent précipiter et s'accumuler dans certaines couches du sol.
- Ψ_t , le potentiel tensiométrique est la densité d'énergie nécessaire pour apporter un volume élémentaire d'eau du sol (contenant les espèces dissoutes) libre à l'altitude z et à la pression p_0 , dans le sol de façon réversible et à température constante.

Lorsque le sol est indéformable, que la solution du sol développe une force ionique négligeable, que la pression de l'air est constante et uniforme et vaut p_0 , la seule contribution au potentiel tensiométrique provient de la densité d'énergie nécessaire pour qu'un volume d'eau élémentaire traverse l'interface air-eau. Dans ce cas le potentiel tensiométrique est égal au seul potentiel matriciel ou potentiel capillaire, Ψ_c .

$$\Psi_c = p_l - p_0 = \rho_l g h \quad \text{équation I-11}$$

avec h (m) hauteur manométrique au point considéré (on choisit généralement la pression atmosphérique comme pression de référence, p_0). Dans la zone non saturée, h est négative, on l'appelle alors tension, ou succion. Au niveau de la surface libre de la nappe, h est nulle, et dans la zone saturée, h est positive (pression hydrostatique).

Dans le cas simple d'un milieu poreux non saturé, indéformable où l'air est à la pression atmosphérique prise comme pression de référence et avec $z_0 = 0$, le potentiel total de l'eau du sol s'exprime par :

$$\Psi = \Psi_g + \Psi_c = \rho_l g(h-z) \quad \text{équation I-12}$$

Darcy, 1856 a introduit la notion de charge hydraulique H (m) pour exprimer le potentiel de l'eau du sol. Par définition :

$$H = \frac{\Psi}{\rho_l g} \quad \text{équation I-13}$$

H correspond à la hauteur d'une colonne d'eau au repos au potentiel Ψ , lorsque le pied de la colonne est pris comme niveau de référence.

Dans le cadre de nos hypothèses simplificatrices et avec l'axe z orienté vers le bas, $H = h-z$.

2.2. Géométrie de la phase liquide

2.2.1. Interface entre 2 fluides : l'eau et l'air

La géométrie de la phase liquide (dans notre cas : de l'eau développant une force ionique faible) est liée à la géométrie de l'espace poral et à la valeur de la teneur en eau volumique, θ . Quelle que soit la valeur de θ , la géométrie de la phase liquide est déterminée par l'état d'énergie totale minimum. A l'équilibre, l'énergie totale est déterminée par la position des molécules d'eau dans le champ gravitationnel, dans le champ électrique externe créé par la matrice solide et dans le champ électrique interne créé par le moment dipolaire des molécules d'eau.

Près de la surface des minéraux constituant la matrice solide, le champ électrique est si grand que les interactions entre les molécules d'eau elles-même peuvent être négligées. Par conséquent, la matrice solide est toujours recouverte d'un film d'eau très fin, même à des teneurs en eau très faibles. Cette eau « adsorbée » a des propriétés physiques très différentes de l'eau libre, ce n'est pas un fluide.

Lorsque la teneur en eau augmente, l'épaisseur du film mince augmente ainsi que la distance moyenne des molécules d'eau par rapport à la surface solide. Lorsque cette distance est suffisante pour pouvoir négliger l'interaction des molécules d'eau avec la matrice solide, l'énergie totale ne dépend plus que de la force de gravité et des forces d'attraction entre les molécules d'eau. En se plaçant dans le cas où la quantité d'eau adsorbée représente une fraction négligeable de la teneur en eau, il est possible d'établir une relation simple entre le rayon de courbure de l'interface eau-air et la densité d'énergie par unité de surface d'interface, appelée tension de surface, σ_{e-a} en $J.m^{-2}$.

Dans le cas où la géométrie de l'interface est correctement décrite par une sphère, on établit (Roth, 1995) la relation suivante entre la différence de pression Δp qui règne de part et d'autre de l'interface eau-air, la tension de surface et le rayon de la sphère :

$$\Delta p = p_{\text{eau}} - p_{\text{air}} = \frac{2\sigma_{e-a}}{r} \quad \text{équation I-14}$$

Dans un cas plus général, où la forme de l'interface est approchée par un ellipsoïde dont les rayons de courbures sont notés r_1 et r_2 , on montre que l'équation I-14 devient :

$$\Delta p = \sigma_{e-a} \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] \quad \text{équation I-15}$$

A l'équilibre, la différence de pression entre les 2 fluides est constante et l'équation I-15 (équation de Laplace) est vérifiée en tout point de l'interface. D'autre part, à l'équilibre, le système doit se trouver dans un état d'énergie minimum. Ces deux conditions déterminent la géométrie de l'interface.

La présence d'une troisième phase modifie les équations établies dans ce paragraphe, valables uniquement pour décrire l'interface entre deux fluides. Le pore étant généralement assimilé à un tube capillaire, le paragraphe suivant nous permet de comprendre le comportement de l'eau dans un cas simple.

2.2.2. La rétention capillaire

Expérimentalement, lorsqu'on plonge un tube capillaire de rayon r dans un réservoir d'eau on constate que le niveau de l'eau dans le tube s'élève à une hauteur h au dessus du niveau de l'eau dans le réservoir (c.f. Figure I-4). Plus le diamètre du tube est petit, plus la hauteur h est grande.

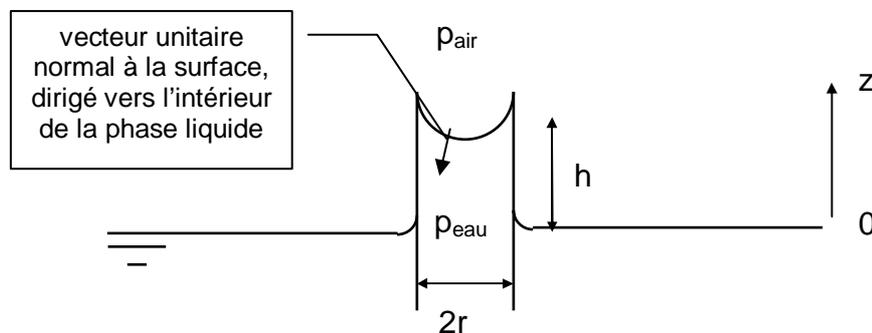


Figure I-4

Description de la géométrie du système « tube capillaire ».

En supposant que le fluide est parfaitement mouillant, que le solide est toujours recouvert d'un film d'eau, et que l'interface eau-air est une demi-sphère de rayon $-r$ (dans la convention choisie pour la direction du vecteur normal à la surface), on obtient la relation suivante entre la hauteur capillaire et le rayon du tube capillaire :

$$h = \frac{2\sigma_{e-a}}{\rho_l g r} \quad \text{équation I-16}$$

En rapprochant l'équation I-14 et l'équation I-16, on retrouve l'équation I-11 (attention la convention pour l'orientation de l'axe z a changé) :

$$\Delta p = p_{\text{eau}} - p_{\text{air}} = -\rho_l g h \quad \text{équation I-17}$$

Dans un cas plus général, où le fluide n'est pas parfaitement mouillant, l'angle de contact φ entre les phases liquide et solide caractérise l'attraction ou la répulsion des molécules d'eau par la surface solide (c.f. Figure I-5). Si $\varphi > 90^\circ$, la phase solide est hydrophobe (c'est le cas de la matière organique par exemple), si $\varphi < 90^\circ$, la phase solide est hydrophile.

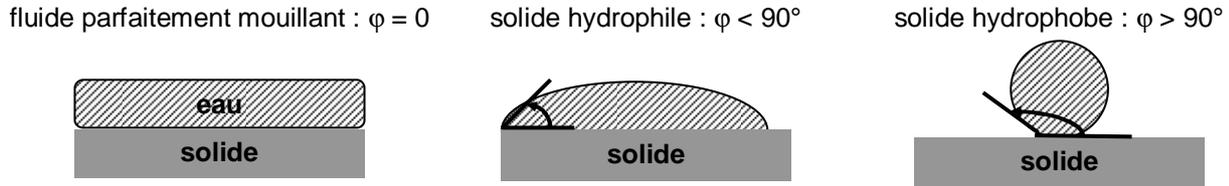


Figure I-5

Illustration de la notion d'angle de contact entre la phase solide et l'interface eau-air.

De la même façon que dans le cas du fluide parfaitement mouillant, on peut établir la relation liant la hauteur capillaire et le diamètre du tube capillaire, on obtient une expression faisant intervenir cette fois le cosinus de l'angle de contact :

$$h = \frac{2\sigma_{e-a} \cos(\varphi)}{\rho_l g r} \quad \text{équation I-18}$$

En rapprochant l'équation I-14 et l'équation I-18, on obtient cette fois la relation :

$$\Delta p = p_{\text{eau}} - p_{\text{air}} = -\rho_l g h = -\frac{2\sigma_{e-a} \cos(\varphi)}{r} \quad \text{équation I-19}$$

La géométrie réelle du réseau poral est considérablement plus complexe qu'un ensemble de tubes capillaires de diamètres différents. Même les modèles de tubes capillaires les plus sophistiqués simulant l'interconnection des pores (Childs et Collis-George, 1950) ne sont pas capables de décrire correctement la structure des sols (Muallem, 1976). Ce constat a de lourdes répercussions pour l'estimation de paramètres macroscopiques liés à la structure microscopique du sol.

L'échec des modèles géométriques pour décrire la structure du réseau poral a conduit les auteurs à construire des modèles empiriques pour prévoir le comportement de l'eau dans le sol à l'échelle de mesure.

2.3. La courbe caractéristique de rétention d'eau

La variation de teneur en eau volumique (θ) selon la tension de l'eau dans le sol (h) est appelée courbe caractéristique de rétention d'eau. L'allure de cette courbe, fortement non linéaire, dépend de la structure et de la texture du sol. Pour un même sol, il n'y a pas unicité de la courbe

de rétention d'eau. La courbe obtenue dépend de « l'histoire hydrique » du sol, c'est à dire du nombre de cycles d'infiltration et de drainage subits.

2.3.1. Les modèles les plus utilisés

De nombreuses relations faisant intervenir différents paramètres de calage ont été proposées pour décrire la courbe de rétention d'eau. Les plus utilisées dans la littérature sont :

- Le modèle de Brooks et Corey, 1964 :

$$\begin{cases} \frac{\theta - \theta_r}{\theta_{sat} - \theta_r} = \left(\frac{h_{bc}}{h} \right)^\lambda & \text{pour } h \leq h_{bc} < 0 \\ \theta = \theta_{sat} & \text{pour } h_{bc} \leq h \leq 0 \end{cases} \quad \text{équation I-20}$$

L'allure de la courbe est la suivante :

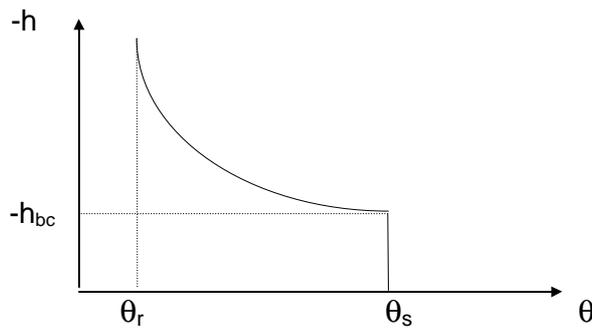


Figure I-6

Courbe de rétention d'eau de Brooks et Corey.

- Le modèle de Van Genuchten, 1980 :

$$\frac{\theta - \theta_r}{\theta_{sat} - \theta_r} = \left[1 + \left(\frac{h}{h_g} \right)^n \right]^{-m} \quad \text{équation I-21}$$

h_g est le paramètre de normalisation en pression, m et n sont les paramètres de forme.

L'allure de la courbe est la suivante :

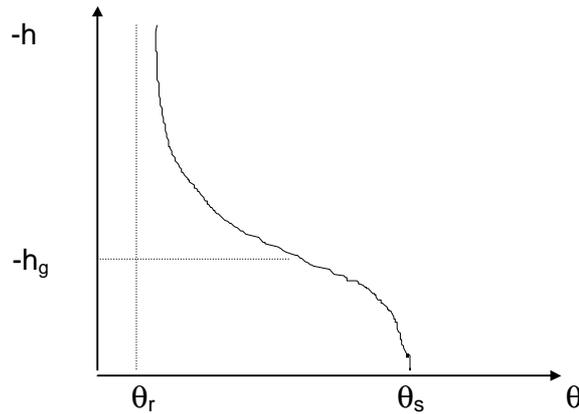


Figure I-7

Courbe de rétention d'eau de Van Genuchten.

Les paramètres de forme du modèle de Van Genuchten sont liés par la relation suivante :

$$m = 1 - \frac{k_m}{n} \quad \text{équation I-22}$$

k_m est un réel positif.

Afin d'obtenir une expression analytique de la relation décrivant la courbe caractéristique de conductivité hydraulique (c.f. paragraphe 2.4.3), Van Genuchten, 1980 utilise des valeurs de k_m entières. Ces valeurs sont liées au choix d'un modèle de tubes capillaires pour décrire la géométrie du réseau poral.

Si l'on choisit le modèle de Burdine, 1953, $k_m = 2$ et on obtient la condition de Burdine qui relie m et n par :

$$m = 1 - \frac{2}{n} \quad \text{équation I-23}$$

En utilisant le modèle de Mualem, 1976, $k_m = 1$ et on obtient la condition de Mualem qui relie m et n par :

$$m = 1 - \frac{1}{n} \quad \text{équation I-24}$$

La courbe de rétention d'eau est décrite par deux types de paramètres (Haverkamp et al., 1998a) :

- les paramètres de forme, m et n ou λ , liés à la forme de la courbe de rétention d'eau dépendent principalement de propriétés texturales du sol, c'est à dire de caractéristiques géométriques statiques et facilement accessibles.
- les paramètres de normalisation, h_{bc} ou h_g , θ_{sat} et θ_r liés à « l'échelle » de la courbe de rétention d'eau, dépendent essentiellement de la géométrie du réseau poral. Or les propriétés structurales du sol présentent une grande variabilité spatiale et temporelle et sont difficilement accessibles à l'échelle du terrain.

2.3.2. Le phénomène d'hystérésis

Bien que la courbe de rétention d'eau soit caractéristique d'un sol aux propriétés géométriques, minéralogiques et biologiques données, elle n'est généralement pas unique. Cette non unicité est liée à « l'histoire hydrique » du sol. La succession des épisodes d'infiltration et de drainage génère un ensemble de courbes de rétention d'eau contenu entre deux courbes enveloppes appelées **branches principales en humidification et en drainage**. Nous avons représenté sur la figure suivante les courbes principales en humidification (MWC) et en drainage (MDC) ainsi que les courbes premières sur un cycle hystérique :

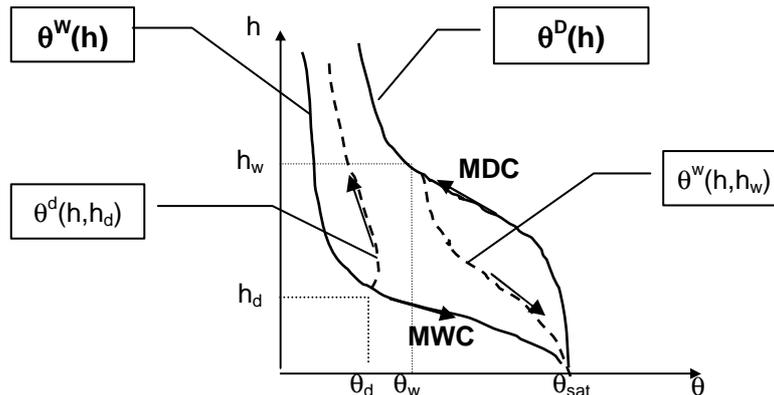


Figure I-8

Courbes principales et courbes premières en humidification et en drainage sur un cycle hystérique.

Les exposants « d » et « w » font référence respectivement à « drainage » et « humidification ». L'indice « d » indique le point de la courbe principale en humidification (MWC) où la courbe première en drainage commence. L'indice « w » indique le point de la courbe principale en drainage (MDC) où la courbe première en humidification commence (c.f. Figure I-8).

Le phénomène d'hystérésis peut s'expliquer par :

- des variations d'angle de contact à l'interface eau-air,
- une géométrie particulière de la matrice poreuse,
- l'effet de bouteille d'encre, c'est à dire le fait que le rayon d'ouverture aux extrémités d'un pore soit plus petit que le rayon principal du pore. En condition de drainage, le pore reste plein d'eau tant que la pression capillaire est inférieure (en valeur absolue) à la pression correspondant au plus petit rayon. A une pression h donnée, la teneur en eau du pore est donc plus grande en phase de drainage qu'en phase d'infiltration.

Parlange, 1976, 1980 propose une méthode précise et robuste pour déterminer à partir d'une des courbes enveloppes (MDC ou MWC), l'autre branche principale ainsi que toutes les courbes intermédiaires du cycle.

Le phénomène d'hystérésis a été mis en évidence lors d'expériences réalisées au laboratoire sur des sols sableux. L'effet peut être important lors de l'infiltration de l'eau dans des sols initialement secs, au profil de teneur en eau non uniforme (Vachaud et Thony, 1971). Toutefois son influence dans des conditions naturelles est souvent masquée par les hétérogénéités et la variabilité spatiale des sols.

2.4. La courbe caractéristique de conductivité hydraulique

2.4.1. Equation de Darcy-Buckingham, 1907

L'équation de Darcy-Buckingham est une loi phénoménologique, introduite en 1856 par Darcy et étendue par Buckingham aux milieux poreux non saturés, qui relie le flux d'eau (ou volume d'eau traversant une section élémentaire de milieu poreux perpendiculaire à la direction de l'écoulement par unité de temps) au gradient de charge hydraulique :

$$\vec{q} = -\overline{\overline{K}}(x, y, z, \theta) \overrightarrow{\text{grad}}(H) \quad \text{équation I-25}$$

avec $\overline{\overline{K}}(x, y, z, \theta)$ tenseur de conductivité hydraulique (m.s^{-1}) et H (m) charge hydraulique, liée au potentiel de l'eau du sol Ψ (J.m^{-3}) par l'équation I-13.

q (m.s^{-1}) est appelée « vitesse de Darcy », il s'agit d'une vitesse fictive. En réalité, l'écoulement n'a lieu qu'entre les grains solides et la vitesse microscopique moyenne v (m.s^{-1}) qui règne dans les pores est supérieure à q (en projection sur la direction de l'écoulement) :

$$v = \frac{q}{\theta} \quad \text{équation I-26}$$

Souvent on écrit :

$$\overline{\overline{K}}(x, y, z, \theta) = \overline{\overline{K}}_{\text{sat}}(x, y, z) K(\theta) \quad \text{équation I-27}$$

avec $\overline{\overline{K}}_{\text{sat}}(x, y, z)$ tenseur de conductivité hydraulique à saturation et $K(\theta)$, conductivité relative.

2.4.2. Tortuosité du milieu poreux

Dans un milieu poreux non saturé, une partie de l'espace poral est occupée par l'air. L'air remplace l'eau dans des structures de plus en plus fines au fur et à mesure que le potentiel de l'eau diminue. La géométrie de l'espace occupé par l'eau dans le milieu poreux change considérablement avec la diminution de la teneur en eau. Ce changement de géométrie de la phase liquide détermine la valeur de la conductivité hydraulique du milieu poreux par au moins 2 effets :

- la surface moyenne d'écoulement des filets fluides diminue,
- la tortuosité des lignes d'écoulement augmente.

Considérons deux points A et B du milieu poreux reliés entre eux par un « chemin fluide ». Ces deux points sont situés à l'échelle macroscopique à une distance Δz , la longueur du chemin fluide qui les relie vaut Δl . Généralement, la longueur Δl est supérieure à Δz à cause de la tortuosité du réseau poral. Le gradient hydraulique à l'échelle macroscopique vaut $\Delta\Psi/\Delta z$, tandis qu'à l'échelle microscopique, le gradient $\Delta\Psi/\Delta l$ est inférieur à $\Delta\Psi/\Delta z$. Plus la teneur en eau diminue, plus la tortuosité augmente, Δl augmente et le gradient microscopique diminue (c.f. Figure I-9). On attribue la diminution du flux d'eau qui en résulte à une diminution de la conductivité

hydraulique. En effet, à l'échelle macroscopique, le gradient hydraulique reste constant. Cet effet est schématisé sur la figure suivante :

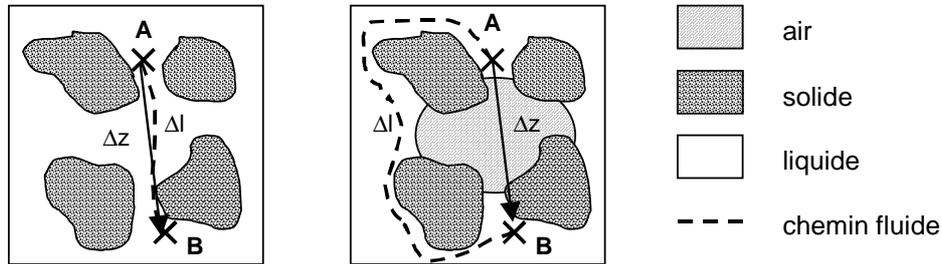


Figure I-9

Illustration de l'effet de la diminution de la teneur en eau sur la tortuosité des chemins fluides.

La définition géométrique de la tortuosité $T (>1)$ est (Vervoort et al., 2003) :

$$T = \frac{\Delta l}{\Delta z} \quad \text{équation I-28}$$

Burdine, 1953 établit expérimentalement une relation liant la tortuosité du sol non saturé T , à la tortuosité du sol à saturation T_{sat} et au degré de saturation S^o .

$$T = \frac{T_{sat}}{S_e} \quad \text{équation I-29}$$

$$\text{avec } S_e = \frac{S^o - S_r^o}{1 - S_r^o}, S^o = \frac{\theta}{\theta_{sat}} \text{ et } S_r^o = \frac{\theta_r}{\theta_{sat}}$$

2.4.3. Paramétrisation de la courbe de conductivité hydraulique

$K(\theta)$ est la courbe caractéristique de conductivité hydraulique en fonction de la teneur en eau volumique. Un certain nombre de modèles basés sur une représentation physique de la structure du réseau des pores permettent de décrire la courbe caractéristique et d'extrapoler les valeurs de conductivité hydraulique obtenues à partir de quelques mesures directes. Le réseau poral est généralement assimilé à un ensemble de tubes capillaires interconnectés (Childs et Collis-George, 1950) ou non (Burdine, 1953). La distribution des rayons des tubes est liée à la courbe caractéristique de rétention d'eau.

Pour calculer la conductivité hydraulique du milieu poreux à une teneur en eau donnée, il faut donc connaître la relation $h(\theta)$, la conductivité hydraulique à saturation K_{sat} et faire une hypothèse sur la géométrie du réseau de pores (c'est à dire sur la structure du sol).

Mualem et Dagan, 1978 ont montré que l'ensemble des modèles capillaires proposés pouvaient être regroupés sous une forme commune faisant intervenir 2 paramètres « libres » supplémentaires, notés a et b dans l'équation suivante :

$$\frac{K}{K_{\text{sat}}} = \Theta^a \left[\frac{\int_0^{\Theta} h^{-(1+b)} d\Theta}{\int_0^1 h^{-(1+b)} d\Theta} \right]^2 \quad \text{équation I-30}$$

avec $\Theta = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_{\text{sat}} - \theta_r}$

b est un paramètre propre au modèle capillaire utilisé et a est un paramètre généralement associé à la tortuosité du milieu poreux.

Différentes valeurs du paramètre a ont été utilisées en fonction du modèle capillaire développé par les auteurs : a = 0 pour Childs et Collis-George, 1950 ; a = 1/2 pour Mualem, 1976 et a = 4/3 pour Millington et Quirk, 1961. Toutefois ces valeurs, basées sur l'intuition des différents auteurs ou déduites d'analyses statistiques, doivent être considérées avec précaution. La meilleure solution consiste à déterminer la valeur du paramètre a spécifique du sol étudié.

La forme originale du modèle proposé par Mualem, 1976, supposait b = 0, on obtient alors l'expression suivante très largement utilisée :

$$\frac{K}{K_{\text{sat}}} = \Theta^a \left[\frac{\int_0^{\Theta} h^{-1} d\Theta}{\int_0^1 h^{-1} d\Theta} \right]^2 \quad \text{équation I-31}$$

En combinant l'équation I-31 avec un modèle de courbe caractéristique de rétention d'eau, on achève la paramétrisation du modèle de conductivité hydraulique. Van Genuchten, 1980 a réalisé le premier cette étape d'intégration. Il a montré qu'une expression analytique de la fonction K(θ) ne pouvait être obtenue que si i = m-1+1/n, était un entier. Une solution simple consiste à choisir i = 0, on retrouve alors la condition de Mualem (équation I-24).

L'expression suivante relie la teneur en eau et la pression de l'eau du sol en utilisant le modèle de Van Genuchten (équation I-21) et la condition de Mualem (équation I-24) :

$$\Theta = \left[1 + \left(\frac{h}{h_g} \right)^{\frac{1}{1-m}} \right]^{-m} \quad \text{équation I-32}$$

La combinaison de l'équation I-31 avec l'équation I-32 permet d'obtenir le modèle de Van Genuchten et Mualem pour la courbe de conductivité hydraulique en fonction de la teneur en eau :

$$\frac{K}{K_{\text{sat}}} = \Theta^a \left[1 - \left(1 - \Theta^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2 \quad \text{équation I-33}$$

Une description complète des deux courbes caractéristiques du milieu poreux dans le modèle de Van Genuchten et Mualem nécessite donc la détermination de 6 paramètres : θ_r , θ_{sat} , h_g , m , K_{sat} et a .

En utilisant le modèle de Brooks et Corey (équation I-20) pour décrire la courbe de rétention d'eau, on obtient à partir de l'équation I-31 :

$$\frac{K}{K_{sat}} = \Theta^{a+2+\frac{2}{\lambda}} \quad \text{équation I-34}$$

Une expression similaire avait été obtenue par Burdine, 1953 en utilisant le modèle des tubes capillaires en parallèle.

Une description complète des deux courbes caractéristiques du milieu poreux dans le modèle de Brooks et Corey et Burdine (équation I-20 et équation I-34) nécessite aussi la détermination de 6 paramètres : θ_r , θ_{sat} , h_{bc} , λ , K_{sat} et a .

L'équation I-20 et l'équation I-21 ou l'équation I-33 et l'équation I-34 sont valables à l'échelle macroscopique dès lors que le milieu poreux peut être considéré comme homogène. Typiquement à l'échelle du terrain, la variabilité spatiale des propriétés hydrodynamiques du sol définit la dimension critique en surface de l'élément homogène. Cette dimension excède rarement le m^2 .

La mesure directe sur le terrain des courbes caractéristiques est coûteuse et donne une information locale (pour une description complète des méthodes de mesure, se reporter à Gardner, 1986). A l'échelle du terrain la multiplication des points de mesure est irréalisable c'est pourquoi il est intéressant de disposer de techniques robustes d'estimation des paramètres des courbes caractéristiques dans les régions où les informations sont limitées (les techniques d'estimation des courbes caractéristiques sont détaillées dans l'Annexe I. Nous avons utilisé la méthode à base semi-physique d'Haverkamp et Parlange pour l'estimation des paramètres des courbes caractéristiques du sol étudié dans le cadre de ce travail de thèse : le sable éolien de Pripyat Zaton, Annexe II-2).

2.4.4. Contraintes sur les paramètres de forme des modèles proposés

Fuentes et al., 1992 montrent que toutes les relations décrivant la courbe de rétention d'eau possèdent un domaine de validité « algébrique » et un domaine d'existence physique liée aux processus de transfert.

La forme de la courbe caractéristique de rétention d'eau des sols impose pour les paramètres de forme des modèles de Brooks et Corey et Van Genuchten : $\lambda > 0$ et $mn > 0$. Ces conditions définissent le domaine de validité algébrique de ces relations.

Les contraintes imposées par la physique des processus de transfert et les contraintes algébriques sont les suivantes :

- la quantité d'eau contenue dans la frange capillaire d'une colonne de sol de dimension finie doit être une grandeur finie lorsque l'équilibre est atteint. Cette condition impose : $\lambda > 1$ et/ou $mn > 1$ (Fuentes et al., 1991 et 1992). Zammit, 1999 montre que cette condition est rarement respectée. Ce résultat implique que les paramètres obtenus par ajustement des modèles sur les courbes de rétention d'eau ne peuvent pas être utilisés tels quels pour la modélisation des transferts en conditions très sèches (par exemple pour décrire le phénomène d'évaporation). Ross et al., 1991 proposent une version

modifiée des relations de Brooks et Corey et Van Genuchten pour laquelle la condition sur les paramètres de forme est moins contraignante.

- d'autre part, l'intégration de l'équation de Richards (formulation dite de Fokker-Plank en fonction de θ) pour le calcul des transferts d'eau dans la zone non saturée impose que la diffusivité $D(\theta) = K(\theta)dh/d\theta$, soit intégrable. En utilisant le modèle de Brooks et Corey pour décrire la courbe de conductivité hydraulique et le modèle de Brooks et Corey ou Van Genuchten pour décrire la courbe de rétention d'eau, la condition sur la diffusivité impose les contraintes suivantes sur les paramètres de forme des modèles : $\eta \geq 1 + 1/\lambda$ et/ou $\eta \geq 1 + 1/mn$. D'autre part Zammit, 1999 montre que des valeurs du paramètre η supérieures à 40 sont irréalistes.
- enfin des valeurs négatives du facteur de tortuosité a sont également physiquement impossibles.

3. THEORIE DE L'ÉCOULEMENT EN ZONE NON SATURÉE

Dans le paragraphe 2, nous nous sommes intéressés uniquement à l'état d'équilibre statique de l'eau du sol, c'est à dire en absence de transfert de masse ou d'énergie. Cet état implique que le potentiel total de l'eau du sol Ψ , est constant et uniforme. Dans les conditions naturelles, l'eau contenue dans les sols se trouve rarement dans un état d'équilibre statique. Des flux d'eau sont créés en permanence par l'évaporation, l'infiltration des eaux de pluies ou l'extraction racinaire.

Dans ce paragraphe 3, nous étudions dans un premier temps le mouvement de l'eau du sol en régime permanent. Dans un système stationnaire, il n'y a pas d'évolution temporelle des variables d'état. Le système sol est traversé par un flux d'eau constant, et semble ne subir aucune modification. Ce cas correspond à l'état d'équilibre dynamique du sol. Dans les conditions naturelles, l'écoulement est transitoire ce qui signifie que les flux d'eau varient dans le temps et l'espace. Nous établirons l'équation différentielle qui détermine le mouvement de l'eau dans le sol en régime transitoire dans le cas simplifié où la dynamique de la phase liquide peut être traitée indépendamment des autres phases.

La résolution de cette équation nécessite l'emploi de méthodes numériques. Néanmoins, il existe des solutions analytiques intéressantes d'un point de vue physique dans des cas très simples.

Dans toute la suite, nous établissons les équations de l'écoulement en monodimensionnel. D'une part ce formalisme suffit pour décrire les résultats obtenus en colonne de laboratoire et d'autre part sur le terrain, les transferts de masse dans la zone non saturée sont surtout soumis à des gradients de potentiels verticaux.

3.1. Ecoulement en régime permanent

3.1.1. Sol saturé

Parallèlement aux études théoriques menées par Euler ou Navier sur la dynamique des fluides, Darcy, 1856 réalisa une étude expérimentale capitale pour la physique du sol. Le principe de l'expérience consistait à mesurer le flux d'eau q à travers une colonne verticale de sable saturé

en eau en fonction de la différence de potentiel $\Delta\Psi$ appliquée sur la longueur Δz de la colonne. Darcy utilisa la notion de charge hydraulique H (m) pour exprimer ses résultats plutôt que la notion de potentiel de l'eau du sol.

$$H = \frac{\Psi}{\rho_l g} \quad \text{équation I-13}$$

H correspond à la hauteur d'une colonne d'eau au repos, au potentiel Ψ , lorsque le pied de la colonne est pris comme niveau de référence.

Il établit la relation linéaire suivante ou loi de Darcy, entre le flux volumique d'eau q ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) ou vitesse de Darcy, et le gradient de charge hydraulique :

$$q = -K_{\text{sat}} \frac{\Delta H}{\Delta z} \quad \text{équation I-35}$$

Le flux volumique d'eau est égal au volume d'eau traversant une unité de surface de colonne perpendiculaire à la direction de l'écoulement par unité de temps. Il s'agit d'une vitesse d'infiltration fictive, puisqu'en réalité l'eau ne s'écoule qu'entre les grains solides à une vitesse v supérieure à q :

$$v = \frac{q}{\theta_{\text{sat}}} \quad \text{équation I-26}$$

v est appelée vitesse de pore ou vitesse microscopique moyenne. En effet, à l'échelle microscopique, le vecteur vitesse a trois composantes (v_x, v_y, v_z), v est la moyenne sur la section de l'écoulement de la composante verticale v_z .

La loi phénoménologique de Darcy se déduit de l'équation de Navier-Stokes à condition que la vitesse d'écoulement soit suffisamment faible pour que l'énergie cinétique du fluide puisse être négligée par rapport à l'énergie dissipée par frottement. D'autre part, la masse volumique du fluide et sa viscosité doivent être constantes (Whitaker, 1986 ; Bear, 1979). Dans ces conditions d'écoulement laminaire la relation suivante est vérifiée :

$$q = -K_{\text{sat}}^* \frac{d\Psi}{dz} \quad \text{équation I-36}$$

$$K_{\text{sat}}^* = \frac{K_{\text{sat}}}{\rho_l g} \quad (\text{en } \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}) \quad \text{équation I-37}$$

Lorsque la vitesse de Darcy q augmente, la relation entre q et le gradient de potentiel dévie progressivement de la relation linéaire I-61. Le domaine de validité de la loi de Darcy est limité par la valeur prise par le nombre de Reynold, Re défini pour un écoulement en milieu poreux (par analogie avec la dynamique des fluides en conduite) par (Bear, 1979) :

$$Re = \frac{qd}{\nu} \quad \text{équation I-38}$$

ν est la viscosité cinématique de l'eau ($0,01002 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, Handbook of Chemistry and Physics, 1984) et d une longueur caractéristique du milieu poreux (par exemple d_{10} , diamètre maximum des particules dont la masse représente 10 % de la masse de sol).

Quelle que soit la définition de d , on montre expérimentalement (c.f. Figure I-10) que la loi de Darcy est valable tant que le nombre de Reynolds est inférieur à une valeur comprise entre 1 et 10.

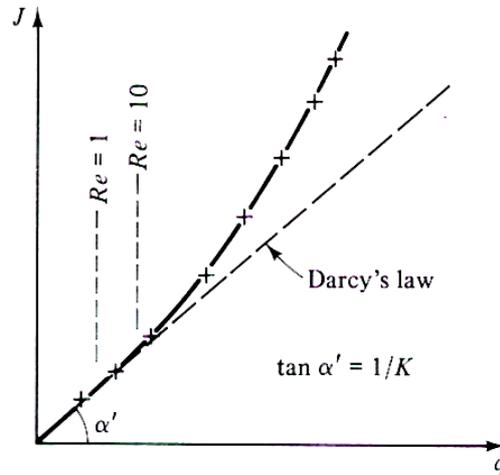


Figure I-10

Courbe schématique reliant la vitesse de Darcy (q) au gradient de charge hydraulique (J).

(extrait de Bear, 1979).

Un exemple d'application simple de la loi de Darcy est le perméamètre qui permet de mesurer la conductivité hydraulique à saturation d'une colonne de sol.

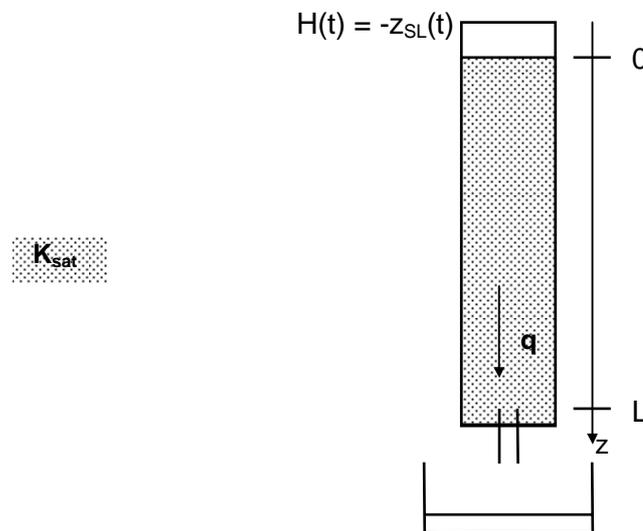


Figure I-11

Description du perméamètre et définition géométrique des variables.

La loi de Darcy nous donne pour un sol saturé :

$$q = -K_{\text{sat}} \frac{\Delta H}{\Delta z} \quad \text{équation I-39}$$

On choisit $\Delta H = H(t) - H(L) \approx z_{\text{SL}}(t)$ (cote de la surface libre), alors $\Delta z \approx L$ ($z_{\text{SL}}(t)$ est négligeable devant L).

La vitesse de Darcy est la vitesse d'infiltration du fluide,

$$q = \frac{dz_{\text{SL}}(t)}{dt} \quad \text{équation I-40}$$

En combinant l'équation I-39 et l'équation I-40, on obtient l'équation différentielle suivante :

$$-K_{\text{sat}} \cdot \frac{z_{\text{SL}}(t)}{L} = \frac{dz_{\text{SL}}(t)}{dt} \quad \text{équation I-41}$$

Cette équation se résout facilement en séparant les variables. En pratique, on procède à un essai entre t_0 et t_f , et on peut mesurer K_{sat} en traçant $\ln(z_{\text{SL}}/z_0)$ en fonction du temps :

$$K_{\text{sat}} = -\frac{L}{t_f} \times \ln\left(\frac{z_{\text{SL}}(t_f)}{z_0}\right)$$

3.1.2. Ecoulement en milieu poreux non saturé

D'après la loi de Darcy (équation I-36), le flux volumique d'eau q dans un milieu saturé dépend du gradient hydraulique $d\Psi/dz$ et d'une constante K_{sat} , la conductivité hydraulique du milieu poreux à saturation. Cette constante dépend de la géométrie de l'espace poral et des propriétés physiques de l'eau. K_{sat} est déterminée expérimentalement par une seule mesure. En effet, lorsque le milieu poreux saturé est indéformable, la géométrie de la phase liquide ne change pas. La même approche peut être adoptée pour un milieu poreux indéformable non saturé en eau. Toutefois, la conductivité hydraulique n'est plus une constante, mais une fonction de la géométrie de la phase liquide dans le réseau poral. Cette fonction, $K(\theta)$ est la courbe caractéristique de conductivité hydraulique du milieu poreux (décrite au paragraphe 2.4).

La relation $K(\theta)$ ne présente pas ou peu d'hystérésis. Buckingham, 1907 étudia le premier la dépendance de la conductivité hydraulique du milieu poreux non saturé vis à vis de la teneur en eau. Il postula que la loi de Darcy pouvait être étendue à la zone non saturée suivant :

$$q = -K^*(\theta) \frac{d\Psi}{dz} \quad \text{équation I-42}$$

$$K^*(\theta) = \frac{K(\theta)}{\rho g} \quad (\text{en } \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}) \quad \text{équation I-43}$$

3.2. Ecoulement en régime transitoire

Dans les conditions naturelles, le flux d'eau dans la zone non saturée des sols n'est pas stationnaire mais varie en temps et en espace. Le flux d'eau q , la teneur en eau volumique θ , et le

potentiel de l'eau Ψ sont étroitement liés. La relation entre ces trois quantités doit satisfaire les principes de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie.

Nous supposons dans la suite que l'énergie thermique créée par le frottement de l'eau est évacuée hors du système-sol sans perturber le mouvement de l'eau. Finalement, seule l'équation de conservation de la masse d'eau dans un EVR doit être écrite.

3.2.1. Conservation de la masse d'eau

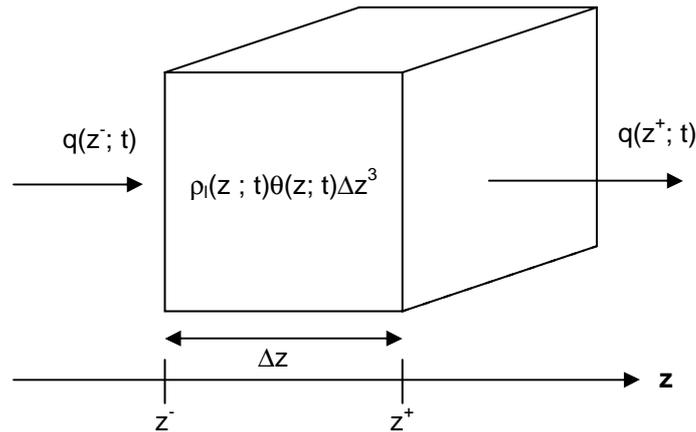


Figure I-12

Conservation de la masse d'eau dans un élément de volume représentatif du milieu poreux (EVR).

La variation de masse d'eau dans un EVR (un cube de côté Δz) pendant le pas de temps Δt , est égale à la différence entre la quantité d'eau entrant et la quantité d'eau sortant de l'EVR pendant Δt .

$$[\rho_1(z; t^+) \theta(z; t^+) - \rho_1(z; t^-) \theta(z; t^-)] \Delta z^3 = [\rho_1(z^-; t) q(z^-; t) - \rho_1(z^+; t) q(z^+; t)] \Delta z^2 \Delta t \quad \text{équation I-44}$$

En divisant les deux membres de l'équation I-44 par $\Delta z^3 \Delta t$, et en passant à la limite $\Delta t \rightarrow 0$; $\Delta z \rightarrow 0$, on obtient une équation aux dérivées partielles, appelée équation de continuité ou de bilan de masse d'eau :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_1 \theta) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho_1 q) = 0 \quad \text{équation I-45}$$

Dans les conditions naturelles, on peut affirmer que la densité de l'eau du sol ρ_1 est constante et uniforme, l'équation I-45 s'écrit alors :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial z} = 0 \quad \text{équation I-46}$$

3.2.2. Dynamique de l'écoulement

L'équation I-46 de conservation de la masse et l'équation de Darcy-Buckingham (équation I-42) doivent être satisfaites. En combinant ces deux équations, on obtient une équation différentielle reliant les deux variables d'état θ et Ψ :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial z} \left[K^*(\theta) \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right] = 0 \quad \text{équation I-47}$$

Décomposons le potentiel total de l'eau du sol. En supposant que la contribution du potentiel osmotique est négligeable, que le potentiel tensiométrique est égal au seul potentiel capillaire et que l'axe z est dirigé positivement vers le bas, suivant l'équation I-12 on obtient :

$$\Psi = \Psi_c - \rho g z \quad \text{équation I-48}$$

En insérant l'équation I-48 dans l'équation I-47, on obtient :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial z} \left[K^*(\theta) \left(\frac{\partial \Psi_c}{\partial z} - \rho g \right) \right] = 0 \quad \text{équation I-49}$$

En utilisant la branche appropriée de la courbe caractéristique de rétention d'eau, on peut exprimer θ et $K(\theta)$ en fonction du potentiel capillaire. L'équation I-49 modifiée fait alors intervenir la variable Ψ_c et la fonction $C(\Psi_c)$ appelée capacité spécifique du sol :

$$C(\Psi_c) \frac{\partial \Psi_c}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial z} \left[K^*(\Psi_c) \left(\frac{\partial \Psi_c}{\partial z} - \rho g \right) \right] = 0 \quad \text{équation I-50}$$

$$C(\Psi_c) = \frac{d\theta}{d\Psi_c} \quad (\text{en } J^{-1} \cdot m^3) \quad \text{équation I-51}$$

L'équation I-50 est appelée *formulation en potentiel de l'équation de Richards*.

En utilisant la charge hydraulique H (équation I-13) au lieu du potentiel total de l'eau Ψ et les hypothèses précédentes, on obtient à partir de l'équation I-47 *la formulation en charge de l'équation de Richards*.

$$H = \frac{\Psi}{\rho g} = h - z \quad \text{équation I-13}$$

$$C(h) \frac{\partial h}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial z} \left[K(h) \left(\frac{\partial h}{\partial z} - 1 \right) \right] = 0 \quad \text{équation I-52}$$

$$C(h) = \frac{d\theta}{dh} \quad (\text{en } m^{-1}) \quad \text{équation I-53}$$

La capacité spécifique est une caractéristique du sol, mais elle n'est pas unique pour un même sol. Les relations $C(h)$ ou $C(\Psi_c)$ présentent de l'hystérésis.

La dernière façon d'écrire l'équation de Richards est la formulation en teneur en eau (parfois appelée équation de Fokker-Plank) qui fait apparaître la diffusivité du milieu poreux $D(\theta)$:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial z} \left[D(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial z} - K(\theta) \right] = 0 \quad \text{équation I-54}$$

avec $D(\theta) = K(\theta) \frac{dh}{d\theta}$ (en $m^2.s^{-1}$) équation I-55

$D(\theta)$ présente également de l'hystérésis, en revanche $K(\theta)$ n'en présente pratiquement pas.

La résolution de l'équation de Richards pour un jeu de fonctions caractéristiques et pour des conditions initiales et aux limites données décrit entièrement le mouvement de l'eau dans le sol. Mais, quelle que soit la formulation choisie, cette résolution est difficile. On pourra se reporter à Pan et Wierenga, 1995 pour les avantages et inconvénients de chacune de ces formulations. Les fonctions $C(h)$ et $K(h)$ ou $D(\theta)$ et $K(\theta)$ sont fortement non linéaires et les valeurs prises par les fonctions varient de plusieurs ordres de grandeurs quand on passe de conditions sèches à humides.

Finalement, pour la résolution numérique on utilise quasiment systématiquement la formulation en charge de l'équation de Richards bien qu'elle fasse intervenir deux fonctions qui présentent de l'hystérésis. En effet, la formulation en teneur en eau pose des problèmes de continuité, les fonctions de θ prenant des valeurs singulières en θ_r et θ_{sat} .

La résolution numérique de l'équation de Richards en deux dimensions est correctement traitée dans de nombreux codes de calculs d'écoulement en milieu poreux. Les problèmes liés à la conservation de la masse ont été résolus (Célia et al, 1990). Par exemple, l'outil EDF ESTEL-2D (Renaud, 1999), ou le module R2D2 (Lagneau, 2003) implanté dans le code HYTEC développé par l'école des Mines de Paris et le CEA, permettent de calculer le champ de pression et le champ de vitesse d'écoulement en milieu poreux non saturé.

Les méthodes numériques permettent de résoudre un très grand nombre de problèmes définis par :

- l'équation différentielle de Richards,
- un jeu de paramètres pour les fonctions caractéristiques du milieu poreux,
- un jeu de conditions initiales et aux limites.

Bien entendu il faut fournir explicitement des valeurs pour les paramètres du problème avant de le résoudre numériquement.

4. SYNTHÈSE DE LA PARTIE A

La partie A du chapitre I de ce mémoire est une synthèse des propriétés hydrodynamiques et physiques du sol. Nous avons rappelé que le comportement hydrodynamique du sol est déterminé par un jeu de fonctions caractéristiques reliant trois variables d'état interdépendantes : la teneur en eau volumique θ , la pression de l'eau dans le sol h et la conductivité hydraulique du sol

K. Ce jeu de fonctions caractéristiques fait intervenir des paramètres que l'on peut regrouper en deux catégories :

- des paramètres de forme : m et η ,
- des paramètres d'échelle : θ_{sat} , K_{sat} , h_g .

Les différentes méthodes pour estimer ces paramètres ont été présentées. On peut distinguer deux types d'approches. Tout d'abord les méthodes basées sur une étude statistique fournissent par régression multilinéaire une fonction dite de pédotransfert pour le calcul des paramètres des caractéristiques du sol à partir de facteurs texturaux. Ces fonctions sont très faciles à utiliser mais dépendent de la base de données choisie pour les élaborer.

Le second type d'approches englobe l'ensemble des méthodes à base semi-physique. Ces méthodes permettent d'accéder aux paramètres de forme des fonctions caractéristiques à partir de la seule information texturale, mais elles échouent dans la prédiction des paramètres d'échelle fortement dépendant de la structure du sol (notamment le paramètre K_{sat}). Ces modèles supposent une relation probablement trop simplifiée entre le diamètre des particules du sol et le diamètre des pores (Zammit, 1999).

Les paramètres de forme et d'échelle des fonctions caractéristiques interviennent directement dans les équations de la dynamique de l'écoulement (paragraphe 3) et conditionnent la réponse hydrodynamique du domaine étudié. Les valeurs prises par les paramètres doivent donc être déterminées de la façon la plus précise possible.

Nous avons établi l'équation de Richards qui décrit le transfert de masse en milieu poreux non saturé. La résolution analytique de cette équation différentielle non linéaire n'est possible que dans des cas très simples, par exemple l'infiltration monodimensionnelle dans un sol initialement sec (Jury et al., 1991). Dans des cas plus complexes, il faut recourir à des méthodes de résolution numérique. Il existe de nombreux outils pour le calcul d'écoulement en zone non saturée en deux ou trois dimensions. Citons par exemple l'outil EDF ESTEL-2D (un exemple de simulation numérique en non saturé réalisée avec ESTEL-2D est présenté dans le Chapitre II), le module R2D2 implanté dans le code HYTEC développé par l'école des Mines de Paris et le CEA, le code FEFLOW commercialisé par Waterloo Hydrogeologic ou le code PORFLOW commercialisé par la société ACRI. Cette liste étant bien entendu non exhaustive.

Pour contourner ces difficultés, la recherche s'oriente actuellement non plus sur la détermination à l'échelle des paramètres hydrodynamiques, mais sur l'inversion du flux mesuré à l'échelle de l'étude (en particulier de l'infiltration ou de l'évaporation) à l'aide des solutions analytiques de l'équation de Richards. La méthode de « Beerkan » notamment (Haverkamp et al., 1990 ; Gerard-Marchant, 1998 ; De Condappa, 2002), permet de décrire les flux d'infiltration et de déterminer les paramètres hydrodynamiques du sol indépendamment de l'échelle spatiale de l'étude. Cette méthode est robuste, c'est à dire utilisable pour des modélisations hydrogéologiques à grande échelle spatiale, rapide et facile à utiliser. Les données expérimentales nécessaires pour utiliser cette méthode sont :

- l'évolution temporelle de l'infiltration (qui contient l'information structurale),
- la courbe granulométrique (qui contient l'information texturale).

Ces données sont assez facilement accessibles sur le terrain, un essai d'infiltration réalisé sur le terrain avec un simple anneau circulaire suffit. Même un nombre restreint d'essais réalisés sur site permet d'améliorer grandement l'estimation des caractéristiques hydrodynamiques du sol et la qualité de prédiction des modèles.

B. OUTILS D'ETUDE DU TRANSPORT DE SOLUTE EN MILIEU POREUX SATURES ET NON SATURES

Nous avons vu que les gradients de potentiel de l'eau du sol étaient à l'origine du mouvement de la phase liquide au sein du milieu poreux. Dans les conditions naturelles, l'eau du sol contient un grand nombre d'espèces chimiques produites par les processus bio-géochimiques et les activités anthropiques. L'eau est le vecteur principal du déplacement de ces espèces dans les sols saturés et non saturés. Cette partie est dédiée à l'étude des mécanismes hydrodynamiques et chimiques à l'origine du comportement dans la zone non saturée des sols et dans les aquifères des deux éléments étudiés dans le cadre de ce travail de thèse : le césium et le strontium.

Dans un premier temps, nous nous intéressons au transport d'espèces n'interagissant pas avec la matrice solide, appelées traceurs de l'écoulement. Le deuxième paragraphe est consacré aux mécanismes chimiques prépondérants à l'origine de la spéciation du césium et du strontium dans les sols. Enfin, le dernier paragraphe décrit le transport dans les milieux poreux, par le vecteur eau souterraine, d'espèces solubles interagissant avec la matrice solide.

1. LES MECANISMES DE TRANSFERT EN MILIEU POREUX SATURES ET NON SATURES

Nous faisons l'hypothèse que le transport de solutés en milieux poreux saturés et non saturés a lieu uniquement dans la phase liquide. **A l'échelle de mesure**, on attribue les flux de matière observés au sein d'un milieu poreux homogène à deux phénomènes : la convection caractérisée par une vitesse convective moyenne des molécules, v (m.s^{-1}) et la dispersion hydrodynamique caractérisé par un coefficient de dispersion D ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

1.1. Définitions des variables fondamentales

Plaçons nous à l'échelle de l'EVR pour définir les concentrations de solutés dans le milieu poreux.

C_t désigne la concentration résidente totale de soluté dans l'EVR définie comme la quantité de soluté en masse, M , ou en nombre de moles, N , par unité de volume total.

$$C_t = \frac{M}{V_t} \text{ en } \text{kg.m}^{-3} \text{ ou } C_t = \frac{N}{V_t} \text{ en } \text{mol.m}^{-3} \quad \text{équation I-56}$$

C_{aq} désigne la concentration résidente de soluté en phase aqueuse, définie comme la quantité de soluté en aqueuse en masse, M_{aq} , ou en nombre de moles, N_{aq} , par unité de volume d'eau.

$$C_{\text{aq}} = \frac{M_{\text{aq}}}{V_l} = \frac{M_{\text{aq}}}{\theta V_t} \text{ en } \text{kg.m}^{-3} \text{ de solvant} \quad \text{équation I-57}$$

$$\text{ou } C_{\text{aq}} = \frac{N_{\text{aq}}}{V_l} = \frac{N_{\text{aq}}}{\theta V_t} \text{ en } \text{mol.m}^{-3} \text{ de solvant.}$$

Dans le cas d'un traceur de l'écoulement, la quantité totale de soluté se trouve en phase aqueuse, $M = M_{aq}$ (ou $N = N_{aq}$) et on obtient la relation suivante :

$$C_t = \theta C_{aq} \quad \text{équation I-58}$$

Dans le cas d'une espèce fixée à la surface des grains solides, on définit C_s comme la quantité de soluté fixé par unité de masse de solide :

$$C_s = \frac{M_{fixé}}{m_s} = \frac{M_{fixé}}{\rho_d V_t} \text{ en kg.kg}^{-1} \quad \text{équation I-59}$$

$$\text{ou } C_s = \frac{N_{fixé}}{m_s} = \frac{N_{fixé}}{\rho_d V_t} \text{ en mol.kg}^{-1}$$

Lorsque l'élément étudié se répartit entre des espèces fixées et des espèces en solution, $M = M_{aq} + M_{fixé}$ (ou $N = N_{aq} + N_{fixé}$) on obtient la relation suivante :

$$C_t = \theta C_{aq} + \rho_d C_s \quad \text{équation I-60}$$

1.2. Transport par convection

La convection est un des mécanismes prépondérants à l'origine des flux de matière dans les milieux poreux.

On désigne par j_c ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) le flux massique (ou molaire s'il est exprimé en $\text{mol. m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) de soluté transporté par convection.

Le volume d'eau traversant une surface élémentaire de milieu poreux Δz^2 , perpendiculaire à la direction de l'écoulement, pendant la durée Δt est : $q\Delta z^2\Delta t$ (on rappelle que q désigne la vitesse de Darcy). Ce volume d'eau contient une masse de soluté : $C_{aq} q\Delta z^2\Delta t$. On obtient donc l'expression suivante pour le flux convectif de soluté :

$$j_c = qC_{aq} \text{ en kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \quad \text{équation I-61}$$

On rappelle que la vitesse convective moyenne v (ou vitesse de pore) est liée à la vitesse de Darcy par :

$$v = \frac{q}{\theta} \quad \text{équation I-62}$$

1.3. La dispersion hydrodynamique

Le phénomène de dispersion hydrodynamique résulte de 2 mécanismes. D'une part la diffusion moléculaire au sein du milieu poreux et d'autre part la dispersion mécanique (Maraqa et al., 1997 ; Roth, 1995).

La dispersion mécanique provient des variations de longueur des lignes de courant qui traversent le milieu poreux (dispersion cinématique) et des variations de vitesse d'écoulement d'une ligne de courant à une autre (dispersion dynamique) (c.f. Figure I-13).

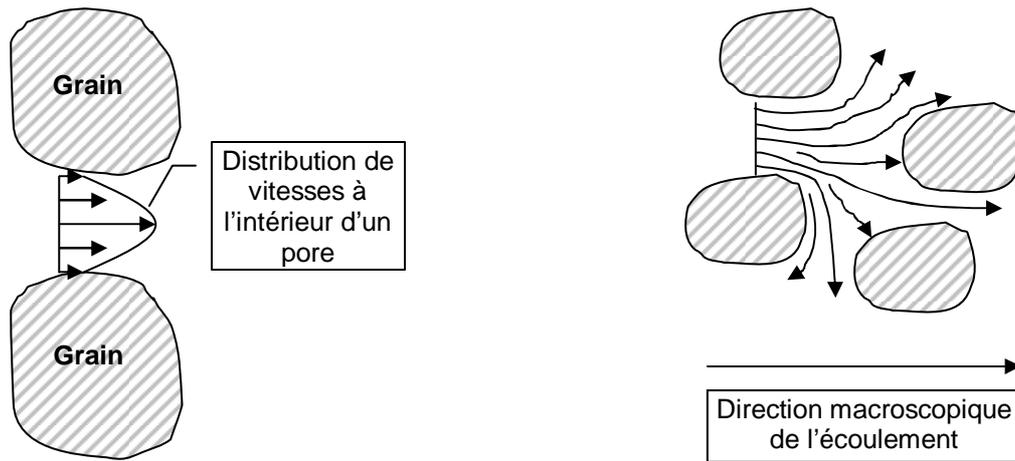


Figure I-13

Les principales causes de la dispersion mécanique dans un milieu poreux.

(extrait de Bear, 1972).

La diffusion moléculaire dans les pores est un phénomène indépendant de la vitesse du fluide dû à l'agitation des molécules transportées au sein du fluide (ou mouvement Brownien). Ce phénomène tend à homogénéiser la concentration résidente de soluté dans l'espace, la migration des molécules s'effectue des zones fortement concentrées vers les zones faiblement concentrées. Le flux massique de soluté transporté uniquement par diffusion est calculé à partir de la première loi de Fick :

$$j_d = -D_e \frac{\partial C_{aq}}{\partial z} \text{ en kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \quad \text{équation I-63}$$

D_e est appelé coefficient de diffusion effectif ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$). On introduit aussi parfois le coefficient de diffusion de pore $D_p = D_e/\varepsilon$.

Le rapport entre le coefficient de diffusion effectif et le coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau libre, D_0 est une fonction de la porosité géométrique ε , de la tortuosité T , et de la constrictivité δ . La constrictivité est définie comme le rapport entre les sections minimales et maximales des pores. Pour un milieu poreux constitué de particules sphériques de même diamètre, la constrictivité vaut environ 0,75 (Melkior, 2000).

$$D_e = \varepsilon \frac{\delta}{T^2} D_0 \text{ ou encore } D_p = \frac{\delta}{T^2} D_0 \quad \text{équation I-64}$$

Entre 1950 et 1970, de nombreux auteurs (se reporter à Bear, 1969 et 1972 pour une synthèse bibliographique) se sont efforcés de décrire le phénomène de dispersion hydrodynamique qui apparaît à l'échelle macroscopique. Le flux massique de soluté transporté uniquement par dispersion est calculé à partir de la relation suivante faisant intervenir un coefficient de dispersion noté D ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) :

$$j_D = -D\theta \frac{\partial C_{aq}}{\partial z} \text{ en kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \quad \text{équation I-65}$$

Le coefficient de dispersion hydrodynamique, D est défini comme la somme du coefficient de dispersion mécanique D_m , et du coefficient de diffusion de pore D_p .

$$D = D_p + D_m$$

équation I-66

Expérimentalement, Bear, 1972 montre que D est une fonction monotone, croissante de v en milieu poreux saturé en eau (c.f. Figure I-14).

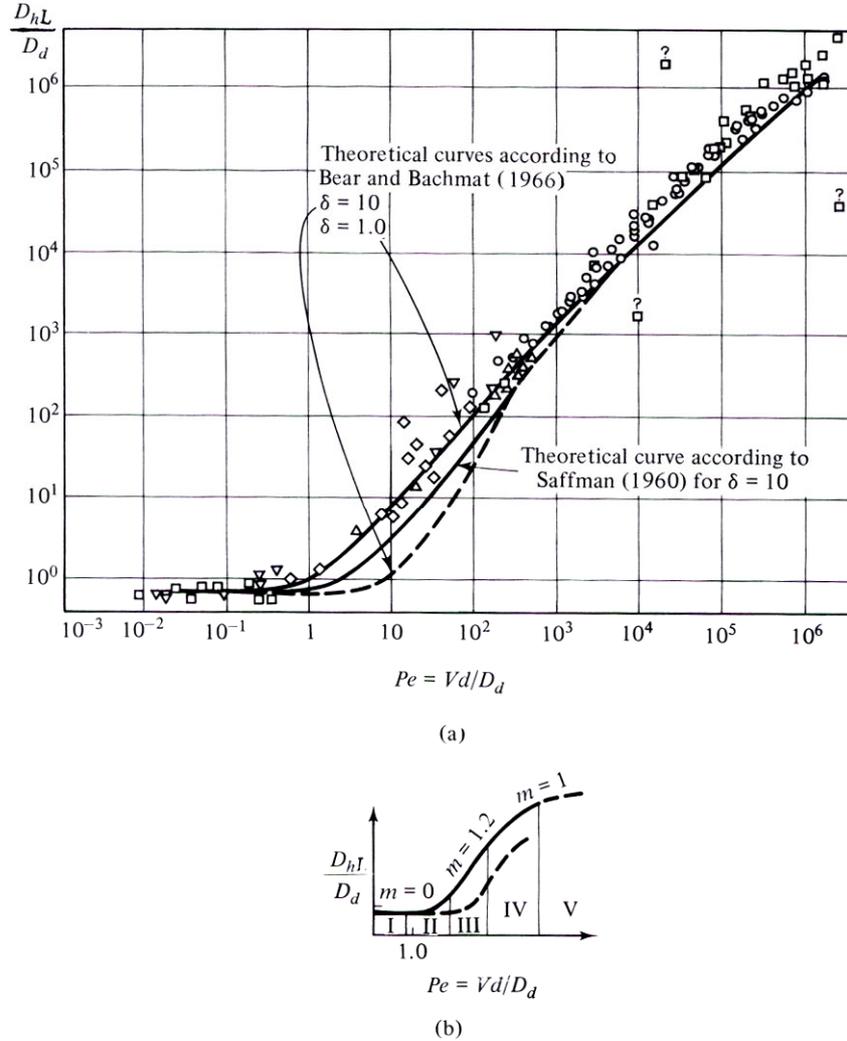


Figure I-14

Evolution du coefficient de dispersion hydrodynamique en fonction de la valeur du nombre de Péclet microscopique, Pe . D_d désigne le coefficient de diffusion effectif, V est la vitesse de pore et d représente une dimension caractéristique de la structure du milieu poreux.

(extrait de Bear, 1979)

On peut distinguer plusieurs régions sur cette courbe. Pour des valeurs faibles de la vitesse convective moyenne (région I), la diffusion moléculaire domine. Dans cette région, la valeur du coefficient de dispersion hydrodynamique est constante et légèrement inférieure à la valeur de D_e . Progressivement, lorsque v augmente, la dispersion créée par le réseau des lignes de courant augmente. Le coefficient de dispersion mécanique devient prépondérant, il augmente d'abord

quadratiquement (région II) puis linéairement (région III et IV) en fonction de v . Si v augmente encore (région V, $Pe > 10^5$), la loi de Darcy n'est plus applicable.

Bear, 1972, suggère que dans un cas d'écoulement mono-dimensionnel, lorsque $Pe > 1$ (région III et IV), on peut négliger le terme de diffusion moléculaire et on peut calculer le coefficient de dispersion hydrodynamique suivant :

$$D \approx \alpha v \quad \text{équation I-67}$$

α (en m) est appelé dispersivité du milieu poreux. C'est un paramètre intrinsèque du milieu qui dépend de la structure du sol et de la géométrie de l'espace occupé par l'eau dans le réseau poral. v est la vitesse de pore ou vitesse microscopique moyenne ($m.s^{-1}$).

Théoriquement, des relations analytiques ont été établies entre le tenseur de vitesse et le tenseur de dispersion pour un milieu poreux périodique, grâce aux techniques de changement d'échelle et d'homogénéisation. Auriault et Adler, 1995 montrent qu'il existe 4 régimes d'écoulement d'eau caractérisés par l'ordre de grandeur du nombre de Péclet. Ils établissent pour chacun de ces régime l'expression du tenseur de dispersion. Ils montrent que lorsque le temps caractéristique de la convection est très court par rapport au temps caractéristique de la diffusion, l'expression du tenseur de dispersion fait intervenir un terme de convection.

De nombreux auteurs affirment, sur la base de résultats expérimentaux obtenus en colonne de laboratoire, que la dispersivité du milieu poreux augmente lorsque la teneur en eau diminue. Les résultats obtenus par De Smedt et Wierenga, 1984 montrent que la dispersivité de sols non saturés est 20 à 73 fois plus élevée que dans le cas saturé, 7 fois plus élevée pour De Smedt et al., 1986 sur de colonnes de sable et 2 à 3 fois plus élevée pour Maraqa et al., 1997 également sur des colonnes de sable non agrégé. Haga et al., 1999 établissent une relation entre le nombre de

Péclet et la teneur en eau dans des colonnes de billes de verre du type : $Pe = 0,8 \left(\frac{\theta}{\varepsilon} \right)^{1,2}$.

De Smedt et Wierenga, 1984 attribuent l'augmentation du coefficient de dispersion dans le cas des expériences en non saturé à la présence d'une fraction d'eau immobile. En utilisant un modèle de transport prenant en compte une cinétique de transfert de masse de soluté entre l'eau mobile et l'eau immobile, ils déterminent une valeur de dispersivité en non saturé égale à la valeur mesurée lorsque le milieu est saturé. Pour De Smedt et Wierenga, 1984 ou Bond et Wierenga, 1990, la présence d'eau immobile se traduit par l'asymétrie de la courbe de percée du traceur de l'écoulement qui présente un front montant raide et une traînée.

Dans le cas de sols non agrégés, comme des sables, et en absence d'eau immobile (repérée par l'asymétrie de la courbe de percée du traceur de l'écoulement), Yale et Gardner, 1978, Maraqa et al., 1997 et Nützmänn et al., 2002 affirment que l'équation I-67 reste valable en conditions non saturées. Cependant, α n'est plus une constante, mais une fonction de la teneur en eau. Ils attribuent l'augmentation de la dispersivité à l'étalement de la distribution de vitesse microscopique au sein du milieu poreux lorsque la teneur en eau diminue.

Nützmänn et al., 2002 établissent une relation liant la dispersivité moyenne de la colonne et la teneur en eau moyenne dans un sable grossier :

$$\alpha(\theta) = a \times \theta^b \quad \text{équation I-68}$$

avec $a = 0,05$ cm et $b = -2,25$.

a est une fonction de la longueur caractéristique des hétérogénéités du milieu poreux (typiquement du même ordre de grandeur que le diamètre caractéristique des particules du sol).

Maraqa et al., montrent que la dispersivité du milieu poreux non saturé est 2 à 3 fois plus grande que la dispersivité du milieu poreux saturé, indépendamment de la valeur de la teneur en eau pour des sables dont le degré de saturation est compris entre 0,5 et 0,9.

1.4. Hétérogénéités de l'écoulement

Les sols naturels, en particulier dans la zone non saturée, présentent très souvent des hétérogénéités de structure à petite échelle comme des fissures, des macropores ou des agrégats, et des hétérogénéités de texture (horizons de nature et d'origine différentes...).

Les hétérogénéités texturales et structurales des sols naturels se traduisent par une distribution non uniforme des vitesses d'écoulement à l'échelle de mesure. La variabilité des caractéristiques hydrodynamiques du milieu poreux a des répercussions sur le transport de soluté, notamment sur les temps d'arrivée, les profondeurs d'infiltration ou sur la distribution spatiale des concentrations (Thomasson et al., 2003).

Pour traiter ces problèmes, de nouveaux concepts sont apparus comme la régionalisation de l'écoulement ou la notion d'écoulement préférentiel.

Coats et Smith, 1964 puis Van Genuchten et Wierenga, 1976 développent un modèle de transport permettant de distinguer des régions du volume poral où l'écoulement est nul. Le transfert de masse entre les zones d'eau mobile et stagnante suit une cinétique du premier ordre. Ce modèle a été très largement utilisé par la suite pour décrire l'écoulement en condition non saturée (Gaudet, 1977, De Smedt et Wierenga, 1984, Bond et Wierenga, 1990, Maraqa et al., 1997, Fesch et al., 1998 a et b, Kamra et al., 2001, Comegna et al., 2001, Février, 2001...). Si dans certains cas la présence d'eau immobile ne fait pas de doute et se justifie par la structure même du milieu poreux, le sens physique donné aux paramètres du modèle est parfois discuté notamment dans le cas de sols peu structurés comme les sables (Comegna et al., 2001).

La régionalisation de l'écoulement se base sur la distribution de taille des pores du milieu poreux. L'utilisation d'un modèle à double-porosité (Warren et Root, 1963) se justifie dans le cas de sols fracturés ou de sols présentant une porosité bi-modale. A saturation, les macropores conduisent la majorité du flux, mais ce sont les premiers à se drainer lorsque la teneur en eau diminue. En non saturé, l'écoulement a lieu uniquement dans la microporosité, une région ayant généralement des caractéristiques physiques, hydrodynamiques, chimiques et microbiologiques très différentes (Fesch et al., 1998b, Schwartz et al., 2000).

La notion d'écoulement préférentiel constitue un cas extrême d'écoulement régionalisé. La totalité du flux circule dans les macropores sans qu'il y ait d'échange ou de transfert de solutés vers les autres régions du volume poral (Gupta et al., 1999). La structure du milieu, l'histoire hydrique du sol peuvent favoriser l'apparition de ce type d'écoulement préférentiel (Flury et al., 1994, Angulo-Jaramillo et al., 1996).

2. MODELISATION DU TRANSPORT DE SOLUTE : CAS DES TRACEURS DE L'ÉCOULEMENT

De nombreux modèles prenant en compte les mécanismes fondamentaux de convection et de dispersion ainsi que les hétérogénéités du milieu poreux ont été élaborés pour décrire l'écoulement d'eau et le transport de contaminant en zone non saturée. Pour une revue récente et complète on se reportera à Šimůnek et al., 2003 ou Jury et Roth, 1990.

En fonction de l'échelle d'étude des phénomènes et de l'information disponible on s'oriente vers des approches déterministes ou probabilistes. En ce qui nous concerne, l'échelle d'étude est la colonne de laboratoire. A cette échelle, la connaissance de la structure du milieu poreux et de la nature de l'écoulement est suffisante pour établir un modèle déterministe et définir un domaine de validité pour ce modèle.

Les modèles présentés dans ce paragraphe 2 sont ceux que nous utilisons par la suite. On peut distinguer des modèles mécanistiques, basés sur la connaissance des mécanismes physiques fondamentaux à l'origine des observations, et des relations fonctionnelles ou modèles empiriques permettant de décrire les phénomènes observés sans expliquer les processus physiques qui en sont la cause. Les modèles utilisés font intervenir des paramètres et des variables définis à l'échelle de l'élément de volume homogène représentatif. Plus précisément, les paramètres et les variables introduits traduisent le comportement moyen d'un domaine macroscopique du milieu poreux.

2.1. Définition d'un traceur de l'écoulement

Pour caractériser les mécanismes de transport de soluté en milieu poreux, on utilise des traceurs de l'écoulement. Il s'agit de molécules inertes, non réactives ayant un comportement identique à celui des molécules d'eau. D'autre part, ces molécules sont identifiables à l'aide d'une propriété physique caractéristique (fluorescence, charge, radioactivité...).

Théoriquement, les seuls véritables traceurs de la molécule d'eau sont les isotopes de l'eau : eau deutériée ($^2\text{H}^1\text{HO}$), eau marquée à l'oxygène 18 (H_2^{18}O), eau tritiée ($^3\text{H}^1\text{HO}$). On peut éventuellement utiliser les deux premiers pour réaliser des traçages de l'eau dans l'environnement, mais le coût des analyses (par spectroscopie de masse) est souvent rédhibitoire. D'autre part, les conditions d'utilisation des traceurs radioactifs sont contraignantes. S'il est possible de manipuler l'eau tritiée dans des laboratoires équipés (Gaudet, 1978 ; De Smedt et al., 1986 ; Martin-Garin et al., 2002), il n'est pratiquement pas envisageable de l'employer pour caractériser l'écoulement à l'échelle d'un site .

Dans la pratique de nombreux auteurs s'orientent vers d'autres types de traceurs, et utilisent notamment des traceurs anioniques. Les plus couramment utilisés au laboratoire sont les ions Br^- (Schwartz et al., 2000, Février, 2001), ou Cl^- (Gaudet, 1978, De Smedt et Wierenga, 1979, James et Rubin, 1986). Toutefois, ces molécules ne sont pas électriquement neutres et peuvent donc interagir avec des particules chargées du sol. Une autre solution consiste à choisir des traceurs non-ioniques (« chélates ») de grande stabilité.

Sur le terrain, le choix de la molécule est soumis à d'autres critères (Gaillard, 1994) :

- toxicité nulle,
- présence naturelle aussi faible que possible,
- tenue à long terme dans le milieu naturel (pas de dégradation),
- sensibilité, précision et simplicité de la technique analytique,
- faible prix de revient, facilité d'approvisionnement.

Le choix d'un bon traceur résulte d'un bon compromis entre ces différents critères. Les traceurs les plus utilisés sont principalement :

- des anions : iodure (NaI) ou bromure (NH_4Br),
- des complexes métalliques avec l'EDTA (utilisés en raison de leur coût pour le traçage de faibles volumes d'eau),
- le lithium (LiCl), notamment pour des applications industrielles,
- des traceurs fluorescents en solution fortement diluée : Amino-G-acide, Fluorescéine, Rhodamine B et WT. Toutefois, ces traceurs se dégradent au contact des éléments constitutifs des sols (argile, matière organique) et leur utilisation se limite aux traçages d'écoulements de surface ou d'écoulements souterrains dans des milieux fracturés ou karstifiés.

2.2. Les équations de la dynamique du transport de soluté

Dans la suite nous supposons que le milieu poreux est homogène, la teneur en eau uniforme, et que le régime d'écoulement d'eau est permanent.

2.2.1. Toute l'eau est mobile

Rappelons les définitions, à l'échelle de l'EVR de :

- la concentration résidente totale de soluté par unité de volume de milieu poreux, C_t :

$$C_t = \frac{M}{V_t} \text{ en kg.m}^{-3} \text{ ou } C_t = \frac{N}{V_t} \text{ en mol.m}^{-3}.$$

- le flux massique de soluté par unité de surface et par unité de temps : j_s , en $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Par analogie avec l'équation I-46, on peut établir l'équation de conservation de la masse de soluté contenue dans un EVR. On obtient l'équation différentielle suivante, faisant intervenir le flux massique de soluté et la concentration résidente totale :

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = - \frac{\partial j_s}{\partial z} \quad \text{équation I-69}$$

Dans le cas d'un traceur de l'écoulement, la quantité totale de soluté se trouve en phase aqueuse, $M = M_{\text{aq}}$ (ou $N = N_{\text{aq}}$) et on obtient la relation suivante :

$$C_t = \theta C_{\text{aq}} \quad \text{équation I-58}$$

Par définition, le traceur de l'écoulement est transporté uniquement en phase liquide. Décomposons le flux massique de soluté en un flux convectif et un flux dispersif, on obtient à partir de l'équation I-61 et de l'équation I-65 l'expression suivante pour le flux massique de soluté :

$$j_s = j_c + j_D = qC_{\text{aq}} - D\theta \frac{\partial C_{\text{aq}}}{\partial z} \quad \text{équation I-70}$$

En combinant l'équation I-69, l'équation I-58 et l'équation I-70 on obtient l'équation de convection-dispersion en régime d'écoulement d'eau unidirectionnel et permanent :

$$\frac{\partial C_{\text{aq}}}{\partial t} + v \frac{\partial C_{\text{aq}}}{\partial z} - D \frac{\partial^2 C_{\text{aq}}}{\partial z^2} = 0 \quad \text{équation I-71}$$

avec $v = \frac{q}{\theta}$, vitesse de pore en m.s^{-1} ,

et $D = \alpha v + D_p$ en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.

On utilise également parfois la notion de concentration de flux C^f , sa définition est la suivante :

$$C^f = \frac{j_s}{q} = C_{aq} - \frac{\theta D}{q} \cdot \frac{\partial C_{aq}}{\partial z} \quad \text{équation I-72}$$

Cette notion est bien distincte de la concentration résidente C_{aq} . Imaginons que l'on recueille pendant Δt un volume de solution $\Delta V = q \cdot \Delta z^2 \cdot \Delta t$. Il contiendrait une masse de soluté $\Delta M = j_s \cdot \Delta z^2 \cdot \Delta t$. La concentration de soluté dans ce volume vaudrait $\Delta M / \Delta V = C^f$. Cette concentration est différente de la concentration massique de soluté en phase liquide, C_{aq} . En effet C_{aq} correspond à la masse moyenne de soluté par unité de volume d'eau alors que C^f correspond à la masse moyenne de soluté traversant une section donnée sur une période donnée, divisée par le volume d'eau qui traverse cette section pendant la même période (Roth, 1995). La différence entre ces deux notions est importante pour des milieux très dispersifs (Parker et Van Genuchten, 1984a).

Si l'on trace un profil de concentration de soluté à un instant donné, on mesure la concentration résidente C_t en fonction de la profondeur z . Si l'on trace une courbe de percée, on « mesure » en sortie de colonne les variations temporelles de la concentration de flux. En sortie de colonne, la condition à la limite est de type fermé, c'est à dire $\frac{\partial C_{aq}}{\partial z} = 0$.

Avec les mêmes hypothèses, la concentration de flux satisfait aussi l'équation de convection-dispersion :

$$\frac{\partial C^f}{\partial t} + v \frac{\partial C^f}{\partial z} - D \frac{\partial^2 C^f}{\partial z^2} = 0 \quad \text{équation I-73}$$

Souvent, il est plus pratique de formuler les équations du transfert de soluté en introduisant des variables normalisées. Choisissons t_0 comme temps de référence, ce peut être par exemple la date d'acquisition d'un profil de concentration résidente. Dans ce cas, vt_0 est la longueur caractéristique du transport par convection. Nous définissons les variables normalisées suivantes :

$$\zeta = \frac{z}{vt_0} \text{ et } \tau = \frac{t}{t_0} \quad \text{équation I-74}$$

En utilisant ces variables normalisées, l'équation I-71 devient :

$$\frac{\partial C_{aq}}{\partial \tau} + \frac{\partial C_{aq}}{\partial \zeta} - \frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 C_{aq}}{\partial \zeta^2} = 0 \quad \text{équation I-75}$$

avec $Pe = \frac{v^2 t_0}{D}$, nombre de Péclet macroscopique.

Intéressons nous à la concentration de flux C^f . Nous choisissons L comme profondeur de référence, ce peut être, par exemple, la longueur de la colonne. Dans ce cas, L/v est le temps caractéristique du transport par convection. Nous définissons les variables normalisées suivantes :

$$\zeta = \frac{z}{L} \text{ et } \tau = \frac{vt}{L} \quad \text{équation I-76}$$

En utilisant ces variables normalisées, l'équation I-73 devient :

$$\frac{\partial C^f}{\partial \tau} + \frac{\partial C^f}{\partial \xi} - \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C^f}{\partial \xi^2} = 0$$

équation I-77

avec $Pe = \frac{vL}{D}$, nombre de Péclet macroscopique.

On constate que la valeur du nombre de Péclet dépend du choix arbitraire de la durée t_0 ou de la longueur L . En particulier si on choisit $L = v.t_0$, les 2 nombres de Péclet définis sont égaux.

Le nombre de Péclet macroscopique permet de comparer les temps caractéristiques des phénomènes de convection et de dispersion. En effet si on définit le temps caractéristique du transport par convection par :

$$t_c = \frac{L}{v} \text{ (s)}$$

équation I-78

et le temps caractéristique du phénomène de dispersion hydrodynamique par :

$$t_D = \frac{D}{v^2} \text{ (s)}$$

équation I-79

On constate que :

$$Pe = \frac{t_c}{t_D}$$

équation I-80

Si le nombre de Péclet est élevé cela signifie $t_c \gg t_D$ et le transport par convection domine. La comparaison des temps caractéristiques est une méthode très puissante pour isoler, entre autres, les processus prédominants pour le transport de solutés en milieu poreux (Sardin et al., 1991).

Le seul paramètre du modèle de convection-dispersion est le coefficient de dispersion D ($m^2.s^{-1}$) ou la dispersivité α (m) qui est un paramètre intrinsèque du milieu poreux saturé. Nous avons vu que α dépend également de la teneur en eau, pour des écoulements d'eau non saturés (Nützmann et al., 2002).

2.2.2. Une fraction de l'eau est immobile

Une fraction de l'eau contenue dans le milieu poreux peut rester liée à la matrice solide (eau pelliculaire, zone d'eau morte...). L'importance de cette fraction dépend de la forme, de l'arrangement relatif et de la distribution de taille des particules du sol (masse volumique sèche, granulométrie, surface spécifique, tortuosité, connectivité des pores...).

Coats et Smith, 1964 puis Van Genuchten et Wierenga, 1976 développent un modèle de transport permettant de distinguer des régions du volume poral où l'écoulement est nul, le modèle MIM. Le transfert de soluté dans la fraction d'eau mobile est décrit par une équation de convection-dispersion. Le transfert de masse entre les zones d'eau mobile et stagnante suit une cinétique du premier ordre. La dispersion est nulle dans la fraction d'eau immobile.

Si l'on suppose que les teneurs en eau mobile et immobile ont une répartition uniforme dans le milieu poreux, les équations du modèle MIM pour un écoulement permanent et

unidirectionnel s'écrivent (Gaudet, 1977, de Smedt et Wierenga, 1984, Bond et Wierenga, 1990, Maraqa et al., 1997, Fesch et al., 1998 a et b, Kamra et al., 2001, Comegna et al., 2001, Fevrier, 2001) :

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} + \frac{\theta_{im}}{\theta_m} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} - D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} + v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} = 0$$

$$\theta_{im} \left(\frac{\partial C_{im}}{\partial t} \right) = k_M (C_m - C_{im})$$

équation I-81

et $\theta = \theta_{im} + \theta_m$

Avec :

- C_m concentration résidente de soluté dans la fraction d'eau mobile (kg.m^{-3} ou mol.m^{-3}),
- C_{im} concentration résidente de soluté dans la fraction d'eau immobile (kg.m^{-3} ou mol.m^{-3}),
- θ_m teneur volumique en eau mobile ($\text{m}^3.\text{m}^{-3}$),
- θ_{im} teneur volumique en eau immobile ($\text{m}^3.\text{m}^{-3}$),
- D_m coefficient de dispersion dans la fraction d'eau mobile ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$),
- $v_m = q/\theta_m$ vitesse microscopique moyenne dans la fraction d'eau mobile (m.s^{-1}),
- k_M coefficient cinétique de transfert de masse de soluté entre les fractions mobiles et immobiles (s^{-1}).

Pour un traceur de l'écoulement la totalité de la masse de soluté se trouve en phase liquide, on a donc : $C_t = \theta C_{aq} = \theta_m C_m + \theta_{im} C_{im}$ (Jury et Roth, 1990).

Pour normaliser le système d'équations du modèle MIM, on introduit les variables sans dimension suivantes :

$$\tau = \frac{v_m t}{L}, \quad \zeta = \frac{z}{L}$$

équation I-82

En introduisant ces variables normalisées dans l'équation I-81, on fait apparaître 3 paramètres sans dimension dans le système d'équations du modèle MIM :

$$f \frac{\partial C_m}{\partial \tau} + (1-f) \frac{\partial C_{im}}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_m}{\partial \zeta^2} - \frac{\partial C_m}{\partial \zeta}$$

$$(1-f) \frac{\partial C_{im}}{\partial \tau} = \omega (C_m - C_{im})$$

équation I-83

$$\text{avec } f = \frac{\theta_m}{\theta}, \quad Pe = \frac{v_m L}{D_m} \text{ et } \omega = \frac{k_M L}{\theta_m v_m}$$

f représente le degré de régionalisation de l'écoulement. Pour des sables peu structurés à texture fine, Gaudet, 1977 montre que f est une fonction croissante de la teneur en eau (dans une gamme de teneur en eau comprise entre 0,075 et 0,3). Des études postérieures montrent que f dépend également de la vitesse d'écoulement dans la fraction d'eau mobile (Nkedi-Kizza et al., 1983, Pang et Close, 1999).

De la même façon que dans le cas du modèle de convection-dispersion non régionalisé, le nombre de Péclet permet de comparer les temps caractéristiques du transport par convection et par dispersion dans la région dynamique du milieu poreux. En effet si on définit le temps caractéristique du transport par convection dans la fraction d'eau mobile par :

$$t_C = \frac{L}{v_m} \text{ (s)} \quad \text{équation I-84}$$

et le temps caractéristique du phénomène de dispersion hydrodynamique dans la fraction d'eau mobile par :

$$t_D = \frac{D_m}{v_m^2} \text{ (s)} \quad \text{équation I-85}$$

On rappelle que $D_{im} = 0$ dans le modèle MIM.

De la même façon que pour le modèle de convection-dispersion « classique », on constate que :

$$Pe = \frac{t_C}{t_D} \quad \text{équation I-86}$$

ω permet de comparer les temps caractéristiques du transport par convection dans la fraction d'eau mobile, et du transfert de masse entre la fraction d'eau mobile et la fraction d'eau immobile. En effet si on définit le temps caractéristique du transfert de masse par (Sardin et al., 1991) :

$$t_M = \frac{\theta_{im}}{k_M} \text{ (s)} \quad \text{équation I-87}$$

t_M est le temps caractéristique de mise en équilibre de la concentration de soluté dans la fraction d'eau mobile avec la concentration de soluté dans la fraction d'eau immobile.

On constate que :

$$\omega = \frac{t_C}{t_M} \quad \text{équation I-88}$$

Si ω est grand, le temps caractéristique de l'échange entre les deux fractions d'eau est petit par rapport au temps caractéristique de la convection. Cela signifie que l'on peut négliger le déséquilibre physique créé par la présence d'une fraction d'eau immobile.

Si ω est petit, le temps caractéristique de l'échange entre les deux fractions d'eau est grand par rapport au temps caractéristique de la convection. Cela signifie que les régions d'eau immobile sont pratiquement isolées de l'écoulement. Dans le cas limite où $k_M = 0$, il n'y a pas de transfert de masse entre les 2 régions. Le soluté est uniquement transporté par convection-dispersion dans une fraction limitée du volume poral occupée par l'eau mobile.

Concernant le paramètre k_M , il est possible de l'estimer en se basant sur une interprétation physique de la présence d'eau immobile. Chen et al., 1992 s'appuient sur la théorie du film mince qui recouvre la surface du matériau poreux.

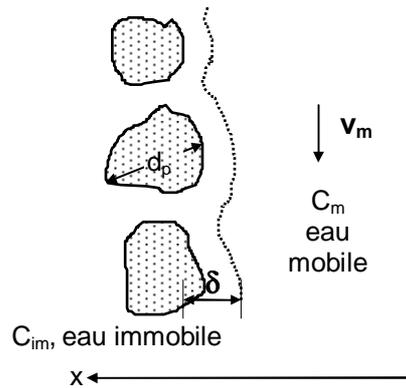


Figure I-15

Représentation de la fraction d'eau immobile dans la théorie du film mince.

Le transfert de masse de soluté à travers ce film est gouverné par l'équation de diffusion de Fick :

$$\frac{\partial C_{aq}}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_{aq}}{\partial x^2}$$

avec D_0 coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans l'eau libre.

Dans ce cas, k_M est donné par (Coats et Smith, 1964) :

$$k_M = \frac{D_0}{\delta} \cdot \frac{S_p}{V_p} \cdot \frac{\theta_{im}}{\theta} \tag{équation I-89}$$

S_p et V_p sont respectivement l'aire et le volume d'une particule de sol de diamètre d_p , et δ est l'épaisseur du film mince entourant la particule. Dans le cas de particules sphériques, $V_p/S_p = d_p/6$.

Pour calculer δ , Chen et al., 1992 utilisent la relation de Wilson et Geankopolis, 1966 :

$$\frac{D_0}{\delta} = 1,09 v_m \left(\frac{\rho_l d_p \theta v_m}{\mu_l} \right)^{-\frac{2}{3}} \times \left(\frac{\mu_l}{\rho_l D_0} \right)^{-\frac{2}{3}} \tag{équation I-90}$$

où μ_l est la viscosité dynamique de l'eau ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

L'utilisation du modèle MIM se justifie lorsque les courbes de percée du soluté présente une forte asymétrie (front montant raide et front descendant traînant). Dans ce cas la description des résultats est incompatible avec l'emploi du modèle de convection–dispersion non-régionalisé. Toutefois la dualité zone mobile-zone stagnante est dans la plupart des cas assez éloignée de la réalité et le sens physique que l'on veut attribuer aux paramètres du modèle MIM est parfois discuté (Comegna et al., 2001).

La détermination de ces paramètres se fait généralement par ajustement du modèle sur des résultats expérimentaux. Cette technique soulève essentiellement 2 questions :

- quelle est la représentativité du modèle ?
- y a-t-il unicité des paramètres ?

Pour répondre à la première question, il convient de tester la correspondance entre courbes expérimentales et courbes calculées pour différentes conditions d'essai (pour des conditions aux limites différentes, pour des teneurs en eau différentes, en plusieurs points du milieu...). On peut apporter des éléments de réponse à la seconde question par l'étude de la sensibilité des paramètres.

2.3. Les solutions analytiques du modèle de convection-dispersion

L'équation de convection-dispersion possède des solutions analytiques pour un certain nombre de conditions initiales et aux limites (on pourra consulter entre autres Jury et Roth, 1990 ; Wen et Fan, 1975 ; Crank, 1975 ou encore Carslaw et Jaeger, 1959). Dans la suite nous citons certaines solutions analytiques fréquemment utilisées pour l'étude du transport unidirectionnel de soluté en colonne de laboratoire.

On considère l'injection d'une impulsion de solution contenant un traceur inerte à la concentration C_0 dans une colonne de sol homogène, semi-infinie. A $t = 0$ (début de l'injection), $C_{aq}(z,0) = 0$. L'écoulement est monodimensionnel et permanent. L'axe z est dirigé vers le bas de la colonne, on injecte le traceur en $z = 0$ (en haut de la colonne).

2.3.1. Courbe de percée

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$j_s(0,t) = qC^f(0,t) = m_0 \delta(t)$$

$$j_s(z,t) \xrightarrow{z \rightarrow +\infty} 0$$

équation I-91

m_0 ($m_0 = q.C_0$) est la masse de traceur injectée par unité de surface de colonne et par unité de temps (en $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et $\delta(t)$ est une fonction de Dirac définie par :

$$\delta(t) = 0 \quad \forall t \neq 0$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(t) dt = 1$$

équation I-92

Pour ces conditions initiales et aux limites, la solution de l'équation de convection-dispersion est :

$$\frac{qC^f(z,t)}{m_0} = \frac{C^f(z,t)}{C_0} = \frac{z}{2\sqrt{\pi Dt^3}} \exp\left(-\frac{[z-vt]^2}{4Dt}\right)$$

équation I-93

Lorsque $Pe \gg 1$. On peut donner une bonne approximation de l'équation I-93 par :

$$\frac{qC^f(z,t)}{m_0} = \frac{C^f(z,t)}{C_0} = \sqrt{\frac{v^3}{4\pi Dz}} \exp\left(-\frac{[z-vt]^2.v}{4Dz}\right), \quad \frac{vz}{D} \gg 1$$

équation I-94

En utilisant les variables normalisées définies précédemment (équation I-76), l'équation I-94 s'écrit :

$$\frac{qC^f(\zeta, \tau)}{m_0} = \frac{C^f(\zeta, \tau)}{C_0} = \sqrt{\frac{Pe}{4\pi\zeta}} \exp\left(-\frac{[\zeta - \tau]^2 \cdot Pe}{4\zeta}\right), Pe\zeta \gg 1 \quad \text{équation I-95}$$

avec $Pe = vL/D$.

On remarque que l'équation I-94 décrit une Gaussienne en temps (z est un paramètre fixé) de moment d'ordre 1, ou centre de gravité, ou temps de séjour moyen $T_s = \frac{z}{v} = \frac{\theta z}{q} = \frac{S z \theta}{Q}$ (avec S section de la colonne et Q débit volumique en $m^3 \cdot s^{-1}$), et de variance $\frac{2Dz}{v^3}$. T_s correspond au temps nécessaire pour renouveler une fois le volume d'eau contenu dans l'espace poral dans le système considéré. C'est pourquoi on désigne la quantité $V_p = S\theta z$ (en m^3) par le terme « volume de pore ».

La Figure I-16 illustre l'influence de la valeur du nombre de Péclet sur l'allure de la courbe de percée d'un traceur de l'écoulement (pour $z = L$ ou $\zeta = 1$). Plus Pe est grand, plus le pic est étroit. Le centre de gravité des courbes de percée est situé à l'abscisse $\tau = 1$, qui correspond à la durée d'infiltration d'un volume de pore au débit Q .

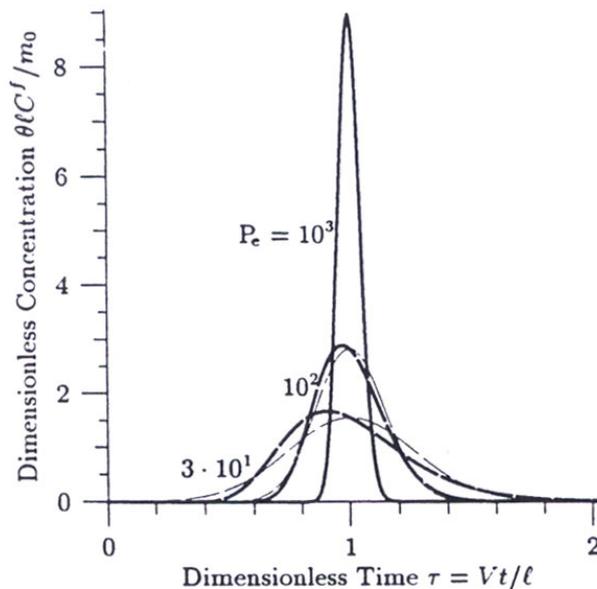


Figure I-16

Evolution temporelle de la concentration de flux d'un traceur de l'écoulement à la profondeur $\zeta = 1$ en fonction de la valeur du nombre de Péclet. Les lignes continues représentent la solution exacte de l'équation de convection-dispersion, les lignes pointillées représentent la solution approchée (équation I-95).

(extrait de Roth, 1995).

2.3.2. Profil de concentration

Cette fois les conditions initiales sont les suivantes :

$$C_{\text{aq}}(z,0) = \frac{C_0}{\theta} \delta(z) \quad \text{équation I-96}$$

C_0 est la concentration initiale totale de soluté dans la colonne en kg.m^{-3} .

Et les conditions aux limites deviennent :

$$\begin{aligned} j_s(0,t) &= 0 \\ j_s(z,t) &\xrightarrow{z \rightarrow +\infty} 0 \end{aligned} \quad \text{équation I-97}$$

Dans ces conditions, la solution analytique de l'équation I-71 est la suivante (Jury et Roth, 1990) :

$$\frac{\theta}{C_0} C_{\text{aq}}(z,t) = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{[z-vt]^2}{4Dt}\right) - \frac{v}{2D} \exp\left(\frac{vz}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{z+vt}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad \text{équation I-98}$$

Lorsque $t \gg 2D/v^2$, cette solution peut être approchée par :

$$\frac{\theta}{C_0} C_{\text{aq}}(z,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{[z-vt]^2}{4Dt}\right), t \gg \frac{2D}{v^2} \quad \text{équation I-99}$$

En utilisant les variables normalisées définies précédemment (équation I-74), l'équation I-99 s'écrit :

$$\frac{\theta}{C_0} C_{\text{aq}}(\zeta, \tau) = \sqrt{\frac{\text{Pe}}{4\pi\tau}} \exp\left(-\frac{[\zeta-\tau]^2}{4\tau/\text{Pe}}\right), \tau \gg \frac{2}{\text{Pe}} \quad \text{équation I-100}$$

L'équation I-99 décrit une Gaussienne en z (t est un paramètre fixé) de moment d'ordre 1 $v.t$ (ou τ) et de variance $2.D.t$ (ou $2\tau/\text{Pe}$).

La Figure I-17 décrit l'allure des profils de concentration résidente pour 2 temps de transport différents ($\tau = 1$ et $\tau = 5$) en fonction de la valeur du nombre de Péclet. Au cours du transport, le pic de soluté d'abord très étroit s'étale, et la concentration maximale diminue.

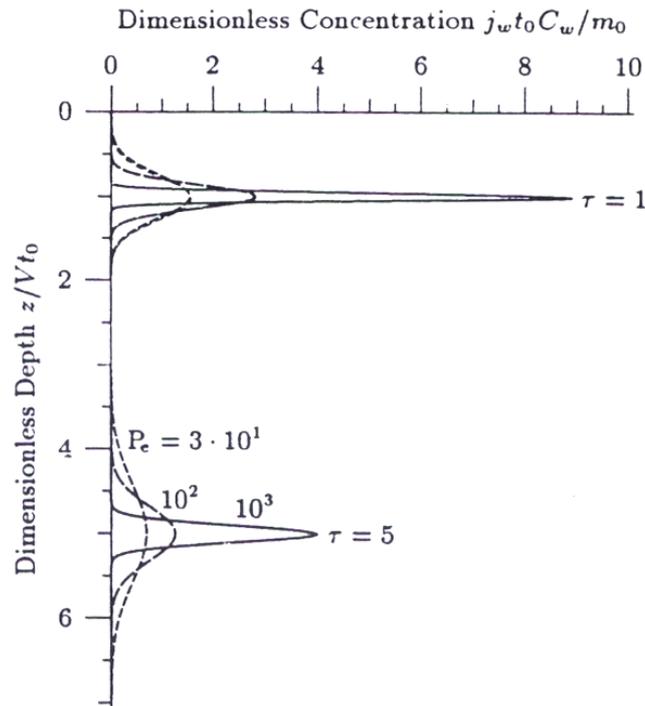


Figure I-17

Distributions spatiales de la concentration résidente d'un traceur de l'écoulement au bout de $\tau = 1$ et $\tau = 5$ en fonction de la valeur du nombre de Péclet. La différence entre la solution exacte de l'équation de convection-dispersion et la solution approchée (équation I-100) n'est pratiquement pas perceptible pour ces simulations.

(extrait de Roth, 1995)

2.4. Notion de distribution de temps de séjour

Nous rappelons les conditions dans lesquelles nous nous plaçons pour définir la notion de distribution de temps de séjour des molécules de traceur. Ces conditions sont vérifiées lorsqu'on pratique des expériences en colonne de laboratoire :

- le milieu poreux est homogène à l'échelle macroscopique,
- le fluide est incompressible,
- l'écoulement est monodimensionnel et permanent,
- en entrée et en sortie du système le flux est purement convectif.

Soit $C^f(0,t)$, la concentration de flux de soluté injectée en entrée du système (en $z = 0$). $C^f(L,t)$ est la concentration de flux en sortie du système, c'est la réponse du système associée au signal d'entrée. Si le système est linéaire, on peut formuler une relation entre $C^f(0,t)$ et $C^f(L,t)$. Pour cela on introduit la notion de fonction de transfert.

La transformée de Laplace de la fonction de transfert $G(L,s)$ du système colonne de sol de longueur L est définie par :

$$G(L,s) = \frac{\overline{C^f}(L,s)}{\overline{C^f}(0,s)} \quad \text{équation I-101}$$

$\overline{C^f}$ est la transformée de Laplace du signal C^f , définie par :

$$\overline{C^f}(0,s) = \int_0^{\infty} C^f(0,t) e^{-st} dt \quad \text{équation I-102}$$

$$\overline{C^f}(L,s) = \int_0^{\infty} C^f(L,t) e^{-st} dt$$

Considérons à présent un système sol traversé par un flux volumique d'eau constant, q . A $t = 0$, début de l'injection, le sol ne contient pas de soluté. On impose en entrée du système un signal de la forme :

$$j_s(0,t) = qC^f(0,t) = qC_0\delta(t) \quad \text{équation I-103}$$

On peut dire que $qC^f(L,t_s)dt_s$ représente la quantité de molécules (en kg.m^{-2}) sortant du système dont l'âge est compris entre t_s et t_s+dt_s . La distribution de temps de séjour (ou DTS) du traceur de l'écoulement, $E(L,t_s)$ est obtenue en normant la fonction $qC^f(L,t_s)$:

$$E(L,t_s) = \frac{qC^f(L,t_s)}{\int_0^{\infty} qC^f(L,t_s)dt_s} = \frac{C^f(L,t_s)}{C_0} \quad \text{équation I-104}$$

Par définition d'une distribution : $\int_0^{\infty} E(L,t_s)dt_s = 1$.

La DTS est la fonction densité de probabilité du temps de séjour d'une molécule de traceur de l'écoulement dans le système. Par définition, le temps de séjour moyen est égal au moment d'ordre 1 de la fonction densité de probabilité :

$$T_s = \int_0^{+\infty} t_s E(L,t_s) dt_s \quad \text{équation I-105}$$

Et sa variance est égale au moment centré d'ordre 2 de la fonction densité de probabilité :

$$\text{var}(t_s) = \int_0^{+\infty} (t_s - T_s)^2 E(L,t_s) dt_s = \int_0^{+\infty} t_s^2 E(L,t_s) dt_s - T_s^2 \quad \text{équation I-106}$$

Pour une colonne de sol remplissant les conditions évoquées au début de ce paragraphe et ne contenant pas de traceur à l'état initial, la fonction de transfert du système peut être obtenue expérimentalement assez simplement (Parker et Van Genuchten, 1984b). Dans le cadre de nos hypothèses, la concentration de flux est égale à la concentration de traceur en phase liquide C_l (en sortie du système le flux est purement convectif) qui est une grandeur facilement mesurable. On identifie la fonction de transfert à la réponse impulsionnelle du système, c'est à dire la variation de la concentration C_l en sortie du système en réponse à une injection instantanée de traceur.

La fonction de transfert du système caractérise le fonctionnement hydrodynamique de la colonne de sol indépendamment de la forme du signal d'entrée imposé. En effet, on montre (Jury et Roth, 1990) que pour un système linéaire, la réponse à une excitation quelconque $C^f(0,t)$, est égale au produit de convolution du signal d'entrée et de la fonction de transfert :

$$C^f(L,t) = \int_0^t C^f(0,\tau) \cdot F(L,t-\tau) d\tau \quad \text{équation I-107}$$

En outre on constate en utilisant l'équation I-101, l'équation I-107 et la transformée de Laplace de la fonction de Dirac $\delta(t)$, que la transformée de Laplace de la fonction de transfert du système est égale à la transformée de Laplace de la DTS.

$$G(L,s) = \bar{E}(L,s) \quad \text{équation I-108}$$

Nous avons vu qu'un système dynamique était totalement caractérisé par sa fonction de transfert. Les propriétés de la fonction de transfert sont particulièrement intéressantes. En effet, si l'on considère un système constitué de sous systèmes en série, la fonction de transfert globale des N sous systèmes est le produit des fonctions de transfert $G_j(L_j, s)$ de chaque sous système :

$$G(L,s) = \prod_{j=1}^N G_j(L_j,s) \quad \text{équation I-109}$$

L'expression des moments de la DTS se déduit de la connaissance de la transformée de Laplace de la fonction de transfert du système $G(L,s)$. En effet, en utilisant l'équation I-105, l'équation I-106 et l'équation I-108, on obtient (Villermoux, 1985) :

$$\begin{aligned} \mu_n &= (-1)^n \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial^n G}{\partial s^n} \\ T_s &= (-1) \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{s=0} \\ \text{var}(t_s) &= (-1)^2 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial s^2} \right)_{s=0} - T_s^2 \end{aligned} \quad \text{équation I-110}$$

La méthode des moments est fréquemment utilisée pour la caractérisation des propriétés hydrodynamiques et chimiques du système sol/solution (Valocchi, 1990 ; Schoen et al., 1999 ; Pang et al., 2003).

3. LE CESIUM ET LE STRONTIUM : DEUX ELEMENTS INTERAGISSANT AVEC LA MATRICE SOLIDE DANS LES SOLS NATURELS

Les substances dissoutes qui pénètrent dans la zone non saturée des sols naturels participent à des réactions chimiques, subissent des transformations physiques ou entrent dans des cycles biologiques. Certains de ces phénomènes vont ralentir le transport des substances dissoutes, ou les immobiliser totalement. D'autres au contraire vont faciliter le transfert des solutés

en dehors de la zone non saturée (migration en phase liquide vers l'aquifère, volatilisation, dégradation...).

En particulier, la connaissance des processus de transfert de polluants à l'interface solide-liquide est prépondérante. Dans de nombreux cas, le phénomène d'adsorption à la surface des minéraux qui composent les roches et les sols naturels réduit considérablement la mobilité de substances polluantes en solution. On sait également que des modifications brutales des conditions physico-chimiques du milieu (acidification, variation du potentiel redox...) peuvent entraîner la libération de substances immobilisées à des concentrations nuisibles pour l'environnement (c'est le cas par exemple de l'uranium, Gabriel et al., 1998).

De manière générale, la mobilité d'une substance dissoute au contact d'un sol naturel dépend à la fois des propriétés chimiques de cette substance et de la composition minéralogique du milieu poreux. On peut ajouter que la structure du sol (en particulier la présence d'agrégats) joue un rôle dans les processus de rétention des substances dissoutes (Fesch et al., 1998b).

L'objectif de ce paragraphe est de présenter les principales réactions chimiques impliquant le césium et le strontium dans les eaux souterraines et à l'interface solide-liquide, ainsi que les modèles les plus fréquemment utilisés pour décrire ces réactions.

3.1. Notion d'équilibre thermodynamique et de cinétique chimique

3.1.1. Modèle d'équilibre et constante d'équilibre

Les données thermodynamiques permettent de savoir si une réaction est « spontanée », c'est à dire thermodynamiquement possible dans des conditions fixées. Par contre, ces données ne nous donnent pas d'idée sur la « vitesse » de la réaction.

L'état d'équilibre du système définit les conditions limites vers lesquelles le système tend. L'équation $\Delta G = \Delta H - T^\circ \Delta S$, exprime que la variation de l'enthalpie libre de réaction (ΔG en J/mol) est égale à la tendance à diminuer l'enthalpie (ΔH en J/mol), moins la tendance à augmenter l'entropie du système (ΔS en $J.mol^{-1}.K^{-1}$).

A température et pression constantes, les réactions chimiques d'un système ne se déroulent que dans le sens d'une diminution de l'enthalpie libre de réaction ($\Delta G < 0$). L'équilibre est atteint lorsque le système est en position énergétique minimale. En comparant modèle d'équilibre et système réel on peut donc déterminer dans quelle mesure l'équilibre est établi.

Pour la réaction chimique : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, la relation entre l'enthalpie libre de réaction et la composition du système est la suivante :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT^\circ \ln \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b} = \Delta G^0 + RT^\circ \ln \Pi \quad \text{équation I-111}$$

où ΔG^0 est l'enthalpie libre de réaction dans l'état standard (ou énergie libre molaire standard de Gibbs), et Π est le produit d'activité. L'état standard correspond au corps pur sous une pression de 1 bar.

ΔG^0 est égal par définition à la somme des enthalpies libres de formation des produits moins la somme des enthalpies libres de formation des réactifs multipliées par les coefficients stoechiométriques :

$$\Delta G^0 = cG_f^0(C) + dG_f^0(D) - aG_f^0(A) - bG_f^0(B) \quad \text{équation I-112}$$

Les valeurs de G_f^0 (ainsi que de H_f^0 et S^0) sont tabulées (on se référera par exemple à L. Sigg et al., 1992).

On rappelle également que les phases solides pures et les solvants ont une activité égale à 1, l'activité des gaz est égale à leur fugacité (ou pression partielle) et l'activité des espèces en solution est proportionnelle à leur concentration (égale dans le cas des solutions très diluées).

A l'équilibre $\Delta G = 0$, et le produit d'activité est égal à la constante d'équilibre de la réaction considérée :

$$K = \Pi_{\text{éq}} = \left\{ \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b} \right\}_{\text{éq}} \quad \text{équation I-113}$$

Alors :

$$\Delta G^0 = -RT^0 \ln K \quad \text{équation I-114}$$

On obtient en combinant l'équation I-111 et l'équation I-114, la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT^0 \ln \Pi = RT^0 \ln \frac{\Pi}{K} \quad \text{équation I-115}$$

La comparaison de Π (composition effective du système) avec la valeur de K (composition à l'équilibre) indique si le système est à l'équilibre ($\Delta G = 0$), si la réaction est spontanée ($\Delta G < 0$) ou impossible ($\Delta G > 0$).

3.1.2. Cinétique de réaction

La thermodynamique traite de la composition chimique d'un système à l'équilibre indépendamment de la variable temporelle. La cinétique a pour objet de connaître la vitesse à laquelle s'installe un équilibre (vitesse de réaction) et par quel chemin le système évolue vers cet état d'équilibre (mécanismes réactionnels).

La « vitesse » de réaction par unité de volume est définie par :

$$v(t) = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} \text{ en mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{équation I-116}$$

avec C_i , concentration de l'espèce i (en mol/l) et ν_i coefficient stoechiométrique de l'espèce i (positif pour les produits de la réaction, négatif pour les réactifs).

Dans tout équilibre réversible du type : $aA + bB + \dots \rightleftharpoons cC + dD + \dots$ on écrit la vitesse de réaction comme :

$$v(t) = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k([A]^\alpha \times [B]^\beta \times \dots) = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \dots \quad \text{équation I-117}$$

où k (en $(\text{mol/l})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$) est la constante de vitesse ; α, β, \dots sont les ordres partiels de la réaction et n (somme des ordres partiels) est l'ordre global de la réaction. L'ordre de la réaction est un paramètre phénoménologique défini lorsque la validité de l'équation choisie est prouvée expérimentalement. La figure ci-dessous résume les lois de vitesse les plus simples.

Ordre	Equation différentielle Loi cinétique après intégration	Temps de demi-vie	Représentation graphique
Zéro	$-d[A]/dt = k$ $[A] = [A]_0 - kt$ k en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	$[A]_0/2k$	
Premier	$-d[A]/dt = k[A]$ ou $k[B]$ $[A] = [A]_0 \exp(-kt)$ k en s^{-1}	$\ln 2/k$	
Deuxième	$-d[A]/dt = k[A]^2$ ou $k[A][B]$ $1/[A] = 1/[A]_0 + kt$ k en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$1/k[A]_0$	

Tableau I-1

Lois cinétiques les plus simples.

On définit le temps caractéristique d'une réaction chimique (ou temps de demi-vie) comme le temps au bout duquel la concentration en réactif de départ est divisée par deux. La comparaison du temps caractéristique d'une réaction et, par exemple, du temps caractéristique de la convection, permet d'identifier les phénomènes prépondérants (Sardin et al., 1991).

Un cas particulier intéressant pour la suite est celui d'une réaction élémentaire réversible du type :



Dans ce cas l'équation I-116 nous fournit l'expression suivante pour la vitesse de réaction :

$$v(t) = - \frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad \text{équation I-118}$$

Pour cette dernière réaction, lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint :

$$\left. \frac{d[A]}{dt} \right|_{\text{éq}} = \left. \frac{d[B]}{dt} \right|_{\text{éq}} = 0 \quad \text{équation I-119}$$

En combinant l'équation I-113, l'équation I-118 et l'équation I-119 on obtient la relation suivante entre la constante d'équilibre et les constantes de vitesse :

$$K = \left\{ \frac{[B]}{[A]} \right\}_{\text{éq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{équation I-120}$$

3.2. Généralités concernant le phénomène de sorption

3.2.1. Définitions

On désigne par sorption l'ensemble des mécanismes réversibles qui engendrent le transfert d'une espèce de la phase aqueuse vers la phase solide. On distingue parmi ces mécanismes :

- l'adsorption de l'espèce à la surface des particules solides (immobilisation d'un ion ou d'une molécule à l'interface), l'échange ou remplacement d'une espèce fixée par une autre est un cas particulier d'adsorption,
- l'absorption de l'espèce à l'intérieur des particules (mécanisme de diffusion dans un solide, accumulation à l'intérieur de microorganismes...),
- la précipitation de surface.

Il est parfois délicat de distinguer entre l'adsorption et d'autres réactions à l'interface solide-liquide comme la précipitation de surface ou la dissolution (Sposito, 1984). Une des différences majeures est que le phénomène d'adsorption est limité par la capacité d'adsorption (ou d'échange) des solides. Les minéraux argileux, la matière organique ou les oxydes et hydroxydes ont des capacités d'adsorption différentes et limitées.

Pour une description complète de ces phénomènes, se référer à Bolt et al., 1978, Appelo et Postma, 1996, Sigg et al., 1992 ou Schweich et al., 1981 ou Sposito, 1984 et 1989.

La Figure I-18 illustre ces différents phénomènes :

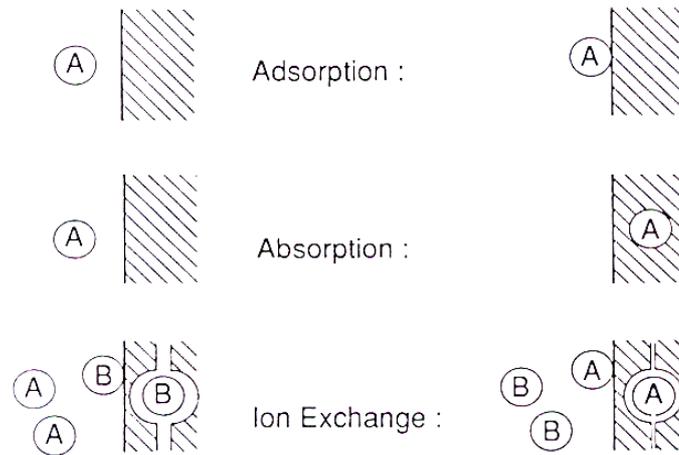


Figure I-18

Illustration des différents mécanismes de sorption.

(extrait de Appelo et Postma, 1999).

3.2.2. Les mécanismes de l'adsorption

Des interactions chimiques et des phénomènes électrostatiques sont à l'origine de l'adsorption des espèces en solution à la surface du solide. On distingue classiquement les mécanismes d'adsorption en fonction de l'affinité entre l'espèce retenue et la surface des minéraux (Sposito, 1989). Par ordre d'affinité croissante, on parle de :

- accumulation dans la couche diffuse :

Sous l'influence du champ électrique créé dans la solution du sol par le déficit de charges positives existant, généralement, à la surface des minéraux qui composent les sols naturels (en particulier les minéraux argileux), les cations sont attirés vers la surface alors que les anions sont repoussés. Parallèlement à cette répartition des espèces au sein de la phase liquide en fonction de leur charge, dictée par les phénomènes électrostatiques, les phénomènes de diffusion tendent à homogénéiser les concentrations. Un équilibre est créé à proximité de la surface des minéraux donnant naissance à une couche diffuse d'accumulation des cations et d'exclusion des anions (Bolt, 1978 ; Stumm et Morgan, 1981).

Ce mécanisme d'adsorption n'est pas spécifique d'une espèce dissoute, mais dépend uniquement de la valence du cation et de la force ionique de la solution du sol.

- complexation surfacique de sphère externe :

Dans ce mécanisme, les cations s'approchent des sites de surface en conservant leur sphère d'hydratation. Les molécules d'eau s'intercalent entre la surface et le cation retenu. La liaison est de type électrostatique ce qui rend le complexe formé assez peu stable.

- complexation de sphère interne :

Ce mécanisme met en jeu des interactions spécifiques avec la surface. Le cation perd sa sphère d'hydratation et se fixe au niveau de sites de surface spécifiques par des liaisons chimiques (ioniques ou covalentes). Ces complexes sont donc plus stables que les complexes de sphère externe.

La figure suivante représente les différents mécanismes de fixation décrits succinctement dans ce paragraphe :

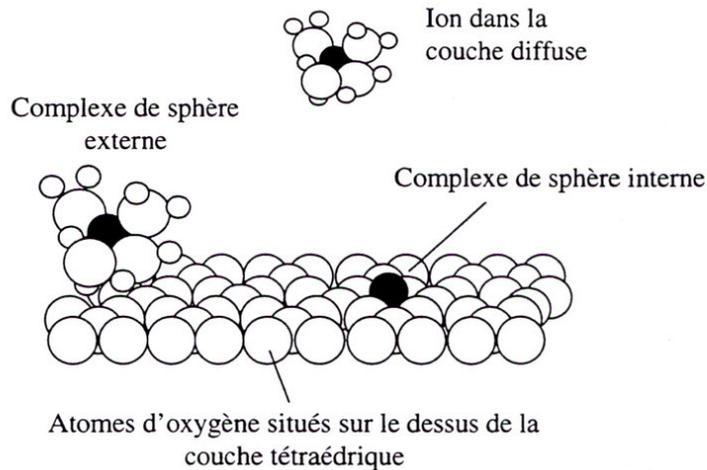


Figure I-19

Différents mécanismes d'adsorption d'un cation à la surface d'un minéral.

(extrait de Sposito, 1989).

L'adsorption d'un cation dépend de sa valence, de son rayon ionique, de sa spéciation (certains complexes peuvent aussi s'adsorber), du pH de la solution du sol (qui impose la densité de charge surfacique et détermine l'activité des protons) et surtout de la composition de l'adsorbat. Les surfaces des minéraux comportent plusieurs types de sites de réactivité variable (c'est le cas notamment des argiles), le sol étant lui même un assemblage complexe de différents minéraux.

3.2.3. Des modèles pour décrire le phénomène d'adsorption

D'une façon générale, la loi d'équilibre pour la réaction d'adsorption est représentée par une relation de la forme : $C_s = f(\text{composition de la solution})$. Cette loi, accompagnée de la température à laquelle elle s'applique est souvent appelée isotherme d'équilibre.

Généralement, on détermine indirectement la concentration d'élément sorbé par unité de masse de solide, C_s , à partir de la mesure de C_{aq} en faisant un bilan de matière dans un élément de volume représentatif du milieu poreux et on obtient :

$$C_s = \frac{C_t - \theta C_{aq}}{\rho_d} \text{ en mol/kg de solide} \quad \text{équation I-121}$$

Rappelons que C_t est la concentration totale de l'élément interagissant dans le système (en mol/l de solvant), C_{aq} est la concentration totale de l'élément interagissant en solution (en mol/l de

solvant) θ est la teneur en eau volumique (ou volume de solvant par unité de volume de milieu poreux) et ρ_d est la masse de solide adsorbant par unité de volume de milieu poreux (en kg/l).

On obtient la loi de distribution de soluté entre les phases solide et liquide en faisant varier C_{aq} dans le système solide/solution. Nous évoquerons dans la suite les différentes techniques expérimentales pour déterminer la loi de distribution de soluté entre les phases solide et liquide ou isotherme de sorption.

L'isotherme d'adsorption représente l'évolution de C_s en fonction de la variable prépondérante C_{aq} , toutes les autres variables étant maintenues constantes. La forme de l'isotherme d'adsorption renseigne sur le mécanisme d'adsorption à la surface des particules. On classe les isothermes en 4 types en fonction de leur allure :

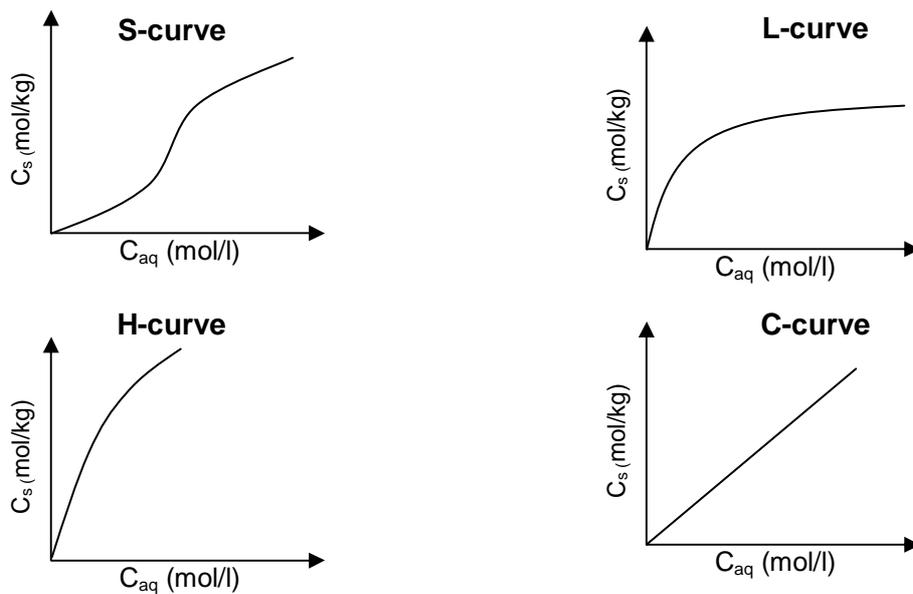


Figure I-20

Classification des isothermes d'adsorption en fonction de la valeur de leur pente à l'origine.

(d'après Sposito, 1984).

S-curve : (sigmoïde) l'adsorption augmente brutalement à partir d'une certaine concentration, c'est le cas de l'adsorption à la surface de particules solides hydrophobes.

L-curve : système de Langmuir, saturation des sites à haute concentration.

H-curve : haute affinité du solide pour le soluté, pas de saturation apparente.

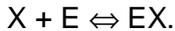
C-curve : isotherme linéaire, rapport constant entre la quantité fixée et la concentration en solution.

On peut décrire l'allure de ces courbes par des relations fonctionnelles. Quelle que soit la forme de l'isotherme, aux très faibles concentrations l'isotherme paraît quasi-linéaire (type C).

3.2.3.1. Les modèles empiriques

3.2.3.1.1. Loi de Langmuir (L-curve)

Dans l'hypothèse la plus simple on admet que les sites d'adsorption X à la surface du solide (adsorbant), sont occupés par l'espèce réactive de la solution, E (adsorbat) avec une stoechiométrie 1 : 1. Le mécanisme de sorption est décrit par la réaction réversible suivante :



Les concentrations de X et EX peuvent être exprimées en mol/l de solution. Lorsque les activités des espèces de surface sont proportionnelles à leurs concentrations, on peut appliquer la loi d'action de masse pour calculer la constante d'équilibre, K (l/mol) :

$$K = \frac{[EX]}{[X][E]} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT^0}\right) \quad \text{équation I-122}$$

Considérons un nombre maximum de sites de surface X_{tot} de sorte que $[X]_{\text{tot}} = [X] + [EX]$, il vient :

$$[EX] = \frac{K[X]_{\text{tot}}[E]}{1 + K[E]} \text{ en mol/l de solution} \quad \text{équation I-123}$$

ou encore avec les notations définies précédemment :

avec $[\Gamma]_{\text{tot}}$ nombre de sites maximum par kg de sol, $[\Gamma]_{\text{tot}} = [X]_{\text{tot}}\theta/\rho_d$.

$$C_s = \frac{K[\Gamma]_{\text{tot}} C_{\text{aq}}}{1 + KC_{\text{aq}}} \text{ en mol/kg de solide} \quad \text{équation I-124}$$

Le modèle de Langmuir est applicable s'il y a équilibre thermique jusqu'à la formation d'une monocouche d'adsorbat à la surface du solide, si l'énergie d'adsorption est indépendante du taux d'occupation des sites, et si l'activité est la même pour tous les sites.

Le modèle de Langmuir fait intervenir deux paramètres : une constante d'équilibre K et le nombre de sites total à la surface de l'adsorbat. Le produit $K[\Gamma]_{\text{tot}}$ fixe la valeur de la pente de l'isotherme à l'origine, $[\Gamma]_{\text{tot}}$ fixe la valeur de l'asymptote horizontale de l'isotherme quand C_{aq} augmente. Il est donc possible d'attribuer un sens physique aux deux paramètres du modèle de Langmuir.

3.2.3.1.2. Isotherme de Freundlich (H-curve)

Une isotherme du type H peut être décrite par une relation fonctionnelle du type :

$$C_s = K_F C_{\text{aq}}^n \text{ avec } 0 < n < 1 \quad \text{équation I-125}$$

L'équation I-125 est appelée modèle de Freundlich et fait intervenir deux paramètres de calage : K_F et n.

On interprète souvent une isotherme de Freundlich comme la somme de plusieurs isothermes de Langmuir, traduisant de façon mécaniste la présence de différents types de sites d'affinités différentes pour le soluté :

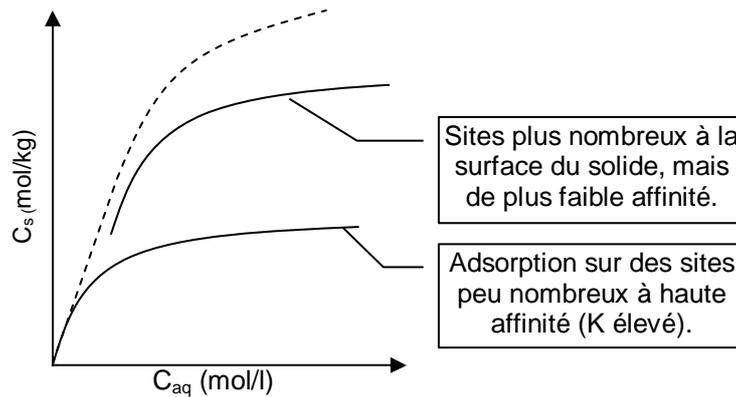


Figure I-21

Interprétation physique de l'isotherme de Freundlich.

De façon statistique, l'isotherme de Freundlich correspond à une succession de sites caractérisés par un continuum de valeurs de $\log K$, dont la densité suit une distribution normale plus ou moins dispersée autour de la valeur moyenne de $\log K$ en fonction de l'exposant n (Sigg et al., 1992).

3.2.3.1.3. Isotherme linéaire (C-curve)

L'isotherme linéaire est décrite par une relation du type :

$$C_s = K_d C_{aq} \tag{équation I-126}$$

K_d , appelé coefficient de partage ou de distribution ($l.kg^{-1}$) est l'unique paramètre de cette loi. L'utilisation de cette loi implique que les divers solutés présents dans la solution du sol s'adsorbent indifféremment les uns des autres. C'est une circonstance assez rare qui rend le modèle linéaire peu applicable, sauf dans le cas de solutions très diluées. On entend par solution diluée, une solution où l'un des solutés adsorbables est présent en faible concentration et en large excès devant les autres. La simplicité de cette relation ne doit être en aucun cas une raison de son emploi.

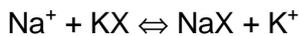
La technique standard de détermination du K_d repose sur un ensemble de mesures de concentrations de soluté ($C_s^{éq}$ et $C_{aq}^{éq}$) en tubes à essais, c'est à dire dans des conditions statiques. Le rapport préconisé entre la masse de sol sec introduite et le volume de solution est de l'ordre de $0,25 kg.l^{-1}$, c'est à dire largement inférieur à ceux rencontrés en colonne de laboratoire et sur le terrain. L'extrapolation de ces résultats paraît hasardeuse même pour des expériences en colonne, c'est à dire dans des conditions dynamiques, et à plus forte raison dans des modèles de terrain.

Ces différentes relations empiriques issues de la théorie de l'adsorption gaz-solide (Schweich, 1984), devraient être réservées à la fixation de molécules non ioniques et peu polaires. L'adsorption de substances ioniques peut être décrite par la thermodynamique statistique ou par la théorie de la double couche électrique. Nous n'aborderons pas dans ce document cette approche complexe, qui peut souvent être remplacée par l'utilisation du mécanisme d'échange d'ions.

3.2.3.2. Un modèle mécanistique : l'échange d'ions

L'échange d'ions est un des processus prépondérants dans les interactions entre les sols et les eaux naturelles. D'une part, toutes sortes de cations entrent dans la composition des eaux naturelles et on les retrouve dans certains types de pollutions selon les conditions physico-chimiques (métaux lourds, certains radioéléments, etc...). D'autre part, les minéraux argileux, matériaux échangeurs d'ions reconnus, sont presque toujours présents dans les sols naturels.

Un matériau échangeur de cations est constitué d'une matrice solide à la surface de laquelle les charges négatives existantes sont compensées par des cations mobiles. L'échange entre la solution et le solide est représenté par une relation stoechiométrique. Par exemple on décrit l'échange entre les deux cations monovalents K^+ et Na^+ par la réaction réversible suivante :



L'espèce X^- désigne un site d'échange à la surface du matériau échangeur de cations. NaX et KX désignent respectivement un site occupé par un cation Na^+ et un site occupé par un cation K^+ .

$K_{Na/K}$ est le coefficient de sélectivité apparent, défini par :

$$K_{Na/K} = \frac{[K^+](NaX)}{[Na^+](KX)} \quad \text{équation I-127}$$

Le coefficient de sélectivité apparent caractérise l'équilibre d'échange, il a la même structure qu'une loi d'action de masse mais ce n'est pas une constante thermodynamique et il varie avec les conditions expérimentales et dépend de la nature de l'échangeur.

Les parenthèses dans l'expression du coefficient de sélectivité indiquent qu'il s'agit de l'activité des cations adsorbés. Il n'existe pas de théorie unifiée pour calculer l'activité des espèces adsorbées sur une phase solide (comme la théorie de Debye-Hückel qui relie activité et concentration des espèces en solution), mais plusieurs conventions. On définit parfois l'activité des ions échangeables (M^{m+}) par la fraction molaire, β_M^{mol} (fraction de la quantité totale de cations échangeables) et plus souvent par la fraction équivalente, β_M (fraction du nombre total de sites) :

$$\beta_M^{mol} = \frac{[MX_m]}{TEC}, \text{ avec } TEC = \sum_i [X_i] \text{ (Total Exchangeable Cations) en } \quad \text{équation I-128}$$

mol/kg de sol.

$$\beta_M = \frac{m[MX_m]}{CEC}, \text{ avec } CEC = \sum_i i[X_i] \text{ (Capacité d'Echange Cationique) en eq/kg } \quad \text{équation I-129}$$

de sol (ou fréquemment en meq/100 g).

Il n'y a pas de différence entre ces deux conventions lorsque l'échange est homoivalent (échange de cations de même charge). En revanche, dans le cas d'un échange hétéroivalent comme Ca^{2+}/Na^+ : $Na^+ + \frac{1}{2} CaX_2 \rightleftharpoons NaX + \frac{1}{2} Ca^{2+}$, le calcul du coefficient de sélectivité dépend de la convention utilisée.

Si on utilise les fractions équivalentes (convention de Gaines & Thomas, 1953), on obtient :

$$K_{Na/Ca}^{GT} = \frac{\beta_{Na} [Ca^{2+}]^{0,5}}{\beta_{Ca}^{0,5} [Na^+]} = \frac{[NaX][Ca^{2+}]^{0,5}}{[Na^+][CaX_2]^{0,5}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2CEC}} \quad \text{équation I-130}$$

Si on utilise les fractions molaires (convention de Vanselow, 1932), on obtient :

$$K_{Na/Ca}^V = \frac{\beta_{Na}^{mol} [Ca^{2+}]^{0,5}}{\beta_{Ca}^{mol,0,5} [Na^+]} = \frac{[NaX][Ca^{2+}]^{0,5}}{[Na^+][CaX_2]^{0,5}} \cdot \frac{1}{\sqrt{TEC}} \quad \text{équation I-131}$$

Un des arguments évoqués pour choisir entre ces deux conventions est que dans un cas on se réfère à ce qu'on peut considérer comme une propriété du solide (la CEC) pour calculer l'activité des cations échangeables, tandis que dans l'autre cas, on se réfère à une quantité qui varie selon la valence des cations échangeables dans le système (la TEC). Théoriquement, la CEC représente le nombre total de sites d'échange à la surface du solide. On mesure la CEC en déplaçant tous les cations échangeables à la surface du solide par exemple en mettant le sol au contact d'une solution très concentrée en cations NH_4^+ , et en déterminant la diminution de concentration d'ammonium en solution. La valeur de la CEC d'un sol dépend aussi de la façon dont on la mesure et une valeur de CEC donnée n'a de sens que lorsqu'on précise la technique avec laquelle on l'a déterminée.

Pour une description très complète du modèle d'échange d'ions on pourra se reporter à Helfferich, 1962. Des approches théoriques de la variation du coefficient de sélectivité avec la composition de la solution sont données dans Bolt et al., 1978. Des exemples concrets appliqués aux milieux naturels illustrent le problème dans Appelo et Postma, 1996.

3.2.4. Cinétique des réactions de sorption

On définit le temps caractéristique d'une réaction chimique (ou temps de demi-vie) comme le temps au bout duquel la concentration en réactif de départ est divisée par deux (paragraphe 3.1.2).

Dans le cas du transport de soluté dans un milieu poreux, il convient de comparer le temps caractéristique de la réaction $T_{réac}$ au temps de séjour moyen de l'eau T_s (ou temps caractéristique du transport par convection défini au paragraphe 2.3.1). On distingue 3 cas de figure :

- $T_s \gg T_{réac}$: cas de l'équilibre thermodynamique pour la réaction considérée,
- $T_s \approx T_{réac}$: traitement cinétique des phénomènes,
- $T_s \ll T_{réac}$: la réaction considérée n'a pas lieu.

A l'interface solide-liquide il est très important de prendre en compte les limitations cinétiques dues aux processus physiques, notamment la diffusion. En effet, quelle que soit la vitesse d'écoulement ou d'agitation, il existe à l'interface solide-liquide une couche de fluide immobile due à la viscosité de la solution. Pour se fixer sur le solide, le soluté doit traverser ce film par diffusion moléculaire, ce mécanisme appelé transfert externe suit la première loi de Fick.

Si le solide est lui même poreux, le soluté doit migrer à l'intérieur des pores du solide par diffusion dans le fluide stagnant interne avant d'atteindre les sites de fixation. C'est ce qu'on appelle le transfert interne. Ces différentes étapes sont schématisées sur la figure suivante :

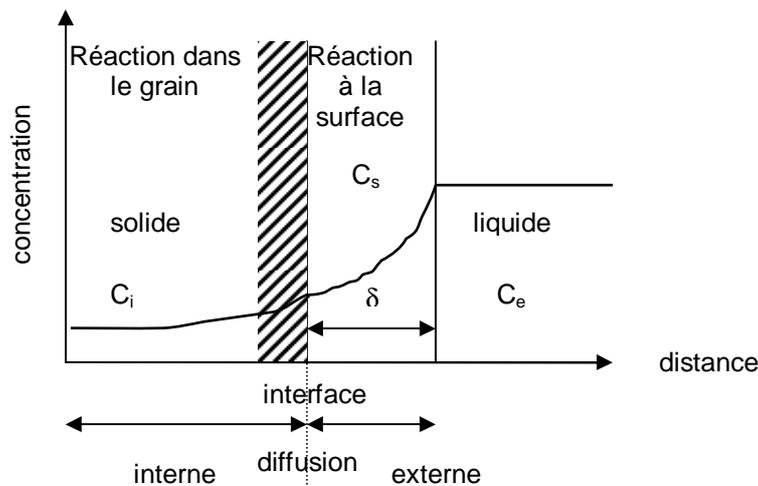


Figure I-22

Les causes de la cinétique physique.

C_e est la concentration du soluté dans le fluide homogène, C_s est la concentration dans le fluide stagnant externe entourant les grains solides et C_i est la concentration dans le fluide stagnant interne. Bien entendu C_s et C_i ne sont pas directement mesurables, sauf à l'équilibre où elles deviennent égales à C_e . Ce sont les gradients qui s'établissent entre ces concentrations qui contrôlent la vitesse de transfert du soluté.

Finalement, on montre que le temps caractéristique du transfert de masse, t_M , de la phase liquide vers la phase solide résultant du couplage de l'ensemble de ces processus (transfert externe, transfert interne et réaction chimique) est égal à la somme des temps caractéristiques de chacun des processus pris séparément (Sardin et al., 1991).

La comparaison du temps de séjour de l'eau dans le réacteur avec le temps caractéristique global du transfert de masse permet d'estimer la pertinence d'un traitement cinétique de la réaction de sorption. Cet aspect cinétique doit être pris en compte dans l'interprétation des expériences de migration sur colonne de laboratoire où l'hypothèse d'équilibre thermodynamique n'est pas toujours vérifiée, contrairement à ce qui se passe à l'échelle du terrain. Pour s'en convaincre, on peut utiliser le nombre de Damköhler comme critère :

$$D_k = \frac{L}{v k^{-1}} \tag{équation I-132}$$

L est la longueur caractéristique du transport par convection (m), v est la vitesse de pore ($m \cdot s^{-1}$) et k^{-1} est le temps caractéristique de la réaction (s).

Jennings et al., 1984 précise que l'hypothèse d'équilibre thermodynamique est vérifiée si D_k est supérieur à 100.

3.3. Réactivité des sols sableux naturels vis à vis du césium et du strontium

Après ces généralités sur les mécanismes de sorption, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux principales réactions chimiques pouvant s'opérer entre les différentes phases qui présentes dans le milieu poreux et le césium et le strontium.

3.3.1. Le cas du césium

3.3.1.1. Spéciation

3.3.1.1.1. Généralités

Le césium stable, ^{133}Cs , se retrouve partout dans les sols dans une gamme de concentration allant de 0,3 à 25 mg/kg (Lindsay, 1979). On s'est très largement intéressé à la géochimie du césium parce que les produits de fission contiennent principalement trois isotopes radioactifs du césium, le ^{134}Cs ($t_{1/2} = 2,05$ ans), le ^{135}Cs ($t_{1/2} = 3 \cdot 10^6$ ans) et le ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30,23$ ans). Le césium existe dans l'environnement à l'état d'oxydation +I.

3.3.1.1.2. Spéciation en phase aqueuse

L'espèce dominante du césium dans les eaux souterraines est l'ion Cs^+ . La complexation du césium avec des ligands inorganiques ou organiques a une très faible influence sur la spéciation du césium en phase aqueuse. En effet le césium forme des complexes extrêmement faibles avec les sulfates, les nitrates, les chlorures (Bovard et al., 1970). De même les complexes du césium avec des ligands organiques d'origine industrielle (comme l'EDTA par exemple) sont rares, à cause de leur faible stabilité et de la présence d'ions en compétition (comme Ca^{2+} par exemple) à des concentrations largement plus importantes dans les eaux naturelles.

La spéciation du césium dans les eaux naturelles n'est pas un facteur permettant d'expliquer le comportement de cet élément dans les systèmes environnementaux. On retiendra que le césium se trouve très majoritairement sous forme Cs^+ lorsque :

- $4 \leq \text{pH} \leq 10,5$,
- force ionique $\leq 0,1$ M,
- concentration en acides humiques ≤ 5 mg/l.

Ce qui est le cas de la plupart des eaux naturelles.

3.3.1.1.3. Précipitation/dissolution

La solubilité des sels de césium est très élevée, ni la précipitation, ni la coprécipitation n'est susceptible d'affecter la géochimie du césium dans les eaux souterraines.

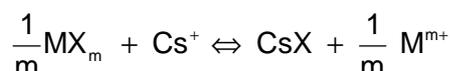
3.3.1.2. Sorption/désorption

Un très grand nombre d'études consacrées à l'adsorption du Cs sur les roches, les sols, les sédiments et les minéraux ont été réalisées depuis quelques dizaines d'années. En effet le ^{137}Cs représente une part importante des déchets radioactifs de l'industrie nucléaire et des quantités importantes de ^{137}Cs ont été accidentellement relâchées dans l'environnement à la suite de la

catastrophe de Tchernobyl. Le césium, très soluble dans l'eau, est potentiellement très dangereux car il est susceptible de se déplacer dans l'environnement à travers les aquifères. Cette mobilité est toutefois considérablement réduite par le phénomène d'adsorption sur les minéraux qui composent les roches et les sols naturels. C'est pourquoi le césium reste très souvent localisé dans les couches superficielles du sol (Reynolds et al., 1982 ; Szerbin et al., 1999 ; Rafferty et al., 2000).

3.3.1.2.1. Généralités

La réaction du césium sur les minéraux est très souvent décrite par un processus d'échange d'ions (Cornell, 1993). L'équilibre d'échange cationique est représenté par la loi d'action de masse,



où MX_m et CsX , représentent les espèces sorbées du cation échangeable et de Cs^+ .

La constante d'équilibre, K , est appelée constante de sélectivité et mesure l'affinité relative d'une surface saturée en cations M^{m+} pour Cs^+ . Cette constante est définie suivant la convention de Gaines-Thomas par :

$$K^{GT}_{Cs/M} = \frac{\beta_{Cs} [M^{m+}]^{1/m}}{\beta_M^{1/m} [Cs^+]} \quad \text{équation I-133}$$

avec :

$$\beta_M = \frac{m[MX_m]}{CEC}, \text{ avec } CEC = \sum_i i[X_i] \quad \text{(Capacité d'Echange Cationique) en eq/kg} \quad \text{équation I-134}$$

de sol (ou meq/100 g).

L'interaction du Cs avec des phyllosilicates et en particulier avec le groupe des micas a été largement étudiée. En effet les feuillets d'argiles sont chargés négativement, et les cations présents en solution sont adsorbés pour équilibrer globalement la charge de la structure des alumino-silicates. Ce déficit en charges positives est créé par le remplacement des cations Al^{3+} et Si^{4+} par des cations moins chargés lors de la constitution des structures élémentaires des feuillets (c'est ce que l'on nomme les substitutions isomorphiques). Il existe également d'autres types de sites situés sur les bords des feuillets d'argile. Il s'agit des groupement Si-OH ou Al-OH provenant de la rupture de liaisons covalentes au sein de la structure du minéral. La capacité de ces sites dépend du pH de la solution. Les cations le plus souvent adsorbés, appelés "cations échangeables" sont Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} . Dans un mécanisme d'échange d'ions, il apparaît une compétition entre les ions en solution pour l'accès aux sites de fixation. L'affinité de la surface est généralement d'autant plus grande que le rayon de l'ion hydraté est petit, et que sa charge est grande (Bolt, 1978 ; Sposito, 1984).

Le césium, sous forme Cs^+ , est très fortement retenu par les phyllosilicates (Sawhney, 1972 ; Brouwer et al., 1983 ; Poinssot et al., 1999 ; Zachara et al., 2002). Cs^+ hydraté est adsorbé par des réactions d'échanges au niveau des sites (ou Regular Exchange Sites) localisés sur les plans de base des argiles telles que la montmorillonite et la smectite. Le Cs^+ est également fortement retenu au niveau de sites très sélectifs localisés sur les bords des feuillets (ou Frayed Edge Sites) des micas altérés (ou hydromicas) comme l'illite et la vermiculite (Brouwer et al.,

1983 ; Poinssot et al., 1999 ; Zachara et al., 2002). L'utilisation de techniques spectroscopiques, en particulier l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), montre que Cs^+ partiellement ou totalement déshydraté, est adsorbé sous forme d'un complexe de sphère interne sur les bords des feuillettes ou entre les feuillettes des hydromicas (illite et vermiculite). En revanche, Cs^+ entouré de sa sphère d'hydratation forme des complexes de sphère externes sur les plans de bases des argiles « gonflantes » comme la smectite et la montmorillonite (Kemner et al., 1997 ; Bostick et al., 2002).

Les groupements hydroxyles à la surface des oxydes (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 ...) peuvent constituer des sites de sorption pour le césium (Schwertmann et Taylor, 1989). L'adsorption du césium sur des acides humiques a été également démontré (Hsu et Chang, 1994 ; Rigol et al., 1998).

Un sol naturel est un assemblage complexe de minéraux et il est difficile de décrire le comportement de l'ensemble en réunissant les contributions isolées de chaque élément (Yanagi et al., 1989 ; Chang et al., 1993 ; Hsu et Chang, 1994). Un certain nombre de points communs émergent de l'ensemble des études sur l'interaction du césium avec des sols sableux naturels. Tout d'abord, la quantité d'argile au sens granulométrique, (c'est à dire les particules ayant un diamètre inférieur à 2 μm) contenue dans les sols dits "sableux" est faible, et même si la composition minéralogique varie, la Capacité d'Echange Cationique (CEC) de ces sols excède rarement 10 meq/100g. Les auteurs mettent en évidence l'existence de plusieurs types de sites de fixation du césium sur ces sols et insistent sur l'importance des effets cinétiques. Saiers et al., 1996 a et b, proposent un modèle à 2 types de sites pour décrire les résultats obtenus à la suite d'essais de migration de ^{137}Cs dans des colonnes de quartz quasiment pur. Ils distinguent des sites sur lesquels 55 à 70 % du césium se fixe de façon instantanée, et des sites où apparaît une cinétique de sorption. Les auteurs supposent que le taux de sorption est ralenti par une étape de transport par diffusion dans la microporosité des grains de sable, ou à travers une couche d'eau immobile entourant ces grains. En effet, lorsque le mécanisme d'adsorption peut être décrit par de l'échange d'ions, on considère généralement que la cinétique de la réaction est instantanée. Les étapes de diffusion règlent alors la vitesse de fixation. (Pour plus de précisions on se reportera à Sardin et al., 1991).

De plus, la surface des grains de sable n'est pas lisse, des zones d'altération apparaissent constituant probablement des surfaces ayant une affinité différente pour le césium. Les travaux de Litton et Olson, 1993, montrent également que les grains de sable sont recouverts par endroit de traces d'oxydes de fer, d'aluminium et de titane (ce que l'on appelle le "coating"). On peut supposer que ces traces ont une affinité pour le césium différente de celle des grains de sable non recouverts. Tous ces éléments pourraient expliquer l'introduction dans les modèles d'une distinction entre différents types de sites.

Ohnuki, 1994a propose également un mécanisme de fixation du césium à l'état de traces sur les sables mettant en jeu 2 types de sites. Il met en évidence une cinétique de sorption du césium sur les sables, se déroulant en une étape rapide suivie d'une étape lente. Le phénomène de désorption est également soumis à une cinétique. Il observe qu'une partie non négligeable (70 à 40 %) du césium fixé sur le sable n'est pas désorbée au contact d'une solution de KCl à 1 mol/l. Il considère que cette fraction est fixée de façon irréversible sur l'un des 2 types de sites ayant une affinité très forte pour le césium. Il affirme que les composants principaux des sables qu'il utilise, c'est à dire le quartz et les oxydes de fer ne sont pas responsables de la fixation du césium sur les sols sableux. D'après lui, la fraction fine contenue même en faible quantité dans ce type de sol est à l'origine du phénomène de sorption du césium.

La conclusion que l'on peut tirer de l'ensemble de ces études, est que la proportion d'argiles « gonflantes » et de micas altérés est le facteur clé pour prédire le comportement du ^{137}Cs dans les sols (Staunton et Levacic, 1999). C'est pourquoi nous allons détailler dans le paragraphe qui suit le mécanisme de sorption du césium sur un des hydromicas, l'illite (appelée aussi hydromuscovite), qui a été très largement étudiée en raison de sa forte affinité pour Cs^+ .

3.3.1.2.2. Le cas de l'illite

Les feuillets d'illite sont constitués de 2 types de couches élémentaires :

- Les couches tétraédriques dont le motif de base est un tétraèdre constitué d'un atome de silicium entouré de 4 atomes d'oxygène.
- Les couches octaédriques dont le motif de base est un atome d'aluminium ou de magnésium entouré de 8 atomes d'oxygène.

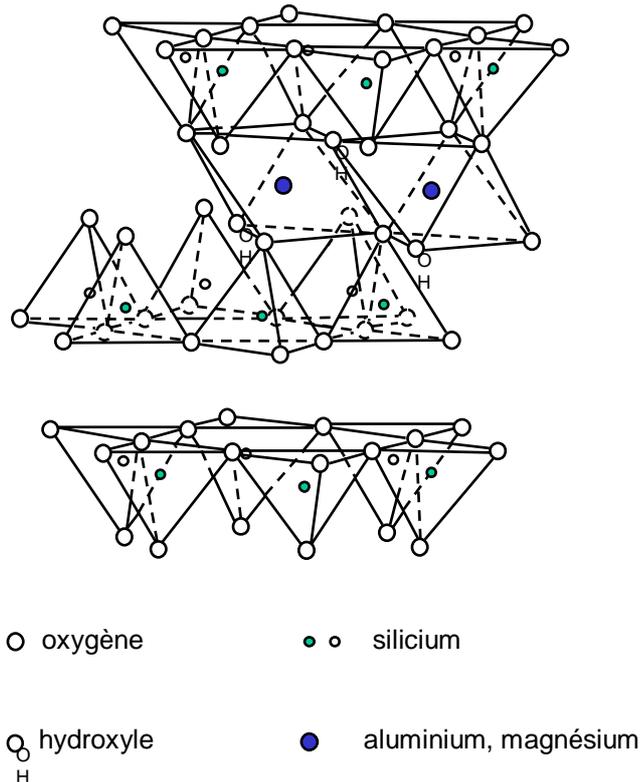


Figure I-23

Structure cristalline d'une illite.

(d'après Grim, 1968)

En général il est admis que le mécanisme de fixation du césium sur l'illite est l'échange d'ions, que l'isotherme de sorption est bien décrite par un modèle de Freundlich et que le pH a une faible influence sur la quantité de césium sorbé (Brouwer et al., 1983 ; Comans et al., 1991 ; Comans et Hockley, 1992 ; Poinssot et al., 1999). Les auteurs distinguent au moins 2 types de sites de fixation sur l'illite :

- Des sites de forte affinité pour le césium et de faible capacité situés sur les bords des feuillets : les Frayed Edges Sites
- Des sites de faible affinité pour le césium et de grande capacité situés sur les faces des feuillets : les Regular Exchange Sites (ou planar sites)

Les FES (type II) sont accessibles aux cations de petites tailles ayant une faible énergie d'hydratation comme K^+ , NH_4^+ , Rb^+ ou Na^+ . On retrouve systématiquement ces cations, en

particulier K^+ , dans les eaux naturelles. Ils sont en compétition avec Cs^+ pour l'accès aux sites d'échange. Toutefois la séquence de sélectivité pour les métaux alcalins (groupe IA) est la suivante : $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ (Sposito, 1984). L'affinité des sites pour le césium est la plus grande. Néanmoins, les concentrations en K^+ et en Na^+ dans les eaux naturelles sont très largement supérieures aux concentrations de Cs^+ .

Les cations bivalents (comme Ca^{2+} , Mg^{2+} et Sr^{2+}), ne sont pas en compétition avec le césium pour l'accès aux FES pour des raisons d'encombrement stérique. On parle alors de sites sélectifs.

Les cations sont fixés à la surface des feuillets au niveau des RES (type III) pour équilibrer le déficit global en charges positives dues aux substitutions isomorphiques. Tous les cations présents en solution sont susceptibles de se fixer, ces sites ne sont pas sélectifs.

Certains auteurs (Brouwer et al., 1983 ; Comans et al., 1991 ; Steefel et al., 2003) distinguent un troisième type de sites (site de type I) particulièrement sélectifs vis à vis du césium et du potassium. En effet, Cs^+ et K^+ perdent facilement leur sphère d'hydratation et ils ont un rayon ionique qui leur permet de s'insérer dans les cavités hexagonales créées par la disposition des atomes d'oxygène à la surface des feuillets d'argile. Il arrive même que le cation ayant perdu sa sphère d'hydratation se fixe sur 2 feuillets réalisant un "pont" entre les deux. Une telle fixation peut s'avérer irréversible puisque les autres cations ne peuvent plus pénétrer dans l'espace interfoliaire (Figure I-24).

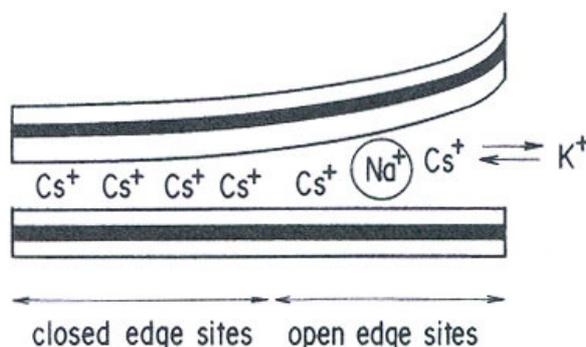


Figure I-24

Mécanismes de sorption du Cs^+ au niveau des FES et dans l'espace interfoliaire d'une illite.

(extrait de Ohnuki, 1994a).

Le Tableau I-2 regroupe les constantes de sélectivité de l'illite pour le césium ainsi que les capacités des différents types de sites :

Sites	Nombre (% CEC)	$\log K_{Cs/Ca}$	$\log K_{Cs/k}$	$\log K_{Cs/Na}$	$\log K_{H/Na}$
Type I	0,55	30,6	9,4	13	
Type II	3,30	13,8	3,2	6,8	2,25
Type III	96,15	4,6	1,5	3,6	
Références	Brouwer, 1983	Brouwer, 1983	Brouwer, 1983	Brouwer, 1983	Poinssot, 1999

Tableau I-2

Capacités et constantes de sélectivité pour Cs^+ des sites de l'illite.

Les protons, au même titre que les autres cations en solution, peuvent entrer en compétition avec le césium pour l'accès aux sites. Poinssot et al., 1999 montrent que la sorption

sur l'illite du césium à l'état de traces est influencée notablement par de fortes variations du pH lorsque la force ionique de la solution est faible. La compétition n'est pas le seul facteur invoqué pour expliquer ce phénomène. En effet, les protons placés contre la surface des feuillettes d'argile pénètrent dans la structure en provoquant une dissolution de la matrice. Les cations constitutifs de la structure comme Al^{3+} ou Mg^{2+} sont alors libérés en solution et susceptibles d'être sorbés à leur tour.

Le réaction de sorption du césium sur l'illite n'est pas instantanée. Le phénomène est plus lent pour une illite saturée en Ca^{2+} que pour une illite saturée en K^+ . Dans les 2 cas on observe une cinétique de fixation en 2 temps (Comans et Hockley, 1992) : une fixation rapide à la surface des feuillettes suivie d'un phénomène plus lent (durée de l'ordre d'une dizaine de jours) attribué à de la diffusion vers l'intérieur de l'espace interfoliaire. Le césium fixé sur les sites facilement accessibles est désorbé rapidement, mais le césium fixé sur les sites très sélectifs n'est pas remobilisable ou seulement très lentement.

Ce type de mécanisme, à deux ou trois types de sites, est également utilisé pour décrire la fixation de Cs^+ sur des assemblages de phyllosilicates (biotite, muscovite, vermiculite, smectite) dans des sédiments naturels (Zachara et al., 2002 ; Steefel et al., 2003).

3.3.1.2.3. Les facteurs ayant un effet prépondérant sur la fixation du Cs et les valeurs de Kd associés

Pour prédire le comportement d'un polluant dans un milieu poreux, on introduit généralement dans les modèles de transport la notion de facteur de retard. Ce facteur mesure l'affinité du matériau pour le polluant en comparant le temps de séjour du polluant dans le sol et celui de l'eau. Pour calculer ce facteur de retard on utilise le paramètre Kd (c.f. paragraphe 3.2.3.1.3).

L'utilisation du modèle du Kd pour prédire la migration d'un polluant dans un milieu naturel ou l'efficacité d'une technique de remédiation est contestée. En effet ce paramètre est mesuré en laboratoire, sur des échantillons de sols, dans des conditions physico-chimiques bien définies. On comprend alors que la représentativité du Kd à l'échelle du site soit discutable.

En ce qui concerne le césium, la variabilité des Kd mesurés sur des sols naturels est très grande : entre 7,1 et 7610 $l.kg^{-1}$ (EPA 402-R-99-004B, 1999). Le Tableau I-3 donne quelques valeurs de Kd du césium trouvées dans la littérature pour des sols sableux :

Référence	Sol	d_p (mm)	CEC (meq/100g)	$[Cs]_t$ (mol/l)	pH	Kd (ml/g)
Ohnuki, 1994a	Sable A, Honshu, Japon	$2 \cdot 10^{-4} - 0,2$	0,9	$2,4 \cdot 10^{-9} - 10^{-4}$	5,5	60 ± 9
Ohnuki, 1994a	Sable B, Honshu, Japon	$2 \cdot 10^{-4} - 0,2$	0,8	$2,4 \cdot 10^{-9} - 10^{-4}$	5,5	40 ± 9
Ohnuki, 1994a	Sable C, Honshu, Japon	$2 \cdot 10^{-4} - 0,2$	3,0	$2,4 \cdot 10^{-9} - 10^{-4}$	5,5	370 ± 40
Chang et al., 1993	Sable standard, ASTM C109	$d_{50} = 0,247$		$10^{-12} - 10^{-10}$	4.9	29
Reynolds et al., 1982	Sable, argile < 1 %, Chalk River, Ontario	$d_{50} = 0,13$	1,06	$8,5 \cdot 10^{-8} - 4,4 \cdot 10^{-4}$	6.3	77 ± 2
EPA 402-R-99-004B	54 sols naturels, argile < 4 %		< 3	$< 10^{-9}$		10 - 3500 médiane : 200

Tableau I-3

Gamme de variation des valeurs de Kd du césium mesurées sur des sols sableux.

Plutôt qu'une seule valeur de K_d , c'est une gamme de valeurs probables de ce paramètre sur site qu'il faut estimer en prenant en compte la variabilité des facteurs ayant une influence prépondérante sur la fixation du polluant. Or il apparaît à la suite de cette étude bibliographique, que les facteurs ayant une forte influence sur la quantité de césium fixé dans un système géochimique naturel sont :

- La CEC du solide,
- La proportion de fines (particules de diamètre inférieur à 2 μm),
- Le pourcentage d'illite au sein de la fraction fine,
- La concentration de cations K^+ en solution,
- La force ionique de la solution,
- Le pH.

La dépendance du K_d du Cs vis à vis de la teneur en eau n'a pas encore été testée à notre connaissance.

3.3.2. Le cas du strontium

3.3.2.1. Spéciation

3.3.2.1.1. Généralités

Le strontium existe dans l'environnement uniquement à l'état d'oxydation +II. A cause de sa taille et de sa position dans la classification périodique des éléments, le strontium est considéré comme un analogue chimique du calcium. Il peut donc se substituer au calcium dans la structure d'un grand nombre de minéraux.

Il existe naturellement 4 isotopes stables du strontium : ^{84}Sr (0,55 %), ^{86}Sr (9,75 %), ^{87}Sr (6,96 %) et ^{88}Sr (82,74 %). Le strontium possède un certain nombre d'isotopes radioactifs entre ^{80}Sr et ^{95}Sr , dont ^{90}Sr ($T_{1/2} = 28,1$ ans), un produit de fission qui pose des problèmes de stockage et représente un risque écologique.

3.3.2.1.2. Les espèces du Sr en phase aqueuse

Le strontium dissous forme des complexes relativement faibles avec des ligands inorganiques comme les sulfates, les nitrates, les chlorures et les carbonates. Stevenson et Fitch, 1986 montre que le strontium ne peut pas former de complexes stables avec les acides humiques et fulviques car il est en compétition permanente avec le calcium qui se retrouve dans les eaux naturelles à des concentrations très largement supérieures. C'est pourquoi la complexation avec des ligands organiques ou inorganiques ne domine pas la spéciation du strontium dans les eaux naturelles, et on peut dire que la forme prédominante du strontium dissous est l'ion libre Sr^{2+} . Le tableau ci-dessous donne toutefois quelques constantes thermodynamiques :

Complexe hydroxyle	$\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- = \text{SrOH}^+$	$\log K (25^\circ\text{C}) = -13,29$	Baes et Mesmer, 1976
Complexes carbonates	$\text{Sr}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{SrHCO}_3^+$	$\log K (T^\circ \text{K}) = 3,248 + 0,014867T^\circ$	Busenberg et al., 1984
	$\text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{SrCO}_3$	$\log K (T^\circ \text{K}) = 1,019 + 0,012826T^\circ$	Busenberg et al., 1984
Complexe sulfate	$\text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{SrSO}_4$	$\log K (25^\circ\text{C}) = 2,29$ $\Delta H_f^\circ = 2,08 \text{ kcal/mol}$	Reardon, 1983

Tableau I-4

Constantes de complexation du strontium avec les ligands inorganiques les plus courants.

3.3.2.1.3. Précipitation/dissolution

Les deux principales espèces insolubles du strontium sont la célestite (SrSO_4) et la strontianite (SrCO_3). En milieu acide, la célestite peut précipiter et contrôler la concentration de strontium en solution si l'activité de Sr^{2+} est supérieure à 10^{-4} mol/l. Inversement, en milieu basique, c'est la précipitation de strontianite qui est susceptible de contrôler la concentration de strontium en solution. Toutefois, les concentrations de strontium en solution dans les eaux naturelles sont généralement largement inférieures à la limite de solubilité de ces espèces. Le tableau ci-dessous donne les produits de solubilité des 2 principales espèces solides du strontium :

Strontianite	$\text{SrCO}_3(\text{s}) = \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$\log K (T^\circ \text{K}) = 155,03 - 7239,59/T^\circ - 56,58\log T^\circ$	Busenberg et al., 1984
Célestite	$\text{SrSO}_4(\text{s}) = \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$\log K (T^\circ \text{K}) = -14805,96 - 2,46T + 756968,53/T^\circ - 40553604/T^{\circ 2} + 5436,36\log T^\circ$	Reardon et al., 1987

Tableau I-5

Produits de solubilité des 2 principales espèces solides du strontium.

3.3.2.2. Sorption/désorption

3.3.2.2.1. Généralités

Un grand nombre d'études ont été menées afin de comprendre comment le strontium était fixé sur les sols et dans quelle quantité. Il est en effet crucial dans les évaluations de sûreté nucléaire d'estimer correctement la mobilité et le devenir du ^{90}Sr dans l'environnement.

Il est acquis que le strontium se trouve presque entièrement sous forme cationique dans les eaux naturelles et réagit avec les sols, les sédiments et les roches par échange d'ions lorsque le pH est inférieur à 9 (Izrael et Rovinskii, 1970 ; Torstenfelt et al., 1982 ; Jackson et Inch, 1983 ; Lefèvre et al., 1993a). Jackson et Inch, 1983 montrent que le ^{90}Sr est fixé de façon totalement réversible sur des sols naturels. Toutefois, certaines études indiquent qu'une partie du ^{90}Sr

(environ 10%) ne peut pas être remobilisée (Ohnuki, 1994b ; Brady et al., 1999), le strontium se substituant partiellement au calcium dans des minéraux tels que la calcite ou l'anhydrite.

Il est important de connaître la nature des cations pouvant entrer en compétition avec le strontium pour l'accès aux sites d'échange. D'après Kokotov et Popova, 1962, Ames et Rai, 1978 et Sposito, 1989, le strontium domine la plupart des cations des colonnes IA et IB de la classification périodique des éléments dans la compétition pour l'accès aux sites. Voici les cations présents dans les eaux naturelles, classés en fonction de leur capacité à déplacer le strontium fixé au niveau d'un site d'échange : Sr^{2+} (stable) > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Hg^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} .

Bien entendu, la compétition entre Sr^{2+} et les autres cations majeurs dépend de leur concentration respective et du type de matériau sur lequel les cations peuvent être sorbés (Koss et Kim, 1990 ; Jeong et al., 1996). En particulier, Ca^{2+} se retrouve typiquement dans les eaux naturelles à des concentrations 2 ordres de grandeur au dessus de la concentration en Sr^{2+} stable et 12 ordres de grandeur au dessus de la concentration en ^{90}Sr en solution.

Lefèvre et al., 1993a et 1993b montrent que lorsque la relation suivante est vérifiée : $\frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Sr}^{2+}]} < \frac{K_s(\text{SrCO}_3)}{K_s(\text{CaCO}_3)} = 4,07$ à 20°C, l'échange cationique Sr/Ca et l'équilibre de précipitation - dissolution de la strontianite dominant le transport de strontium dans les sables argilo-calcaires. Le coefficient de sélectivité dans l'échange Sr/Ca est proche de 1 ce qui indique que la réactivité du calcium et du strontium à la surface des argiles est la même; Ca^{2+} et Sr^{2+} sont des analogues chimiques.

En ce qui concerne la cinétique de sorption du strontium, la plupart des auteurs distinguent au moins 2 phases dans le processus :

- une phase de courte durée (1 h à 1 jour) pendant laquelle la concentration de Sr sorbé augmente rapidement (Torstenfelt et al., 1982, Bunde et al., 1998, Moyes et al., 1998),
- une phase de longue durée (de plusieurs mois à plusieurs années) où on assiste à une augmentation très lente de la concentration sorbée (Torstenfelt et al., 1982).

Ces 2 phases correspondent à des mécanismes de sorption différents. La phase de sorption rapide est généralement attribuée à de l'échange d'ions sur des sites facilement accessibles à la surface des minéraux (Torstenfelt et al., 1982, Moyes et al., 1998). La seconde phase de longue durée traduit soit une étape de diffusion plus ou moins lente à l'intérieur de la matrice des minéraux vers des sites plus spécifiques (Torstenfelt et al., 1982), soit une étape de précipitation ou de coprécipitation.

3.3.2.2. Les facteurs prépondérants dans la fixation du Sr et les valeurs de K_d associées

De même que pour le césium, la variabilité des K_d du strontium mesurés sur des sols naturels est très grande : de 1 l.kg⁻¹ à plusieurs milliers de l.kg⁻¹ (EPA 402-R-99-004B, 1999 et Guillou, 2001). Le Tableau I-6 donne quelques valeurs de K_d du strontium trouvées dans la littérature pour des sols sableux.

Il apparaît que les facteurs ayant une forte influence sur la quantité de strontium fixé dans un système géochimique naturel sont :

- La CEC du solide,
- La proportion de fines (particules de diamètre inférieur à 2 µm),
- La nature des argiles au sein de la fraction fine,
- La concentration de Ca^{2+} en solution,

- La concentration de carbonates,
- La force ionique de la solution,
- La quantité de matière organique et sa nature,
- Le pH.

Référence	Sol	d_p (mm)	CEC (meq/100g)	$[Sr]_t$ (mol/l)	pH	Kd (ml/g)
EPA 402-R-99-004B, 1999	63 sols naturels, argile < 4 %		< 3	< 10^{-4}	5 - 8	2 - 60
EUR 16648, 1997	Sable, 2,4 % d'argile	$d_{50} = 0,2$	$1,3 \pm 0,1$	$10^{-8} - 10^{-6}$	8,3	76
Guillou, 2001	Sols sableux					10 - 16
Reynolds et al., 1982	Sable argile < 1 % Chalk River, Ontario	$d_{50} = 0,13$	1,06	$3 \cdot 10^{-8} - 7 \cdot 10^{-1}$	6,3	$15 \pm 0,6$

Tableau I-6

Gamme de variation des valeurs de Kd du strontium mesurées sur des sols sableux.

De nombreux paramètres affectant la valeur du coefficient de distribution ont été mis en évidence. Toutefois la dépendance du K_d vis à vis de la teneur en eau a été rarement testée. Porro et al., 2000 ont montré pour du basalte, que le coefficient de distribution du strontium n'était pas influencé par la valeur de la teneur en eau.

4. TRANSPORT DE SOLUTES REACTIFS

Le mouvement d'un soluté réactif dans le milieu poreux résulte du couplage entre les mécanismes de transfert (décrits dans les paragraphes 2) et les phénomènes d'interaction avec les particules constituant la matrice solide et avec les autres espèces dissoutes dans la solution du sol (décrits au paragraphe 3).

Il existent deux approche pour aborder la modélisation du transport de solutés réactifs. La première consiste à coupler l'équation du transport en milieu poreux (type convection-dispersion) avec l'expression analytique de l'isotherme de sorption de l'espèce considérée (modèle de Freundlich ou de Langmuir) et éventuellement une loi cinétique. Cette approche dite « globale », ou du type « boîte noire » ne renseigne pas sur le mécanisme de sorption. La seconde est la modélisation géochimique. Dans cette approche on formule indépendamment l'équation du transport et les lois d'action de masse et les lois cinétiques pour les réactions chimiques considérées (en phase liquide et à l'interface solide-liquide). Cette approche fait appel à des outils informatiques appelés codes couplés géochimie-transport.

Nous présentons dans ce quatrième paragraphe les avantages et inconvénients respectifs de ces deux approches et donnons quelques exemples de modèles couplés à titre d'illustrations.

4.1. L'approche globale, cas des interactions instantanées décrites par une isotherme linéaire

Cette approche dite « globale » utilise les modèles continus de transport tels que convection-dispersion (CD) ou mobile-immobile (MIM) et les modèles de sorption empiriques tels que Kd, Langmuir ou Freundlich.

Dans cette approche, la seule variable explicative du phénomène de rétention étant la concentration de l'élément étudié en solution, les paramètres de la fonctionnelle choisie pour décrire l'isotherme de sorption dépendent des conditions physico-chimiques qui règnent dans le milieu poreux. Ces conditions géochimiques ne sont généralement pas uniformes sur le terrain et varient dans le temps. Dans ce cas, la prise en compte du rôle des cofacteurs et leur hiérarchisation doit faire l'objet d'un plan d'expériences.

Cette approche où les interactions chimiques sont décrites par des isothermes et, au besoin, des lois cinétiques nécessite la résolution d'un système d'équations différentielles couplées. Il existe des solutions analytiques au problème de transport d'espèce réactive lorsque l'isotherme de sorption peut être représentée par un modèle de Kd. Le code CXTFIT (Toride et al., 1999) utilise des solutions analytiques de l'équation de convection-dispersion et du modèle MIM calculées pour différentes conditions initiales et aux limites et peut prendre en compte une loi d'ordre 1 pour la cinétique de la réaction de sorption. Lorsque le système contient des équations différentielles non-linéaires, il faut utiliser des logiciels de résolution numérique, comme AQUASIM (Reichert, 1994 ; Reichert, 1995).

Nous allons décrire dans la suite certains modèles bien adaptés à la description du transport réactif de Cs⁺ et Sr²⁺.

4.1.1. Pas de régionalisation de l'écoulement

Cette partie concerne en particulier des espèces ioniques adsorbées de façon non spécifique à la surface de la matrice solide. Ce type d'interactions met en jeu principalement des forces électrostatiques et n'implique pas nécessairement de réaction chimique. Pour des concentrations de soluté faibles, une fraction constante de la masse de soluté en phase liquide est adsorbée, c'est ce que l'on nomme un processus d'adsorption linéaire (c.f. paragraphe 3.2.3.1.3). Bien que l'utilisation d'un simple coefficient de distribution pour décrire l'interaction entre une espèce chimique et un sol ait été largement critiquée, c'est encore la principale méthode employée.

Nous considérons que le milieu poreux est homogène, que l'**écoulement est permanent**, que **le profil de teneur en eau est uniforme** et que toute l'eau est mobile. Reprenons le bilan de masse de soluté dans le EVR (équation I-69), nous lui ajoutons un terme de décroissance utile si l'espèce chimique considérée est instable (un isotope radioactif par exemple) :

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = -\frac{d_s}{\partial z} - r_t \quad \text{équation I-135}$$

Pour de la décroissance radioactive :

$$r_t = -\left[\frac{\partial C_t}{\partial t} \right]_{\text{décroissance}} = \lambda C_t \quad (\lambda \text{ en s}^{-1})$$

On rappelle que : $C_t = \theta C_{aq} + \rho_d C_s$, et on suppose que la décroissance de l'espèce chimique est la même quelle que soit la phase dans laquelle elle se trouve, l'équation I-135 s'écrit alors :

$$\theta \frac{\partial C_{aq}}{\partial t} + \rho_d \frac{\partial C_s}{\partial t} = -\frac{\partial j_s}{\partial z} - \lambda(\theta C_{aq} + \rho_d C_s) \quad \text{équation I-136}$$

On suppose que le transport macroscopique de soluté se fait uniquement dans la phase liquide. Et on rappelle que le flux massique de soluté se décompose en un flux convectif et un flux dispersif :

En combinant l'équation I-137 et l'équation I-136, on obtient :

$$j_s = j_c + j_D = qC_{aq} - D\theta \frac{\partial C_{aq}}{\partial z} \quad \text{équation I-137}$$

$$\theta \frac{\partial C_{aq}}{\partial t} + \rho_d \frac{\partial C_s}{\partial t} = -q \frac{\partial C_{aq}}{\partial z} + D\theta \frac{\partial^2 C_{aq}}{\partial z^2} - \lambda(\theta C_{aq} + \rho_d C_s) \quad \text{équation I-138}$$

En utilisant le modèle du K_d constant et l'équation I-138, on obtient l'expression suivante pour la concentration résidente de soluté en phase liquide :

$$R \frac{\partial C_{aq}}{\partial t} = -v \frac{\partial C_{aq}}{\partial z} + D \frac{\partial^2 C_{aq}}{\partial z^2} - \lambda R C_{aq} \quad \text{équation I-139}$$

avec $R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{\theta}$, facteur de retard.

On constate que cette équation (avec $\lambda = 0$) est semblable à l'équation I-71 du transport de traceur non interactif. En effet si l'on effectue le changement de variable suivant : $t' = \frac{t}{R}$, l'équation

I-139 en absence de décroissance devient : $\frac{\partial C_{aq}}{\partial t'} + v \frac{\partial C_{aq}}{\partial z} - D \frac{\partial^2 C_{aq}}{\partial z^2} = 0$. Cette dernière équation

admet les mêmes solutions que l'équation I-73. En d'autres termes : $C_{aq}(z, t) = C_{\text{traceur}}\left(z, \frac{t}{R}\right)$.

Si la réaction de sorption est instantanée, et en absence de terme de décroissance, le comportement hydrodynamique d'un soluté interagissant linéairement avec la matrice solide est identique à celui d'un traceur de l'écoulement, mais décalé dans le temps.

4.1.2. Une fraction d'eau est immobile

Nous avons vu qu'un effet de la désaturation du milieu était l'apparition d'une fraction d'eau immobile. D'un point de vue physique, un modèle parfois plus adapté au transport de soluté interagissant linéairement avec un milieu poreux saturé a été développé par Van Genuchten et Wierenga, 1976. Il s'agit de distinguer deux régions du sol, une région stagnante et une région dynamique. La région dynamique du sol est au contact de l'eau mobile, tandis que la région stagnante est au contact de l'eau immobile.

Nous avons vu que les interactions décrites par une isotherme linéaire n'impliquent pas de processus chimiques, mais des forces électrostatiques. On considère donc que dans la région dynamique du sol, les concentrations de soluté en phase liquide et en phase solide sont à

l'équilibre (c'est à dire que la réaction de sorption est instantanée). En revanche, dans la région stagnante le processus de sorption est contrôlé par la diffusion à travers l'eau immobile. C'est à dire qu'il existe un gradient de concentration de soluté entre l'eau mobile et l'eau immobile. On ne tient compte dans ce cas que du transfert externe, car le sol que nous utilisons dans la suite est un sable dont les grains ne sont pas poreux (il n'existe pas de microporosité).

On définit :

- C_m en kg/l, concentration de soluté dans la phase liquide mobile,
- C_{im} en kg/l, concentration de soluté dans la phase liquide immobile,
- S_m en kg/kg, concentration de soluté dans la phase solide au contact de l'eau mobile,
- S_{im} en kg/kg, concentration de soluté en phase solide au contact de l'eau immobile.

En faisant un bilan de masse du soluté considéré dans la phase liquide et fixé sur la phase solide on obtient les expressions suivantes pour les concentrations résidentes de soluté en phase liquide et en phase solide :

$$C_{aq} = \frac{\theta_m}{\theta} C_m + \frac{\theta_{im}}{\theta} C_{im} = f C_m + (1-f) C_{im}$$

équation I-140

$$C_s = \frac{N_m}{N_t} S_m + \frac{N_{im}}{N_t} S_{im} = f' S_m + (1-f') S_{im}$$

avec N_m , N_{im} , N_t respectivement nombre de sites en contact avec l'eau mobile, nombre de sites en contact avec l'eau immobile et nombre de sites total.

La concentration résidente totale de soluté dans l'EVR vaut alors :

$$C_t = \theta_m C_m + \theta_{im} C_{im} + \rho_d [f' S_m + (1-f') S_{im}]$$

équation I-141

En repartant de l'équation I-135 et de l'équation I-137 et en faisant les hypothèses suivantes :

- **le régime d'écoulement d'eau est permanent,**
- le milieu poreux est homogène,
- **le profil de teneur en eau est uniforme,**
- le transport par convection et dispersion de soluté se fait uniquement dans la phase liquide mobile,

On obtient :

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + \rho_d f' \frac{\partial S_m}{\partial t} + \rho_d (1-f') \frac{\partial S_{im}}{\partial t} = -q \frac{\partial C_m}{\partial z} + D_m \theta_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2}$$

équation I-142

D'autre part on suppose que le transfert de masse de soluté de l'eau mobile vers l'eau immobile suit une loi cinétique du premier ordre :

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = k_M (C_m - C_{im}) - \rho_d (1-f') \frac{\partial S_{im}}{\partial t}$$

équation I-143

On suppose également que la réaction de sorption est instantanée sur le solide et suit une isotherme linéaire caractérisée par la valeur du coefficient de distribution. Si on suppose en outre que la réactivité des surfaces au contact de l'eau mobile et de l'eau immobile est la même, on obtient :

$$S_m = K_d C_m$$

$$S_{im} = K_d C_{im}$$

équation I-144

Enfin, Nkeddi-Kizza et al., 1984 ou Fevrier, 2001 supposent que f' est égal numériquement à f . C'est à dire que la répartition des sites réactifs à la surface du sol est uniforme. Ce n'est pas le cas notamment des sols contenant des micro-aggrégats (Fesch et al., 1998 b). Dans ce cas, la majorité des sites de sorption est localisée dans les aggrégats de particules fines, à l'intérieur desquels l'eau est immobile. Même si la fraction d'eau immobile est très faible, il est possible que la majorité des sites de sorption se trouve au contact de l'eau immobile, dans ce cas $f' \ll f$. Il est également possible que l'accessibilité des sites contenus dans la fraction de sol au contact de l'eau immobile varie en fonction de la teneur en eau. Finalement, il n'est pas évident de trouver une relation entre f et f' pour des sols naturels non saturés. En supposant que nous ne nous trouvons pas dans ce cas précis (mais le plus courant), nous pouvons utiliser l'hypothèse simplificatrice $f = f'$.

L'équation I-142 et l'équation I-143 s'écrivent alors :

$$(\theta_m + f\rho_d K_d) \frac{\partial C_m}{\partial t} + (\theta_{im} + (1-f)\rho_d K_d) \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = -q \frac{\partial C_m}{\partial z} + D_m \theta_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2}$$

équation I-145

et :

$$(\theta_{im} + (1-f)\rho_d K_d) \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = k_M (C_m - C_{im})$$

équation I-146

On définit les variables normalisées suivantes :

$$\tau = \frac{vt}{L} \quad \text{et} \quad \zeta = \frac{z}{L}$$

équation I-76

L'équation I-145 et l'équation I-146 s'écrivent en utilisant ces variables normalisées :

$$\beta R \frac{\partial C_m}{\partial \tau} + (1-\beta) R \frac{\partial C_{im}}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_m}{\partial \zeta^2} - \frac{\partial C_m}{\partial \zeta}$$

équation I-147

$$\text{et} (1-\beta) R \frac{\partial C_{im}}{\partial \tau} = \omega (C_m - C_{im})$$

On fait apparaître dans le système d'équations 4 paramètres sans dimension :

$$\beta = \frac{\theta_m + f\rho_d K_d}{\theta + \rho_d K_d}$$

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{\theta}$$

$$Pe = \frac{v_m L}{D_m}, \quad \text{avec} \quad v_m = \frac{q}{\theta_m}$$

$$\omega = \frac{k_M L}{\theta v}$$

équation I-148

Ces équations possèdent des solutions analytiques pour différents types de conditions initiales et de conditions aux limites (Van Genuchten et Wierenga, 1976, Van Genuchten et Wagenet, 1989).

On peut utiliser la notion de fonction de transfert pour résoudre le problème du transport de soluté réactif décrit précédemment.

Dans le domaine de Laplace et avec les conditions initiales suivantes :

$$\forall z, \begin{cases} \overline{C_{im}}(z, s) = 0 \\ \overline{C_m}(z, s) = 0 \end{cases}$$

L'équation I-145 devient :

$$[\theta_{im} + (1-f)\rho_d K_d]s \overline{C_{im}} = \alpha \overline{C_m} - \alpha \overline{C_{im}}$$

$$\text{ou encore, } \overline{C_{im}} = \frac{1}{1 + t_M s} \overline{C_m}$$

équation I-149

$$\text{avec } t_M = \frac{\theta_{im} + (1-f)\rho_d K_d}{\alpha} = \frac{\beta R}{\theta \alpha}$$

t_M est le temps caractéristique du transfert de masse de la phase mobile vers la phase immobile.

Sardin et Schweich, 1991 calculent le temps de séjour moyen du soluté réactif dans une colonne de sol de longueur L , contenant une fraction d'eau immobile en utilisant les propriétés de la fonction de transfert du système et notamment l'équation I-110, on obtient :

$$T_s = (-1) \left. \frac{\partial G(L, s)}{\partial s} \right|_{s=0}$$

équation I-150

$$T_s = t_m \left(\frac{1}{f} + K \right) = \frac{R}{f} t_m \text{ avec } t_m = \frac{L}{v_m}$$

Par rapport au cas précédent, le temps de séjour moyen des molécules de soluté réactif est fonction non seulement de la valeur du facteur de retard, mais aussi de la fraction d'eau immobile contenue dans le milieu poreux.

Cette approche dite globale est utilisée également pour le transport de radioéléments en zone non saturée. Depuis quelques années, des modèles de plus en plus élaborés ont été développés pour décrire le transport d'espèces réactives dans des milieux poreux structurés hétérogènes. Le transport d'espèces chimiques dans des milieux de ce genre est dominé par des phénomènes « non idéaux » tels que : cinétique chimique, cinétiques de transfert de masse, variabilité spatiales des propriétés hydrodynamiques du milieu poreux, écoulements préférentiels. Pour une revue récente de ces modèles on peut se reporter à Šimůnek et al., 2003, mais aussi Brusseau et Rao, 1990. Des expériences au laboratoire sur des colonnes de sols non remaniés ont été réalisées et modélisées par Johnson et al., 2003, des expériences de traçages à l'échelle d'un site sont décrites et analysées dans Pang et Close, 1999. Enfin, nous citons les travaux de Srivastava et Brusseau, 1996, qui illustrent l'influence de ces facteurs « non idéaux » sur les moments spatiaux des panaches de solutés réactifs.

4.2. L'approche couplée géochimie-transport

Cette approche est basée sur une discrétisation du milieu étudié en cellules (ou réacteurs) successives dans lesquelles les différents mécanismes de transport et les réactions chimiques sont pris en compte.

Dans cette approche, les réactions chimiques nécessaires sont écrites et caractérisées par leur constante d'équilibre thermodynamique. En particulier les réactions à l'interface solide-liquide y sont conceptualisées par des modèles de complexation de surface ou d'échange d'ions. Les variables du modèle géochimique sont les activités des espèces à prendre en compte, les réactions à considérer et les constantes thermodynamiques sont les paramètres à introduire.

Nous avons utilisé le code couplé chimie-transport PHREEQC (version 2) (Parkhurst et Appelo, 1999) dans la suite de ce document. Ce code permet la résolution numérique de l'équation de convection-dispersion mono-dimensionnelle, avec au besoin prise en compte de la régionalisation de l'écoulement et le couplage avec des réactions chimiques réversibles et irréversibles impliquant les espèces transportées (complexation/dissociation, précipitation/dissolution, complexation de surface, équilibre d'échange d'ions, etc...). Dans cette version de PHREEQC, l'utilisateur peut également définir des cinétiques de réactions. PHREEQC est à l'heure actuelle un des codes couplés géochimie-transport les plus complets. Il est particulièrement bien adapté à la modélisation des expériences réalisées en colonne de laboratoire.

Le principe de fonctionnement de PHREEQC a été très bien décrit dans Février, 2001. En pratique, l'espace est discrétisé en cellules de longueur Δz . Le nombre de cellules doit être suffisamment grand pour éviter les problèmes de dispersion numérique. Toutefois, il convient de trouver un bon compromis pour limiter le temps de calcul. Le temps de séjour (*timest*) dans chaque cellule est calculé à partir de la longueur de la cellule et de la vitesse de pore : $timest = \Delta z/v$. Le coefficient de dispersivité (α en m) du milieu poreux est spécifié dans chaque cellule. La durée de la simulation (*tsimul*) fournit le nombre de pas de temps (*shifts*) suivant : $shifts = tsimul/timest$.

Le modèle mobile-immobile dans PHREEQC correspond à deux groupes de cellules en parallèle, l'un formé uniquement de cellules convectives et l'autre formé de cellules stagnantes. Le transfert de soluté entre ces deux groupes suit une cinétique du premier ordre, le coefficient de transfert de masse (s^{-1}) peut être spécifié pour chaque paire de cellules. Le nombre de cellules mobiles est égal au nombre de cellules immobiles, mais chacun de ces deux groupes représente une fraction différente du volume poral spécifiée également par l'utilisateur.

Après chaque étape de transport, PHREEQC calcule dans chaque cellule un nouvel état d'équilibre chimique en prenant en compte toutes les réactions spécifiées par l'utilisateur, puis PHREEQC enregistre les concentrations des espèces mobiles utilisées au pas de temps suivant. A la fin de la simulation, un message du module de transport permet de sortir de cette boucle.

Les principales limitations des modèles couplés géochimies-transport sont liées aux nombre de paramètres nécessaires. En particulier, les bases de données thermodynamiques ne fournissent pas toujours les constantes dont l'utilisateur a besoin, se contredisent parfois ou ne spécifient pas la source des informations. Les données cinétiques sont pratiquement inexistantes. L'utilisateur se voit donc dans l'obligation de hiérarchiser les phénomènes afin de simplifier au maximum le modèle et limiter le nombre de paramètres introduits dans le modèle.

D'autre part, nous avons vu que le nombre de pas de temps était lié d'une part à la durée de la simulation, mais aussi à la longueur de chaque cellule. Lorsque l'utilisateur se voit contraint de raffiner son maillage, par exemple en multipliant par 2 le nombre de cellules (pour éviter des instabilités numériques), le temps de calcul est multiplié par 4 au moins (2 fois plus de cellules et deux fois plus de pas de temps). Pour des simulations longues, le temps de calcul peut se révéler rédhibitoire.

5. SYNTHÈSE DE LA PARTIE B

Nous avons rappelé dans cette partie que l'eau en mouvement était le vecteur principal de la propagation des solutés dans les sols. Nous avons évoqué les mécanismes hydrodynamiques et chimiques à l'origine du comportement, dans la zone non saturée et dans les aquifères, des deux éléments étudiés dans le cadre de ce travail de thèse : le césium et le strontium.

Les facteurs ayant une influence prépondérante sur le transport réactif du césium et du strontium sont liés à la nature du sol (texture, structure, composition chimique et minéralogique), à la composition de la solution du sol (cations et anions majeurs, ligands organiques, pH...), à la vitesse d'infiltration qui règle le temps de séjour moyen de l'eau dans un horizon non saturé (ou la vitesse d'écoulement de la nappe dans un aquifère). Ce dernier facteur est important dans les cas où la cinétique chimique et la cinétique physique doivent être prises en compte pour la modélisation des réactions de sorption et de désorption.

L'influence de ces facteurs sur la mobilité et la spéciation du césium et du strontium a été largement étudiée dans des milieux poreux saturés. En revanche, l'influence du facteur teneur en eau est assez peu détaillée. Nous avons essayé de faire le point sur les effets directs et indirects d'une variation de teneur en eau dans le processus de transport de soluté réactifs. Essentiellement, nous retenons que :

- la géométrie de la phase liquide dans le milieu poreux change lorsque la teneur en eau diminue, notamment la tortuosité des chemins fluides augmente et la section moyenne des pores qui participent à l'écoulement diminue. Certaines zones d'eau sont isolées de l'écoulement.
- cette modification de la géométrie de la phase fluide a des répercussions sur les propriétés hydrodynamiques du milieu poreux : la conductivité hydraulique diminue, la distribution de vitesses de pore s'étale, il apparaît une régionalisation de l'écoulement et la dispersivité du milieu poreux augmente.
- cette modification de la géométrie de la phase fluide a des répercussions sur l'accessibilité aux sites de surface. Ces sites sont localisés généralement sur les particules fines. Entre ces particules, se trouvent les pores les plus fins. Les pores les plus fins étant les derniers à se vider, à une teneur en eau donnée les surfaces les plus réactives restent au contact de l'eau. Toutefois, cette eau n'est pas ou peu mobile. L'accès aux sites se fait alors par diffusion des zones mobiles vers les surfaces réactives à travers la phase fluide immobile. Plus la tortuosité augmente, plus le coefficient de diffusion diminue, autrement dit, plus le temps caractéristique d'accès aux sites augmente. Il est possible que dans certains cas, la vitesse d'écoulement soit telle que les sites ne soient plus « accessibles ». En d'autres termes, le facteur teneur en eau peut avoir une influence sur la réactivité « apparente » des surfaces minérales.

L'ensemble des phénomènes décrits dans ce paragraphe sont étroitement imbriqués. Les expériences de laboratoire que nous pouvons réaliser pour mettre en évidence l'influence du facteur teneur en eau sur la migration de polluants concerne des échantillons de sol de quelques dm^3 . A cette échelle, nous sommes capables de traduire le comportement moyen de l'échantillon, mais la résolution du système est trop faible pour permettre la distinction entre chacun de ces effets. Notre objectif est de savoir, si en moyenne, le facteur teneur en eau de l'échantillon de sol a un impact sur la mobilité des deux radioéléments qui nous intéressent, et si c'est le cas, comment prendre en compte simplement cet effet dans les modèles de transport.

Avec cet objectif à l'esprit, et en imaginant le degré de complexité des processus physico-chimiques qui interviennent dans un milieu poreux naturel triphasique, nous avons décidé de nous placer dans les conditions hydrodynamiques les plus simples possibles et les moins éloignées

possibles de ce qui se passe à saturation. Nous avons réalisé des expériences de migration des radioéléments en non saturé dans un milieu poreux homogène, en régime d'écoulement permanent, avec une distribution de teneur en eau uniforme et nous avons comparé les résultats obtenus à différentes teneurs en eau (y compris à saturation complète). La méthodologie employée est décrite au chapitre II, les résultats sont présentés dans les chapitres III et IV.

CHAPITRE II
OUTILS D'ETUDE DU TRANSPORT DE
SOLUTES EN MILIEU POREUX SATURE
ET INSATURE

SOMMAIRE

CHAPITRE II : OUTILS D'ETUDE DU TRANSPORT DE SOLUTES EN MILIEU POREUX SATURE ET INSATURE.

A. MATERIAUX DE L'ETUDE.....	89
1. LE SABLE EOLIEN DE PRIPYAT-ZATON.....	89
1.1. Le site de prélèvement.....	89
1.2. Caractérisation de l'échantillon utilisé : ZATEO-SAT	91
1.2.1. Caractérisation chimique.....	91
1.2.2. Caractérisations physiques	92
2. L'EAU SYNTHETIQUE DE TCHERNOBYL	94
2.1. L'eau du Site Pilote	94
2.2. L'eau équilibrée avec le sable de Pripyat Zaton	95
B. ETUDE EN COLONNE DE LABORATOIRE	97
1. CARACTERISATION EXPERIMENTALE DES ECOULEMENTS EN MILIEU POREUX	97
1.1. Principe des expériences en colonne de laboratoire	97
1.2. Analyse des courbes de percée.....	98
1.2.1. L'allure de la courbe.....	98
1.2.2. Les moments de la courbe de percée et des profils	98
1.2.3. Ajustement des modèles sur les résultats expérimentaux	100
2. FONCTIONNEMENT DES COLONNES	101
2.1. Dispositifs expérimentaux.....	101
2.1.1. Banc d'auscultation gamma des colonnes saturées : PILCOL.....	101
2.1.2. Banc d'auscultation gamma des colonnes non saturées	102
2.2. Technique de remplissage des colonnes.....	104
2.3. Fonctionnement des colonnes non saturées en eau	107
2.3.1. Mise en place du régime d'écoulement permanent	107
2.3.2. Détermination de la relation $K(\theta)$ pour le matériau de l'étude	110
2.4. Acquisition de profils d'activité	110
2.4.1. Etalonnage et intercomparaison compteurs/sonde.....	110
2.4.2. Reconstitution de la courbe de percée à partir des profils d'activité.....	112
C. ETUDE EN REACTEUR OUVERT.....	113
1. PRINCIPE DE MESURE DES PARAMETRES DESCRIPTIFS DE LA REACTION DE SORPTION ...	113
2. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	114
3. DIMENSIONNEMENT DES EXPERIENCES EN REACTEUR OUVERT ET PROTOCOLE	115
3.1. Dimensionnement.....	115
3.1.1. Taille de l'échantillon solide.....	116
3.1.2. Temps de séjour dans le réacteur	116
3.1.3. Volumes des solutions d'alimentation et durée des essais.....	116
3.2. Déroulement des expériences	117
3.2.1. Caractérisation de l'hydrodynamique	117
3.2.2. Etude de la cinétique d'interaction.....	117
3.2.3. Détermination des isothermes de sorption et de désorption	118
3.3. Calcul des bilans de matière.....	118

D. ETUDE EN CONDITIONS STATIQUES.....	119
E. SYNTHÈSE	120

Outils d'étude du transport de solutés en milieu poreux saturé et insaturé

Ce travail de thèse est intégré dans le programme « Site Pilote de Tchernobyl », (Chernobyl Pilot Site) dont l'objectif est de permettre la validation expérimentale des outils de quantification des transferts de radioéléments dans les sols saturés et non saturés (c.f. Introduction générale). Les partenaires du projet ont choisi d'étudier, entre autre, la migration du césium 137 et du strontium 90 dans la couche de sable qui constitue la zone non saturée au niveau du CPS.

Nous avons vu au chapitre précédent que l'étude du transfert d'un soluté réactif dans un milieu poreux nécessite, d'une part, la détermination des propriétés hydrodynamiques du milieu poreux, et d'autre part, la connaissance des interactions chimiques possibles entre le soluté en mouvement et la surface des particules solides. Un de nos objectifs est de mettre en évidence un effet éventuel d'une diminution du degré de saturation du milieu poreux sur les paramètres caractéristiques du transfert du Cs et du Sr dans le milieu choisi.

Afin de proposer des approches justifiées du problème, nous avons travaillé à une échelle réduite dans un milieu poreux simplifié. Nous avons mené indépendamment des expériences en conditions dynamiques (colonne et réacteur ouvert) et en conditions statiques (tubes à essais). A l'échelle du laboratoire, nous pouvons travailler dans des conditions contrôlées (conditions initiales et aux limites, structure et texture du milieu poreux, vitesse d'écoulement, teneur en eau, composition chimique des solutions). Dans ce chapitre, nous présentons la méthodologie que nous avons utilisée afin de caractériser et modéliser l'écoulement de l'eau dans le milieu poreux simplifié et les interactions radioéléments/sol, dans des conditions physico-chimiques contrôlées, représentatives des conditions de terrain.

A. MATERIAUX DE L'ETUDE

1. LE SABLE EOLIEN DE PRIPYAT-ZATON

1.1. Le site de prélèvement

Le sol utilisé pour l'ensemble de nos expériences (ZATEO-SAT) a été prélevé sur le site de Pripyat Zaton au niveau de l'affleurement n°2 (clearing 2). Nous avons travaillé sur 2 échantillons de sable provenant de lots importants (50 kg environ) prélevés par les partenaires du projet « Site Pilote de Tchernobyl » en 1999, puis en juillet 2001. Chaque lot a été séché à 60 °C pendant 24 à 48 h, puis tamisé à 1 mm. La fraction supérieure à 1 mm représente environ 1 % de la masse totale du lot et se compose essentiellement de débris végétaux, de grains de quartz et de blocs bruns (Ardois et al., 2002). La Figure II-1 permet de localiser géographiquement le site de Pripyat Zaton (en bordure d'un bras de la rivière Pripyat) par rapport au Site Pilote et à la centrale nucléaire de Tchernobyl (ChNPP).

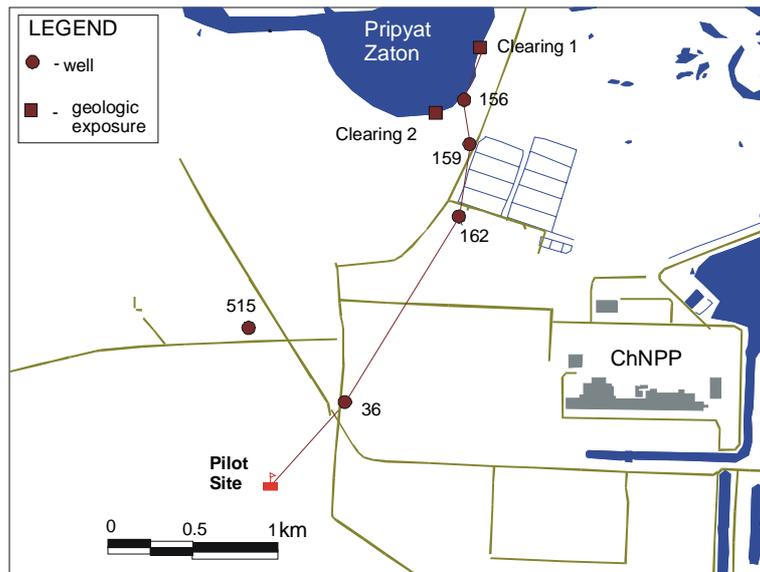


Figure II-1

Localisation géographique du site de prélèvement du sable étudié : clearing 2, Bugai et al., 2001.

La Figure II-2 représente une photo de l'affleurement n°2, ainsi que le schéma d'interprétation de la structure sédimentaire caractéristique d'un dépôt éolien.

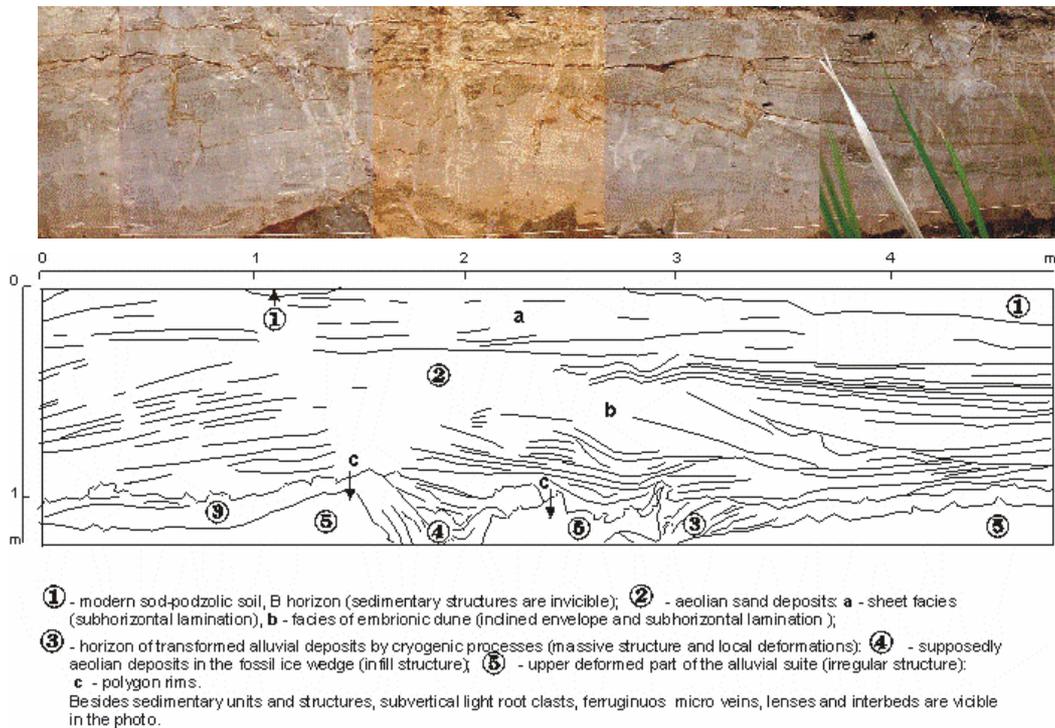


Figure II-2

Affleurement n°2 de Pripyat Zaton (partie supérieure, photo de L. Dewière) et schéma d'interprétation de la série sédimentaire caractéristique de la structure d'un dépôt éolien, Bugai et al., 2001.

Le sable a été prélevé en chaque point d'une grille régulière tracée à la surface de l'affleurement, puis homogénéisé. Le sol prélevé à cet endroit ne contient pas de particules de combustible et n'est pas contaminé par les radioéléments les plus mobiles. L'analyse des profils géologiques révèle que le dépôt éolien de Pripyat Zaton a la même structure et la même origine que celui du Site Pilote (Figure II-3). Des analyses granulométriques, minéralogiques et chimiques d'échantillons provenant des 2 sites ont confirmé les similitudes observées.

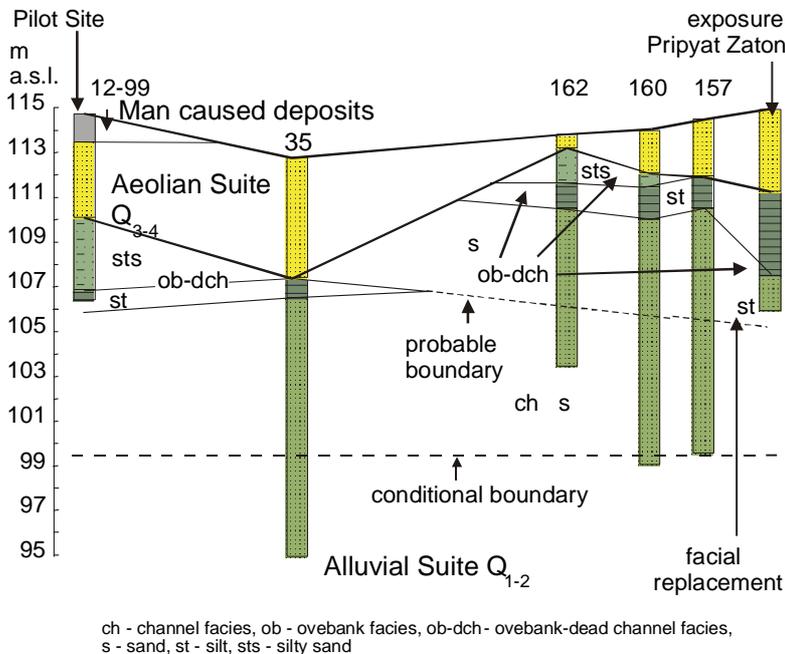


Figure II-3

Analyses géologiques des carottes prélevées entre le Site Pilote et Pripyat Zaton, (voir Figure II-1 pour l'emplacement des points de prélèvements) Bugai et al., 2001.

1.2. Caractérisation de l'échantillon utilisé : ZATEO-SAT

1.2.1. Caractérisation chimique

Les analyses chimiques ont été réalisées par le Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) du Centre de Recherche Pétrographiques et Géochemiques (CRPG-CNRS) de Nancy. L'analyse chimique du sable ZATEO-SAT révèle que la silice est la phase majoritaire ($98 \pm 0,2$ % en masse), les phases secondaires détectées sont : l'alumine, Al_2O_3 ($0,88 \pm 0,05$ % en masse) ; les oxydes de potassium, K_2O ($0,26 \pm 0,02$ % en masse) ; les oxydes de fer, Fe_2O_3 ($0,24 \pm 0,02$ % en masse) et la matière organique mesurée par perte au feu ($0,31 \pm 0,04$ % en masse).

1.2.2. Caractérisations physiques

1.2.2.1. Séparation granulométrique

La détermination de la distribution cumulée de tailles de particules de l'échantillon ZATEO-SAT (Figure II-4) a été réalisée au Laboratoire d'Etude des Stockages de Surface (IRSN/DPRE/SERGD) avec un granulomètre laser de type Beckman Coulter LS230.

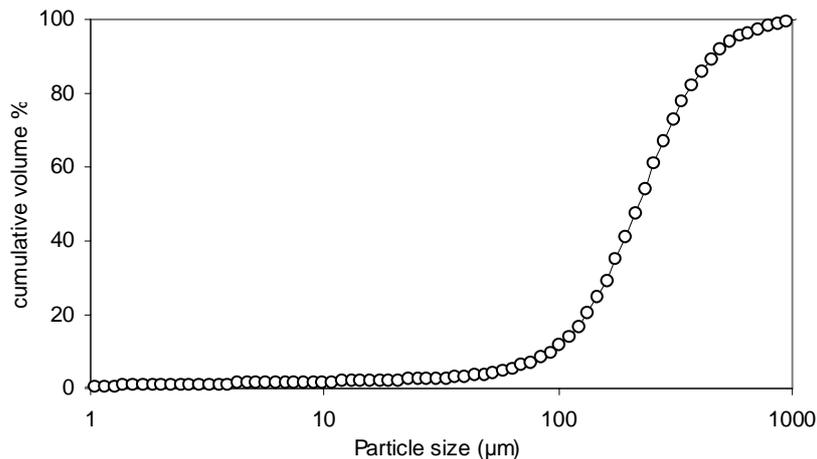


Figure II-4

Distribution de taille des particules en volume du sable ZATEO-SAT.

La distribution cumulée de taille de particules est centrée autour de la valeur : $d_{50} = 230 \mu\text{m}$. 1 % des particules (en volume) ont une taille inférieure à $2 \mu\text{m}$ (limite supérieure de la classe des argiles au sens granulométrique).

1.2.2.2. Séparation minéralogique par Diffraction de Rayons X

Le diffractogramme de poudre réalisé sur la fraction globale du sable fournit une information qualitative sur la composition minéralogique de l'échantillon. Le spectre obtenu montre que le quartz est le minéral le plus représenté. Les autres phases minérales identifiables sont : feldspaths, micas et chlorites. Les raies de ces différents minéraux sont de très faibles intensités.

Le diffractogramme de poudre réalisé sur la fraction fine (protocole de fractionnement décrit dans Devol-Brown et al., 2002) permet de détecter la présence d'illite et de kaolinite, ainsi que des traces de carbonates.

Cette technique ne permet pas d'identifier les phases mal cristallisées et les phases adsorbées. Or dans les sols et les sédiments, les métaux sont souvent associés à ces phases très réactives (oxyhydroxydes par exemple).

1.2.2.3. Morphologie des particules

Des observations au Microscope Electronique à Balayage des particules de sable éolien ont également été réalisées par le LESTS. La Figure II-5 présente quelques images des grains de

sable. Les grains sont polis et recouverts d'un dépôt lamellaire. Il s'agit probablement de phases argileuses minoritaires détectées en DRX. Les oxydes d'aluminium et de potassium, identifiés par l'analyse chimique, entrent dans la composition de ces phases.

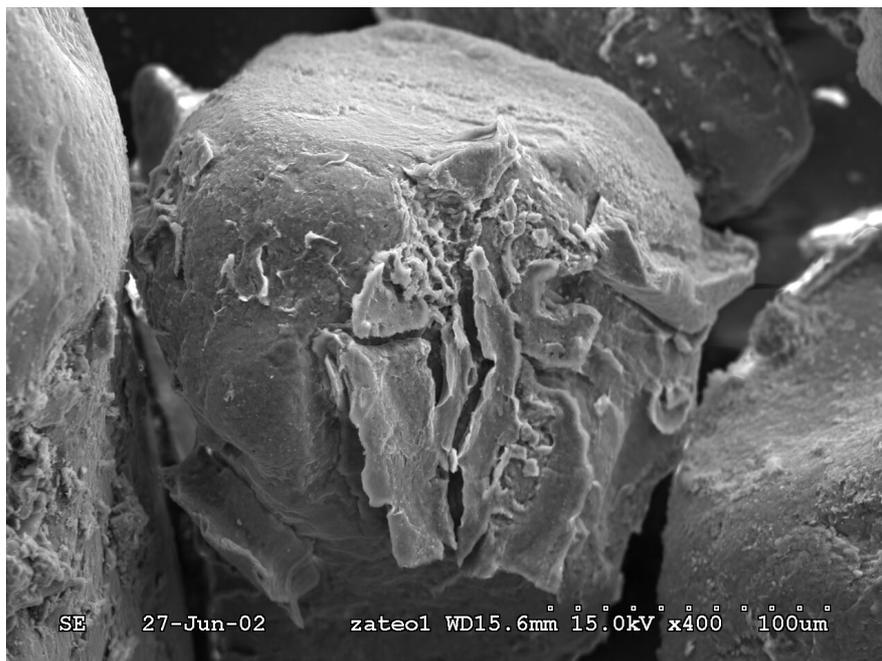
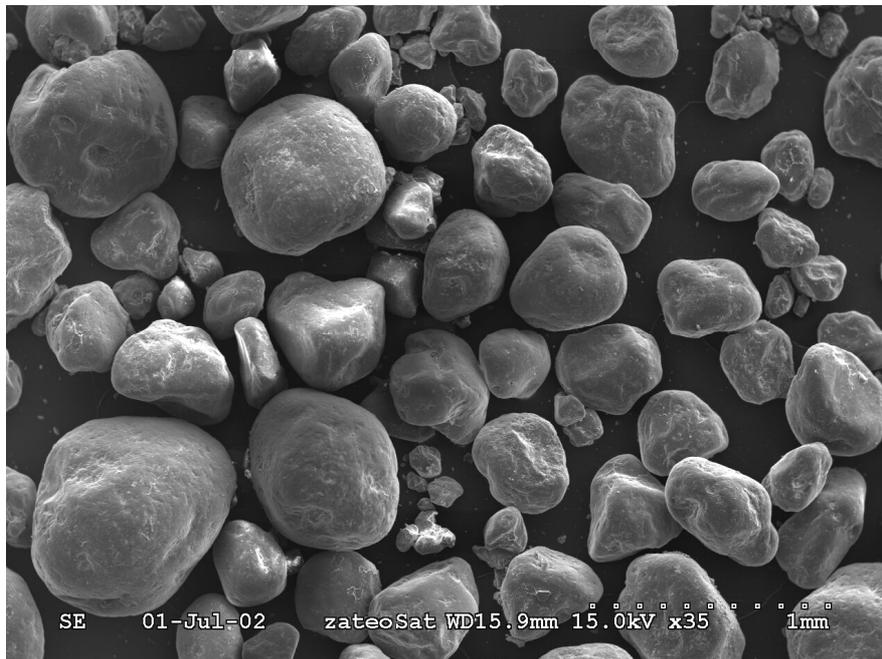


Figure II-5

Observations au MEB du sable ZATEO-SAT, Ardois et al., 2002.

Grossissement : x 35, photo du haut et x 400 photo du bas.

2. L'EAU SYNTHETIQUE DE TCHERNOBYL

Pour l'ensemble des expériences réalisées dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons utilisé une eau synthétique répondant à plusieurs exigences :

- la composition de l'eau synthétique doit se rapprocher de la composition de l'eau en équilibre avec le sable afin de ne pas déstructurer les colonnes, et de réduire la durée des phases de pré-conditionnement,
- la composition de l'eau synthétique doit se rapprocher de celle de l'eau prélevée en amont de la tranchée 22, considérée comme étant la moins perturbée par la présence des déchets enfouis,
- la composition de l'eau synthétique doit être facile à reproduire et à contrôler.

Toutes les solutions utilisées dans la suite ont été préparées par dissolution de sels (CsCl ou $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$), ou dopage avec les solutions contenant les traceurs radioactifs dans de l'eau synthétique.

2.1. L'eau du Site Pilote

Dans le cadre du projet « Site Pilote de Tchernobyl », un grand nombre d'analyses chimiques et radiologiques des eaux de la nappe ont été réalisées par le LESTS sur des prélèvements provenant des piézomètres situés en aval de la tranchée (jusqu'à 30 m environ) et sur un piézomètre « de référence » situé en amont. Les échantillons d'eau de nappe ont été prélevés et analysés (Guillou et al., 2000) entre octobre 98 et juillet 2001. Le Tableau II-1 présente une synthèse des résultats d'analyses des majeurs effectuées sur 120 échantillons par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (le strontium a été analysé uniquement sur 19 échantillons).

espèce	Eau synthétique	Eau de site			
	concentration théorique mol/L	moyenne mol/L	écart type mol/L	min mol/L	max mol/L
Ca^{2+}	$7,7 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$3,56 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$4,97 \cdot 10^{-5}$	$1,98 \cdot 10^{-3}$
K^+	$5,9 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$9,63 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$2,07 \cdot 10^{-5}$	$2,74 \cdot 10^{-4}$
Na^+	$5,7 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$5,21 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$1,41 \cdot 10^{-5}$	$2,21 \cdot 10^{-4}$
Mg^{2+}	$2,1 \cdot 10^{-5} \pm 0,5 \cdot 10^{-5}$	$4,20 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$1,87 \cdot 10^{-4}$
Sr^{2+}	0	$8,4 \cdot 10^{-6\#}$	$6,9 \cdot 10^{-6\#}$	$4,9 \cdot 10^{-6\#}$	$3,71 \cdot 10^{-5\#}$
Cl^-	$4,0 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-5}$				
SO_4^{2-}	$1,1 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$				
Force ionique	$5,72 \cdot 10^{-4}$				
pH	$6,4 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,4$			

Tableau II-1

Comparaison de la composition théorique de l'eau synthétique et des analyses en SAA de l'eau de nappe prélevée en aval de la tranchée.

Il existe une très grande variabilité spatiale et temporelle des concentrations en cations majeurs mesurées dans l'eau du site. Les valeurs minima ont presque toujours été mesurées dans les échantillons provenant du piézomètre de référence, situé en amont hydraulique de la tranchée. Nous avons supposé que la composition de l'eau prélevée en amont de la tranchée était

représentative de l'état initial du site, avant le dépôt du déchet. Le déchet contient une fraction très importante de matière organique (essentiellement des troncs d'arbres) par rapport à l'encaissant (le sable éolien contient environ 0,03 % en masse de matière organique mesuré par perte au feu). Il semble que les processus de maturation de la matière organique contenue dans la tranchée perturbe localement la chimie de l'eau de nappe.

Nous avons décidé de nous baser sur les analyses de l'eau prélevée en amont de la tranchée pour déterminer la composition de l'eau synthétique, et mettre au point un protocole de fabrication (Annexe II-4). La Figure II-6 permet de comparer la composition de l'eau de site reconstituée suivant ce protocole et la composition en ions majeurs de l'eau prélevée en amont de la tranchée.

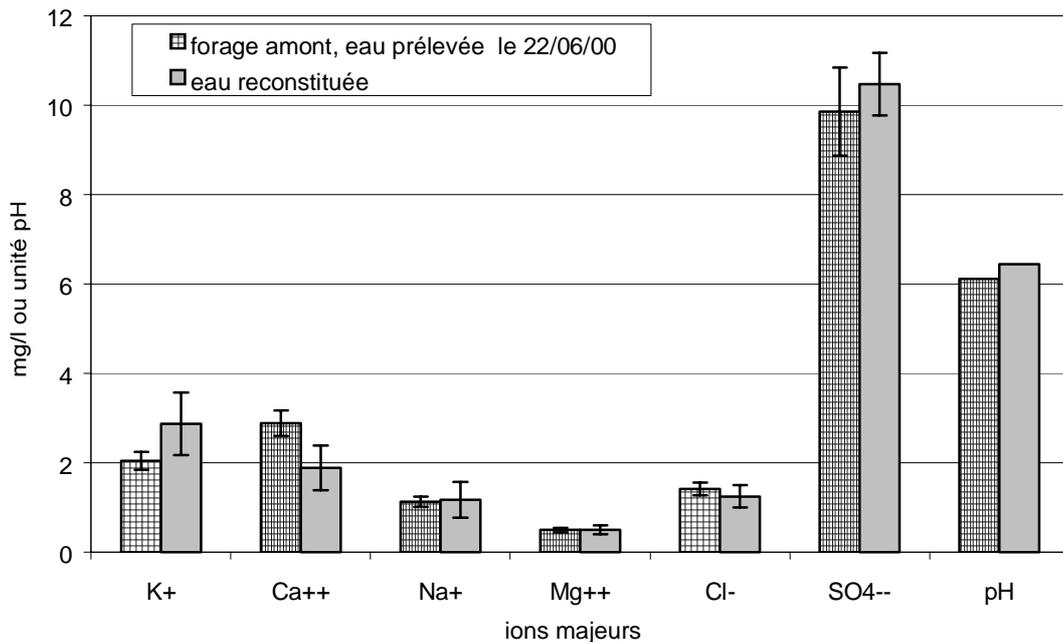


Figure II-6

Comparaison des concentrations en ions majeurs dans l'eau de site prélevée en amont de la tranchée et l'eau reconstituée (analyses en électrophorèse ionique capillaire réalisées à la SAT).

2.2. L'eau équilibrée avec le sable de Pripyat Zaton

Par la suite, nous avons voulu nous assurer que la composition de l'eau synthétique n'était pas significativement différente de la composition de l'eau en équilibre avec le sable éolien de Pripyat. Nous avons fabriqué une colonne dans laquelle nous avons fait circuler en circuit fermé de l'eau ultra-pure et nous avons suivi les variations du pH, de la conductivité, du potentiel redox, et de la concentration des ions majeurs au cours de la mise à l'équilibre d'eau ultra-pure avec du sable.

La colonne contient 150 g de sable ZATEO-SAT, le volume d'eau total mis en circulation est 146,3 ml. Le débit imposé par la pompe péristaltique est 140 ml/h. Il faut 15 min pour renouveler une fois le volume d'eau contenu dans la colonne. Nous avons prélevé régulièrement des échantillons d'eau de 1 ml, pour l'analyse en électrophorèse ionique capillaire, nous avons enregistré le pH, la conductivité et le potentiel redox de l'eau en circulation au moment du prélèvement. Les résultats sont présentés Figure II-7 :

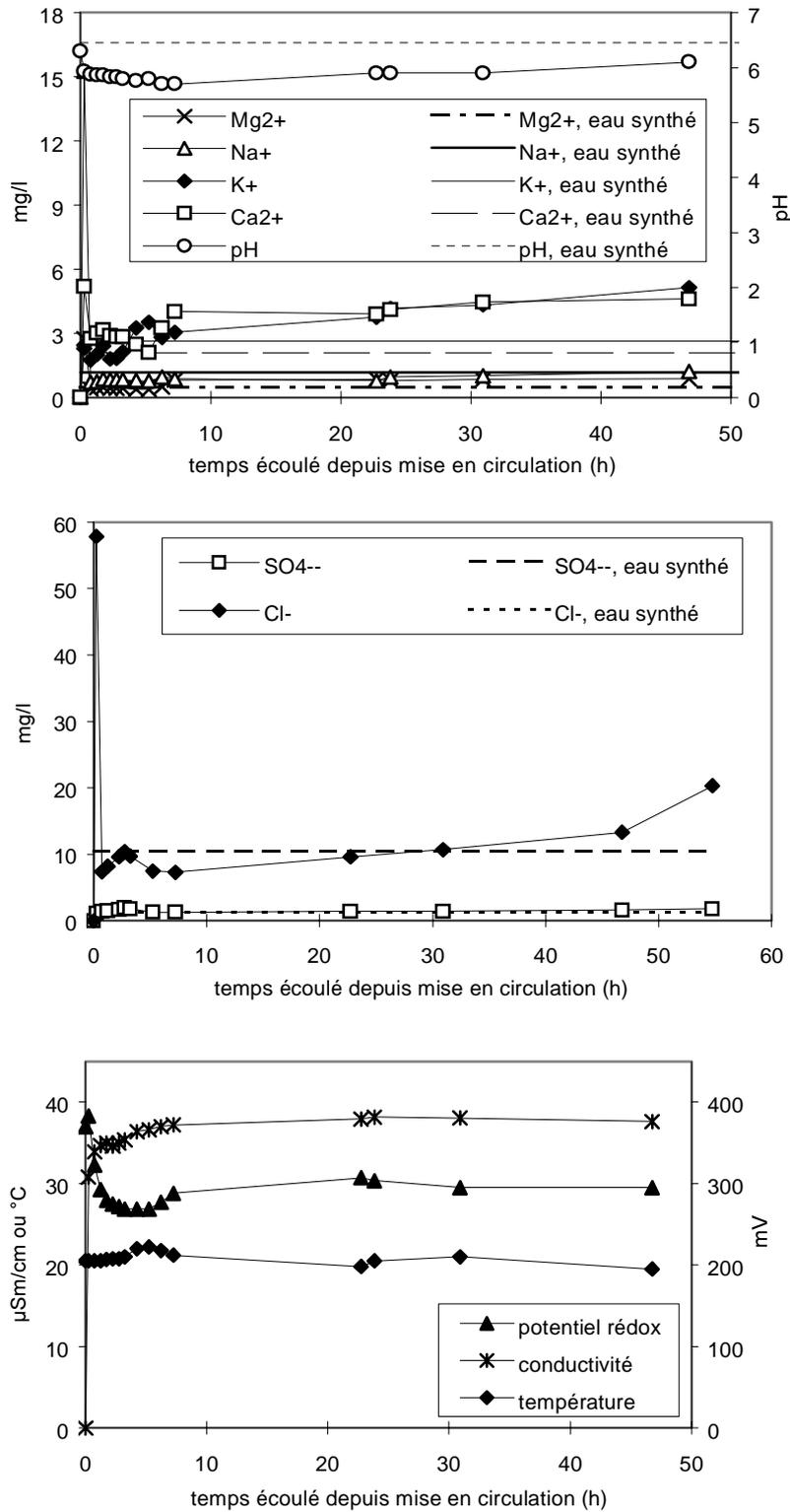


Figure II-7

Evolution des concentrations en ions majeurs (mg/l), du pH, de la conductivité (μSm/cm) et du potentiel redox (mV) dans la solution mise en circulation dans la colonne de sable de Pripyat et comparaison avec la composition de l'eau synthétique.

En premier lieu, on constate que la durée de mise à l'équilibre du système sol/solution est de l'ordre de 20 h, ce qui correspond, compte tenu du débit imposé, à renouveler environ 100 fois le volume d'eau contenu dans la colonne (ou volume de pore).

La composition en ions majeurs de l'eau équilibrée avec le sable (pour un rapport solide/liquide de 1 :1), est légèrement différente de la composition de l'eau synthétique (comparer avec les valeurs annoncées dans le Tableau II-1). En particulier pour l'eau équilibrée : $[Ca^{2+}] = 4,5 \pm 0,1 \text{ mg/l} = 1,13 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ et $[K^+] = 4,7 \pm 0,4 \text{ mg/l} = 1,2 \cdot 10^{-4} \pm 10^{-5} \text{ mol/l}$. On peut donc affirmer que l'utilisation de l'eau synthétique ne déstabilisera pas les colonnes de sable de Pripyat Zaton, mais qu'une phase de pré-conditionnement du sable sera nécessaire de façon à ce que le système sol/eau synthétique s'équilibre.

B. ETUDE EN COLONNE DE LABORATOIRE

1. CARACTERISATION EXPERIMENTALE DES ECOULEMENTS EN MILIEU POREUX

1.1. Principe des expériences en colonne de laboratoire

Dans notre cas, une colonne de laboratoire contient un milieu poreux reconstitué dans lequel circule en permanence et à débit constant une solution d'alimentation. L'étude expérimentale du transport d'un soluté à travers ce milieu poreux consiste à injecter un signal, ou fonction d'entrée, en entrée de colonne et mesurer en sortie la réponse de la colonne à cette sollicitation, ou courbe de percée. Le signal « émis » en entrée de colonne est un créneau de traceur de longueur δt , et de concentration C_0 (Figure II-8). La courbe de percée correspond à l'évolution de la concentration de soluté en phase liquide en fonction du temps : $C_{aq}(t)$.

On utilise un traceur non retenu pour caractériser l'écoulement du fluide dans le milieu poreux. Dans notre cas, nous avons choisi l'eau tritiée ($^3H^1HO$) comme traceur de l'écoulement. Le tritium est un émetteur β^- détecté en scintillation liquide. Les solutions marquées injectées dans nos expériences ont des activités volumiques de tritium de l'ordre de 370 kBq/l. Pour étudier le transfert du Cs et du Sr nous avons choisi deux isotopes émetteurs gamma comme marqueurs : le ^{134}Cs (γ émis à 605 keV, $T_{1/2} = 2,07$ ans) et le ^{85}Sr (γ émis à 514 keV, $T_{1/2} = 64,9$ jrs). La comparaison de la courbe de percée du traceur de l'écoulement et du marqueur du soluté réactif permet de découpler les mécanismes du transport et les interactions à la surface des particules solides (Sardin et al., 1986). Le fait d'utiliser des émetteurs gamma permet de mesurer également les profils de concentration résidente de Cs et de Sr le long de la colonne, $C_t(z)$.

Nous avons vu au Chapitre I, que dans les conditions qui règnent dans un essai de traçage en colonne, la courbe d'éluion du soluté correspond au produit de convolution de la fonction d'entrée et de la fonction de transfert du système (Villermaux, 1985). L'objectif des essais de traçages à l'eau tritiée est de déterminer la fonction de transfert de l'eau de la colonne de sol. Expérimentalement, on mesure la fonction d'entrée en court-circuitant le lit de sable, puis on mesure la courbe de percée en procédant, cette fois, à la même injection dans la colonne. Numériquement, avec le logiciel afour développé par P. Berne du CEA Grenoble, nous avons ajusté sur la courbe de percée expérimentale du traceur de l'écoulement, le produit de convolution de la fonction d'entrée et d'un modèle de transport pour décrire la fonction de transfert. Les différents modèles utilisables ont été décrits au Chapitre I.

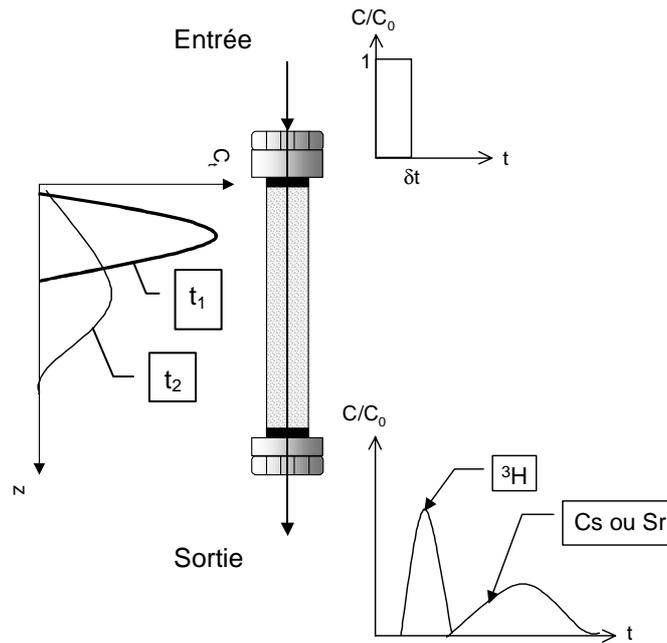


Figure II-8

Principe des expériences en colonne de laboratoire.

1.2. Analyse des courbes de percée

1.2.1. L'allure de la courbe

L'analyse de la forme de la courbe de percée du traceur de l'écoulement nous renseigne sur le comportement interne du fluide dans la colonne :

- un pic de restitution symétrique est le signe d'un milieu homogène,
- la présence de plusieurs pics de restitution est le signe d'un court-circuit dans la colonne ou d'un écoulement régionalisé (dû à la présence de macropores par exemple),
- une courbe de percée qui présente un front d'arrivée raide et une traînée peut traduire la présence de zones d'eau stagnante.

1.2.2. Les moments de la courbe de percée et des profils

L'analyse des moments de la courbe de percée expérimentale et des profils de concentration résidente est possible quelle que soit la forme de la fonction d'entrée et les caractéristiques du traceur (Valocchi, 1990 ; Srivastava et al., 1996 ; Schoen et al., 1999 ; Pang et al., 2003).

1.2.2.1. Calcul du taux de restitution du soluté

Le moment d'ordre 0, μ_0 (mol), de la courbe de percée est défini par :

$$\mu_0 = Q \int_0^{+\infty} C_{aq}(L, t) dt \quad \text{équation II-1}$$

En comparant les moments d'ordre 0 de la courbe de percée du soluté et de la fonction d'entrée, on calcule le bilan de masse (BM, ou taux de restitution) suivant :

$$BM = \frac{\mu_0}{QC_0 \delta t} \quad \text{équation II-2}$$

avec Q (l/h) débit d'injection, C₀ (mol/l) concentration du soluté dans le signal d'entrée et δt (h) durée d'injection du créneau.

Pour un bon traceur de l'écoulement, BM = 1.

Pour un soluté réactif, BM = 1, signifie que les réactions subies par le soluté sont entièrement réversibles. Si BM < 1, le soluté a subi des transformations irréversibles : décroissance radioactive, dégradation chimique ou biologique, volatilisation.

Le calcul du bilan de masse peut se faire sur un profil de concentration résidente, C_t (mol/l de milieu poreux), enregistré à la date t. Dans ce cas, on calcule le moment d'ordre 0 suivant :

$$\mu_0 = S \int_0^L C_t(z, t) dz \quad \text{équation II-3}$$

avec L longueur de la colonne (cm) et S section de la colonne (cm²).

En comparant les moments d'ordre 0 du profil et de la fonction d'entrée (définie par : C_{aq}(z,0) = C₀ δz), on calcule le bilan de masse, BM, suivant :

$$BM = \frac{\mu_0}{SC_0 \delta z} \quad \text{équation II-4}$$

1.2.2.2. Calcul du facteur de retard

Le moment d'ordre 1, μ₁, de la courbe de restitution du soluté est relié au temps de séjour moyen des molécules dans le système, T_s^{soluté} (h) par :

$$\mu_1 = Q \int_0^{+\infty} t C_{aq}(L, t) dt \quad \text{équation II-5}$$

$$T_s^{\text{soluté}} = \frac{\mu_1}{\mu_0} - \left(\frac{\mu_1^{\text{fe}}}{QC_0 \delta t} \right) \quad \text{équation II-6}$$

On rappelle que δt correspond à la durée d'injection du créneau de concentration C₀ et μ₁^{fe} désigne le moment d'ordre 1 de la fonction d'entrée. On ne peut employer cette méthode pour calculer le temps de séjour moyen des molécules dans la colonne que lorsque le bilan de masse calculé en utilisant l'équation II-2 est égal à 1.

Le facteur de retard, R, d'un soluté par rapport à une molécule d'eau est évalué en comparant les temps de séjour moyens de ce soluté et du traceur de l'écoulement :

$$R = \frac{T_s^{\text{soluté}}}{T_s^{\text{eau}}} \quad \text{équation II-7}$$

On rappelle que, théoriquement, pour un traceur de l'eau :

$$T_s^{\text{eau}} = \frac{L}{v} = \frac{L\theta}{q} = \frac{V_p}{Q} \quad \text{équation II-8}$$

avec v (cm/h), vitesse de pore, θ , teneur en eau volumique, q (cm/h), vitesse de Darcy et V_p (cm³) volume de pore.

Si le facteur de retard calculé est inférieur à 1, cela signifie que le soluté migre plus vite que les molécules d'eau. Une explication de ce phénomène consiste à dire que le volume « vu » par le soluté dans la porosité est plus petit que le volume de pore. C'est la cas, par exemple, lorsqu'il y a exclusion anionique.

Si le facteur de retard est supérieur à 1, cela signifie que le soluté subit des interactions avec la matrice poreuse qui le ralentissent par rapport aux molécules d'eau.

Le moment d'ordre 1, μ_1 , d'un profil de concentration résidente enregistré le long de la colonne à la date t , est relié à la distance moyenne parcourue par les molécules dans le système depuis la position du centre de masse du profil initial, $\langle z \rangle$ (cm), par :

$$\mu_1 = S \int_0^L z C_t(z, t) dz \quad \text{équation II-9}$$

$$\langle z \rangle = \frac{\mu_1}{\mu_0} - \frac{\mu_1^{\text{fe}}}{SC_0 \delta z} \quad \text{équation II-10}$$

Dans ce cas la fonction d'entrée du système est définie par : $C_{\text{aq}}(z, 0) = C_0 \delta z$. On ne peut utiliser cette méthode pour calculer la distance moyenne parcourue par les molécules dans la colonne que lorsque le bilan de masse calculé en utilisant l'équation II-4 est égal à 1.

On pourrait définir le facteur de retard apparent mesuré à partir des profils de concentration résidente comme :

$$R = \frac{\langle z \rangle^{\text{soluté}}}{\langle z \rangle^{\text{eau}}} \quad \text{équation II-11}$$

mais on ne mesure pas directement et de façon non destructive $\langle z \rangle^{\text{eau}}$, il faudrait trouver un émetteur gamma qui soit aussi un bon traceur de l'écoulement.

1.2.3. Ajustement des modèles sur les résultats expérimentaux

Les modèles utilisés pour décrire les fonctions de transfert des colonnes ont été présentés au Chapitre I. Les deux modèles utilisés dans la suite sont le modèle de convection-dispersion (CD) et le modèle mobile-immobile (MIM). En pratique, nous avons vérifié que le taux de restitution du traceur de l'écoulement (l'eau tritiée) était égal à 1, avant de normer en surface les fonctions d'entrée et les courbes de restitution du traceur de l'écoulement. Cette opération est nécessaire avant la modélisation numérique avec *afour*. Nous rappelons que ce logiciel utilise l'algorithme de Levenburg-Marquardt pour optimiser les paramètres du modèle CD ou MIM de façon à ce que le produit de convolution de la fonction d'entrée normée et de la fonction de transfert s'ajuste sur la courbe de percée expérimentale normée en surface.

Pour décrire les profils de concentration résidente, ou les courbes de percée des solutés réactifs, nous avons utilisé le logiciel PHREEQC (version 2). PHREEQC nous permet de modéliser les réactions chimiques subies par le soluté en conditions dynamiques grâce à un module de transport mono-dimensionnel. Les paramètres hydrodynamiques (dispersivité du milieu poreux,

vitesse de pore, fraction d'eau mobile, coefficient de transfert de masse) introduits dans les fichiers d'entrée de PHREEQC sont directement déduits des paramètres ajustés par afour.

Les paramètres géochimiques introduits dans les fichiers d'entrée de PHREEQC proviennent, soit de la base de données par défaut du logiciel, soit d'ajustement sur des résultats obtenus indépendamment en tubes à essais et en réacteur ouvert dans des conditions comparables.

2. FONCTIONNEMENT DES COLONNES

2.1. Dispositifs expérimentaux

2.1.1. Banc d'auscultation gamma des colonnes saturées : PILCOL

Le montage expérimental utilisé pour les essais de traçages en colonne de laboratoire saturée en eau est le banc gamma PILCOL disponible au DTEN/SAT dont le schéma est présenté Figure II-9.

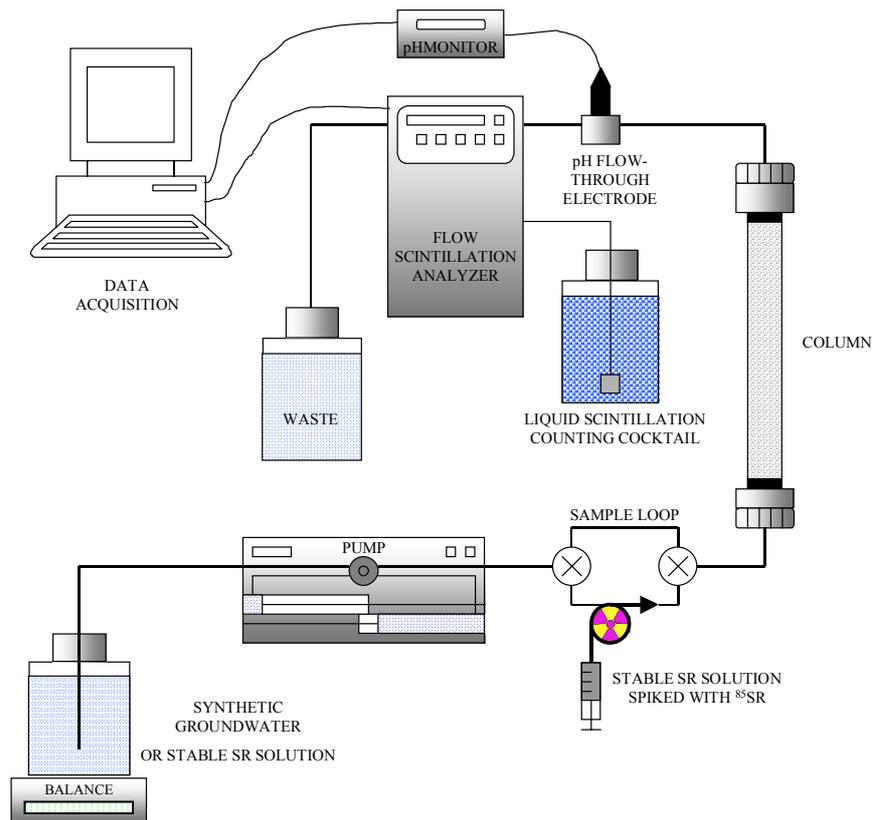


Figure II-9

Dispositif expérimental pour l'étude de la migration de radioéléments (ici le ⁸⁵Sr) en colonne saturée en eau.

Ce dispositif comprend une pompe d'alimentation à piston de type Pharmacia P-500 (débit minimum 1 mL/h) assurant un débit constant Q à travers la colonne et un système d'injection du traceur composé d'une boucle de 0,5 mL et d'une vanne d'injection. L'alimentation de la colonne se fait de bas en haut. La colonne est constituée d'un tube en quartz (Pharmacia diamètre interne 16 mm, longueur 200 mm), et de deux pistons mobiles permettant d'ajuster la hauteur du milieu poreux mis en place. L'ensemble des transferts de fluide entre les éléments insérés dans le circuit est assuré par des tubes capillaires en Teflon[®] (1/16 de pouce).

La colonne est fixée sur un chariot dont le déplacement est réglé par un automate de positionnement et peut se translater verticalement devant l'ouverture collimatée d'une sonde gamma. La sonde est reliée à une chaîne de détection. L'ensemble du système est piloté par un ordinateur qui assure également l'acquisition et le stockage des données. La précision sur le positionnement de l'automate par rapport à une côte de référence est 0,05 mm. La côte de référence choisie par l'utilisateur correspond à la limite inférieure du lit de sable. Cette côte est repérée manuellement à plus ou moins 1 mm.

Ce dispositif permet d'effectuer, en cours de traçage, des profils de répartition de l'activité dans la colonne en fonction de la cote z . L'activité est proportionnelle à la concentration totale de soluté dans la colonne (dans la phase liquide et fixé sur la phase solide). Le coefficient de couplage permettant de passer du taux de comptage à la concentration totale dépend du matériau, du traceur et de la géométrie du dispositif de comptage. Il est déterminé au cas par cas par une procédure d'étalonnage détaillée au paragraphe 2.4.1).

En sortie de colonne, le fluide est soit analysé en continu à l'aide d'une cellule de comptage en ligne ou bien dirigé sur un préleveur de fractions pour des comptages différés (sur un compteur indépendant) et/ou des analyses chimiques. Le pH et la conductivité peuvent également être suivis et enregistrés en continu en sortie de colonne. La courbe de percée (concentration en traceur dans la phase liquide en sortie de colonne en fonction du temps) est déduite de ces comptages après étalonnage des compteurs.

2.1.2. Banc d'auscultation gamma des colonnes non saturées

Le banc d'auscultation gamma et d'acquisition de paramètres hydrodynamiques en colonne non saturée développé par l'IRSN est représenté Figure II-10. L'alimentation de la colonne peut se faire par le haut ou par le bas grâce à un système de 2 vannes trois voies. En configuration « mise en eau de la colonne », seule la pompe d'alimentation fonctionne et le remplissage de la colonne se fait lentement de bas en haut, de façon à chasser un maximum de bulles d'air. En configuration « régime d'écoulement non saturé permanent », les 2 pompes placées respectivement en entrée et en sortie de colonne fonctionnent au même débit. L'alimentation de la colonne se fait de haut en bas par infiltration uniforme sur toute la section supérieure de la colonne. La prise d'air principale est située en haut de la colonne, pour certaines expériences des prises d'air ont été ménagées le long des éléments de colonnes.

Les colonnes ont été fabriquées « sur mesure » de façon à respecter la géométrie de comptage qui assure la meilleure résolution pour le détecteur collimaté. Les colonnes, en plexiglas, ont un diamètre intérieur de 5 cm, et une longueur variable (de 30 cm jusqu'à 1 m de long). En pied de colonne un filtre en Teflon[®] (HVLP Millipore) de 0,45 μm de taille de pore, maintenu entre 2 joints plats, assure la continuité hydraulique entre le sable non saturé en eau et la pompe d'aspiration.

Des balances placées en amont de la pompe d'alimentation et en aval de la pompe d'aspiration, permettent d'enregistrer en continu les flux d'eau entrant et sortant de la colonne.

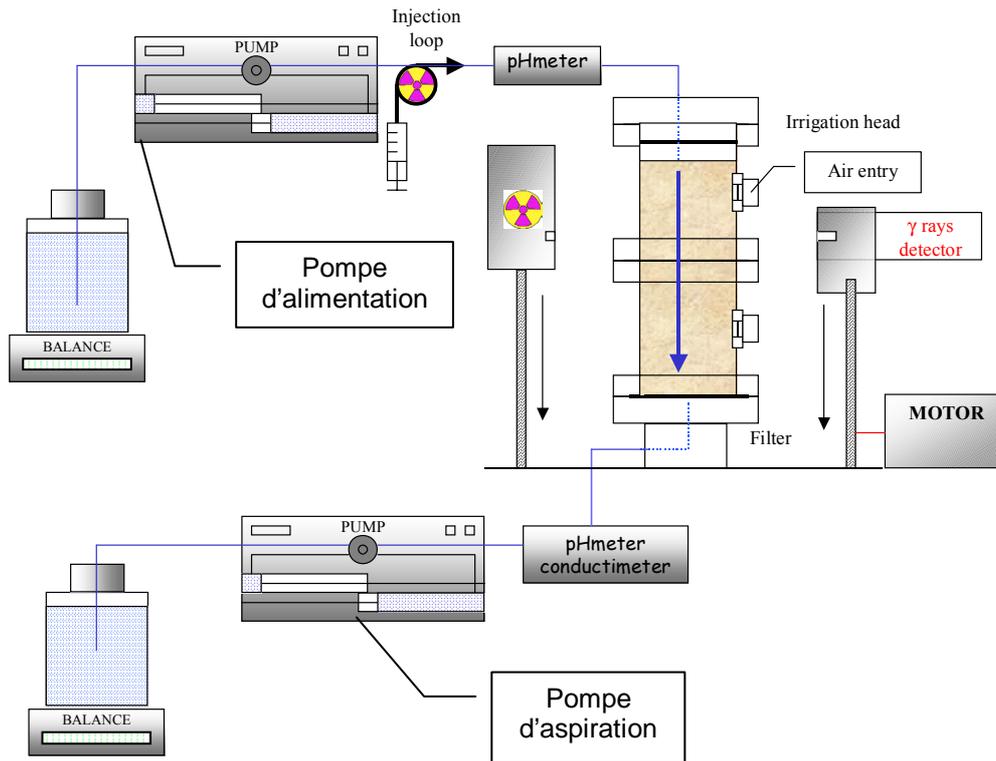


Figure II-10

Dispositif expérimental pour l'étude de la migration de radioéléments en colonne non saturée en eau.

L'autre particularité du banc IRSN est la présence d'un bloc émetteur contenant une source scellée d'Américium 241 d'activité 1,67 GBq (le 02/02/2001, $T_{1/2} = 432,7$ ans). Le bloc source est muni d'une porte qui permet d'occulter le rayonnement émis par la source. Le bloc émetteur est solidaire du bloc détecteur constitué de la sonde de détection gamma et du collimateur. L'ensemble se déplace en translation le long de la colonne par le biais d'un moteur et d'un automate de positionnement (MIP50-E, Maxon motor ag). Des butées de référence sont disposées le long du banc de façon à repérer le haut de la colonne et les sources étalons disposées le long du banc. Des butées de fin de courses ont également été installées. La précision sur le positionnement de l'automate par rapport à une cote de référence est de l'ordre du μm . La cote de référence choisie par l'utilisateur correspond à la limite supérieure du lit de sable. Cette cote est repérée manuellement à plus ou moins 1 mm.

L'Am-241 émet un rayonnement gamma à 59,5 keV, détecté à travers la colonne par la sonde collimatée. L'atténuation du rayonnement gamma à travers la colonne est une fonction de la teneur en eau dans la « tranche » de colonne vue par le détecteur. Les marqueurs utilisés sont le Cs-134 et le Sr-85 également détectés par la sonde. Grâce au banc gamma IRSN, il est donc possible, d'enregistrer simultanément le long de la colonne un profil de teneur en eau et un profil d'activité volumique du traceur injecté (en occultant la source).

L'équation suivante est une adaptation de la loi de Beer-Lambert, (Gerard-Marchant, 1998 ; İshakoğlu et Baytas, 2002) qui relie la teneur en eau en un point de la colonne, $\theta(z)$, aux comptages à travers la colonne sèche, N_s (cps), à travers la colonne humide, N (cps), au diamètre intérieur de la colonne, d (cm), à la masse volumique de l'eau ρ_l (g/cm^3), et au coefficient moyen d'atténuation massique de l'eau μ_l (cm^2/g) :

$$\theta(z) = \frac{1}{\mu_i \rho_l d} \ln \left[\frac{N_s(z)}{N(z)} \right] \quad \text{équation II-12}$$

Une fois le lit de sable mis en place, on mesure $N_s(z)$ (c.f. Figure II-13). Nous avons mesuré indépendamment μ_i en utilisant la relation suivante, et une cuve en plexiglas remplie d'eau, de longueur x variable, placée entre le bloc source et le détecteur :

$$\mu_i \rho_l x = \ln \left[\frac{N_{\text{vide}}}{N} \right] \quad \text{équation II-13}$$

N_{vide} (cps) correspond au taux de comptage cuve vide, et N (cps) correspond au taux de comptage cuve pleine d'eau. La Figure II-11 représente l'évolution de la quantité $\ln(N_{\text{vide}}/N)$ en fonction de l'épaisseur d'eau qui intercepte le faisceau gamma. La pente de la droite de régression nous permet d'évaluer μ_i pour notre détecteur, on obtient à 20°C : $\mu_i = 0,193 \pm 0,003$ (g/cm²) :

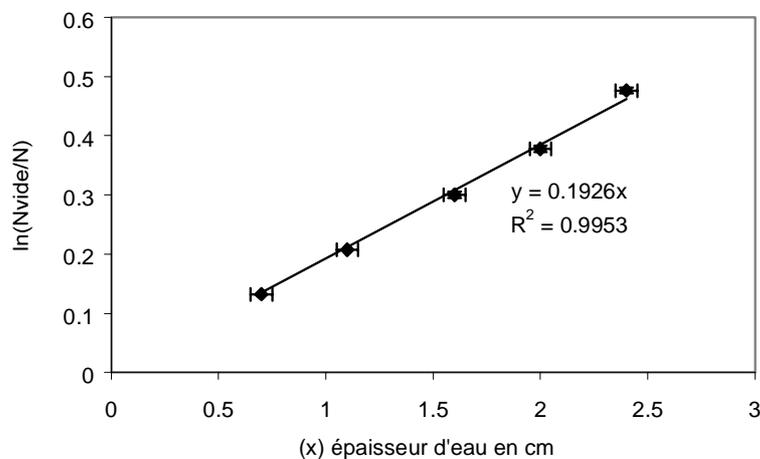


Figure II-11

Détermination du coefficient d'atténuation massique de l'eau dans nos conditions opératoires.

La programmation de séquences d'acquisition de profils, le stockage de données, l'enregistrement des balances, sonde de température, pH-mètres et conductivimètre, la gestion d'alarmes, ainsi que la manipulation d'électrovannes se fait par l'intermédiaire du logiciel LabView d'acquisition et de supervision du banc IRSN (Woo, 2001).

La Figure II-12 (page suivante) représente une vue d'une partie du banc gamma IRSN.

2.2. Technique de remplissage des colonnes

En tout premier lieu, avant de procéder aux essais de traçages en colonne, il faut mettre au point une technique de remplissage qui assure l'homogénéité du milieu poreux structuré, la stabilité dans le temps des colonnes et qui soit facilement reproductible afin de fabriquer systématiquement des colonnes ayant des propriétés hydrodynamiques comparables. Cette étape préliminaire peut se révéler délicate en fonction de la nature du matériau utilisé.

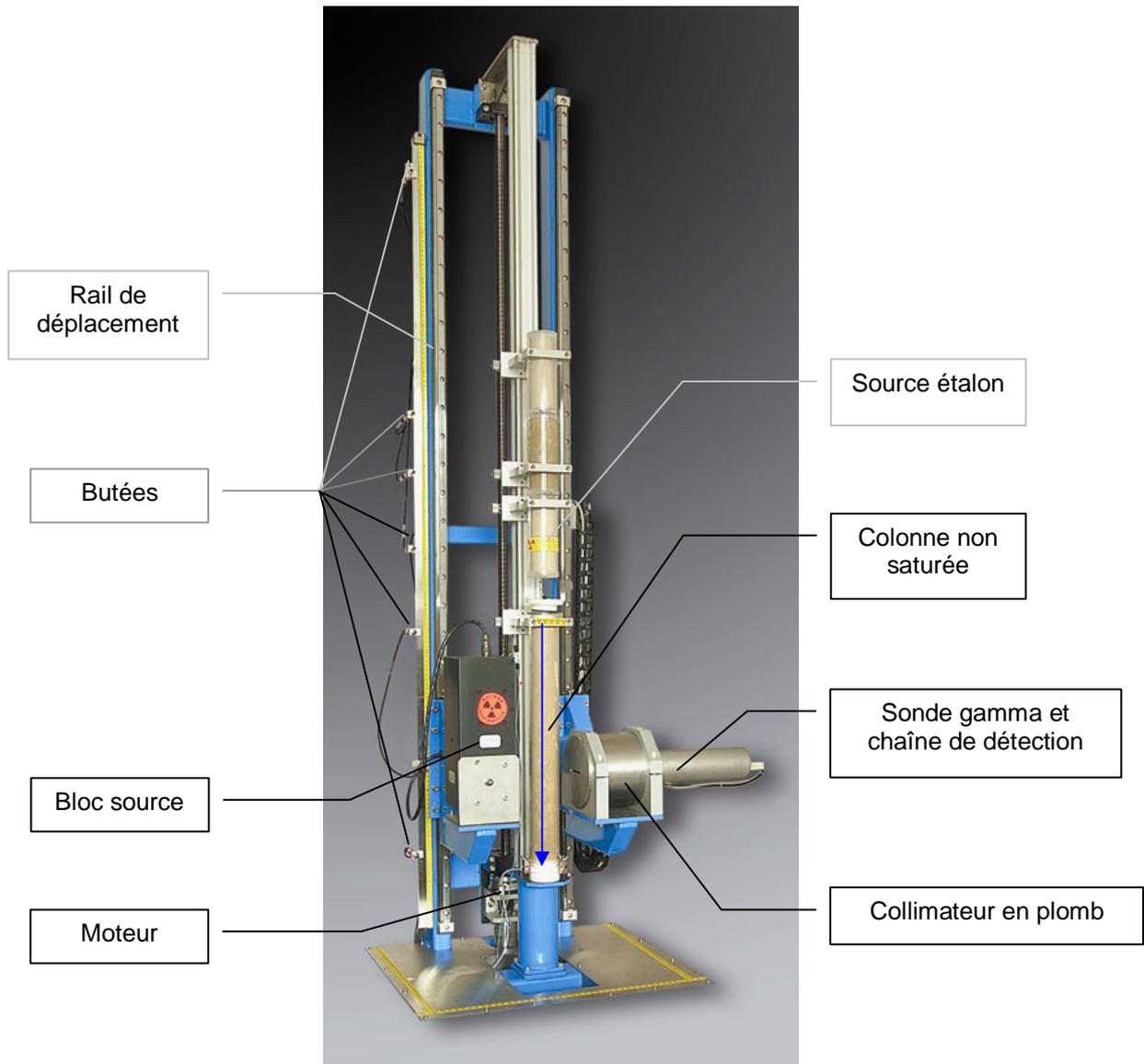


Figure II-12

Prise de vue d'une partie du banc gamma IRSN (bâti, colonne, bloc émetteur et bloc détecteur).

En particulier, les sols agricoles riches en matière organique et en débris végétaux posent problème car les particules qui le composent ont des tailles et des densités différentes, un remplissage sans précaution conduit assurément à une ségrégation granulométrique et minéralogique dans la colonne. Les sols argileux sont également délicats à manipuler en raison de leur faible perméabilité, les colonnes ont une mauvaise tenue dans le temps et peuvent se fracturer en cours d'expérience sous l'effet d'une augmentation de la pression interstitielle. On rencontre également des difficultés avec des sols dont la courbe granulométrique est bimodale. Le contraste entre la taille des particules favorise les hétérogénéités au moment de la mise en place du milieu poreux. En cours d'expérience une déstabilisation des particules fines peut se produire entraînant parfois le colmatage des pores ou des filtres placés en sortie de colonne.

Le matériau que nous utilisons ne présente aucune de ces caractéristiques. Nous nous sommes orientés vers une technique de remplissage à sec (le sol est passé au préalable, 48 h à l'étuve à 60 °C). Après la mise en place du filtre Teflon® à 0,45 µm et d'une grille de protection en pied de colonne, on pèse la colonne vide, et on introduit le sable homogénéisé dans la colonne par

ajouts successifs et réguliers. Après chaque ajout, la nouvelle « couche » est mélangée, de bas en haut, à l'aide d'une tige rigide fine et taillée en biseau. On essaye de donner le même nombre de coups à chaque ajout de sable.

Lorsqu'on a atteint la hauteur visée pour le lit de sable, L (cm), on pèse à nouveau la colonne de façon à déterminer la masse de sable introduite, M (g). Cette valeur nous permet d'estimer la porosité géométrique (ε) moyenne du lit de sable suivant (voir Chapitre 1) :

$$\rho_d = \frac{M}{LS}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s}$$

équation II-14

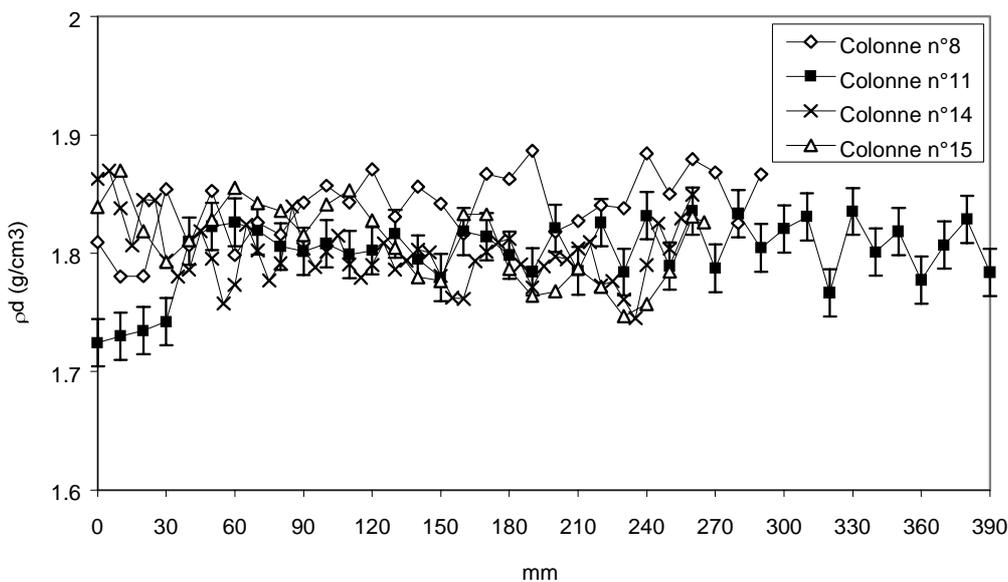
Pour du quartz, $\rho_s = 2,65 \text{ g/cm}^3$ (Bolz et al., 1976, p. 192), ρ_d désigne la masse volumique sèche du milieu poreux mis en place.

La détermination de la porosité moyenne permet d'effectuer un premier tri des colonnes. Le banc gamma IRSN, nous permet également de mesurer les variations de ρ_d le long de la colonne. En effet, des variations de porosité, entraînent des variations au niveau des comptages à travers la colonne sèche. L'équation suivante relie ρ_d en un point de la colonne aux comptages colonne vide, N_{vide} (cps), colonne pleine de sable sec, N_s (cps), au diamètre intérieur de la colonne, d (cm), et au coefficient moyen d'atténuation massique du sable, $\bar{\mu}_s$ (cm^2/g) :

$$\rho_d(z) = \frac{1}{\bar{\mu}_s d} \ln \left[\frac{N_{\text{vide}}(z)}{N_s(z)} \right]$$

équation II-15

Pour déterminer directement μ_s il faudrait réussir à fabriquer des étalons de sable structuré de densité apparente moyenne parfaitement connue et uniforme sur toute la hauteur de l'étalon. Etant donné la difficulté de la tâche, nous nous sommes contentés d'évaluer les variations relatives de $\rho_d(z)$ autour de la valeur moyenne mesurée. Cette information est suffisante pour juger la qualité du remplissage de la colonne. La Figure II-13 représente les variations de la masse volumique apparente du sable mis en place dans des colonnes utilisées pour les essais de migration des radioéléments, et à titre d'exemple, une colonne ayant été rejetée :



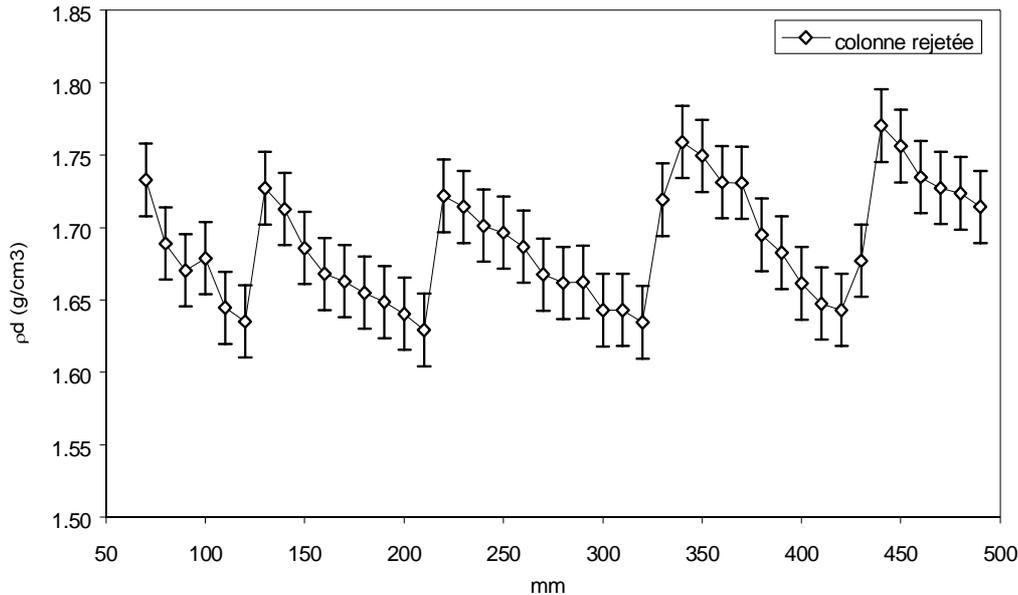


Figure II-13

Profils de masse volumique apparente de 4 colonnes acceptées (n°8, n°11, n°14 et n°15, c.f. Chapitre IV pour les caractéristiques géométriques de ces colonnes) et d'une colonne rejetée.

On constate Figure II-13 que la technique de remplissage est reproductible. Les profils de masse volumique apparente sont homogènes et comparables. Le calcul des barres d'erreurs est détaillé en Annexe II-1.

Une fois la colonne jugée acceptable, on procède à la mise en eau. On fait circuler uniquement dans les colonnes dédiées à l'étude du milieu poreux saturé un courant de protoxyde d'azote (N_2O). Ce gaz très soluble dans l'eau remplace l'air contenu dans les pores et permet de remplir totalement les pores avec la solution d'alimentation. Pour la mise en eau, on fait circuler de bas l'eau d'alimentation des colonnes à 5 ml/h maximum. Puis, on augmente progressivement le débit et on procède à la phase de pré-conditionnement du sol, qui consiste à renouveler plusieurs dizaines de fois le volume d'eau contenu dans la colonne (c.f. paragraphe 2.2. pour l'estimation de la durée de mise à l'équilibre du système sol/solution).

Enfin, à saturation totale, ou à saturation naturelle (pour les colonnes dédiées à l'étude du milieu poreux non saturé), on procède à un traçage à l'eau tritiée de la colonne. L'injection d'eau tritiée est quasi-instantanée (0,5 ml pour les colonnes du banc PILCOL, 1 ml pour les colonnes du banc IRSN). L'analyse de la courbe de percée du traceur de l'écoulement nous permet de déterminer les caractéristiques hydrodynamiques de la colonne et de nous assurer que la structure du milieu poreux correspond à nos exigences.

2.3. Fonctionnement des colonnes non saturées en eau

2.3.1. Mise en place du régime d'écoulement permanent

En pratique, on procède avant l'injection du soluté réactif, à la mise en place dans la colonne d'un régime d'écoulement permanent, avec un profil de teneur en eau uniforme. Pour cela, la colonne est asséchée en imposant une tension constante (h_{bord}) en pied de colonne par le biais d'une pompe à piston, jusqu'à obtention d'un profil de charge hydrostatique (qui se traduit par une

absence d'écoulement). Ensuite, la colonne est alimentée par le haut, au débit $Q = q_{\text{bord}} S$ (section de la colonne). On suit la progression du flux d'infiltration grâce au dispositif de mesure de teneur en eau par absorption gamma. Lorsqu'on obtient un profil de teneur en eau quasi-uniforme, on remet la pompe d'aspiration en fonctionnement en pied de colonne, toujours au débit $Q = q_{\text{bord}} S$.

La Figure II-14 (page suivante) représente l'évolution des profils de tension de l'eau dans la colonne pendant les phases transitoires d'assèchement et d'infiltration. Connaissant la forme de la relation $h(\theta)$ pour le sol, on peut également imaginer l'allure des profils de teneur en eau, également représentés Figure II-14.

En pratique, cette méthode présente plusieurs difficultés majeures qui rendent l'obtention d'un profil de teneur en eau parfaitement uniforme impossible. Pendant la phase d'assèchement de la colonne, la difficulté consiste à arrêter l'aspiration de la pompe juste avant la mise en place du profil de charge hydrostatique. En effet, si on attend trop longtemps la pompe d'aspiration se désamorçe. En revanche, si on arrête la pompe trop tôt, le pied de la colonne reste trop humide et on n'obtient pas un profil de teneur en eau uniforme dans la colonne.

Pendant la phase d'infiltration de la colonne, la difficulté consiste à estimer correctement la durée de la phase transitoire, t_r , c'est à dire le moment où on obtient un profil de teneur en eau quasi-uniforme : $\theta(z) = \theta_r$. Si on redémarre trop tôt la pompe d'aspiration le haut de la colonne reste trop sec, si on redémarre trop tard la pompe d'aspiration, le bas de la colonne est trop humide.

Enfin, la dernière difficulté consiste à régler un débit de fonctionnement des pompes d'alimentation et d'aspiration rigoureusement identique. Etant donné la durée des essais de migration (plusieurs semaines), même une très faible différence conduit soit à l'assèchement progressif, soit à la saturation progressive (voire au débordement...) de la colonne. Les débits entrant et sortant doivent être contrôlés et ajustés au besoin en permanence.

Nous avons déterminé grâce au logiciel de calcul EDF, ESTEL-2D, la durée de la phase transitoire d'infiltration en estimant les paramètres des courbes caractéristiques $h(\theta)$ et $K(\theta)$ pour notre sol. La technique d'estimation utilisée est celle d'Haverkamp et al., 2000 (c.f. Annexe I), les résultats de l'estimation sont présentés en Annexe II-2. Le Tableau II-2 fournit les principaux résultats des calculs réalisés avec ESTEL-2D. Ces résultats ont servis de base au dimensionnement des expériences en conditions non saturées.

$h_{\text{bord}} = -39 \text{ cm}$	$h_{\text{bord}} = -50 \text{ cm}$	$h_{\text{bord}} = -70 \text{ cm}$
$q_{\text{bord}} = 2,79 \text{ cm/h}$	$q_{\text{bord}} = 1,08 \text{ cm/h}$	$q_{\text{bord}} = 0,17 \text{ cm/h}$
$Q = 55 \text{ ml/h}$	$Q = 21 \text{ ml/h}$	$Q = 3 \text{ ml/h}$
$\theta \text{ final} = 0,26$	$\theta \text{ final} = 0,20$	$\theta \text{ final} = 0,12$
Durée de la phase transitoire : 1h30min	Durée de la phase transitoire : 2h	Durée de la phase transitoire : > 6h

Tableau II-2

Synthèse des résultats de calculs d'ESTEL-2D pour l'estimation de la durée de la phase d'infiltration en fonction de la teneur en eau visée.

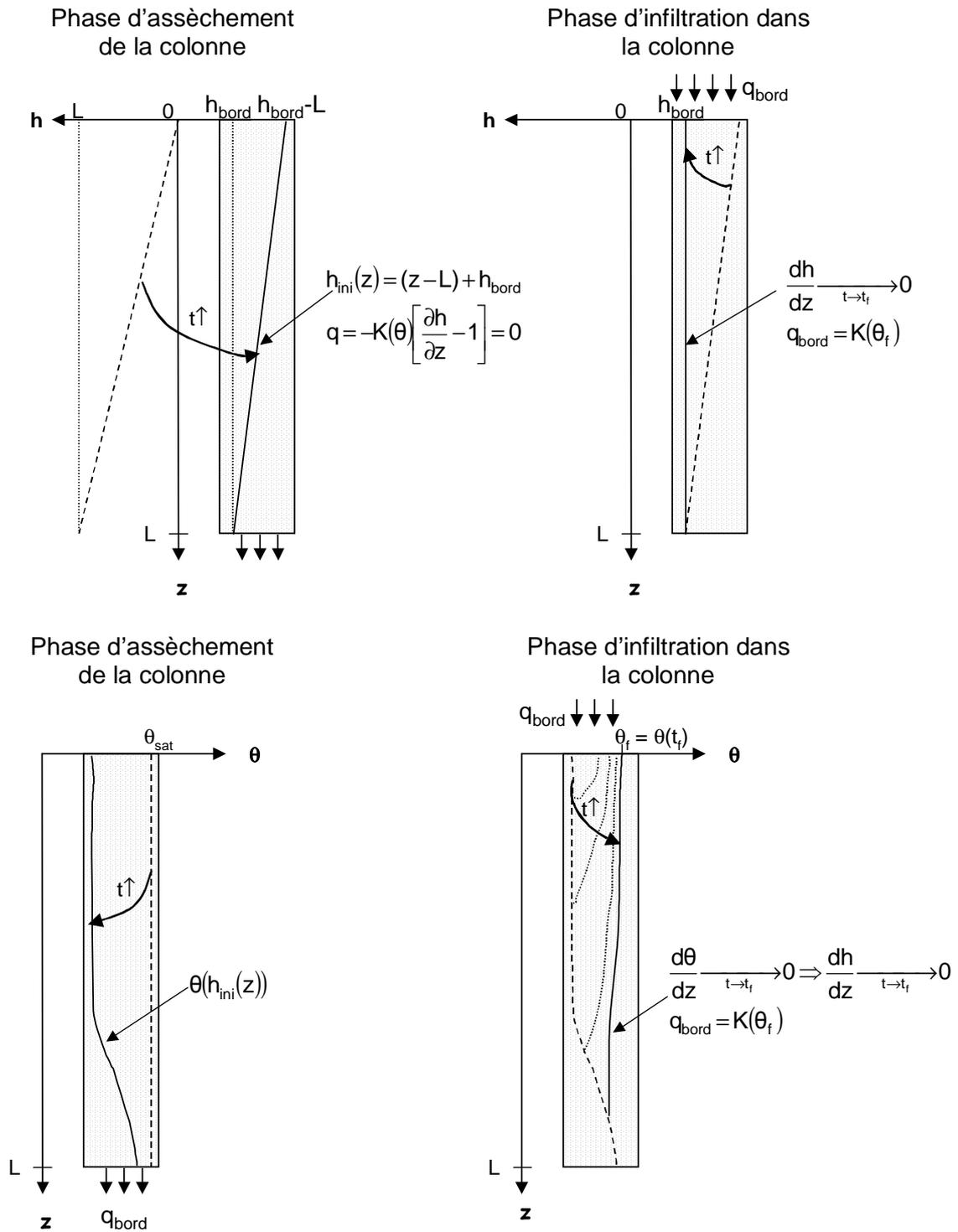


Figure II-14

Evolution des profils $h(z)$ et $\theta(z)$ pendant les phases transitoires d'assèchement et d'infiltration de la colonne non saturée qui précèdent la mise en place du régime d'écoulement permanent, avec un profil de teneur en eau uniforme.

2.3.2. Détermination de la relation $K(\theta)$ pour le matériau de l'étude

Figure II-14, on constate qu'à la fin de la mise en place du régime permanent dans la colonne, la vitesse de Darcy imposée par l'intermédiaire des pompes est égale à $K(\theta_i)$. Grâce au banc gamma IRSN, nous mesurons directement θ (avec une précision relative de l'ordre de 10 %). La vitesse de Darcy est connue : $q = Q/S$, S étant la section de la colonne et Q le débit nominal des pompes. Nous avons mesuré la courbe $K(\theta)$ sur une colonne fabriquée suivant le protocole décrit au paragraphe 2.2. La teneur en eau à saturation de la colonne déterminée par traçage est 0,31. La Figure II-15 représente les résultats obtenus sur notre échantillon de sol (ZATEO-SAT) ainsi que l'ajustement du modèle de Brooks et Corey (équation I-41). Les paramètres ajustés du modèle sont : $K_{sat} = 174,5$ cm/h et $\eta = 9,719$.

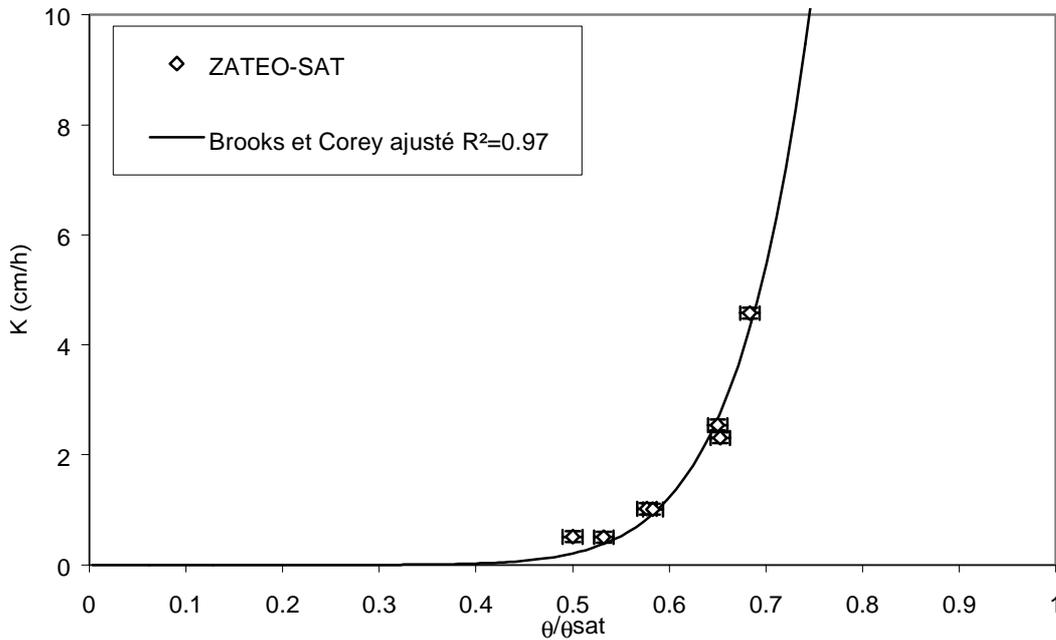


Figure II-15

Ajustement du modèle de Brooks et Corey pour la courbe caractéristique de conductivité hydraulique d'une colonne de sable ZATEO-SAT ($\theta_{sat} = 0,31$).

2.4. Acquisition de profils d'activité

2.4.1. Etalonnage et intercomparaison compteurs/sonde

La colonne se déplace devant la sonde gamma. Comme le montre la Figure II-16, la sonde intègre à la cote z l'activité d'un volume de colonne correspondant à un cône d'ouverture qui est défini par la géométrie du collimateur et fournit un point du profil $P(z)$. La réponse, $P(z)$, exprimée en coups par seconde (cps) corrigés du bruit de fond est liée à l'activité dans la colonne, $A(z)$, par un produit de convolution (Berne et al., 2001) : $P(z) = I \otimes A(z) = \int_{-h}^h A(z-k) \cdot I(k) dk$ où $I(k)$ est la réponse impulsionnelle de la sonde gamma. On peut l'évaluer expérimentalement à l'aide d'une

« source ponctuelle » constituée d'une pastille de même diamètre que la colonne, d'activité connue et d'épaisseur négligeable (en pratique, inférieure à celle de l'ouverture du collimateur : 5 mm).

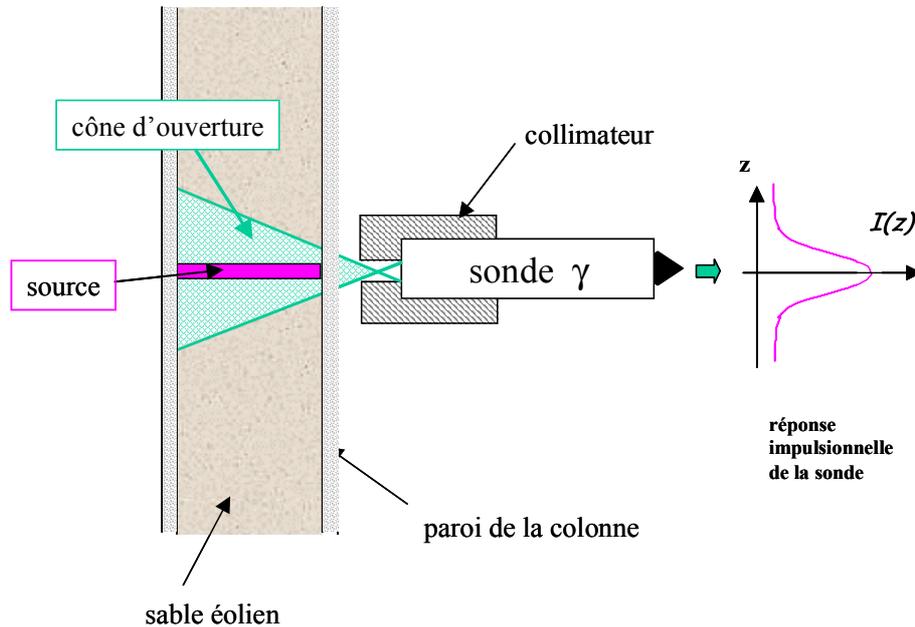


Figure II-16

Cône d'ouverture de la sonde gamma.
(extrait de Barthès et al., 2003).

En toute rigueur, retrouver $A(z)$ à partir de $P(z)$ nécessite une déconvolution. Dans la pratique, on considère que la courbe $I(k)$ est suffisamment étroite pour être assimilable à une fonction de Dirac et on confond $A(z)$ et $P(z)$.

On admet que la réponse de la sonde est linéaire et que $P(z)$ est directement proportionnelle à la concentration totale de soluté dans la colonne : $P(z) = a.C_t(z)$ où a est le coefficient de couplage en cps.L.mol^{-1} .

Connaissant la quantité totale de traceur injectée : $C_0 V_{\text{injecté}}$ (équivalente à un nombre de moles), on intègre sur toute sa hauteur la réponse $P(z)$ obtenue à un instant où le traceur est entièrement dans la colonne. On admet par linéarité que :
$$S \int_0^L P(z) dz = a C_0 V_{\text{injecté}}$$
 et on en déduit ainsi le coefficient de couplage, a . On reconstitue les profils de concentration totale $C_t(z)$ dans la colonne à un instant donné t à partir de $P(z)$.

Les mesures d'activité dans la phase liquide sont effectuées à l'aide d'un compteur γ (1480 WIZARD™, Wallac) ou de la cellule du FLO-ONE (500Tr Series, Packard). L'étalonnage de ces appareils est effectué avec des dilutions successives de la solution d'injection de concentration C_0 constante ; on obtient ainsi la courbe d'étalonnage reliant la concentration en traceur dans la phase liquide aux comptages.

2.4.2. Reconstitution de la courbe de percée à partir des profils d'activité

Dans certaines conditions expérimentales, les temps de séjour moyens sont très longs (plusieurs mois), il est alors difficile d'obtenir une courbe de percée. C'est le cas, par exemple, lorsqu'on utilise des colonnes de grandes dimensions et des éléments fortement interagissant avec la matrice solide. On cherche donc à exploiter quantitativement les profils gamma enregistrés le long de la colonne au cours du traçage.

Nous avons réalisé une validation croisée des procédures d'étalonnage des différents moyens de mesure de l'activité utilisés : compteur gamma ou cellule du FLO-ONE d'une part et sonde gamma d'autre part, en comparant la courbe de percée expérimentale et la courbe de percée déduite des profils d'activité volumique. Si on dispose de profils $C_t(z)$ enregistrés le long de la colonne au cours du traçage, on obtient en intégrant cette fonction sur la hauteur L de la colonne une fonction, $R(t) = \int_0^L C_t(z,t) dz$ (en mol) qui croît jusqu'à atteindre un palier, R_{tot} , correspondant à la quantité totale de traceur injectée (c.f. Figure II-16).

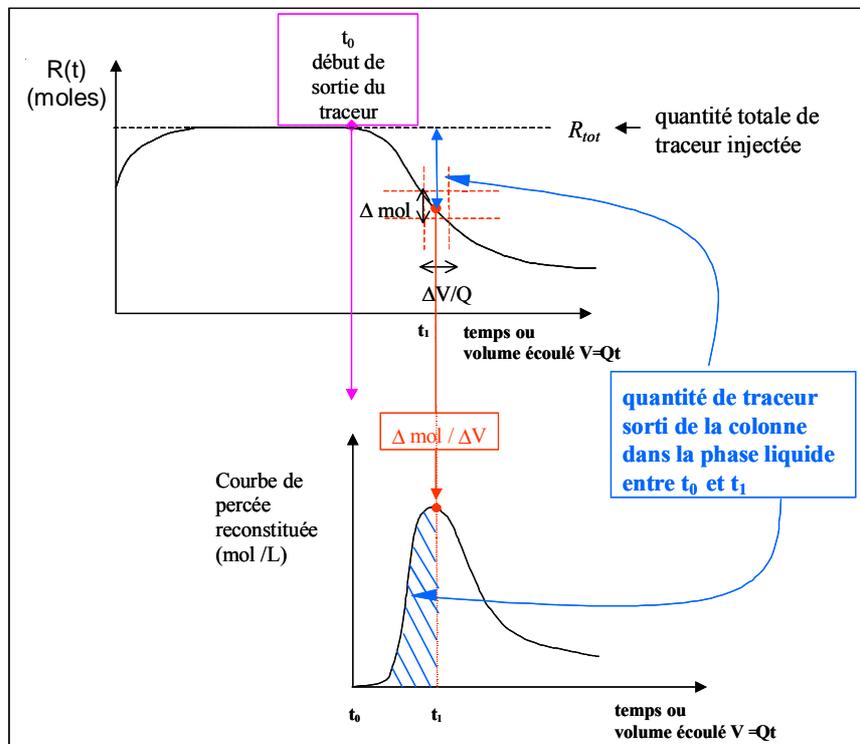


Figure II-17

**Reconstitution de la courbe de percée du soluté à partir des profils de concentration totale.
(extrait de Barthès et al., 2003).**

La fonction $R(t)$ commence à décroître à partir du moment où le traceur sort de la colonne. $R_{tot} - R(t)$ représente alors la quantité de traceur sorti de la colonne à l'instant t . En dérivant par rapport au temps et en divisant par le débit on obtient la courbe de percée : $C_{aq}(t) = \frac{1}{Q} \frac{\partial(R_{tot} - R)}{\partial t}$.

Nous avons comparé les courbes de percée du Cs-134 mesurée directement en sortie d'une colonne saturée et calculée par cette méthode (c.f. Chapitre III), de façon à valider les

procédures d'étalonnage de la sonde gamma. Il est donc permis d'exploiter quantitativement les données « profils », $C_t(z)$ en mol/l, en utilisant des outils adaptés comme PHREEQC par exemple.

C. ETUDE EN REACTEUR OUVERT

1. PRINCIPE DE MESURE DES PARAMETRES DESCRIPTIFS DE LA REACTION DE SORPTION

Ce paragraphe présente la méthodologie développée dans le cadre de ce travail de thèse pour l'étude de la réaction d'une espèce chimique en solution au contact d'un matériau solide grâce à l'utilisation d'un réacteur ouvert parfaitement mélangé ou réacteur à flux continu (pour des compléments, c.f. Szenknect et al., 2003).

Un réacteur est un conteneur fermé dans lequel l'échantillon solide est mis au contact de l'espèce étudiée en solution. Le réacteur ouvert parfaitement mélangé est traversé par un flux constant de solution, il est ouvert au transfert de masse avec le milieu extérieur. Lorsque le régime d'écoulement de solvant est permanent, on injecte le soluté étudié à l'entrée du réacteur et on enregistre les variations de la concentration de soluté en sortie. Cette technique expérimentale est destinée en particulier à l'étude des phases transitoires des réactions chimiques à l'interface solide-liquide.

L'utilisation du réacteur ouvert permet de déterminer la loi de distribution de soluté entre les phases solide et liquide et les lois cinétiques de sorption en modifiant d'une part les variables explicatives du phénomène de sorption et d'autre part le temps de séjour de l'eau dans le réacteur.

Cette technique facilite la maîtrise des paramètres physico-chimiques ayant une influence sur le phénomène de sorption pendant toute la durée de l'expérience (température, pH, composition de la solution, composition de l'échangeur). L'utilisation du réacteur permet l'étude de la réversibilité des réactions en limitant notablement les sources d'erreurs expérimentales par rapport à la technique des tubes à essais qui nécessite un nombre important de manipulations. L'expérimentation en tubes à essais constitue toutefois une étape préliminaire indispensable au dimensionnement des expériences en réacteur ouvert.

Pour un réacteur idéal (c'est à dire parfaitement mélangé), la concentration de soluté dans le réacteur, $[M]_{aq}(t)$ est à tout instant égale à la concentration en sortie (Figure II-18).

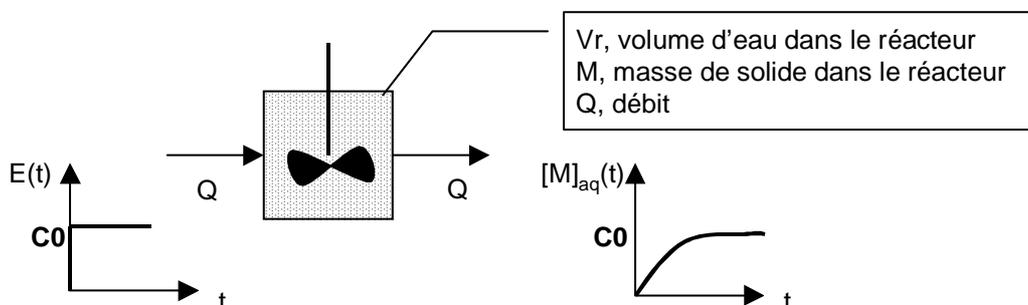


Figure II-18

Principe de fonctionnement du réacteur ouvert parfaitement agité.

La conservation de la masse d'élément, M, contenue dans le réacteur donne :

$$\frac{d[M]_t}{dt} = \frac{Q}{V_r} (C_0 - [M]_{aq}) \quad \text{équation II-16}$$

Dans le cas où M se comporte comme un traceur de l'écoulement (pas de réactions chimiques, pas d'interactions avec le solide), $[M]_t = [M]_{aq} = T(t)$. La réponse du réacteur à un échelon $E(t)$ de concentration de soluté (à $t = 0$; la concentration en entrée de réacteur passe de 0 à C_0) est alors :

$$T(t) = C_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_s}\right) \right] \quad \text{équation II-17}$$

avec $T_s = \frac{V_r}{Q}$, temps de séjour du traceur de l'écoulement dans le réacteur.

On ajuste (par la méthode des moindres carrés) le paramètre T_s de ce modèle sur la réponse du réacteur à l'injection d'un échelon de concentration d'un traceur de l'écoulement. On compare alors le temps de séjour de l'eau dans le réacteur déterminé par le traçage avec le temps de séjour théorique calculé à partir de la mesure du volume interne du réacteur.

En se plaçant dans le cas où $T_s \gg T_{réac}$, temps caractéristique de la réaction, l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique est vérifiée pour la réaction de sorption étudiée. L'allure de la réponse du réacteur à un échelon de concentration de soluté réactif dépend alors de la forme de l'isotherme de sorption.

En se plaçant dans le cas où $T_s \approx T_{réac}$, l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique n'est pas vérifiée pour la réaction de sorption étudiée. L'allure de la réponse du réacteur à un échelon de concentration de soluté réactif dépend alors de la forme de l'isotherme de sorption et de la cinétique de la réaction de sorption.

En se plaçant dans le cas où $T_s \ll T_{réac}$, l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique n'est pas vérifiée pour la réaction de sorption étudiée. Le temps de contact entre le solide et le soluté est trop petit pour que la réaction ait lieu. Dans ce cas, la courbe de percée du soluté se rapproche de la courbe de percée d'un traceur de l'écoulement.

2. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental développé au DTEN/SAT est inspiré du réacteur imaginé par Van Capellen et al. 1997a, 1997b et également utilisé par Martin-Garin et al., 2003. Il a l'avantage de s'adapter à un très grand nombre de sols naturels quelle que soit leur texture.

Ce dispositif comprend :

- un système d'alimentation du réacteur à débit constant (pompe Pharmacia P-500),
- un système d'injection permettant la maîtrise des variations de concentration de soluté en entrée du réacteur,
- un système d'agitation externe évitant l'altération de la surface des particules de sol par abrasion dans le réacteur,
- un système de filtration et de décolmatage des filtres placés en entrée et en sortie du réacteur permettant de travailler avec des particules fines,
- le réacteur fabriqué à partir de matériaux chimiquement inertes,

- un système de suivi en continu des paramètres physico-chimiques ayant une influence sur le phénomène de sorption (température, pH, conductivité de la solution, concentrations des solutés en sortie du réacteur...)

Ce dispositif expérimental est schématisé Figure II-19 :

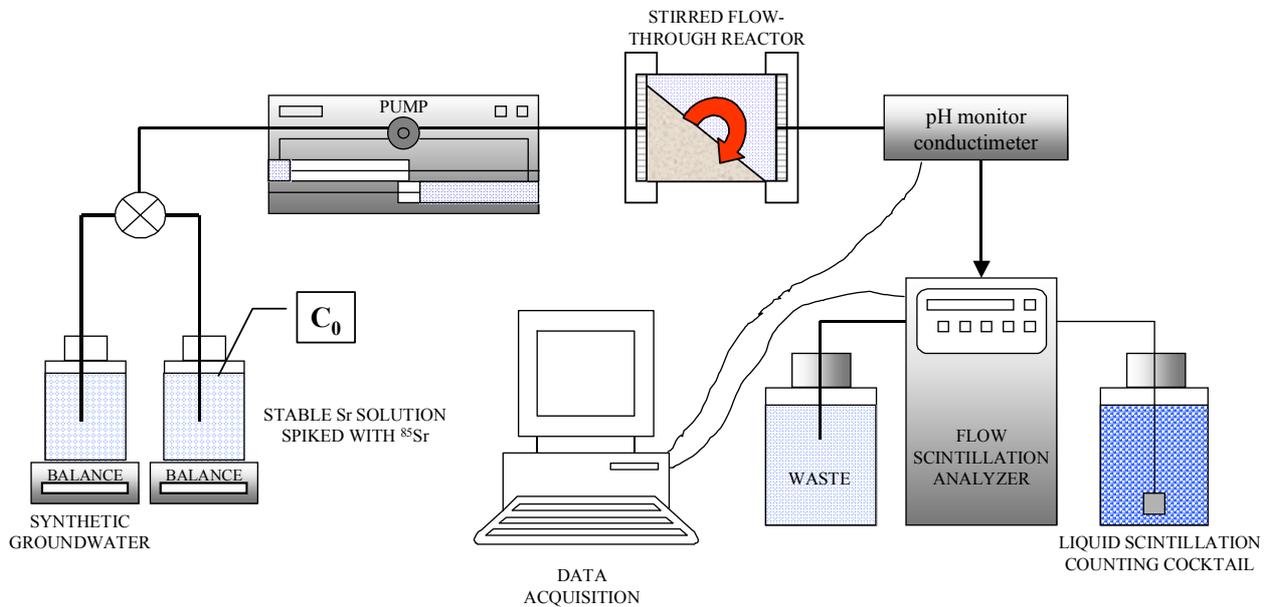


Figure II-19

Schéma de montage du réacteur ouvert parfaitement agité.

Les deux réservoirs qui alimentent alternativement le système, contiennent respectivement l'eau d'alimentation du réacteur ne contenant pas l'élément étudié, et l'eau d'alimentation contenant le soluté interagissant avec la matrice solide à une concentration C_0 .

3. DIMENSIONNEMENT DES EXPERIENCES EN REACTEUR OUVERT ET PROTOCOLE

3.1. Dimensionnement

L'objectif de ce paragraphe sur le dimensionnement des expériences en réacteur ouvert est de donner des éléments afin d'estimer la faisabilité d'un essai, sa durée et son coût. Un certain nombre de données sont nécessaires pour le dimensionnement d'un essai en réacteur ouvert :

- la granulométrie du milieu poreux,
- un ordre de grandeur de l'affinité du solide pour l'élément,
- une gamme de concentration dans laquelle choisir C_0 ,
- un ordre de grandeur du temps caractéristique de la réaction,
- une idée sur les variables explicatives de la réaction de sorption étudiée.

L'ensemble de ces données doit nous permettre de déterminer :

- la taille de l'échantillon,
- la taille du réacteur,
- les débits,
- le volume et les concentrations des solutions à préparer,
- les variables physico-chimiques à enregistrer en sortie de réacteur,
- les techniques d'analyses et les appareils de mesures adaptés.

3.1.1. Taille de l'échantillon solide

L'échantillon introduit dans le réacteur doit être représentatif du milieu poreux étudié. Plus précisément, la taille de l'échantillon dépend de la granulométrie du milieu étudié. Dans le meilleur des cas toutes les classes granulométriques sont représentées dans leur proportion « naturelle ». L'échantillon le plus petit possible contient alors une seule particule du diamètre maximum. En cas de doute sur la représentativité d'un tel échantillon, on peut toujours multiplier les expériences avec des échantillons différents. Il est également envisageable de fabriquer un réacteur de taille adaptée à la taille de l'échantillon jugé représentatif du milieu poreux étudié.

Le réacteur fabriqué à la SAT est bien adapté à un échantillon de quelques cm^3 , il est donc plutôt conçu pour des particules de diamètre compris entre 5 mm et $0,5 \mu\text{m}$ (domaine des sables fins).

3.1.2. Temps de séjour dans le réacteur

La taille du réacteur est non seulement liée à la taille de l'échantillon de sol représentatif, mais aussi à la gamme de temps de séjour de l'eau, T_s que l'on souhaite décrire connaissant la gamme de débits fournis par la pompe. La gamme des temps de séjour est fixée grâce à l'estimation faite du temps caractéristique de la réaction, selon que l'on veut se placer dans les conditions où l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique est vérifiée ($T_{\text{réac}} \ll T_s$) ou dans les conditions de mise en évidence de la cinétique de réaction ($T_{\text{réac}} \approx T_s$).

Le dispositif expérimental mis au point dans le cadre de cette étude, permet de décrire une gamme de T_s allant de quelques minutes à 30 h environ.

3.1.3. Volumes des solutions d'alimentation et durée des essais

Le volume de la solution de concentration C_0 à préparer doit être suffisant pour alimenter le réacteur en continu pendant l'intégralité de la phase de sorption, c'est à dire jusqu'à la mise en place du régime permanent. Nous avons vu qu'à un débit donné, la mise en place du régime permanent était d'autant plus lente que la quantité de soluté sorbé par unité de masse de solide en équilibre avec C_0 était importante. Autrement dit, le volume de solution à préparer, V_0 dépend de $C_s(C_0)$. La durée de l'essai, V_0/Q est donc d'autant plus grande que l'on travaille à un débit faible.

On retiendra donc pour dimensionner un essai, qu'on ne maîtrise pas le volume d'effluent produit au cours de l'expérience car il dépend entièrement du milieu poreux étudié et de son affinité pour l'élément étudié, mais que l'on peut avoir une marge de manœuvre sur la durée de l'essai en jouant sur le débit. Le volume d'effluent produit est un paramètre important dans le calcul

du coût de l'essai lorsqu'il s'agit par exemple de solutions radioactives nécessitant un traitement onéreux.

3.2. Déroulement des expériences

3.2.1. Caractérisation de l'hydrodynamique

Les expériences réalisées doivent être thermostatées. Avant chaque remplissage le réacteur doit être soigneusement nettoyé avec de l'acide nitrique à 5 % puis rincé à l'eau ultra-pure et séché.

Avant chaque injection on procède à la mise en contact prolongé du sol avec l'eau d'alimentation jusqu'à stabilisation des variables mesurées en continu en sortie du réacteur.

On teste les performances du réacteur en imposant en entrée un échelon de concentration d'un traceur de l'eau (de l'eau tritiée par exemple). Une fois le régime permanent atteint, on injecte à nouveau dans le réacteur de l'eau d'alimentation ne contenant pas le traceur de l'écoulement tout en poursuivant l'enregistrement de la concentration en sortie de réacteur (utile pour les expériences de désorption). On détermine le temps de résidence d'un traceur de l'écoulement (T_s), en présence et en absence de sol. Si le réacteur est suffisamment bien agité et le volume de l'échantillon solide faible par rapport au volume intérieur du réacteur, la présence des particules solides n'influence pratiquement pas T_s qui dépend alors uniquement de Q . On choisit la masse de l'échantillon pour se placer dans ces conditions.

On vérifie le caractère « idéal » du réacteur en ajustant le modèle décrit précédemment (équation II-17).

3.2.2. Etude de la cinétique d'interaction

On propose dans un premier temps de fixer la concentration de soluté en entrée du réacteur, C_0 (au milieu des gammes de concentrations choisies) et de faire varier le débit d'injection.

Il est important de s'assurer qu'il n'y a pas de fixation de soluté sur les parois du réacteur et dans les tubes capillaires, en injectant les solutions préparées dans le réacteur vide et en calculant le bilan de matière.

Le choix du débit de départ est donné par l'estimation du temps caractéristique de la réaction de sorption, $T_{réac}$. On peut avoir une idée de l'ordre de grandeur de $T_{réac}$ grâce aux résultats obtenus en tubes à essais. On choisit Q de sorte que : $T_s = Vr/Q \approx T_{réac}$.

Voici l'enchaînement des tâches à réaliser pour chaque débit testé:

- injection d'eau d'alimentation jusqu'à stabilisation des variables physico-chimiques enregistrées en sortie de réacteur (pH, conductivité, concentrations des ions majeurs...),
- injection d'eau tritiée à Q choisi jusqu'à obtention du régime permanent, puis injection d'eau d'alimentation jusqu'à ce que l'activité de tritium revienne au niveau du bruit de fond,
- injection de la solution contenant l'élément réactif à la concentration C_0 choisie, jusqu'à obtention du régime permanent ($[M]_{aq} = C_0$ en sortie). Il faut préparer des volumes de solution suffisants,

- injection d'eau d'alimentation au même débit pour l'étude de la désorption, jusqu'à ce que $[M]_{aq}$ en sortie revienne au niveau du bruit de fond,
- si la totalité du soluté fixé a pu être désorbée, on réutilise le même échantillon de sol en modifiant simplement le débit, et on répète l'enchaînement des tâches à partir du deuxième point. Sinon, on vide le réacteur, on le nettoie soigneusement et on le remplit à nouveau de sol sec. On répète alors l'enchaînement des tâches à partir du premier point à un débit différent.
- on cherchera ensuite un modèle permettant de décrire l'évolution de la concentration en sortie de réacteur, fonction du temps de séjour de l'eau.

3.2.3. Détermination des isothermes de sorption et de désorption

Après l'étude de la cinétique de sorption, il est possible de se placer dans les conditions où l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique est vérifiée. Pratiquement, on choisit Q de sorte que : $T_s = Vr/Q \gg T_{réac}$. Soit Q_{min} ce débit.

Il n'est pas nécessaire de renouveler l'injection d'eau tritiée à Q_{min} si on utilise le même réacteur que précédemment.

Pour déterminer la loi d'équilibre pour la réaction de sorption à Q_{min} , on répète pour chaque concentration C_0 de la gamme testée, la procédure suivante :

- injection d'eau d'alimentation jusqu'à stabilisation des variables physico-chimiques enregistrées en sortie de réacteur,
- injection à Q_{min} de la solution contenant l'élément réactif à la concentration C_0 jusqu'à obtention du régime permanent ($[M]_{aq} = C_0$),
- injection d'eau d'alimentation à Q_{min} jusqu'à ce que $[M]_{aq}$ en sortie de réacteur revienne au niveau du bruit de fond,
- si la totalité du soluté fixé a pu être désorbée, on réutilise le même échantillon en modifiant simplement la concentration C_0 , et on répète l'enchaînement des tâches à partir du deuxième point. Sinon, on vide le réacteur, on le nettoie soigneusement et on le remplit à nouveau de sol sec. On répète alors l'enchaînement des tâches à partir du premier point avec une solution plus concentrée.
- on cherche ensuite un modèle permettant de décrire l'évolution de la concentration en sortie de réacteur, fonction de C_0 .

3.3. Calcul des bilans de matière

L'utilisation du réacteur ouvert permet l'étude de la réversibilité de la réaction de sorption en comparant dans un premier temps les quantités sorbée et désorbée.

Si l'étude du front « montant » de concentration $[M]_{aq}$ en sortie de réacteur permet de déterminer un modèle pour la réaction de sorption, l'étude du front descendant permet de déterminer un modèle pour la réaction de désorption.

En sorption, lorsqu'on atteint le régime permanent, la concentration de soluté en sortie du réacteur, $[M]_{aq}$ se maintient à une valeur constante égale à la concentration C_0 . La différence d'aires entre la courbe de réponse en coordonnées normalisées du réacteur à un échelon de concentration de soluté et celle d'un traceur inerte, correspond alors à la quantité de soluté sorbé en équilibre avec C_0 .

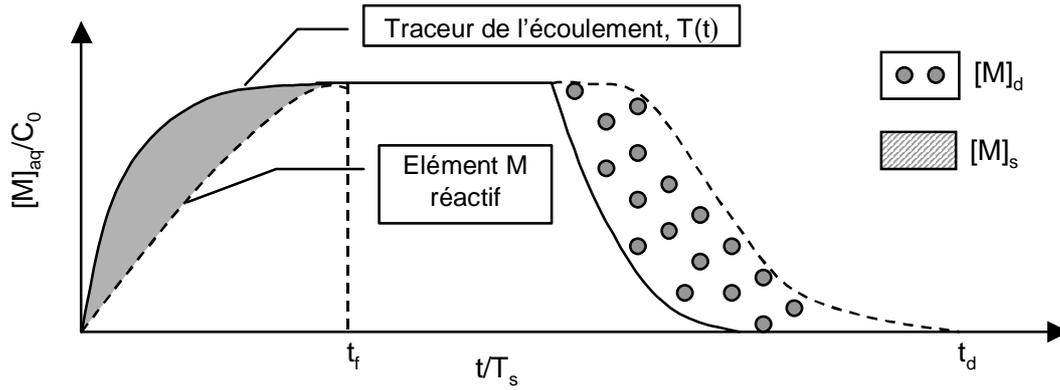


Figure II-20

Calcul de la concentration de soluté fixé sur le solide et de la concentration de soluté désorbé du solide.

La quantité de soluté sorbé par unité de masse de solide entre $t = 0$ et t_f est donnée par :

$$[M]_s = \frac{QC_0[A_T(t_f) - A_M(t_f)]}{M} \text{ en mol/kg}$$

équation II-18

$$\text{avec } A_T(t_f) = \frac{1}{C_0} \int_0^{t_f} T(t) dt \text{ et } A_M(t_f) = \frac{1}{C_0} \int_0^{t_f} [M]_{aq}(t) dt$$

La quantité de soluté désorbé par unité de masse de solide peut être calculée par :

$$[M]_d(t_d) = \frac{QC_0(A'_M(t_d) - A'_T(t_d))}{M} \text{ en mol/kg}$$

équation II-19

$$\text{avec } A'_M(t_d) = \frac{1}{C_0} \int_{t_f}^{t_d} [M]_{aq}(t) dt \text{ et } A'_T(t_d) = \frac{1}{C_0} \int_{t_f}^{t_d} T(t) dt$$

D. ETUDE EN CONDITIONS STATIQUES

Nous avons également mené une étude des réactions de sorption du Cs et du Sr (en collaboration avec IRSN/LESTs) à la surface des particules de sable de Pripjat en tubes à essais. L'objectif de cette étude est de déterminer l'isotherme de sorption de ces 2 éléments en solution dans l'eau synthétique de Tchernobyl. Cette étude préliminaire doit nous aider à dimensionner les expériences en conditions dynamiques (colonne et réacteur ouvert) qui suivent, et en particulier, nous permettre d'estimer les facteurs de retard et la durée des essais.

Les expériences en tubes à essais se sont déroulées en 2 temps :

- étude rapide de la cinétique de sorption, afin d'estimer la durée de contact sol/soluté minimum pour la détermination de l'isotherme de sorption,
- détermination des isothermes de sorption pour les deux éléments.

Le protocole détaillé des essais en batchs a été décrit dans Devol-Brown et al., 2002 et s'inspire très largement de celui de Reynolds et al., 1981. Nous résumons donc ici uniquement les conditions expérimentales :

- le rapport solide/liquide est 10 g de sable pour 10 ml de solution,
- la température maintenue pendant toute la durée des essais est 21 ± 2 °C,
- les solutions mises au contact du sable sont préparées dans de l'eau synthétique de Tchernobyl par dissolution de sels de CsCl et de $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$. Une fois les solutions inactives préparées, on ajoute en quantité négligeable l'isotope radioactif choisi (Cs-134 ou Sr-85) de façon à obtenir une activité volumique suffisante.
- les gammes de concentrations initiales sont, pour le Cs de $5 \cdot 10^{-10}$ à 10^{-3} mol/l et pour le Sr de 10^{-9} à 10^{-4} mol/l. La plus faible concentration de la gamme est fixée par l'ajout de la solution radioactive seule, de façon à obtenir l'activité volumique voulue.
- la durée de contact sol/soluté est de l'ordre de 24 h,
- la phase solide et la phase liquide sont séparées par centrifugation (pendant 10 min à 45 000 g et à la température souhaitée). A la suite de quoi, on dose la quantité de radioéléments restant en solution dans le surnageant.

Pour déterminer la quantité de radioélément fixé on procédera de la façon suivante : par exemple pour le césium,

$$[\text{Cs}]_{\text{aq}} = \frac{A(^{134}\text{Cs})}{A^0(^{134}\text{Cs})} [\text{Cs}]_{\text{aq}}^0 \text{ en mol/l}$$

équation II-20

$$[\text{Cs}]_{\text{sorbé}} = \frac{V([\text{Cs}]_{\text{aq}}^0 - [\text{Cs}]_{\text{aq}})}{M} \text{ en mol/kg}$$

$A^0(^{134}\text{Cs})$ désigne l'activité volumique initiale de Cs-134 en solution (Bq/l), $A(^{134}\text{Cs})$ désigne l'activité volumique finale de Cs-134 en solution (Bq/l), $[\text{Cs}]_{\text{aq}}^0$ désigne la concentration initiale de Cs en solution (mol/l), $[\text{Cs}]_{\text{aq}}$ désigne la concentration finale de Cs en solution (mol/l), V désigne le volume de solution (l) et M la masse de sable (kg).

Les activités initiales et les concentrations initiales de Cs sont présentées en Annexe II-3. Pour le Sr on se reportera à Devol-Brown et al., 2002 et Chapitre III, partie A.

E. SYNTHESE

Ce chapitre méthodologique pose les bases de l'étude de la migration des deux éléments étudiés dans un milieu poreux structuré et simplifié. Les outils théoriques et expérimentaux présentés dans les deux chapitres précédents, nous ont permis d'aborder à l'échelle du laboratoire la caractérisation et la modélisation de l'écoulement d'eau dans le sable de Pripyat Zaton pour différentes valeurs de la teneur en eau et différentes vitesses d'écoulement. Ces outils nous permettent également, dans un deuxième temps, de caractériser et modéliser le transfert, en saturé et en non saturé, des deux éléments interagissant avec la matrice solide, dans des conditions physico-chimiques contrôlées.

Les résultats de l'ensemble des expériences réalisées en conditions statiques et en conditions dynamiques, en milieu poreux structuré saturé et insaturé sont présentés dans les deux chapitres suivants.

CHAPITRE III
SORPTION DU CESIUM ET DU
STRONTIUM SUR LE SABLE DE
PRIPYAT : ESSAIS EN CONDITIONS
STATIQUES ET DYNAMIQUES

SOMMAIRE

CHAPITRE III : SORPTION DU CS ET DU SR SUR LE SABLE DE PRIPYAT : ESSAIS EN CONDITIONS STATIQUES ET DYNAMIQUES

A. LE STRONTIUM.....	125
1. RESUME DE L'ARTICLE SOUMIS A JOURNAL OF CONTAMINANT HYDROLOGY	125
2. INTRODUCTION.....	128
3. MATERIALS AND METHODS.....	129
3.1. The soil	129
3.2. Synthetic groundwater and solutes.....	130
3.3. Batch experiments	131
3.4. Reactor experiments.....	132
3.5. Column experiments.....	134
4. DATA ANALYSIS AND MODELING.....	137
4.1. The interaction mechanism.....	137
4.2. Transport model.....	138
5. RESULTS AND DISCUSSION	140
5.1. Batch studies	140
5.2. Stirred flow-through reactor studies	142
5.2.1. BTCs of conservative tracer	142
5.2.2. Sorption and transport of strontium	143
5.2.3. Modeling the non linear and reversible sorption process by cationic exchange	147
5.3. Column studies	150
5.3.1. BTCs of inert tracer and hydrodynamic properties of the column	150
5.3.2. Sorption and transport of reactive tracer	151
6. DISCUSSION AND CONCLUSIONS	153
B. LE CESIUM	158
1. ESSAIS EN BATCHS	158
1.1. Les conditions d'essais.....	158
1.2. Estimation du temps de mise à l'équilibre du système sol/solution.....	158
1.3. Construction de l'isotherme de sorption.....	160
1.3.1. Les résultats obtenus en batchs.....	160
1.3.2. Modélisation de l'isotherme de sorption	162
2. ESSAIS EN REACTEUR OUVERT PARFAITEMENT AGITE.....	165
2.1. Les conditions expérimentales.....	166
2.2. Les résultats obtenus en réacteur ouvert.....	167
2.2.1. Hydrodynamique du réacteur ouvert	167
2.2.2. Cinétique et réversibilité de la réaction de sorption	168
2.2.3. Isotherme de sorption du Cs	170
2.3. Modélisation par un mécanisme à 2 types de sites de sorption.....	172
2.3.1. Equilibre thermodynamique dans le réacteur	172
2.3.2. Traitement cinétique de la sorption au niveau des sites particuliers	174
3. ESSAIS EN COLONNE SATUREE	177
3.1. Caractéristiques hydrodynamiques de la colonne	177

3.2.	Migration de Cs dans la colonne de sable de Pripyat	179
3.2.1.	Conditions expérimentales	179
3.2.2.	Evolution des profils de concentration totale en Cs	179
3.2.3.	Courbe de percée du Cs	180
3.2.4.	Autopsie de la colonne et bilans massiques	182
3.3.	Modélisation.....	183
3.3.1.	Choix des paramètres du modèle.....	183
3.3.2.	Simulations suivant l'hypothèse d'équilibre thermodynamique pour la réaction de sorption de Cs ⁺	185
3.3.3.	Simulations suivant l'hypothèse d'une cinétique pour la réaction de sorption sur les sites particuliers.....	186
4.	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	187

Sorption du Cs et du Sr sur le sable de Pripyat : essais en conditions statiques et dynamiques

L'objectif de ce chapitre est d'illustrer la méthodologie employée et de présenter les résultats expérimentaux obtenus afin de mettre en évidence les mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention du césium et du strontium à la surface des particules de sable éolien de Pripyat Zaton.

Les résultats présentés dans ce chapitre concernent les essais réalisés au laboratoire en conditions statiques (ou batchs) et en conditions dynamiques (réacteur ouvert et colonne). Nous avons choisi dans un premier temps d'étudier la rétention des deux éléments en milieu dispersé et en milieu structuré saturé en eau. Le chapitre IV a pour but d'illustrer l'influence du seul facteur teneur en eau sur le phénomène de rétention décrit et modélisé dans ce chapitre.

Le chapitre est scindé en deux parties, la première concerne le strontium et fait l'objet d'une publication et la seconde concerne le césium. La méthodologie utilisée est identique dans les deux cas.

A. LE STRONTIUM

1. RESUME DE L'ARTICLE SOUMIS A JOURNAL OF CONTAMINANT HYDROLOGY

Nous avons mis en oeuvre différentes techniques de laboratoire afin d'identifier et quantifier les mécanismes prédominants impliqués dans le transport réactif de strontium dans le sable éolien de Pripyat Zaton. Des expériences en tubes à essais ont été réalisées pour l'étude en conditions statiques de l'état d'équilibre de la réaction de sorption du strontium à la surface des particules de sable. Des essais en réacteur ouvert ont permis d'étudier en conditions dynamiques, la cinétique et la réversibilité de la réaction de sorption du strontium. Enfin, nous avons réalisé des expériences de migration du strontium dans une colonne saturée de sable de Pripyat. notre objectif principal était de comparer les résultats et d'établir un modèle déterministe permettant d'interpréter l'ensemble des résultats obtenus quelles que soient les conditions physico-chimiques régnant dans les différents systèmes.

Il apparaît à la suite de notre étude que les résultats issus des expériences en systèmes ouverts (réacteur et colonne) sont en très bon accord, bien que les rapports solide/liquide soient très différents et que l'échantillon de sol soit dispersé dans un cas et structuré dans l'autre. L'étude en réacteur ouvert a montré que le mécanisme de sorption du strontium à la surface des particules de sable est non linéaire, instantané et réversible dans nos conditions expérimentales. Les essais de migration de strontium radioactif en colonne ont été réalisés afin de mettre en évidence la compétition entre strontium stable et strontium radioactif pour la réaction de sorption et l'effet d'une variation de concentration de strontium stable en solution sur le facteur de retard du strontium radioactif. Les résultats obtenus en réacteur ouvert et en colonne ont été modélisés à l'aide du code couplé chimie-transport PHREEQC. Un modèle d'échange cationique a été élaboré pour décrire les résultats obtenus en réacteur ouvert. Les paramètres ayant été ajustés sur les résultats des essais en réacteur, nous avons utilisé ce modèle pour interpréter les résultats des expériences en colonne. En dissociant le strontium stable et le strontium radioactif, en conservant les paramètres du modèle d'échange élaboré à partir des résultats obtenus en réacteur, et en couplant

le modèle chimique au modèle de transport par convection-dispersion, nous avons pu décrire l'ensemble des courbes de percée du strontium radioactif.

L'étude en colonne a montré que la variable explicative principale pour le facteur de retard du strontium radioactif est la concentration en strontium stable initialement présente dans le système sol/solution, puis dans une moindre mesure les concentrations des cations divalents présents dans la solution (notamment Ca^{2+}). Sans contrôle des conditions initiales du système, il est difficile d'interpréter le phénomène de rétention du strontium radioactif. Ces observations nous ont permis d'avancer certaines hypothèses pour expliquer les différences observées entre les résultats obtenus en conditions statiques et en conditions dynamiques, en particulier, le nombre de sites d'échange accessibles à $^{85}\text{Sr}^{2+}$ varie d'un ordre de grandeur entre les expériences en tubes à essais et les expériences en colonne et réacteur ouvert. Nous avons montré qu'un grand nombre de « lavages » du sol étaient nécessaires afin de garantir l'état d'équilibre du système sol/solution au moment de l'introduction du strontium radioactif dans le système sol/solution. Des espèces inconnues initialement présentes à la surface du sol en concentration inconnue (notamment du strontium stable) sont relarguées et entrent en compétition avec l'élément étudié pour l'accès aux sites d'échange. Il faut donc procéder à de nombreuses analyses chimiques de la solution, avant et après l'introduction du strontium radioactif dans les tubes à essais, pour pouvoir interpréter et modéliser les résultats obtenus en « remontant » à la composition initiale de l'échangeur.

Dans les systèmes ouverts, la phase de pré-conditionnement du sol est suffisante pour garantir l'état d'équilibre dans le système sol/solution et le renouvellement constant de la solution d'alimentation assure le maintien des conditions physico-chimiques en cours d'expérience. On peut donc dire qu'il y a moins de variables inconnues dans le système ce qui facilite l'interprétation et la modélisation.

Les expériences réalisées ont montré que les paramètres ajustés du modèle d'échange d'ions varient fortement en fonction de la géochimie du système, en partie à cause de la nature du sol qui ne « tamponne » pas les effets des variations de concentrations des cations en compétition avec $^{85}\text{Sr}^{2+}$ pour l'accès aux sites d'échange. Les expériences réalisées dans des conditions physico-chimiques légèrement différentes (rapport m/V variable, composition initiale de l'échangeur et composition de la solution différentes) fournissent une gamme de variation pour ces paramètres. Des expériences complémentaires doivent être réalisées afin d'affiner le choix de ces paramètres. En particulier, la nature et la concentration des cations échangeables à la surface du sable doivent être déterminées précisément. Des essais de sorption du ^{85}Sr doivent être réalisés en batchs en contrôlant davantage la chimie de la solution en cours d'expérience et en travaillant dans une gamme de concentrations nettement supérieure de façon à déterminer la capacité de sorption du sol vis à vis du Sr (ou le comportement asymptotique de l'isotherme).

Competition with stable isotope and reactive transport of ^{85}Sr in a Chernobyl sand column : static and dynamic experiments and modeling.

Stéphanie Szenknect^{a,*}, Christophe Ardois^a, Jean-Paul Gaudet^{b,*}, Véronique Barthes^c

^a Laboratoire d'Etude des Stockages de Surface, IRSN/DPRE/SERGD, BP n°17, 92262 Fontenay aux Roses Cedex, France.

^b Laboratoire d'Etude des Transferts en Hydrologie et Environnement, CNRS/INPG/IRD/UJF-UMR 5564, BP n°53, 38041 Grenoble Cedex 9, France.

^c Section d'Application des Traceurs, CEA/DRT/DTEN, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France.

Abstract

The effects of nonlinear sorption and competition with major cations present in the soil solution on radioactive strontium transport in an eolian sand were examined. Three laboratory techniques were used to identify and quantify the chemical and hydrodynamic processes involved in strontium transport. Batch experiments were performed to study the chemical equilibrium state of the soil/solution system under static conditions. Stirred flow-through reactor experiments were performed to study the kinetics and reversibility of the strontium sorption reaction at the surface of solid particles under dynamic conditions. Lastly, strontium transport was studied in the structured porous medium under saturated flow conditions in laboratory columns. The major goal was to compare the results obtained under static and dynamic conditions, and to describe in a deterministic manner the predominant processes involved in radioactive strontium transport in such systems. Experiments under dynamic conditions, namely flow-through reactor and column experiments, were in very good agreement. However, the solid/liquid ratio was very different. Sand particles in the reactor were dispersed and shaken, whereas the sand sample was structured in the column. The experimental data obtained from the flow-through reactor study pointed to a nonlinear, instantaneous and reversible sorption process. Miscible displacement experiments were conducted to demonstrate the competition between stable and radioactive strontium, and its effect on the ^{85}Sr retardation factor. The results were modeled using the PHREEQC computer code. A suitable cation-exchange model was used to describe the solute/soil reaction. The model successfully described the results of the entire set of miscible displacement experiments using the same set of parameter values for the reaction calculations. The column study revealed that the stable Sr aqueous concentration was the most sensitive variable of the model, and that the initial state of the sand/solution system had also to be controlled to explain and describe the measured retardation factor of radioactive strontium. From these observations, propositions can be made to explain the discrepancies observed between some data obtained from static (or batches) and dynamic (reactor and column) experiments. For the most part, this study highlights difficulties encountered in controlling the solution and exchanger composition during the equilibrium period in the batch system. Desorbed antecedent species (stable Sr) are removed from the column or reactor in the flow system but continue to compete for sorption sites in the batch system. This will affect the exchange equilibrium in batch systems, but not in flow systems, because the solution phase composition is relatively constant. Batch experiments are simple and fast, and provide a very useful means of multiplying data. However, interpretation becomes difficult when different species compete for sorption sites in the soil/solution system. A combination of batches, flow-through reactor and column experiments, coupled with hydrogeochemical modeling, would seem to offer a very powerful tool for identifying and quantifying the predominant processes on a dm^3 scale, and provide a range of radioactive strontium retardation factor as a function of the geochemistry of the soil/solution system.

Keywords : solute transport, soil, isotope, non linear sorption, column, stirred flow-through reactor, batch, hydrogeochemical modeling.

* Corresponding authors. Fax : +33-4-76-82-50-01 ; e-mail addresses : gaudet@hmg.inpg.fr, szenknect@chart2.cea.fr.

2. INTRODUCTION

In mid 1999, the French Institute for Radiological Protection and Nuclear Safety (IRSN) began to manage the Chernobyl Pilot Site (CPS) project, which is scheduled to last four years. The project is organized through an international cooperation agreement between two Ukrainian (Institute of Geological Science and Institute of Agricultural Radiology) and two French institutes (IRSN and Atomic Energy Commission (CEA)). The project is aimed at characterizing and modeling radionuclide migration from the near-surface radioactive waste burial site (trench) containing dispersed nuclear fuel to soils and the geosphere (Dewiere et al., 2003).

The study site is located 2.5 km south-west of the Chernobyl Nuclear Power Plant. In 1987, this sector was earmarked for the interim storage of surface soil and contaminated tree trunks. These materials can be found in trenches a few meters deep. In 1999, one of these trenches (T22) was chosen by IRSN and its partners for carrying out experiments to validate basic models representing radionuclide transfer to soils and aquifers. Trench T22 and the top layer contain fuel particles that dissolve and release ^{90}Sr and ^{137}Cs , the two main radionuclides of interest in the project. For 15 years, radionuclides have been penetrating the unsaturated soil zone and the water table with the result that ^{90}Sr activity in the water table varies between 10 and 13000 Bq.l^{-1} , while the plume can be seen to spread over a few tens of meters downstream of trench T22 (Bugai et al., 2002). ^{137}Cs is strongly sorbed by the soil surrounding the trench, and ^{137}Cs activity is fixed in a few centimeters from the trench perimeter. The experimental study of Cs migration and the interaction mechanism with the soil surrounding the trench will be described more extensively in another paper.

Radionuclide mass (activity) transfer to the aquifer is controlled by the fuel particle mass (activity) available for the dissolution process, fuel dissolution mechanisms, waste material sorption parameters, sorption parameters and structure of the surrounding undisturbed, unsaturated soil layer, and the meteoric water inflow rate from the surface. The activity distribution in the waste burial site is very heterogeneous, as indicated by in-situ trench characterization data based on indirect measurements (waste beta/gamma-emission rate). Data concerning the unsaturated zone monitored over a 6-month period in 2000 and 2001 provides information on the regime of meteoric water infiltration to the aquifer. In particular, it follows that the annual infiltration recharge at the Pilot Site, ranging from 230 to 260 mm/y, is concentrated in a few periods during the year related to big summer rainstorms and the spring snowmelt period.

Prediction of contaminant transport in the subsurface is strongly influenced by the hydraulic and chemical properties of the soil, processes such as advective and diffusive transport, hydrodynamic dispersion, adsorption and desorption, as well as biological and chemical transformations (Brusseau, 1994; Fesch et al., 1998; Gabriel et al., 1998; Albrecht et al., 2003). Variability in the hydraulic and chemical properties of the soil can cause large spatial differences in rates of contaminant transport from the surface to the groundwater. This, together with the fact that water and radionuclides are unevenly distributed over the Pilot Site in spatial and temporal terms, has caused contaminants (^{90}Sr) to arrive at depths at varying times. In many cases, chemical effects are far more significant than hydraulic effects in explaining the differences in arrival times (Thomasson et al., 2003).

A number of solute transport models covering many of the hydraulic and chemical processes affecting transport through the subsurface already exist (for a recent review see Šimůnek et al., 2003). Use of these models on a field scale requires knowledge of many parameters used for describing underlying physical and chemical processes (Pang et al., 1999). The lack of parameter values, the recognized uncertainty relating to field-scale mechanisms responsible for solute movement in natural soils, and the questionable representativeness of samples (Jury et al., 1985) makes it very difficult to use comprehensive models for field-scale studies. The project partners therefore opted to use a simplified model for solute transport through the subsurface. They assumed that the conventional convective-dispersive transport equation,

where chemical interactions are represented by a single retardation factor (R), could successfully be used to make field-scale predictions of ^{90}Sr transport through the unsaturated zone and in the aquifer. Recent studies suggest that a range of R values should be used when adopting such a simple field approach in order to avoid underestimating the solute arrival times (Thomasson et al., 2003). In order to gain insight into the impact of various chemical mechanisms and processes on strontium arrival time, and define as narrow a range of retardation factors as possible, it was decided to perform experiments on the laboratory scale under closely controlled initial and limit conditions, and to use a comprehensive model on this reduced scale.

This work examined the effect of nonlinear sorption and competition with major cations present in the soil solution, on radioactive strontium transport in the eolian sand making up the unsaturated zone on the Pilot Site. Three main laboratory techniques were used to identify and quantify the chemical processes involved in strontium transport. Batch experiments were performed to study the chemical equilibrium state of the soil/solution system under static conditions. Stirred flow-through reactor experiments were conducted to study the kinetics and reversibility of the sorption reaction of strontium at the surface of solid particles under dynamic conditions. Lastly, the transport of strontium was studied in the structured porous medium under saturated flow conditions in laboratory columns.

The aim of the study was to compare the results obtained under static and dynamic conditions, as other researchers have frequently done in the past (Bajracharya et al., 1996; Fesch et al., 1998; Porro et al., 2000; Plassard et al., 2000; Tran et al., 2002), but focusing on the initial physical and chemical conditions in the soil/solution system and on the importance of experimentation and modeling feedback.

3. MATERIALS AND METHODS

3.1. The soil

The soil used was an eolian sandy deposit representative of the CPS subsurface. It was an average sample from Pripyat Zaton exposure, located 2 km north-east of the CPS. The geological characterization of the Pilot Site and its geological analog, Pripyat Zaton, demonstrated the continuity of the sedimentary suites on a regional scale. Moreover, the scale of the wind deposition phenomena covered more than a few kilometers. Sand from Pripyat Zaton was not contaminated with ^{90}Sr .

The soil sample was dry sieved and the < 1 mm fraction used for characterization and laboratory experiments (the > 1 mm fraction represented less than 1% of the total sample mass). Soil particle size distribution (Figure 1) was determined using a laser granulometer (Beckam-Coulter LS230, NF ISO 13320-1).

The main components of the soil were determined by chemical and X-ray diffraction analyses. The mineralogical composition of the sand by percentage mass was: 95-98% quartz, < 5% feldspar. The X-ray diffraction analysis of the isolated fine fraction revealed the presence of illite and kaolinite. The chemical composition of the sand by percentage abundance was: 95-98% SiO_2 , < 2% $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (measured by ICP-AES after acid digestion).

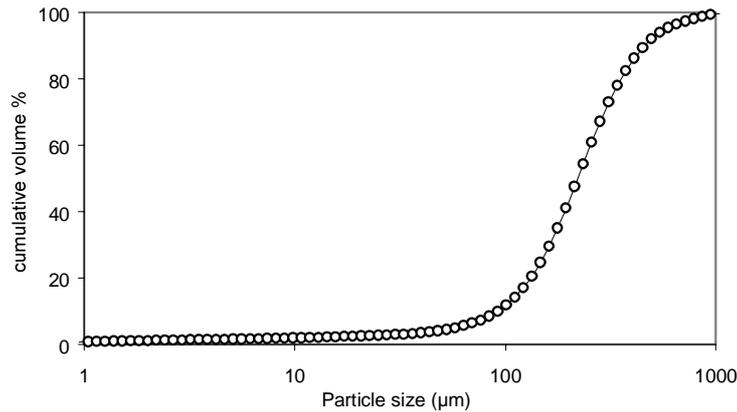


Figure 1: Cumulative size distribution by volume of studied eolian sand.

The cation exchange capacity (CEC) of the soil was determined using the sodium acetate saturation method (Metson, 1956), organic carbon content by wet combustion, and specific surface area by N₂ adsorption using the BET model (Beckam-Coulter SA3100). The results of all these analyses are shown in Table 1.

Sand particle density was assumed to be equal to that of quartz, i.e. 2.65 g/cm³ (Bolz et al., 1976, p 192).

Table 1:

Soil physical-chemical characteristics	
Main component:	quartz, 95-98 % in mass
Oxides:	SiO ₂ > 98 % ; Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ < 2 % in mass
Organic carbon content:	< 0.3 %
CEC:	1.25 meq/100 g
Specific surface area:	1.6 – 2.4 m ² /g
Solid particles specific density:	2.65 g/cm ³

3.2. Synthetic groundwater and solutes

All column, batch and reactor tests were conducted using synthetic groundwater, formulated to approximate the composition observed in CPS aquifer samples. Groundwater was used as a basis for these tests because ⁹⁰Sr movement in the CPS aquifer is of significant interest. Chemical compositions of synthetic groundwater and field samples are compared in Table 2. The concentrations of major cations chosen for synthetic water were in the range of field concentrations. The highest concentrations were measured in the wells located downstream of the trench. These concentrations were not representative of the equilibrium state but disturbed by leaching of the waste contained in the trench (maturation of organic matter). The composition of the water in equilibrium with the eolian sand was determined experimentally. The concentrations of

major cations were close to those of the synthetic water. The first conditioning stage of all column and reactor experiments was then reduced.

Table 2:

Comparison of Chernobyl Pilot Site aquifer and synthetic groundwater compositions. Average concentrations and standard deviations were calculated from 180 samples analysis by SAA. (# For Sr²⁺ results have been calculated only on 19 samples, others being under the minimum detectable level of 4.5 10⁻⁶ mol/l).

component	Synthetic groundwater	Pilot Site Aquifer			
	base chemistry mol/L	average mol/L	std deviation mol/L	min mol/L	max mol/L
Ca ²⁺	7.7 10 ⁻⁵ ± 1 10 ⁻⁵	3.56 10 ⁻⁴	4.4 10 ⁻⁴	4.97 10 ⁻⁵	1.98 10 ⁻³
K ⁺	5.9 10 ⁻⁵ ± 1 10 ⁻⁵	9.63 10 ⁻⁵	7.5 10 ⁻⁵	2.07 10 ⁻⁵	2.74 10 ⁻⁴
Na ⁺	5.7 10 ⁻⁵ ± 1 10 ⁻⁵	5.21 10 ⁻⁵	6.6 10 ⁻⁵	1.41 10 ⁻⁵	2.21 10 ⁻⁴
Mg ²⁺	2.1 10 ⁻⁵ ± 0.5 10 ⁻⁵	4.20 10 ⁻⁵	6.0 10 ⁻⁵	7.49 10 ⁻⁶	1.87 10 ⁻⁴
Sr ²⁺	0	8.43 10 ⁻⁶ #	6.85 10 ⁻⁶ #	4.91 10 ⁻⁶ #	3.71 10 ⁻⁵ #
Cl ⁻	4.0 10 ⁻⁵ ± 1 10 ⁻⁵				
SO ₄ ²⁻	1.1 10 ⁻⁴ ± 1 10 ⁻⁵				
Ionic strength	5.72 10 ⁻⁴				
pH	6.4 ± 0.2				

Synthetic groundwater was prepared by adding cations as sulfate salts to distilled, deionized water, except for K, which was added as chloride, and Ca as carbonate. The pH was adjusted to 6.4 ± 0.2 by adding 0.1 N H₂SO₄. The theoretical concentrations were then verified by chemical analysis with a capillary ion analyzer (Waters).

Known stable strontium concentration solutions were prepared by adding amounts of strontium chloride salt to the previous synthetic groundwater. A wide range of concentrations ranging from 10⁻³ mol/l to 10⁻⁹ mol/l was studied. Equilibrium speciation modeling was performed using the PHREEQC (Version 2) geochemical code (Parkhurst and Appelo, 1999) to check that the solutions in equilibrium with atmospheric CO₂ were undersaturated with respect to calcite (CaCO₃), strontianite (SrCO₃), celestite (SrSO₄) and SrCl₂(s).

For radiometric measurements, spiked strontium solutions were also prepared using ⁸⁵Sr as a radioactive tracer. This isotope was chosen as a tracer because its good gamma-emission of 514 keV and short radioactive half-life of 64.85 days lead to very low concentrations of 10⁻¹² to 10⁻⁸ mol/L in solution.

3.3. Batch experiments

Batch tests were performed at room temperature (22 ± 2 °C) in 16 ml polycarbonate tubes. For all experiments, a solid/solution ratio of 1 (10 g soil/10 ml solution) was used. The sand was added to the tubes and weighed to the nearest 0.01 g. The required solutions were then added to each tube and brought into contact under mechanical agitation in rototubes for 24 hours. Kinetics experiments performed showed that solid/solution equilibrium was reached within this time. Blank experiments with no solid did not reveal any adsorption of chemical species and radioactive tracer on vials. Phase separation was then carried out by temperature-controlled centrifugation at

22 000 G for 15 mn. A same known amount of supernatant was then transferred to each tube and the weight checked for subsequent radiochemical analyses.

In order to obtain the strontium adsorption isotherm, the total concentration of strontium adsorbed onto the solid and the remaining concentration in solution at equilibrium must be calculated. These concentrations can be determined through the use of a radioactive tracer. The concentrations were calculated as follows: the aqueous strontium concentration was defined as the ^{85}Sr activity remaining in the supernatant divided by the initial activity, then multiplied by the initial total strontium concentration. It was assumed that the loss in Sr amount was fixed to the solid and this was used to calculate the adsorbed strontium concentration.

Strontium partitioning between the solid and liquid phase was defined and computed by the following equation:

$$[\text{Sr}]_s = \frac{V}{M} \left[\frac{A(^{85}\text{Sr})_i}{A(^{85}\text{Sr})_{\text{eq}}} - 1 \right] [\text{Sr}]_{\text{aq}} \quad (1)$$

where $[\text{Sr}]_s$ is the amount of total Sr sorbed by the soil (mol/kg), $[\text{Sr}]_{\text{aq}}$ is the total strontium concentration in equilibrium solution (mol/L), $A(^{85}\text{Sr})_i$ is the initial volumetric activity concentration in the solution (Bq/L), $A(^{85}\text{Sr})_{\text{eq}}$ is the remaining volumetric activity concentration of the equilibrium solution (Bq/L), V is the volume of the solution (L) and M is the mass of dry soil in suspension (kg).

3.4. Reactor experiments

Flow-through reactors were used to study mass transfer kinetics at the solid–liquid interface (van Capellen and Qiu, 1997 a, b). The flow rate can be made to vary to see how solution residence time in the reactor affects the reaction rate, and determine the characteristic time of solute sorption and desorption. Comparison of characteristic times is a powerful method for isolating the predominant physical or chemical processes involved in reactive solute transport (Sardin et al., 1991). Breakthrough experiments can be also performed in order to measure the sorption and desorption isotherms of chemical species in the presence of a suspended solid (Grolimund et al., 1995).

In a perfectly stirred flow-through reactor, the solution composition is homogeneous in the reactor and equal to that measured in the outlet flow. The theoretical evolution over time of the outlet concentration C_{aq} (mol/L) of an inert species after a stepwise increase in the input concentration from 0 to C_0 is given by (Villiermaux, 1985):

$$C_{\text{aq}}(t) = C_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (2)$$

where $\tau = V_r/Q$ (h) is the solution residence time in the reactor, V_r (ml) is the volume of solution contained in the reactor and Q (ml/h) is the flow rate.

The theoretical evolution over time of the outlet concentration C_{aq} (mol/L) of an inert species after a stepwise decrease in the input concentration from C_0 to 0 is given by (Villiermaux, 1985):

$$C_{\text{aq}}(t) = C_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3)$$

Equation 2 and equation 3 define the breakthrough curve (BTC) of an inert tracer. For a reactive species, the BTC deviates from that predicted by equation 2 and equation 3. This method was

used to complete the results obtained with the classical batch technique for the measurement of sorption isotherms.

Figure 2 represents the stirred flow-through reactor experimental setup. The flow-through reactor had an internal volume (V_r) of 34 ± 0.5 ml determined gravimetrically. A mass of 8 g of sand was added to the tared reactor and weighed to the nearest 0.01 g. Aqueous solution flowed into and out of the reactor through $0.45 \mu\text{m}$ pore size hydrofoil Teflon membranes (HVLP, Millipore).

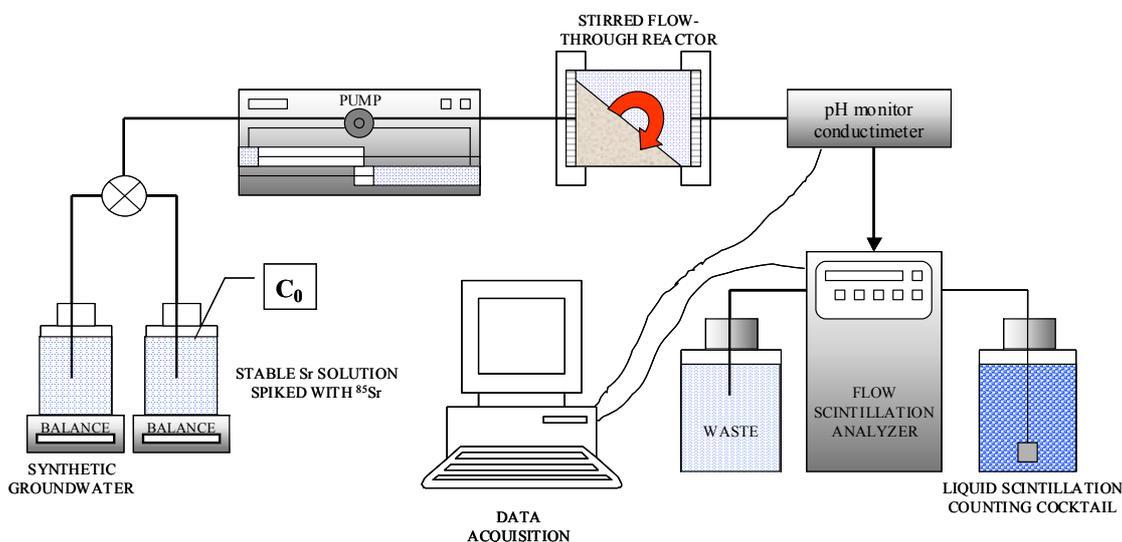


Figure 2: Stirred flow-through reactor experimental setup.

Tritiated synthetic groundwater was used as an inert tracer. The initial activity of the tritiated synthetic groundwater was 370 kBq/L. Strontium initial concentrations, $[\text{Sr}]_0$ ranged from $4.85 \cdot 10^{-5}$ mol/L to 10^{-8} mol/L, but initial activity of all the solutions spiked with ^{85}Sr was 370 kBq/L. The corresponding ^{85}Sr concentration was so low that it was negligible compared with the stable strontium concentration.

Table 3:

Flow-through reactor experiment conditions and main results. Inflow solutions were stable Sr solutions spiked with ^{85}Sr . Theoretical water residence time was calculated as the ratio between the gravimetrically measured internal volume of the reactor and flow rate delivered by the piston pump.

Inflow concentration ($[\text{Sr}]_0$), mol/L	Flow rate (Q), ml/h	Water residence time (τ), min	Stage I V/V_r	Stage II V/V_r	Stage III V/V_r	Sr mass balance
$4.85 \cdot 10^{-5}$	100	20.4	50	17.1	14.6	80 %
$1.17 \cdot 10^{-5}$	100	20.4	50	11.0		
$1.14 \cdot 10^{-6}$	100	20.4	50	21.4	43.2	85 %
$1.1 \cdot 10^{-7}$	100	20.4	50	23.6	35.5	100 %
$1.1 \cdot 10^{-8}$	100	20.4	50	24.4	45.3	100 %
$1.09 \cdot 10^{-6}$	200	10.2	50	29.7	67.8	85 %
$1.09 \cdot 10^{-6}$	20	102	50	29.6	54.7	85 %

A constant flow rate was supplied by a mechanical piston pump (Pharmacia P-500). The flow rates were in the range of 20 ml/h to 200 ml/h. The soil suspension in the reactor was continuously stirred by the reactor rotation, thus avoiding the need for a magnetic bar in the reactor. The outflow solutions were monitored on-line for pH, conductivity and radionuclide activity.

A beta-gamma flow scintillation analyzer (Packard 500TR Series) was used for on-line radiometric analysis of outflow solutions. The activity of prepared standards was measured frequently so that corrections could be made for any instrument drift and radioactive decay. Counts could be converted to mol/L on the assumption that the activity of the strontium solutions spiked with ^{85}Sr was proportional to the total strontium concentration in the outflow.

The experiments were carried out at 22 ± 2 °C. Before each experiment, the reactor was washed with 5% nitric acid solution, then rinsed with distilled, deionized water. Reactor performance was improved by imposing a step change from synthetic groundwater to tritiated synthetic groundwater ($A(^3\text{H})_0 = 370$ kBq/L). The tritiated water experiments were performed at 100 ml/h with and without sand, and equation 2 was used to describe the normalized BTC ($A/A_0(t)$).

Strontium sorption experiments on Pripjat Zaton eolian sand were performed using synthetic groundwater solutions in the following sequence. (Stage I) Synthetic groundwater was pumped through the reactor until soil/Sr-free solution equilibrium was reached. (Stage II) The input was switched to the solution containing Sr with an otherwise identical composition to that of groundwater. The solution containing Sr was supplied at a constant flow rate until steady state was reached. Once steady state is reached, the total dissolved strontium concentration $[\text{Sr}]_{\text{aq}}$ remains constant in the outflow. (Stage III) In a number of experiments, strontium desorption was monitored by switching back to synthetic groundwater. Figure 3 illustrates the expected results of a typical sorption-desorption experiment. Table 3 provides a summary of the experimental conditions of the strontium breakthrough experiments performed.

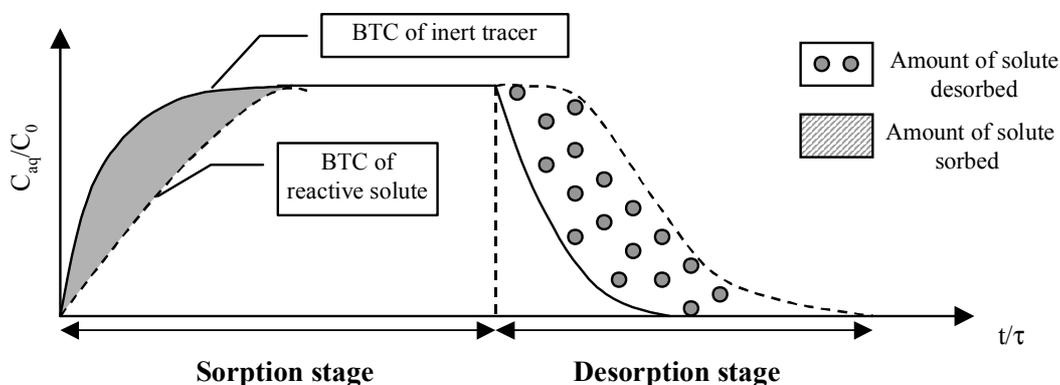


Figure 3: Typical flow-through reactor BTCs of inert and reactive solutes, and expected results.

Blank tests performed with a solution of stable strontium spiked with ^{85}Sr ($C_0 = 1.1 \cdot 10^{-7}$ mol/L and $A(^{85}\text{Sr})_0 = 370$ kBq/L) revealed no significant strontium sorption by the reactor materials or filters.

3.5. Column experiments

All column experiments were conducted at 22 ± 2 °C. The experimental setup is shown in Figure 4. The solutions were fed to a dual-piston pump (Pharmacia P-500). Flow rate was 10 ml/h, the corresponding Darcy's velocity was 5.0 cm/h. The pump was connected to the bottom of the

column. A Teflon sample loop (500 μl , Rheodyne) linked to a 2 \times 3-way injection valve was coupled up to allow inert and reactive tracer pulse injection. The column outlet was connected to a pH flow cell, and the pH electrode was inserted into the flow cell and connected to the pH monitor (Amersham Pharmacia Biotech). In addition, a beta-gamma flow scintillation analyzer (Packard 500TR Series) was connected to the column outlet to obtain an on-line measurement of the beta or gamma activity outflow.

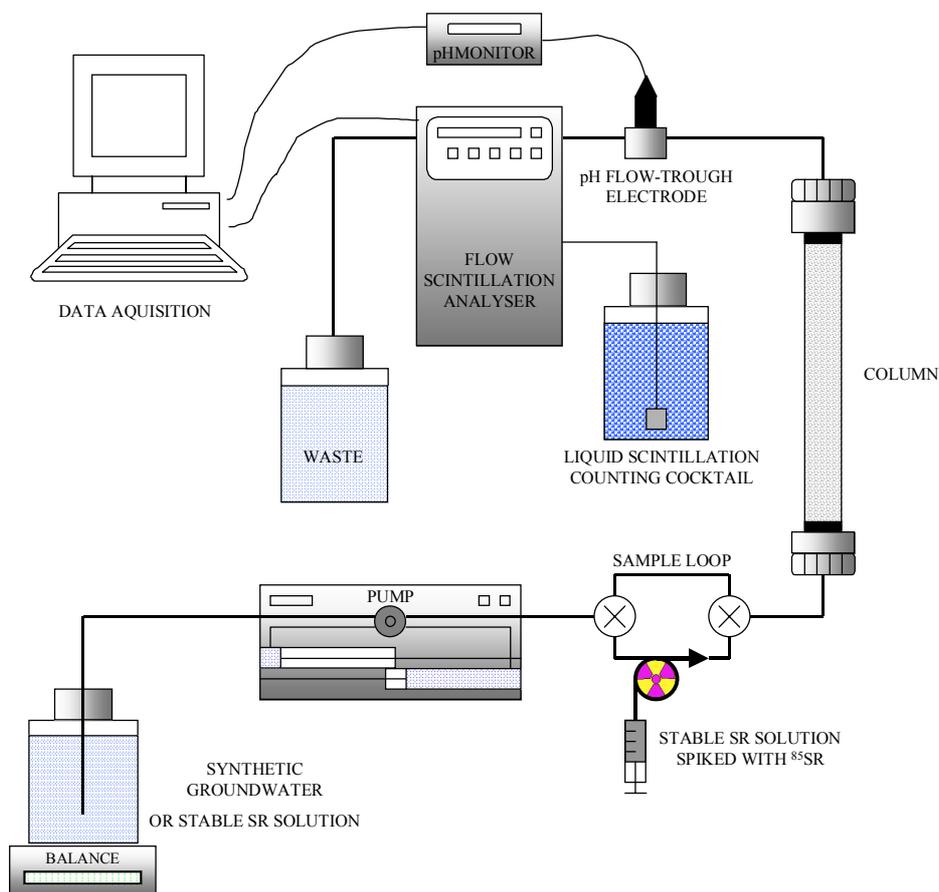


Figure 4: Experimental setup for miscible displacement experiments.

A glass column (Pharmacia LKB C16, diameter 16 mm and approximate length 20 cm) with polypropylene end pieces was equipped with 0.45 μm pore size hydrofoil Teflon membranes (HVLP, Millipore). Teflon 1/16" capillaries were used to connect the elements. The column was packed dry. The sand bed length was measured, the amount of sand weighed, and the geometric porosity calculated, assuming a solid-particle density of 2.65 g/cm^3 . The geometric characteristics of the column are listed in Table 4.

To minimize gas entrapments, the column was saturated with N_2O gas, then slowly saturated (at a flow rate of 1 ml/h) from bottom to top with the feed solution (free-strontium synthetic groundwater or stable strontium solution) with 20 to 140 pore volumes (one pore volume of the column is the fraction of the total volume of the column occupied by water, calculated by $V_p = \theta_{\text{sat}} S L$ where θ_{sat} is the saturated water content, S is the section of the column and L the length). The aim of this first stage was to equilibrate the porous medium with the tracer-free solutions. The pulse of tracer-spiked solution composed of identical major ions composition was then injected by switching the injection valve. The pulse was then displaced by the tracer-free solution. The resulting concentration history in the column effluent is referred to as a breakthrough curve (BTC).

Table 4:

Column characteristics and transport model parameters. Advection-dispersion parameters were determined by matching the convolution product of the analytical solution of the advection-dispersion equation in response to a Dirac input function and the measured input function on the tritiated water BTC.

Length cm	Diameter cm	Dry bulk density (ρ_d) g/cm ³	Geometric porosity (ϵ)	Flow rate (Q) ml/h	Darcy's velocity (q) cm/h	Spiked solution volume (V _{inj}) ml
19.7	1.6	1.75	0.34	10.0	4.97	0.5

Water residence time (τ) h	Pore water velocity (v) cm/h	Saturated water content θ_{sat}	Pore volume (V _p) ml	Dispersivity (α) cm
1.4	14.03	0.34	13.5	0.04

BTCs were determined for the nonreactive tracer prior to the strontium experiments. Nonreactive tracer tests had three goals: to determine whether the experimental design met the theoretical requirements of constant, one-dimensional flux through a homogeneous saturated porous medium, to assess the homogeneity of the sand bed with respect to physical transport characteristics, and to obtain the dispersivity value. Tritiated synthetic groundwater was used as an inert tracer-spiked solution. The initial activity of tritiated synthetic groundwater was 370 kBq/L. Several inert tracer BTCs were performed during the miscible displacement experiments to ensure that sand-packed column transport properties did not change over time.

For the reactive tracer experiments, the concentrations of the major cations of the equilibrating and tracer solutions were identical to those of the synthetic groundwater. Different equilibrating solutions were prepared by adding stable Sr as chloride salt to the synthetic groundwater. The concentration of stable strontium in equilibrating solutions was $\leq 10^{-5}$ mol/L. ⁸⁵Sr was added to the equilibrating solution to prepare the pulse solution, and ⁸⁵Sr BTCs were monitored at the outlet of the column. The mass balance of ⁸⁵Sr was 100%, indicating that losses of solute (due to biological or chemical transformations or irreversible sorption) were negligible. Table 5 provides a summary of the experimental conditions and results for the different column tests: composition of feed solution, tracer-spiked solution, restitution level of strontium radioactive tracer and retardation factor. The retardation factor is defined as the ratio between the residence times of the active tracer (⁸⁵Sr) and inert tracer (³H) used.

Table 5:

Column experiment conditions and main results. Isotopic composition of equilibrating solution and injected solution are compared. ⁸⁵Sr mass balance and retardation factor were calculated using the method of temporal moments (see Jury and Roth, 1990 or Schoen et al., 1999 for detailed explanation).

[Sr] _{aq} in feed solution mol/L	Equilibrium stage pore volume number	[Sr] _{aq} in pulse mol/L	[⁸⁵ Sr] _{aq} in pulse mol/L	⁸⁵ Sr mass balance	Retardation factor R=Ts(⁸⁵ Sr)/Ts(³ H)
0	20	0	1,4.10 ⁻⁸	100 %	242
9.5 10 ⁻⁷	140	9.5 10 ⁻⁷	5 10 ⁻¹⁰	100 %	103
2.48 10 ⁻⁶	140	2.48 10 ⁻⁶	1.9 10 ⁻⁹	100 %	85
8.00 10 ⁻⁶	140	8.00 10 ⁻⁶	1.3 10 ⁻⁹	100 %	33

4. DATA ANALYSIS AND MODELING

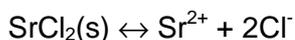
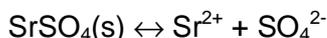
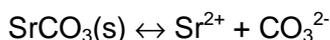
4.1. The interaction mechanism

Strontium in solution is assumed to be present mainly in the form of an uncomplexed Sr^{2+} ion. Only in highly alkaline soils could strontianite (SrCO_3) control strontium concentration in solutions. The extent to which strontium partitions from the aqueous phase to the solid phase is assumed to be controlled primarily by the CEC of the solid phase and ionic strength of the soil solution (Koss and Kim, 1990; Ohnuki, 1994). It has also been reported that most of the Sr^{2+} in solution is reversibly sorbed onto soil (Jackson, 1983). These findings are consistent with the cation exchange proposed as the mechanism generally controlling strontium adsorption (Keren and O'Connor, 1983; Lefèvre et al., 1993 a, b). In media where pH is greater than 9 and where carbonates predominate, coprecipitation with CaCO_3 and precipitation as SrCO_3 may become an increasingly significant mechanism in controlling strontium removal from solution (Lefèvre et al., 1993 a,b). A negative correlation between solution pH and amount of Sr^{2+} sorbed has been reported (Prout, 1958; Keren and O'Connor, 1983; Koss and Kim, 1990). This trend is probably due to protons competing with Sr^{2+} for exchange sites and the result of pH increasing the CEC. It has been reported that Ca^{2+} exerts a specific depressing effect on Sr^{2+} adsorption. It is true that calcium is found in groundwater at concentrations typically 2 orders of magnitude greater than stable strontium and 12 orders of magnitude greater than radioactive strontium. Moreover, the valence state, the radius of hydrated Ca^{2+} , and the free energy of hydration of Ca^{2+} suggest that Ca^{2+} has a greater capacity for displacing strontium from an exchange site than other more common groundwater cations (Kinniburgh et al., 1975). Competition between Sr^{2+} and Ca^{2+} for site accessibility is taken into account in strontium interaction modeling through the selectivity coefficient $K_{\text{Sr}/\text{Ca}}$. As calcium and strontium are similar cations, $K_{\text{Sr}/\text{Ca}}$ can be expected to be approximately one (Bolt et al., 1978).

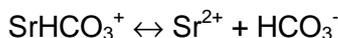
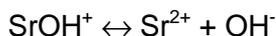
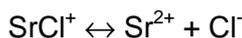
The main reactions and processes involved in the laboratory experiments were simulated using the PHREEQC (Version 2) computer program for speciation, batch reaction and one-dimensional transport. The PHREEQC code has been successfully applied in various geochemical modeling studies (Appelo et al., 1998; Van Breukelen et al., 1998; Prommer et al., 1999; Hormann et al., 2002). A full description of its mathematical background can be found in the program manual (Parkhurst and Appelo, 1999).

PHREEQC solves the set of balance equations for the chemical reactions specified by the user in an input file. The chemical reactions taken into account for speciation calculations are:

–Precipitation-dissolution of:



–Complexation/dissociation of:



Ion exchange equilibria are calculated by PHREEQC using the Gaines and Thomas convention. For a binary reaction involving two cations, A^{a+} and B^{b+} , competing for a soil exchanger X,



the selectivity coefficient $K_{A/B}$ of A^{a+} for B^{b+} exchange is (according to the Gaines-Thomas convention):

$$K_{A/B} = \frac{(A - X_a)^{1/a} [B^{b+}]^{1/b}}{(B - X_b)^{1/b} [A^{a+}]^{1/a}} \quad (5)$$

where square brackets denote thermodynamic activities in solution, and parentheses the equivalent fraction of exchangeable fraction on the exchanger. It is assumed that the exchange complex is always fully occupied by cations.

In PHREEQC, all cation exchange reactions are related to Na^+ , which has been chosen as the reference cation. For example, the reaction given by equation (4) is split into two half-reactions as:



The selectivity coefficient $K_{A/B}$ is then calculated as :

$$K_{A/B} = \frac{K_{A/Na}}{K_{B/Na}} \quad (8)$$

For most of the chemical processes taken into account in the calculations, the thermodynamic constants given in the PHREEQC database were used. The selectivity coefficient with respect to Na^+ of the major cations, K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , provided by the PHREEQC database were derived from the compilation made by Bruggenwert and Kamphorst, 1982. The selectivity coefficient of Sr^{2+} with respect to Na^+ was determined on the basis of the results of this study.

The experiments in this study were modeled by adding a new species to the PHREEQC database in order to distinguish ^{85}Sr , the radioactive isotope of strontium. It was assumed that ^{85}Sr had the same chemical characteristics as stable strontium, meaning that it was involved in the same chemical reactions defined with the same thermodynamic constants as stable strontium. Competition between $^{85}Sr^{2+}$ and stable Sr^{2+} was allowed assuming that: $K_{^{85}Sr/Sr} = 1$.

4.2. Transport model

PHREEQC is capable of modeling a one-dimensional, advection-dispersion transport process. This process can be combined with equilibrium and kinetic chemical reactions.

Conservation of mass for a transported chemical yields the following advection-reaction-dispersion equation:

$$\frac{\partial C_{\text{aq}}}{\partial t} = -v \frac{\partial C_{\text{aq}}}{\partial z} + D \frac{\partial^2 C_{\text{aq}}}{\partial z^2} - \frac{\partial C_{\text{s}}}{\partial t} \quad (9)$$

where C_{aq} is the concentration of solute in water (mol/L), t is time (s), v is pore water flow velocity (m/s), z is distance (m), D is the hydrodynamic dispersion coefficient (m^2/s , $D = \alpha v + D_e$, where D_e is the effective diffusion coefficient (m^2/s) and α the dispersivity (m)), and C_{s} is the concentration of solute in the solid phase (expressed as mol/L in the pores). The term $-v \frac{\partial C_{\text{aq}}}{\partial z}$ represents advective transport, $D \frac{\partial^2 C_{\text{aq}}}{\partial z^2}$ represents dispersive transport, and $\frac{\partial C_{\text{s}}}{\partial t}$ is the change in concentration in the solid phase due to reactions (C_{s} is expressed in the same units as C_{aq} in PHREEQC).

The usual assumption is that v and D are equal for all solute species, so that C_{aq} can be the total dissolved concentration for an element.

The transport part of equation (9) is solved by PHREEQC with an explicit finite difference scheme that is forward in time, central in space for dispersion, and upward for advective transport.

The chemical interaction term $\frac{\partial C_{\text{s}}}{\partial t}$ for each element is calculated separately from the transport part of equation (9) for each time step, and is the sum of all equilibrium and non-equilibrium reaction rates. The numerical approach follows the basic components of the advection-reaction-dispersion equation in a split-operator scheme (Press et al., 1992). For each time step, advective transport is calculated first, followed by all equilibrium and kinetically controlled reactions, and then dispersive transport, which is followed again by the calculation of all equilibrium and kinetically controlled chemical reactions. Kinetic and equilibrium chemical reactions are calculated both after the advection step and after the dispersion step in order to reduce numerical dispersion and the number of iterations between chemistry and transport.

A major advantage of the split-operator scheme is that numerical accuracy and stability can be obtained by adjusting time step to grid size for the individual parts of the equation. Numerical dispersion is minimized by always having the following relationship between time and distance discretization:

$$\Delta t_{\text{A}} = \frac{\Delta z}{v} \quad (10)$$

where Δt_{A} is the time step for advective transport and Δz is the cell length defined in the input file. PHREEQC automatically calculates the dispersive time step in accordance with the Von Neumann criterion to avoid numerical instability.

Input to PHREEQC calls for the definition of a time step equal to the advection time step Δt_{A} . Furthermore, the number of advection steps to be calculated, called *shifts*, must be defined.

The boundary conditions appropriate for laboratory column and reactor experiments are flux conditions defined as:

$$C_{\text{aq}}(z_{\text{end}}, t) = C_0 + \alpha \frac{\partial C_{\text{aq}}(z_{\text{end}}, t)}{\partial z} \quad (11)$$

The initial conditions depend on the experimental methodology. The initial distribution of stable strontium sorbed onto the sand was particularly important and the “history” of the sand bed prior to the tracer injection had to be simulated accurately.

Breakthrough curves of the conservative tracer (tritiated water) were analyzed for the column experiments using the TableCurve[®]2D 4.0 (User’s manual, SPSS Inc.) computer code that uses the analytical solution of the advection-dispersion equation (with no reaction term) for a Dirac input function (Wen and Fan, 1975). This made it possible to estimate parameter values of the hydrodynamic dispersion coefficient D (or dispersivity) and water residence time τ in the system. TableCurve uses the Levenburg-Marquardt algorithm for fitting its non-linear equations and user-defined functions.

The transport parameters fitted to the BTC of the conservative tracer were used in the PHREEQC input file to simulate the transport of reactive solutes. At this stage, the only parameters fitted were the exchanger capacity (in mol/L) and the selectivity coefficient of strontium with respect to Na^+ . These two parameters were determined on the basis of the stirred flow-through reactor study, and the validity of the model was then tested in batches under static conditions and in a structured sand column under dynamic conditions.

5. RESULTS AND DISCUSSION

5.1. Batch studies

A first type of experiment has been conducted to determine the strontium sorption isotherm for the sand/synthetic water system. “Direct” batch experiments were performed for this system and the resulting isotherms are shown in Figure 5. For low stable strontium concentrations at equilibrium ($[\text{Sr}^{2+}]_{\text{eq}} < 10^{-6}$ mol/L), the isotherm is linear and the corresponding distribution coefficient (K_d) value obtained is 13.5 ml/g. For higher strontium concentrations, strong non-linear behavior is observed, and the sorption coefficient decreases as the strontium concentration increases. This effect is probably due to the well-known competition effect (Hilton et al., 1997) between Sr^{2+} and major dissolved cations (Ca^{2+} , Mg^{2+}). A Langmuir model described the previous isotherms quite well; it is defined by the following equation:

$$C_s = \frac{KS_{\text{max}}}{1 + KC_{\text{aq}}} C_{\text{aq}} \quad (12)$$

where C_s is the concentration of solute sorbed onto the soil (mol/kg), C_{aq} is the solute aqueous concentration in equilibrium with C_s (mol/L), S_{max} is the sorption capacity of the soil (mol/kg), and K (L/mol) is the Langmuir constant. The parameter values fitted to the “direct” batch experiment isotherm are $9.2 \cdot 10^{-4}$ mol/kg for S_{max} and $1.45 \cdot 10^4$ L/mol for K .

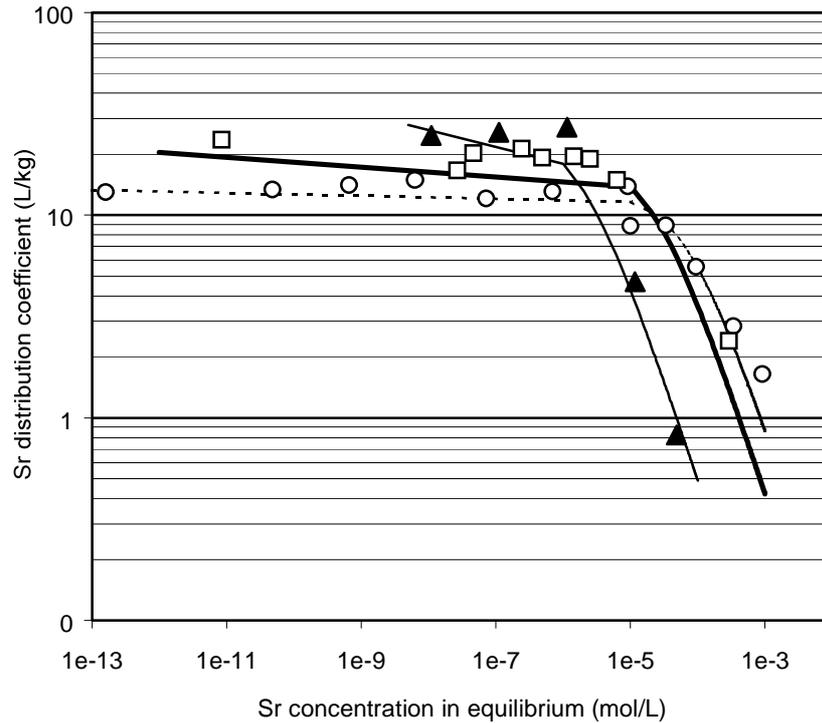


Figure 5: Strontium sorption isotherms on the eolian sand and related fitted curves using the Langmuir model. (○ Direct batch experiments; □ Batch experiments after 5 washing steps with synthetic water; ▲ Stirred flow-through reactor experiments).

As the stable Sr^{2+} concentration is one of the main factors controlling sorption of the radioactive strontium tracer, and non-linear behavior begins at quite low Sr^{2+} concentrations, the initial presence of strontium in the studied sand was checked by bringing the sand into contact with deionized water and synthetic water for 3 days. The composition of water at equilibrium was then measured (Table 6).

Table 6:

Major cations concentrations in solution after 3 days for synthetic water/sand and deionized water/sand systems in batch reactors.

Concentrations (mol/L)	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Sr^{2+}
Synthetic water in contact with sand	$1.05 \cdot 10^{-4}$	$6.5 \cdot 10^{-5}$	$1.35 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Deionized water in contact with sand	$7.9 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$

For the deionized water/sand system, a slight dissolution of the matrix was observed, together with a final stable strontium concentration of 10^{-6} mol/L. For the synthetic water/sand system, a lower slightly stable strontium concentration of $3 \cdot 10^{-7}$ mol/L was reached. Such concentrations are not far from the critical concentration above which non-linear behavior is observed. They should therefore be taken into account to calculate the real strontium concentration initially present. Changes in the chemical composition of both solutions were also checked. Using the fresh synthetic water as a reference, an increase of K^+ and Ca^{2+} concentrations was observed in the synthetic water/sand system, whereas Na^+ and Mg^{2+} concentrations were close to those observed in the fresh synthetic water. For the deionized water/sand system, a higher K^+ concentration and a lower Na^+ concentration were observed, while the two remaining cations were at the same level as in the fresh synthetic water. These measurements indicate that synthetic water

is not in equilibrium with sand, and that the initial chemical composition of water may influence the dissolution and equilibrium of the sand/solution system.

A second type of batch experiments was performed to study the impact of the initial equilibrium state of the solution/sand system on the actual sorption isotherm of strontium. Sand was first brought into contact for 24 hours with synthetic water without stable strontium and radioactive tracer. After phase separation by centrifugation, supernatant was carefully removed and replaced by fresh synthetic water. This washing step was repeated 4 times to equilibrate the solid/solution system. The strontium sorption isotherm was then determined according to the procedure used for "direct" batch experiments. The resulting isotherm shows the same general behavior, although for the linear part of the isotherm, a higher K_d of 20 ml/g was calculated. The non-linear part of the isotherm seems to begin at the same level of aqueous strontium concentration ($\sim 10^{-6}$ mol/L) and the saturation level seems somewhat lower than the previous value obtained with "direct" batch experiments. A Langmuir model described the previous isotherm quite well with associated parameter values of $4.3 \cdot 10^{-4}$ mol/kg for S_{\max} and $4.73 \cdot 10^4$ L/mol for K .

Chemical analyses show clearly that synthetic water is not in equilibrium with sand during initial contact. However, Na^+ and Mg^{2+} concentrations seem to reach steady state after the five conditioning steps. A slight increase in K^+ concentrations with conditioning seems to occur. The same is true for Ca^{2+} after a slight decrease observed during the first three washing steps. Global concentrations of competing cations (Ca^{2+} , Mg^{2+}) are lower than those measured in "direct" batch experiments, thus leading to an increasing K_d in the linear part of the isotherm in accordance with the cation exchange process. For the non-linear part of the isotherm, an increase in concentration of the two main competing cations (Ca^{2+} , Mg^{2+}) are observed, this release being due to a competition effect caused by high stable strontium concentration. This general behavior is in good agreement with the theory of ion exchange process assumed to control strontium sorption onto the studied sand.

These batch experiments indicated that K_d determination might be affected in the event of solid/solution disequilibria and the presence of significant amounts of stable strontium.

5.2. Stirred flow-through reactor studies

5.2.1. BTCs of conservative tracer

Two experimental inert tracer BTCs are compared to the theoretical BTC (equation (2) for stage II and equation (3) for stage III) in Figure 5. Note that in the figure, the x-axis represents the number of reactor volumes (V_r) that have passed through the reactor, and the y-axis represents the concentration, C_{aq} (or volumetric activity), measured in the outflow normalized by the input concentration C_0 . In this non-dimensional representation, the BTC of an inert tracer is independent of the flow rate and input concentration if the reactor is perfectly stirred.

Equation (2) and equation (3) provided an excellent fit to measured BTCs of tritiated water over the entire range of flow rates tested. The presence of 8 g of sand in the reactor did not affect the tritiated water BTCs. Table 7 gives the fitted residence time (τ) of water in the reactor under different experimental conditions and shows the correlation factor used as a criterion for estimating the quality of the fit.

It could be assumed that aqueous concentrations were homogeneous within the reactor and equal to that measured in the outflow.

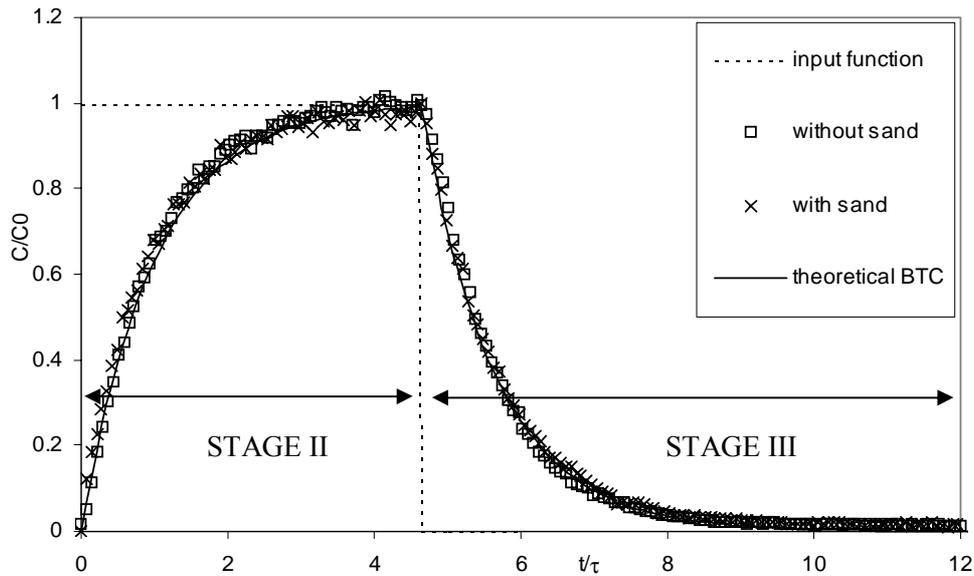


Figure 6: Evolution of the normalized inert tracer concentration in the reactor outflow as a function of the normalized time t/τ , with and without 8 g of sand in the reactor. The inert tracer BTCs are compared to the theoretical evolution of the outflow composition predicted by the perfectly stirred reactor model. The values of parameter τ (residence time) fitted to the BTCs are given in Table 6.

Table 7:

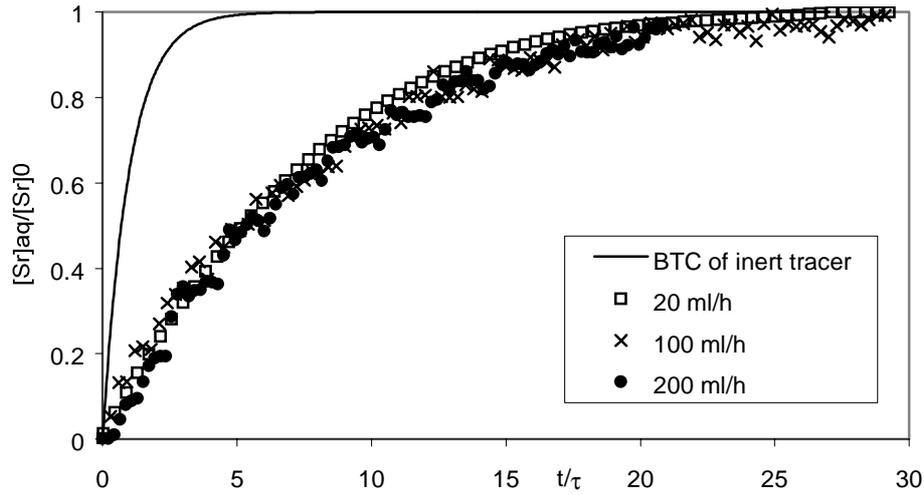
Comparison of water residence times (τ) in the stirred flow-through reactor determined by volumetric measurements of internal volume of the reactor and flow rate, and by fitting the parameter of the perfectly stirred reactor model on tritiated water BTCs.

Flow rate	Sand	Stage II		Stage III		volumetric measurements
Q ml/h	M g	τ min	r^2	τ min	r^2	$\tau = V_r/Q$ min
100	0	20.5	0.99	20.1	0.99	20.4 ± 0.4
100	8	20.6	0.98	19.9	0.99	20.4 ± 0.4
20	8	102.8	0.98	101.1	0.98	102 ± 1.5

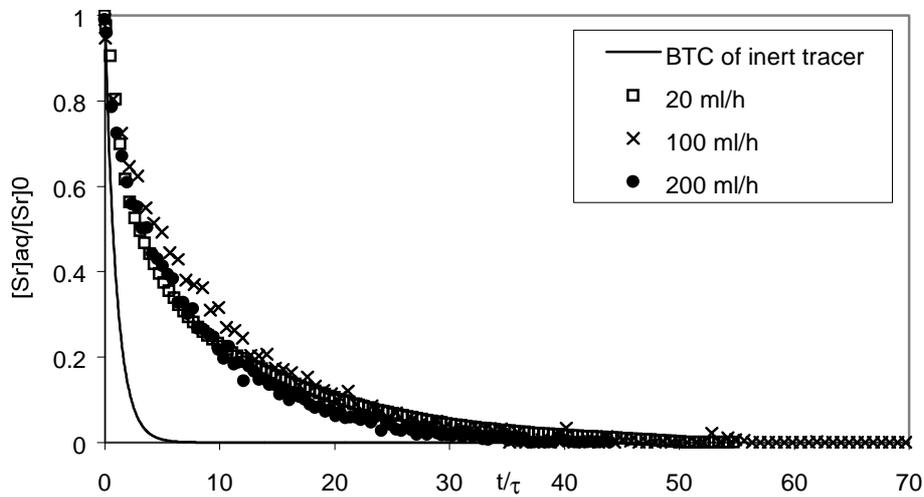
5.2.2. Sorption and transport of strontium

5.2.2.1. Kinetics and reversibility

Strontium BTCs for $[Sr]_0 = 1.1 \cdot 10^{-6} \pm 0.05$ mol/L in synthetic groundwater at flow rates of 20 ml/h, 100 ml/h and 200 ml/h are shown in Figure 7. The BTCs are compared to the BTC of the inert tracer indicating retention of strontium on the sand. In the range of water residence times tested (between 10.3 min and 103 min), the normalized total strontium BTCs were superimposed. In the experimental conditions of interest here, flow rate had no effect on the total strontium BTC. In other words, the characteristic time of the sorption mechanism observed under these experimental conditions is at least one order of magnitude less than 10.3 min, the shortest residence time tested for water in the reactor.



(a)



(b)

Figure 7: Flow-through reactor BTCs of Sr for different flow rates (20, 100, 200 ml/h) compared to the BTC of the inert tracer. In this non-dimensional representation (normalized strontium concentration as a function of normalized time) the BTCs of a nonreactive tracer are superimposed whatever the flow rate. $[Sr]_0$ was $1.1 \cdot 10^{-6}$ mol/L for all three experiments. (a) Stage II. (b) Stage III.

This upper value for characteristic fast sorption time must be borne in mind to determine the conditions under which kinetic treatment of sorption reaction is required to describe our column experiments. The Damköhler number D_k (Saiers and Hornberger, 1996) can be calculated to check whether kinetics during the column experiment or natural groundwater flow rates are important. This dimensionless number relates the advection time scale to the kinetic adsorption time scale:

$$D_k = \frac{L}{vT_{as}} \quad (13)$$

where L is some characteristic length, usually taken as the distance of solute transport (for example column length), v is the pore-water velocity and T_{as} is the characteristic kinetic adsorption time. Jennings and Kirchner, 1984 reported that adsorption equilibrium could be assumed if $D_k > 100$. As the order of magnitude of T_{as} is one minute, the characteristic advection time (L/v) for

the displacement experiments must be approximately 100 mn for local equilibrium to be assumed. This analysis also indicates that the equilibrium approach may suffice on the field scale.

Another important result is that the strontium concentration in the outflow came within a few percent of the input concentration during stage II, even for the lowest flow rate. This means that the composition of the steady-state solution was the same as that of the input solution, even when the solution remained in contact with the sand for a long period (103 mn). Under these experimental conditions, there was no evidence of a “slow” sorption mechanism implying a continuous removal of dissolved strontium in the reactor.

The BTCs of strontium relating to the decreasing step were also superimposed whatever the flow rate between 20 ml/h and 200 ml/h. The quantity of sorbed strontium released during stage III was estimated and compared to the quantity sorbed during stage II. The amount of strontium adsorbed onto the surface of sand particles during stage II was determined by calculating the difference in surface area between the inert tracer BTC and the strontium BTC. The amount of strontium leached by synthetic groundwater during stage III was determined by calculating the difference in surface area between the inert tracer BTC and the strontium BTC and was compared to the amount of sorbed strontium to calculate the mass balance (Table 3). Results of desorption experiments showed that strontium removed from the solution by sorption was mostly reversibly bound to sand particles, with 80 to 100% of sorbed strontium recovered at the end of stage III depending on the length of the desorption stage.

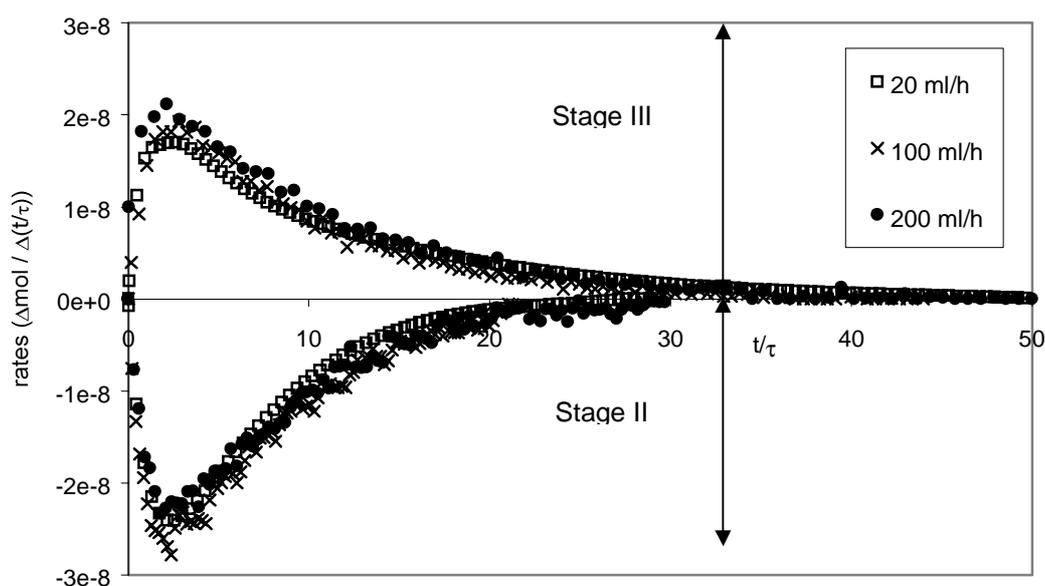


Figure 8: Instantaneous Sr sorption rate (negative values) and desorption rate (positive values) calculated from the results of the stirred flow-through experiments at different flow rates (20 ml/h, 100 ml/h, 200 ml/h) and $[Sr]_0 = 1.1 \cdot 10^{-6}$ mol/L (see Figure 7). Rates are expressed as the amount of aqueous strontium removed from (sorption stage) or added to (desorption stage) the solution for a given number of reactor volumes passing through the reactor.

The amount of strontium released per reactor volume of synthetic water during stage III was also independent of the flow rate under the experimental conditions of this study. In the range of water residence times tested (10.3 mn to 103 mn), the desorption rate was slightly lower than the sorption rate (the maximum desorption rate was $75 \pm 5\%$ of the maximum sorption rate). Figure 8 shows the evolution of sorption and desorption rates expressed as the amount in mol of strontium instantaneously removed from (stage II) or added to (stage III) the aqueous solution. However, this observation is consistent with the reversible and instantaneous cation exchange mechanism if the

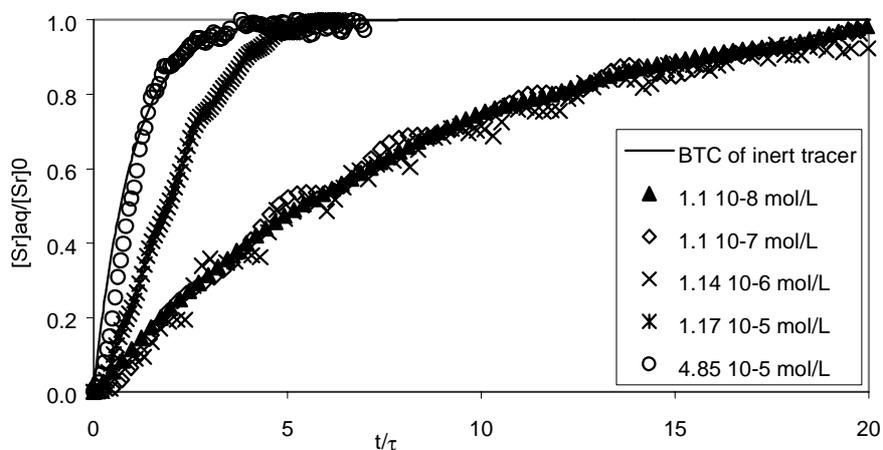
affinity of soil for Sr^{2+} is greater than for other major cations in solution. Further modeling (see section 4.2.3.) will confirm this assumption.

5.2.2.2. Non linearity of sorption isotherm

Figure 9 represents the evolution of the normalized, total aqueous strontium concentration in the outflow as a function of the normalized time t/τ . BTCs were plotted at the same flow rate (100 ml/h), but with the input total aqueous concentration $[\text{Sr}]_0$ ranging from $4.85 \cdot 10^{-5}$ mol/L to $1.1 \cdot 10^{-8}$ mol/L. As soon as the outflow concentration was constant, the sand sample was assumed to be in equilibrium with the steady outlet solution and stage II was stopped. In the range of $[\text{Sr}]_0$ tested, steady-state dissolved strontium concentration always reached the same value as the input concentration.

The BTCs were compared to the BTC of the inert tracer indicating retention of strontium on the sand. The amount of strontium sorbed per unit mass of sand sample was in equilibrium with the total aqueous concentration of strontium reached at the end of stage II (the input concentration under these experimental conditions). The sorption isotherm of strontium on the eolian sand could then be plotted. Figure 5 shows the sorption isotherms of strontium in a more familiar representation, obtained by batch and reactor techniques. The resulting adsorption isotherm data also fitted the Langmuir equation best, with the following values $5 \cdot 10^{-5}$ mol/kg for S_{max} and $1.45 \cdot 10^6$ L/mol for K . The linear part of the isotherm finished at the same level as for batch experiments, but a higher K_d of 25 L/kg was obtained. Moreover, Figure 5 shows that in batch experiments, the sorption capacity S_{max} of the sand for strontium was one order of magnitude higher than in reactor experiments. Although similar results were obtained by Fesch et al., 1998, no clear reasons can be given yet to explain these discrepancies between batch and flow experiments.

The non linearity of sorption isotherms can be seen clearly in Figure 9. All the BTCs with input concentration $[\text{Sr}]_0 \leq 10^{-6}$ mol/L were superimposed in the non-dimensional representation. In others words, in this range of total strontium aqueous concentration, the amount of sorbed strontium was independent of the steady (or equilibrium) strontium concentration in the liquid phase. The sorption isotherm was linear when the aqueous strontium concentration was less than 10^{-6} mol/L. When the input strontium concentration exceeded 10^{-6} mol/L, the difference in surface area between the nonreactive tracer BTC and the strontium BTC decreased. This means that the amount of sorbed strontium decreased, as did the slope of the sorption isotherm.



(a)

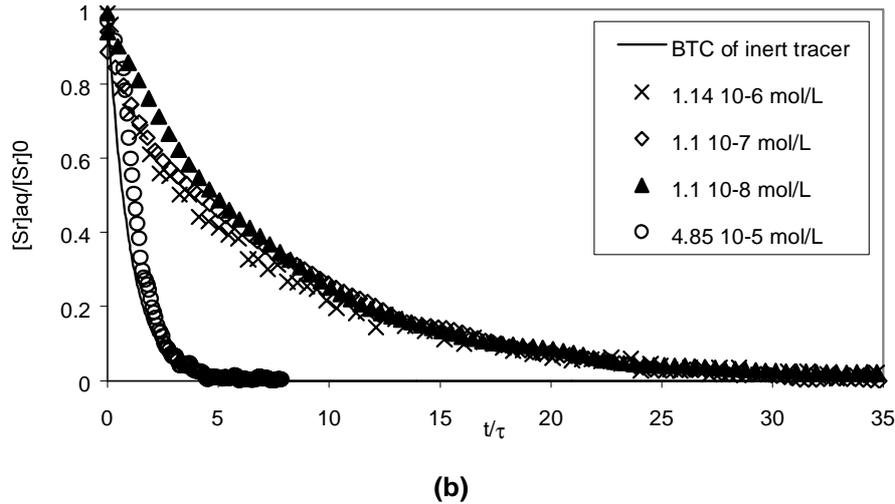


Figure 9: Flow-through reactor BTCs of Sr for inflow concentrations compared to the BTC of the inert tracer. In this non-dimensional representation, the BTCs of a nonreactive tracer are superimposed whatever the inflow concentration, C_0 . Q was 100 ml/h for the five experiments. (a) Stage II. (b) Stage III.

The same effect can be observed on the BTCs of strontium in response to the step decrease. Results of desorption experiments (Table 3) show that strontium removed from the solution by sorption was mostly reversibly bound to sand particles, and 80 to 100% of sorbed strontium was recovered at the end of stage III depending on the length of the desorption stage.

5.2.3. Modeling the non linear and reversible sorption process by cationic exchange

PHREEQC and the interaction model detailed in section 3.1. were used to describe the BTCs of strontium resulting from the stirred flow-through reactor study. The two parameters of the model to be determined were the sorption capacity of the sand, X^- (mol/kg) and the selectivity coefficient of Sr^{2+} with respect to Na^+ . The value of the sorption capacity of the sand was already determined by using TableCurve to fit the Langmuir equation to the sorption isotherm resulting from the flow-through reactor study (Figure 5).

The fitted parameter S_{\max} in the Langmuir model is the sorption capacity of the sand for strontium, assuming that the stoichiometry of the sorption reaction: $\text{Sr}_{\text{aq}} + X = \text{Sr-X}$ is 1:1. One atom of the reactive element occupies one free sorption site X . The cation exchange reaction with the PHREEQC convention is written in the input file as: $\text{Sr}^{2+} + 2X^- = \text{SrX}_2$. One free cation Sr^{2+} occupies two sites X^- to ensure the balance of charges. The exchanger capacity X^- defined in the PHREEQC input file must be the S_{\max} parameter of the Langmuir equation multiplied by 2 (the valence of the exchangeable cation) and converted to mol/L. As the mass of the sand sample (M) was 8 g and the volume of the solution (V_r) was 34 ml, this leads to the value:

$$X^- = 2 \frac{M}{V_r} 5 \cdot 10^{-5} = 2.35 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

Figure 10 shows the results of manually fitting the selectivity coefficient of Sr^{2+} with respect to Na^+ to the Stage II results with PHREEQC. The value of the fitted parameter was: $\log K_{\text{Sr/Na}} = 2.6$.

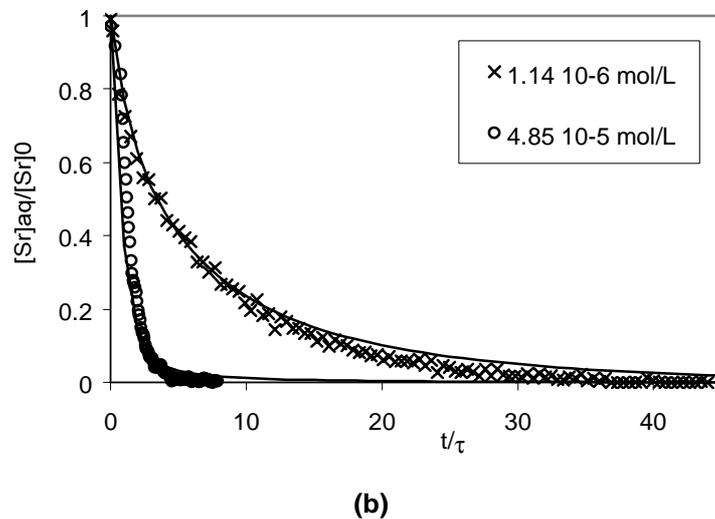
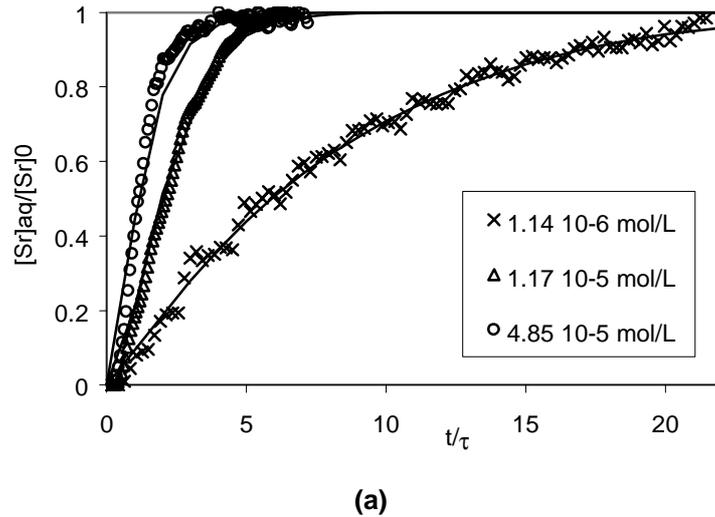


Figure 10: Comparison of flow-through reactor BTCs of Sr measured and predicted by the cation exchange model. Markers represent measured data, lines show fits obtained with PHREEQC (section 4.2.3. for parameter values). All the results obtained for $[Sr]_0 < 1.1 \cdot 10^{-6}$ mol/L are superimposed with the BTC represented by the “x” symbol whatever the flow rate, and are not plotted in this figure. (a) Stage II. (b) Stage III.

The same model is used to describe the results obtained during stage III (Figure 10). The partial irreversibility observed depends on the relative affinity of the soil surface for the cation in the inflow solution.

The interaction model built on the basis of the flow-through reactor study can be used to validate the assumption that the initial state of the sand sample was in equilibrium with the Sr-free synthetic water. Assuming that the sand without conditioning was in equilibrium with a solution containing 10^{-6} mol/L of strontium, as measured in the batch experiments, the model can estimate the minimum number of reactor volumes needed to reach equilibrium with the Sr-free synthetic water during Stage I. Figure 11 gives simulation results. A steady state in the outflow is reached after 50 reactor volumes have passed through. We are sure that under the flow-through reactor experimental conditions, the initial state of the sand was in equilibrium with the Sr free synthetic water. In this case, the radioactive isotope of strontium was a tracer of the stable strontium. The sorption isotherm resulting from the measurement of the ^{85}Sr removal from the solution is representative of the total (stable and radioactive) strontium sorption isotherm. When the initial state of the sand sample is unknown, a couple of coordinates ($[Sr]_{aq}$; $[Sr]_{s,eq}$) cannot be plotted on

the sorption isotherm from radioactive tracer removal from solution, especially if the isotherm is nonlinear. This is because the amount of tracer sorbed onto the solid matrix depends on the initial and unknown amount of stable element sorbed onto the sand and released in the solution. As the stable element concentrations are several orders of magnitude higher than the radioactive tracer concentration, the slope of the isotherm determined by the decrease in the volumetric activity of the solution between the initial state and equilibrium state can be underestimated if the isotherm is nonlinear. This phenomenon could explain the discrepancies observed between the Sr sorption isotherms obtained using the batch technique and the flow-through reactor technique, in particular why the slope of the batch isotherm is smaller than that of the reactor isotherm for trace concentrations of total Sr.

This is the typical case on the Pilot Site. Analysis of the natural groundwater composition (Table 2) revealed that the average stable strontium concentration is $8.43 \cdot 10^{-6}$ mol/L. This value is above the linearity limit of the real sorption isotherm of strontium (10^{-6} mol/L).

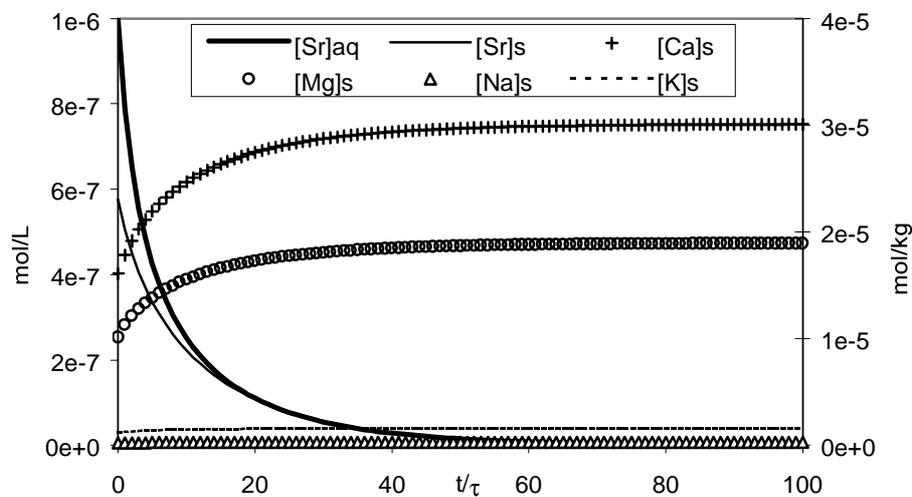


Figure 11: Simulations with the cation exchange model of the evolution of $[Sr]_{aq}$, $[Sr]_s$, $[Ca]_s$, $[Mg]_s$, $[Na]_s$, and $[K]_s$ concentrations during Stage I. Note the different scales and units for the aqueous and sorbed concentration. Initial state was: sand in equilibrium with the synthetic water containing 10^{-6} mol/L of aqueous strontium.

According to the results of this study, the distance covered by the ^{90}Sr released from the trench since 1986 (10 m) can be explained by the non linearity of the Sr sorption isotherm. Indeed, the pore velocity in the eolian sand aquifer at Pilot Site is about 3 cm/day. That means that the mean distance covered by a conservative tracer since 1986 is about 175 m. The observed retardation factor, R , of ^{90}Sr at Pilot Site is about 17.5 (175/10). According to the classical relation used to calculate the retardation factor :

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{\varepsilon} \quad (14)$$

where K_d (L/kg) is the distribution coefficient of Sr, a retardation factor of 17.5 (with $\rho_d = 1.8$ kg/l and $\varepsilon = 0,32$) leads to a distribution coefficient of about 3 l/kg. this is the value measured with the stirred flow through reactor for $[Sr]_{aq} = 10^{-5}$ mol/l (see Figure 5), the average stable strontium concentration measured at Pilot Site.

5.3. Column studies

5.3.1. BTCs of inert tracer and hydrodynamic properties of the column

The hydrodynamic properties of the column packed with Pripjat eolian sand were inferred from the BTC of the nonreactive tracer: tritiated water. Typical normalized BTCs of tritium are included in Figure 12. The BTCs measured at the beginning and at the end of the series of miscible displacement experiments were equal. After more than 5 months of operation and more than 1000 pore volumes of leaching, no change was observed in the hydrodynamic characteristics of the sand packed column.

The BTCs were highly symmetric in shape. The data is well described by the one-dimensional advection-dispersion equation (AD model):

$$\frac{\partial C_{\text{aq}}}{\partial t} = -v \frac{\partial C_{\text{aq}}}{\partial z} + D \frac{\partial^2 C_{\text{aq}}}{\partial z^2} \quad (13)$$

The AD model parameters v and D fitted to the nonreactive tracer BTC are given in Table 4. The hydraulic dispersivity of the sand-packed column ($\alpha = D/v = 400 \mu\text{m}$) is comparable to the grain size of the column matrix ($d_{50} = 225 \mu\text{m}$). The water residence time in the column, T_s , is calculated as the ratio between the length of the column and the pore water flow velocity ($T_s = L/v$). The pore volume, V_p is the total volume of void space accessible to the tracer in the column. V_p is calculated as the water residence time multiplied by the flow rate. The pore volume value is required to determine the saturated water content $\theta_{\text{sat}} = V_p/V_{\text{tot}}$, where V_{tot} is the total volume of the sand-packed column.

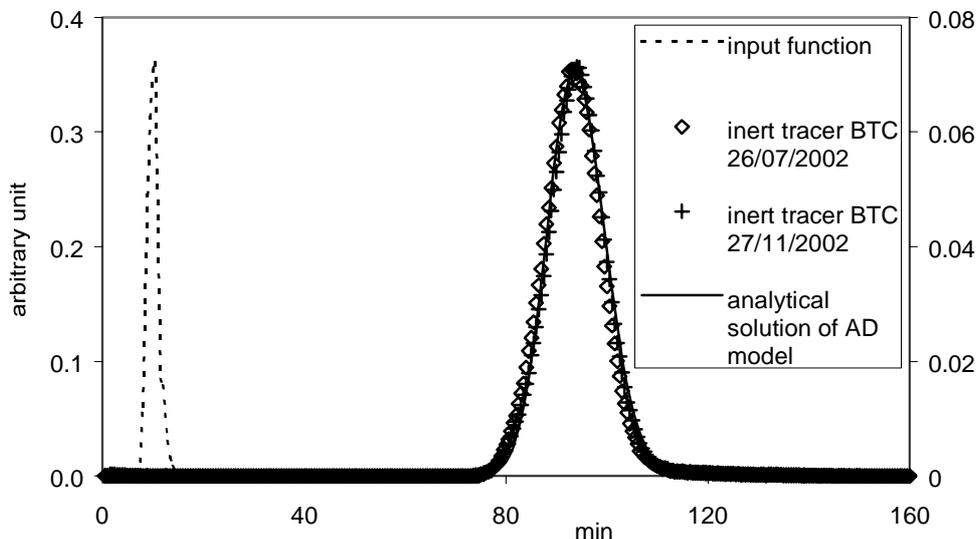


Figure 12: Column BTCs of the inert tracer (tritiated water) at the start (07/2002) and end of the miscible displacement experiments (11/2002). Markers represent measured data, continuous lines show the convolution product of the analytical solution of the advection-dispersion equation in response to a Dirac input function with the measured input function (dotted line). The fitted parameters of the transfer function are given in Table 4.

The value of the saturated water content is equal to the geometric porosity determined gravimetrically. There were no air entrapments in the column. The corresponding value of the

Peclet number, $Pe = \frac{vL}{D}$ was 493. The results show that the flow regime within the column was dominated by advection.

From these observations, and the good agreement between the measured and predicted BTCs, it was concluded that the physical transport properties of the experimental system adequately met the requirements of the AD model, and that uncertainty in physical transport parameters would not seriously complicate interpretations of reactive solute transport data.

5.3.2. Sorption and transport of reactive tracer

Table 5 gives the characteristics of the ^{85}Sr miscible displacement experiments performed in the sand packed column. Figure 13 shows the ^{85}Sr breakthrough curves measured at 4 different stable strontium concentrations in the equilibrating solutions: Sr-free synthetic groundwater, synthetic groundwater with $9.5 \cdot 10^{-7}$, $2.5 \cdot 10^{-6}$ and $8 \cdot 10^{-6}$ mol/L. The curves are plotted as ^{85}Sr aqueous concentration versus dimensionless time, represented as the number of pore volumes that has passed through the column. The difference in surface area under the curves is due to the difference in initial ^{85}Sr volumetric activity in the injected pulse. The surface area under the BTC (or zero order moment) is related to the amount of ^{85}Sr released from the column. For all experiments, the restitution level of ^{85}Sr reached 100%.

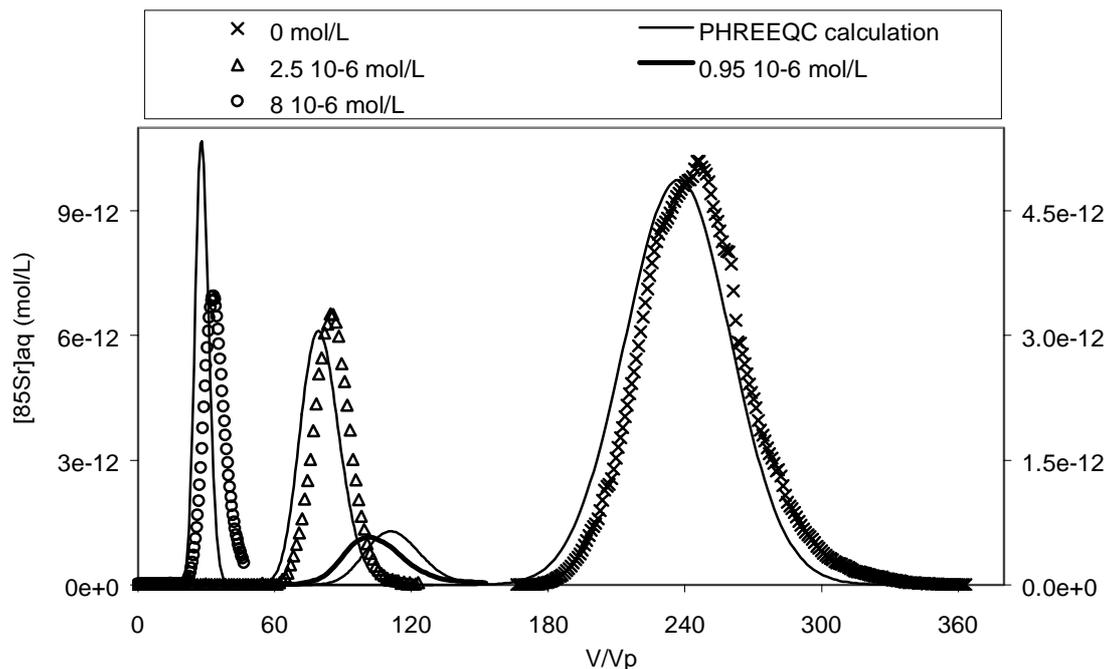


Figure 13: Column BTCs of ^{85}Sr at different equilibrating stable Sr concentrations (see Table 5 for the isotopic ratio of the different solutions). Markers represent measured data, lines show PHREEQC simulations. Cation exchange model parameters were previously determined in independent flow-through reactor experiments and corrected only by the solid/liquid ratio, transport model parameters were fitted to the inert tracer BTC.

It is apparent that ^{85}Sr migration was highly retarded compared with the nonreactive solute (BTC of nonreactive solute is close to one pore volume). The retardation factor R , was calculated as the ratio between the first-order moment of the ^{85}Sr BTC, or mean residence time of reactive solute, and the water residence time T_s . The ^{85}Sr retardation factor (Table 5) decreases as the

stable strontium concentration in the equilibrating solution increases. This is clearly an effect of the non linearity of Sr sorption isotherm. The ^{85}Sr BTCs were symmetrical in spite of the non linearity of the total Sr sorption isotherm, because the ^{85}Sr aqueous concentration was several orders of magnitude lower than the stable Sr concentration, and induced only negligible variations in total Sr concentration. Therefore the portion of total strontium sorption isotherm described is very small, and the slope does not change during the experiments.

From these observations, it was assumed that the ^{85}Sr sorption mechanism was fully reversible under these experimental conditions and the total Sr sorption isotherm was not linear. As the water residence time in the column, T_s was higher than the characteristic time of sorption resulting from flow-through reactor study (the Damköhler number D_k reached 84), we assumed that there was no sorption or desorption kinetic effects. The symmetry of the ^{85}Sr BTCs is also a sign confirming the chemical equilibrium assumption (Schweich et al., 1981).

As the results obtained in column experiments were consistent with the flow-through reactor study, it was decided to test the cation exchange model and use it to explain ^{85}Sr retardation factor variations as a function of stable strontium concentration. It was then necessary to add the new ^{85}Sr species to the PHREEQC database. No parameter fitting was performed at this step. Transport parameters were already determined with the nonreactive tracer BTC analysis, and were directly imported into the PHREEQC input file. All the selectivity constants of major cations with respect to Na^+ were conserved. The selectivity constant of the new species $^{85}\text{Sr}^{2+}$ with respect to Na^+ was equal to that of stable Sr^{2+} with respect to Na^+ ($\log K_{\text{Sr}/\text{Na}} = 2.6$). The exchanger capacity resulting from the flow-through reactor study was used: $X^- = 10^{-4}$ mol/kg. In order to allow for the increase in solid/liquid ratio between the flow-through reactor and column, the exchanger capacity was calculated as: 10^{-4} m/V , where m is the solid mass per unit of porous medium volume, and V is the water volume per unit of porous medium volume. The resulting exchanger capacity in mol of exchange sites, X^- per unit volume of water in the porous media was $10^{-4} \rho_d / \theta_{\text{sat}} = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

Stirred flow-through reactor and batch studies have shown that the control of the initial soil-solution chemistry was crucial for understanding radioactive isotope behavior in the system. Many factors should be taken into account, such as the non linearity of the sorption isotherm, the concentration of stable strontium in natural groundwater in equilibrium with the sand, and the initial synthetic water/solid chemical disequilibria. It is therefore, obvious that ^{85}Sr migration in the sand-packed column was dependent on the initial concentration of stable Sr sorbed onto the sand particles. It was necessary to determine whether the conditioning stage of the column was long enough to ensure equilibrium of the sand bed with the feed solution. Considering that the sand without conditioning was in equilibrium with a solution containing 10^{-6} mol/L of strontium, as measured in batch experiments, the model can estimate the minimum number of pore volumes needed to reach equilibrium with the Sr-free synthetic water and the stable Sr equilibrating solution, and compare it with the real number of pore volumes that have passed through the column before the pulse injection (Table 5). For the three stable Sr equilibrating solutions, chemical equilibrium was established in the soil-solution system before the ^{85}Sr injection. The length of the conditioning stage ($140 V_p$) was sufficient. This was not the case for the Sr-free synthetic groundwater experiment. Figure 14 shows the evolution of Sr concentration profiles in the column after 20 pore volumes of synthetic ground water had passed through the column. Both sorbed Sr and aqueous Sr concentration profiles are plotted. It is clear that chemical equilibrium was not reached when the pulse injection of ^{85}Sr was performed.

Taking into account the conditioning stage length in the PHREEQC simulations, it was then possible to describe the ^{85}Sr experimental BTCs. The theoretical BTCs obtained from PHREEQC calculations for the different ^{85}Sr miscible displacement experiments were compared with the experimental BTCs on Figure 13. There was good agreement between the measured and predicted ^{85}Sr BTCs when the length of the equilibrating stage was included in the transport calculations. The retardation factor and maximum aqueous concentration were well estimated.

For the different simulations, it was assumed that major cation concentrations in the different feed solutions were equal to the synthetic groundwater concentrations used for the reactor study. In fact, there was little variation in synthetic groundwater composition from one experiment to another. This might explain the few discrepancies observed between predicted and measured ^{85}Sr BTCs.

A sensitivity analysis of the model revealed that the predominant variable for predicting ^{85}Sr migration under these experimental conditions was the stable Sr aqueous concentration in the groundwater. The second important variable was Ca^{2+} concentration. The spatial variability in calcium and stable strontium concentrations on the unsaturated zone of the Pilot Site can lead to large spatial differences in surface-to-groundwater contaminant transport rates.

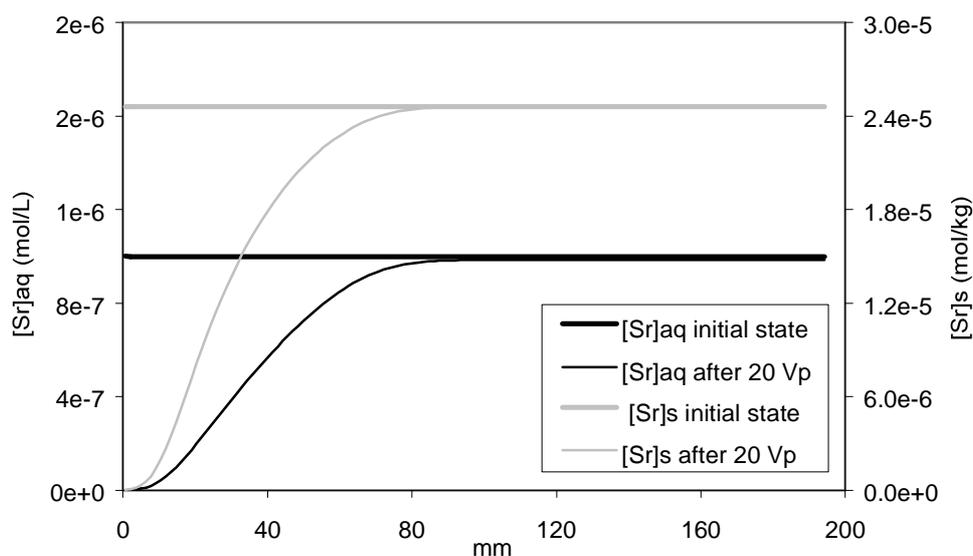


Figure 14: Simulated profiles of aqueous and sorbed stable Sr concentrations in the column at the end of the preconditioning stage for miscible displacement experiment with Sr-free feed solution. It was assumed that the initial state of the system was: sand in equilibrium with the synthetic water containing 10^{-6} mol/L of aqueous strontium.

6. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

In this work, we have examined the effects of nonlinear sorption and competition with stable strontium on radioactive ^{85}Sr transport in a natural sand. Using a multiple tracer approach, different physical and chemical processes (including hydrodynamic transport, nonlinear sorption, competition with major cations) were identified and quantified. Various sets of batch, reactor and miscible displacement experiments were performed covering a wide range of experimental conditions.

Experiments under dynamic conditions, namely flow-through reactor and column experiments, were in very good agreement. However, the solid/liquid ratio was very different (0.24 g/ml for the reactor and 5.0 g/ml for the sand-packed column), sand particles in the reactor were dispersed and shaken, whereas the sand sample was structured in the column. The experimental data resulting from flow-through reactor study gave evidence of a nonlinear sorption process. The results were modeled with the PHREEQC computer code (Version 2). A cation exchange model proved suitable for describing the solute/soil reaction. Two parameters were fitted: the number of exchange sites accessible for $^{85}\text{Sr}^{2+}$ and the selectivity constant of Sr^{2+} with respect to Na^+ . This

model successfully described the results of the entire set of miscible displacement experiments using the same set of parameter values for reaction calculations. Miscible displacement experiments were conducted to demonstrate competition between stable and radioactive strontium and its effect on the ^{85}Sr retardation factor. This study was performed for two reasons: the non linearity of the Sr sorption isotherm on the eolian sand, and the high stable strontium aqueous concentration levels observed in the field. The column study revealed that the stable Sr aqueous concentration was the most sensitive variable of the model, and that it was essential to control the initial state of the sand/solution system to explain and describe the measured retardation factor of radioactive strontium.

On the basis of these observations, explanations can be proposed for the discrepancies observed between data obtained from static (batches) and dynamic (reactor and column) experiments. The adsorption isotherm data obtained from the batch study also fitted the Langmuir isotherm best. In batch experiments, however, the sorption capacity of the sand for radioactive strontium was one order of magnitude higher than in dynamic experiments and the slope of the isotherm was lower. Neither the "solid/solution ratio effect", nor the increase in accessible reactive surface area resulting from the disaggregation of clay clusters during shaking and/or from abrasion processes can be put forward, for if such effects had existed, they would have led to discrepancies between flow-through reactor and column results. Classical alternative explanations include a loss of fine particles (with higher reactivity) during the initial conditioning of the sand sample in the reactor (that hardly occurs in the column), or inadequate control of solution and exchanger composition during the equilibrium period in the batch system (Porro et al., 2000). Desorbed antecedent species (stable Sr for example) are removed from the column or reactor in the flow system but remain to compete for sorption sites in the batch system. This will affect exchange equilibria in batch systems, but not in flow systems, because the exchanger is in equilibrium with the feed solution thanks to the conditioning stage and the solution phase composition is relatively constant.

Static and dynamic experiments provide two different sets of parameters for the cation exchange model. We have shown the influence of the conditioning of the soil on the values of the fitted parameters, especially the number of exchange sites accessible for $^{85}\text{Sr}^{2+}$. The geochemistry of the soil/solution system has to be controlled accurately during experiments, because small variations of the concentration and nature of competitive cations in solution has a big influence on the fitted number of exchange sites accessible for $^{85}\text{Sr}^{2+}$ due to the nature of the sand. Static and dynamic experiments provide a range of values for the parameters of the cation exchange model. But we can say that in flow systems, the number of unknown variables decreases and the fitting of the model parameters is facilitated.

On the field scale, ^{90}Sr migration through the unsaturated zone and in the aquifer could be predicted using a simplified model, assuming that the advective-dispersive transport equation, in which chemical interactions are represented by a single retardation factor identified by in-situ measurements, and on condition that the hydrogeochemical system is stable. Maturation of the organic matter content of the trench could lead to future perturbations of the geochemistry of the system, especially Ca^{2+} concentration. In this case, the cation exchange model could provide an estimation of a range of retardation factors. Additional studies are planned to quantify possible changes in physical-chemical conditions (pH, $[\text{Ca}^{2+}]$) induced by waste maturation in the trench.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the assistance of the Tracers Applications Laboratory of the French Atomic Agency (CEA-SAT, Grenoble) who provided technical support for the dynamic experiments, and express particular thanks to D. Alincant and D. Rudloff. BET and batch measurements were carried out by J.L. Roujou (IRSN/DEPRE.SERGD/LESTES). We express our great gratitude to L. Dewiere and D. Bugaï for their helpful discussions. Financial support was

supplied jointly by Radiation Protection and Nuclear Safety Institute (IRSN-Chernobyl Pilot Site project) and by Electricité de France (EDF-CNPE project).

References

Albrecht A., Schultze U., Bello Bugallo P., Wydler H., Frossard E., Flühler H., 2003. Behavior of surface applied radionuclide and a dye tracer in structured and repacked monoliths. *J. Environ. Radio.* 68, 47-64.

Appelo C.A.J., Postma D., 1996. *Geochemistry, groundwater and pollution*, A.A. Balkema (ed.), Rotterdam, 536 pp.

Appelo C.A.J., Verweij E., Schäfer H., 1998. A hydrogeochemical transport model for an oxydation experiment with pyrite/calcite/exchangers/organic matter containing sand. *Appl. Geochem.* 13, 257-268.

Bajracharya K., Tran Y.T., Barry D.A., 1996. Cadmium adsorption at different pore water velocities. *Geoderma* 73, 197-216.

Bolt G.H. and Bruggenwert M.G.M., 1978 (eds.). *Soil Chemistry, A. Basic elements*. Elsevier, Amsterdam, 527 pp.

Bolz R.E., Tuve G.L., 1976. *CRC Handbook of tables for Applied Engineering Science*. 2nd Edition. Boca Raton (USA) : CRC Press, Inc., 1976. 1166 p.

Bruggenwert M.G.M. and Kamphorst A., 1982. Survey of experimental information on cation exchange in soil systems. G.H. Bolt (ed.). *Soil Chemistry, B. Physico-chemical models*. Elsevier, Amsterdam, 141-203.

Brusseu M.L., 1994. Transport of reactive contaminants in heterogeneous porous media. *Rev. Geophys.* 32, 285-313.

Bugai D., Dewiere L., Kashparov V.A., Ahamdach N., 2002. Strontium-90 transport parameters from source term to aquifer in the Chernobyl Pilot Site. *Radioprotection-Colloques*, 37-C1, 11-16.

Dewiere L., Bugai D., Grenier C., Kashparov V., Ahamdach N., 2003. ⁹⁰Sr migration to the geosphere from a waste burial in the Chernobyl exclusion zone. *J. Env. Rad.*, in press.

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 modeling. *J. Contam. Hydrol.* 33, 373-407.

Gabriel U., J.P. Gaudet, Spadini L., Charlet L., 1998. Reactive transport of uranyl in a goethite column : an experimental and modelling study. *Chem. Geol.* 151, 107-128.

Grolimund D., Borkovec M., Federer P., Sticher H., 1995. Measurement of sorption isotherms with flow-through reactors. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2321-2371.

Hormann V., Kirchner G., 2002. Prediction of the effects of soil-based countermeasures on soil solution chemistry of soils contaminated with radiocesium using the hydrogeochemical code PHREEQC. *Sci. Total Environ.* 289, 83-95.

Hilton J., Nolan L. and Jarvis K.E., 1997. Concentrations of stable isotopes of cesium and strontium in freshwaters in northern England and their effect on estimates of sorption coefficients (K_d). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, n° 6, 1115-1330.

Jackson R.F., Inch J., 1983. Hydrogeochemical processes affecting the migration of radionuclides in a fluvial and aquifer at the Chalk River Nuclear Laboratories. *Environ. Sci. Technol.* 17, 231.

- Jennings A.A., Kirchner D.J., 1984. Instantaneous equilibrium approximation analysis. *J. Hydraul. Eng., Proc. Am. Soc. Civ. Eng.* 11, 1700-1717.
- Jury W.A. and Roth K., 1990. *Transfer Functions and Solute Movement Through Soil: Theory and Applications*. Birkhäuser, Basel, Switzerland.
- Jury W.A. and Sposito G., 1985. Field calibration and validation of solute transport models for the unsaturated zone. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 1331-1341.
- Keren R., O'Connor G.A., 1983. Strontium adsorption by noncalcareous soils-exchangeable ions and solution composition effects. *Soil Sci.*, 135, n°5, 308-315.
- Kinniburgh D.G., Syers J.K., Jackson M.L., 1975. Specific adsorption of trace amount of calcium and strontium by hydrous oxides of iron and aluminium. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39, 464-470.
- Koss V. and Kim J.I., 1990. Modeling of strontium sorption and speciation in a natural sediment - groundwater system. *J. Contam. Hydrol.* 6, 267-280.
- Lefevre F., Sardin M., Schweich D., 1993 a. Migration of strontium in clayey and calcareous sandy soil : precipitation and ion exchange. *J. Contam. Hydrol.* 13, 215-229.
- Lefevre F., Sardin M., Vitorge P. 1993 b. Migration of ^{45}Ca ^{90}Sr in a clayey and calcareous sand: calculation of distribution coefficients. 4th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere. Charleston, SC USA, December 12-17 1993, 711-717.
- Metson A.J., 1956. *Methods of chemical analysis for soil survey samples*. New Zealand Soil Bureau Bulletin, 12.
- Ohnuki T., 1994. Sorption characteristics of strontium on sandy soils and their components. *Radiochimica Acta* 64, 237-245.
- Pang L., Close M., 1999. Field-scale physical non-equilibrium transport in an alluvial gravel aquifer. *J. Contam. Hydrol.* 38, 447-464.
- Parkhurst D.L. and Appelo C.A.J., 1999. *User's guide to PHREEQC (version2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S.G.S. Water-Resources Report 99-4259.
- Plassard F., Winiarski T., Petit-Ramel M., 2000. Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil : comparison between batch and unsaturated column studies. *J. Contam. Hydrol.* 42, 99-111.
- Porro I., Newman M.E. and Dunnivant F.M., 2000. Comparison of batch and column methods for determining strontium distribution coefficient for unsaturated transport in basalt. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1679-1686.
- Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P., 1992. *Numerical recipes in C-The art of scientific computing*, 2nd edition. Cambridge University Press, 994 pp.
- Prommer H., Davis G.B., Barry D.A., 1999. Geochemical changes during biodegradation of petroleum hydrocarbons : field investigations and biogeochemical modelling. *Organic. Geochem.* 30, 423-435.
- Prout W.E., 1958. Adsorption of radioactive wastes by Savannah river plant soil. *Soil Sci.* 86, 13-17.
- Reynolds W.D., Gillham R.W., Cherry J.A., 1982. Evaluation of distribution coefficients for the prediction of strontium and cesium migration in a uniform sand. *Can. Geotech. J.* 19, 92-103.
- Saiers J.E., Hornberger G.M., 1996. Migration of ^{137}Cs through quartz sand : experimental results and modeling approaches. *J. Contam. Hydrol.* 22, 255-270.

- Sardin M., Schweich D., Leij F.J. and Van Genuchten M.T., 1991. Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media : a review. *Water Resour. Res.* 27, 2287-2307.
- 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.
- Schoen R., Gaudet J.P., Bariac T., 1999. Preferential flow and solute transport in a large lysimeter, under controlled boundary conditions. *J. Hydrol.*, 215, 70-81.
- 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.
- Thomasson M.J., Wierenga P.J., 2003. Spatial variability of the effective retardation factor in the unsaturated field soil. *J. Hydrol.* 272, 213-225.
- Tran Y.T., Barry D.A., Bajracharya K., 2002. Cadmium desorption in sand. *Environ. Internat.* 28, 493-502.
- van Breukelen B.M., Appelo C.A.J., Olsthoorn T.N., 1998. Hydrogeochemical transport modelling of 24 years of Rhine water infiltration in the dunes of the Amsterdam water supply. *J. Hydrol.* 209, 281-296.
- van Capellen P. and Qiu L., 1997 a. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. I. Solubility, *Deep-Sea Research II* 44, 1109-1128.
- van Capellen P. and Qiu L., 1997 b. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. II. Kinetics, *Deep-Sea Research II* 44, 1129-1149.
- Villiermaux J., 1985. Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs. Lavoisier Tec-Doc, Paris.
- Wen C.Y. and Fan L.T., 1975. Models for flow systems and chemical reactors. Dekker M., New York.

B. LE CESIUM

1. ESSAIS EN BATCHS

Les essais en batchs (ou réacteurs fermés) permettent l'étude de l'état d'équilibre de la réaction de sorption du césium à la surface des particules de sable, dans des conditions physico-chimiques imposées. Les essais ont été réalisés en suivant le protocole mentionné au chapitre II (et rappelé dans la partie A).

La première partie de l'étude consiste à estimer le temps de mise à l'équilibre du système sol/solution. L'objectif de la seconde partie est l'étude de l'isotherme de sorption du césium.

1.1. Les conditions d'essais

Suivant le protocole décrit au chapitre II, les solutions de césium ont été préparées par dissolution d'un sel de CsCl dans l'eau synthétique de Tchernobyl. Le césium se trouve très majoritairement en solution sous forme Cs^+ (> 99% de la concentration totale) dans toute la gamme de concentration testée (calcul de spéciation réalisé à l'aide de PHREEQC (Version 2), Parkhurst et Appelo, 1999). Les solutions de césium stable sont ensuite dopées avec la solution de traceur radioactif.

Nous avons choisi de déterminer le temps de mise à l'équilibre du système sol/solution pour deux concentrations radicalement différentes de façon à mettre éventuellement en évidence des mécanismes de sorption qui intéressent des catégories de sites de capacités différentes (Poinssot et al., 1999).

L'activité volumique initiale introduite dans les tubes est estimée pour chaque solution par comptage gammamétrique. Le compteur est régulièrement étalonné et la réponse du détecteur (en nombre de coups) est une fonction linéaire de l'activité totale contenue dans l'échantillon. (Voir Annexe II-3 pour les valeurs des concentrations totales en césium dissout dans les solutions préparées et mises en contact avec le sable, ainsi que les activités exprimées en nombre de coups enregistrés par seconde et par ml).

Nous avons placé 10 g de sable dans chaque tube, et nous avons ajouté 10 ml de solution dopée. Le rapport m/V est élevé pour ce type d'expérience, mais se rapproche des rapports solide/liquide mesurés en colonne. L'ensemble des expériences se déroule à 22 ± 3 °C.

1.2. Estimation du temps de mise à l'équilibre du système sol/solution

Nous avons préparé un doublet de tubes et un blanc pour chaque concentration de Cs et chaque durée de contact. Les comptages réalisés dans les blancs n'ont pas révélé de fixation de césium sur les parois des tubes à essais (voir Annexe III-1).

Les tubes contenant le sol et les solutions ont été placés au shaker pour des durées allant de 30 min à 7 jours. La Figure III-1 représente l'évolution de la concentration totale de Cs en solution dans le surnageant, en fonction de la durée de contact entre le sol et la solution. Quelle que soit la concentration initiale, on constate qu'une fraction importante de la quantité de Cs en solution a disparue dès 30 min de contact avec le sable. On constate que cette fraction est d'autant plus grande que la concentration initiale en Cs est faible. Ces premiers résultats nous permettent d'ores

et déjà d'affirmer que l'isotherme de sorption n'est pas linéaire sur une gamme de concentration aussi large (10^{-10} à 10^{-4} mol/l).

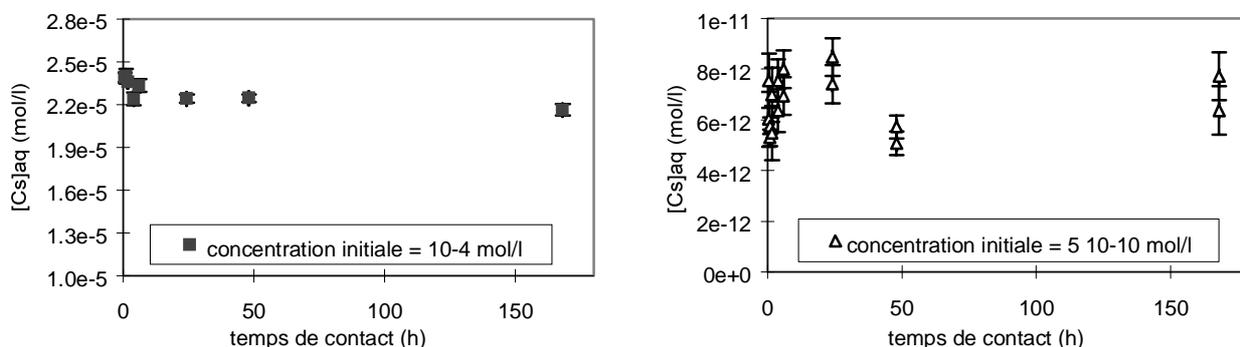


Figure III-1

Etude en batchs de la cinétique de sorption du Cs sur le sable éolien de Pripyat Zaton.

Il est difficile de conclure sur le temps de mise à l'équilibre en utilisant les résultats obtenus pour la solution initialement la moins concentrée. Même avec un temps de comptage de 1 h, nous avons atteint la limite de sensibilité du compteur et les variations de concentrations résiduelles observées ne sont pas significatives.

En s'intéressant uniquement aux résultats obtenus pour la concentration initiale la plus forte, on constate (voir Annexe III-1 pour les données chiffrées) que la diminution de la concentration de Cs en solution n'est pratiquement plus détectable après 24 h de mise en contact avec le sable. Nous avons choisi pour l'étude de l'isotherme de sorption de laisser les échantillons pendant 48 h au contact de la solution dopée et sous agitation.

Les résultats de l'étude semblent indiquer que le mécanisme de sorption du césium est très rapide. **Le temps caractéristique de la réaction de sorption est inférieur à 30 min.** Pour de nombreux minéraux, l'adsorption du Cs se déroule en deux étapes. Une étape rapide attribuée à de la fixation sur des sites très facilement accessibles (temps caractéristique de l'ordre d'une heure), suivie d'une étape lente attribuée à un transport par diffusion vers des sites internes ou dans des micro-fissures. Cornell, 1993 précise que ce mécanisme a été observé pour des minéraux comme la biotite, l'illite (Comans et al., 1991), la vermiculite (Sawhney, 1966), la montmorillonite, la calcite. En revanche, Torstenfelt et al., 1982 affirment que l'adsorption du césium sur des oxydes tels que le quartz, l'hématite, la magnétite a lieu en moins de 24 h. Ces auteurs n'observent pas d'adsorption supplémentaire pendant les 6 mois suivant le début de la mise en contact du césium avec des particules d'oxydes purs non poreuses.

Dans notre cas, le sol est composé majoritairement de grains de quartz. Des traces de minéraux argileux (essentiellement, illite, smectite et feldspaths) ont été détectées en DRX après enrichissement de la fraction fine. Les grains de sable observés au Microscope Electronique à Balayage (voir Chapitre II) sont polis et ne présentent pas de porosité apparente. Toutefois, ils sont partiellement recouverts d'un dépôt « en feuillets ». Il s'agit probablement de la phase argileuse mise en évidence en DRX. Le mécanisme de sorption lente n'a pas pu être observé dans notre cas car il est probable que ce phénomène intéresse un nombre de sites de fixation trop petit pour avoir une influence notable sur la concentration de césium en solution. Même avec une technique de marquage radioactif, la diminution de la concentration totale de Cs en phase aqueuse n'est pas sensible au bout de 7 jours.

1.3. Construction de l'isotherme de sorption

1.3.1. Les résultats obtenus en batchs

Nous avons préparé un triplet de tubes et un blanc pour chaque concentration de Cs dans la gamme testée. Le sol est resté au contact de la solution de Cs pendant 48 h. Les tubes ont été centrifugés, une fraction du surnageant prélevée et passée au compteur gamma. Puis les concentrations résiduelles de Cs en phase aqueuse et les concentrations de Cs fixé sur le sable à l'équilibre thermodynamique ont été calculées (c.f. Chapitre II et Annexe III-2 pour les données chiffrées). La Figure III-2 représente la relation existant entre la concentration de césium fixé par unité de masse de sable, et la concentration totale de césium en phase aqueuse à l'équilibre thermodynamique (après 48 h de contact). Cette représentation est appelée isotherme de sorption (c.f. Chapitre I). La dispersion des points obtenus dans des conditions physico-chimiques rigoureusement identiques (pour une même concentration initiale de césium en solution) donne une idée de l'incertitude de la mesure due au processus d'échantillonnage et au protocole utilisé.

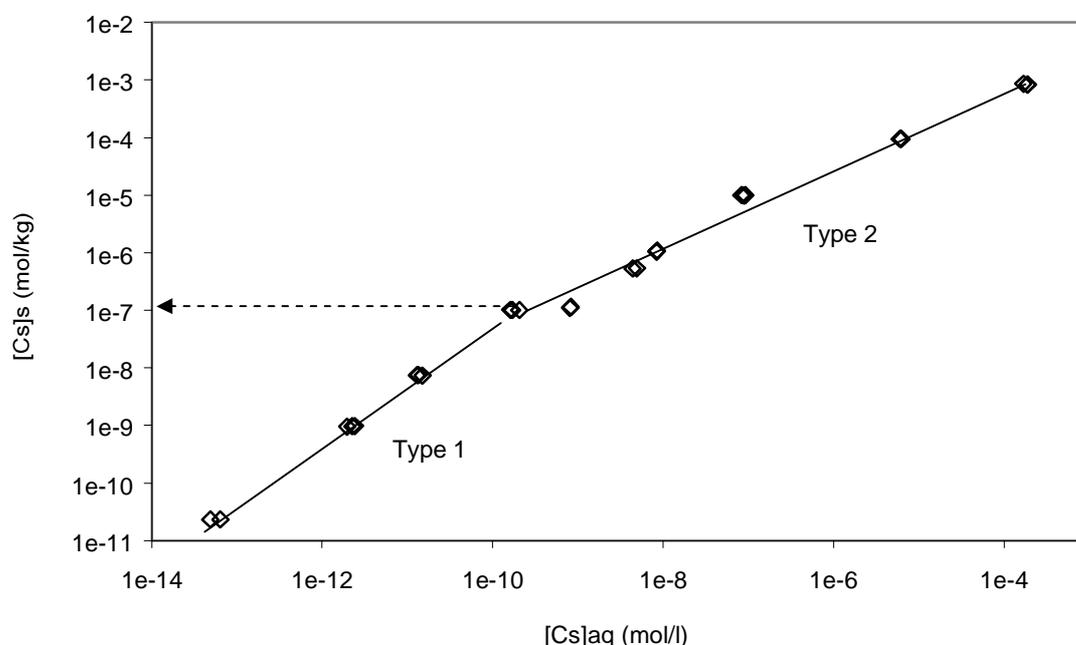


Figure III-2

Isotherme de sorption du Cs sur le sable éolien de Pripyat obtenue en batchs.

Il apparaît nettement sur la Figure III-2 une rupture de pente autour de la valeur $[Cs]_{aq} = 10^{-9}$ mol/l. Classiquement, un changement de pente de la courbe $\log([Cs]_s \text{ mol/kg})$ en fonction de $\log([Cs]_{aq} \text{ en mol/l})$ est révélateur de la présence de deux types de sites de sorption (Poinssot et al., 1999 ; Steefel et al., 2003). Aux très faibles concentrations ($[Cs]_{aq} \ll 10^{-9}$ mol/l), la pente de l'isotherme est forte. Cette zone correspond à la partie linéaire de l'isotherme de sorption du Cs sur le premier type de site. Lorsque la concentration en phase liquide augmente, le taux d'occupation des sites du type 1 augmente jusqu'à atteindre la saturation, tandis que la fixation sur le second type de sites devient prépondérante. Comme la pente de l'isotherme aux fortes concentrations ($[Cs]_{aq} \gg 10^{-9}$ mol/l) est inférieure à la pente de l'isotherme aux faibles concentrations, on peut supposer que l'affinité du second type de site pour le Cs est moins forte que l'affinité du premier type de site. D'autre part, en première approximation la valeur de la concentration de Cs sorbé lors

du changement de pente donne un ordre de grandeur de la capacité de sorption des sites du type 1.

La non linéarité de l'isotherme est tout à fait évidente sur la Figure III-3 qui représente l'évolution du coefficient de distribution (ou Kd en l/kg) en fonction de la concentration de Cs en phase aqueuse. Le Kd est calculé comme la concentration de Cs fixé (mol/kg) divisée par la concentration de Cs en phase liquide (mol/l) à l'équilibre.

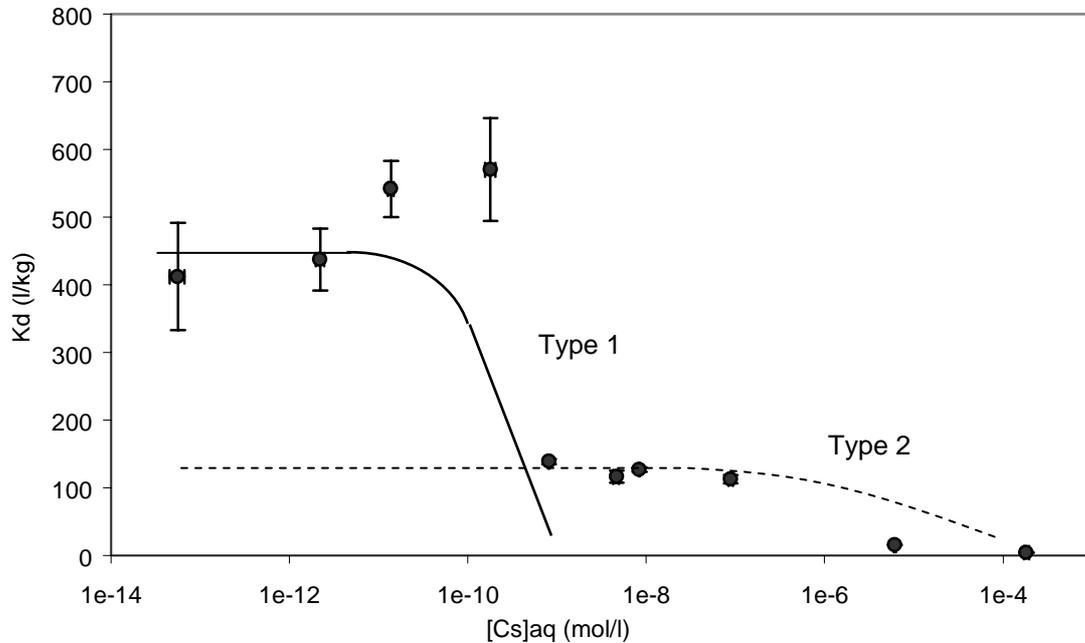


Figure III-3

Evolution du coefficient de distribution (ou Kd) du Cs en fonction de la concentration en phase liquide à l'équilibre.

En dépit de la forte incertitude sur les mesures de Kd à faibles concentrations, on reconnaît à nouveau dans cette représentation de l'isotherme la contribution des deux types de sites avec des affinités différentes pour Cs⁺.

Dans le modèle d'échange d'ions, en utilisant la convention de Gaines et Thomas, chaque site d'échange X a une charge -1. Nous rappelons (c.f. Chapitre I) la définition de la constante de sélectivité apparente $K_{M/Cs}$ pour un échange binaire entre Cs⁺ et un cation M^{m+} :

$$K_{M/Cs}^X = \frac{\beta_M^{1/m} [Cs^+]}{\beta_{Cs} [M^{m+}]^{1/m}} \quad \text{équation III-1}$$

avec $\beta_M = \frac{m[MX_m]}{CEC_X}$ et $CEC_X = \sum_M m[MX_m]$

D'après Appelo et Postma, 1996, on peut déduire de l'équation III-1, une expression du coefficient de distribution du Cs :

$$Kd = CEC_X \frac{1}{K_{M/Cs}^X} \frac{\beta_M^{1/m}}{[M^{m+}]^{1/m}} \quad \text{équation III-2}$$

Dans nos conditions expérimentales, la forte variation de K_d en fonction de la concentration de Cs^+ en solution ne s'explique pas par les variations, très faibles, des concentrations des cations majeurs (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) présents en solution. La dépendance du K_d vis à vis de la concentration de Cs^+ en phase liquide, s'explique également par la présence de différents types de sites d'échanges, ayant des constantes de sélectivité, $K_{M/Cs}$, différentes et des capacités d'échange différentes.

A ce stade, nous avons donc envisagé de décrire l'allure de l'isotherme de sorption du Cs sur le sable éolien de Pripyat par un modèle d'échange d'ions prenant en compte la présence d'au moins deux types de sites.

1.3.2. Modélisation de l'isotherme de sorption

Les analyses chimiques du sable éolien de Pripyat révèle la présence de 3 à 5 % d'oxydes d'aluminium et de fer. Ces composants entrent dans la structure des minéraux argileux. Les K_d du Cs déterminés en batchs sont très élevés et ne correspondent pas aux valeurs typiquement mesurées pour du quartz « pur » (Ohnuki, 1994a ; Saiers et Hornberger, 1996a). Il apparaît clairement que les phases minoritaires sont responsables de la forte rétention du Cs^+ sur le sable éolien de Pripyat. De très nombreuses études réalisées par le passé montrent que le comportement du césium dans les sols et les sédiments d'Europe est essentiellement contrôlé par la présence d'illite, même en très faible quantité (Cremers et al., 1988 ; Wauters et al., 1996a, 1996b). D'autre part, nous avons vu (Chapitre I) que le mécanisme d'échange d'ions permet de décrire la réaction de sorption du Cs^+ sur l'illite (et sur la plupart des minéraux argileux) à condition de considérer différents types de sites. On distingue en particulier, les sites situés sur les bords des feuillettes (FES) et les sites situés sur les plans de base des feuillettes (RES) (Comans et al., 1990 ; Brouwer et al., 1983 ; Cornell, 1993 ; Poinssot et al., 1999 ; Zachara et al., 2002 ; Steefel et al., 2003). C'est pourquoi, bien que nous n'ayons pas caractérisé la fraction fine du sable, nous avons choisi d'utiliser un modèle d'échange cationique semblable pour décrire le mécanisme de sorption du Cs sur le sable éolien de Pripyat Zaton.

D'après les résultats que nous avons obtenus en tubes à essais, il semblerait nécessaire d'introduire dans le modèle au moins 2 types de sites d'échange.

Nous avons utilisé, à nouveau, le code couplé chimie-transport PHREEQC (Version 2) et sa base de données (Parkhurst et Appelo, 1999) pour simuler les résultats des expériences en tubes à essais. Pour le modèle d'échange d'ions, nous avons introduit deux types de sites d'échanges : des sites dits « réguliers », X^- et des sites dits « particuliers », Y^- . Les sites réguliers (type 2), ont une forte capacité, mais une affinité moins grande pour Cs^+ que les sites particuliers (type 1). Nous avons fait l'hypothèse que les sites réguliers étaient accessibles à tous les cations présents en solution, quelle que soit leur charge, leur taille ou leur énergie d'hydratation. On pourrait assimiler ces sites aux RES, et parler d'adsorption du Cs^+ non spécifique au niveau de ces sites.

La convention utilisée dans PHREEQC pour définir les activités des cations échangeables est la convention de Gaines et Thomas. Pour une réaction d'échange binaire qui implique deux cations A^{a+} et B^{b+} en compétition pour l'accès aux sites d'échanges X^- ,



le coefficient de sélectivité $K_{A/B}$ de A^{a+} par rapport à B^{b+} est défini par :

$$K_{A/B} = \frac{(AX_a)^{1/a} [B^{b+}]^{1/b}}{(BX_b)^{1/b} [A^{a+}]^{1/a}} \quad \text{équation III-4}$$

Les crochets désignent l'activité des espèces en solution (par défaut PHREEQC calcule les coefficients d'activité des espèces chargées en utilisant l'équation de Davies, pour plus de détails,

consulter Parkhurst et Appelo, 1999) et les parenthèses désignent la fraction équivalente des cations échangeables à la surface l'échangeur (c.f. Chapitre I). L'hypothèse introduite dans le modèle d'échange est que les sites sont toujours totalement occupés par les cations présents en solution. Ou encore que la somme des fractions équivalentes de tous les cations pris en compte est égale à 1.

Dans PHREEQC, toutes les réactions d'échanges cationiques au niveau des sites « réguliers » sont définies par rapport à Na^+ , considéré comme le cation de référence. Par exemple, la réaction décrite par l'équation III-3 est scindée dans la base de données PHREEQC en 2 demi-réactions d'échange :



Le coefficient de sélectivité $K_{A/B}$ est alors calculé suivant :

$$K_{A/B} = \frac{K_{A/\text{Na}}}{K_{B/\text{Na}}} \quad \text{équation III-7}$$

La base de données de PHREEQC contient les coefficients de sélectivité apparents définis par rapport à Na^+ de tous les cations présents en solution (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) pour les réactions d'échanges au niveau des sites réguliers. Ces données proviennent de la compilation faite par Bruggenwert et Kamphorst, 1982. Le coefficient de sélectivité de Cs^+ par rapport à Na^+ pour les sites réguliers doit être déterminé d'après nos résultats expérimentaux.

Nous avons supposé que la réaction d'échange entre Cs^+ et K^+ détermine la fixation du Cs^+ au niveau des sites particuliers, et que les autres cations présents dans nos conditions expérimentales n'entraient pas en compétition avec Cs^+ pour l'accès à ce type de sites. En effet Cremers et al., 1988, montrent que les cations alcalins, faiblement hydratés, comme Cs^+ , K^+ ou Rb^+ , sont retenus spécifiquement au niveau des sites d'échanges localisés sur les bords des feuillettes des minéraux argileux. Si on considère que les sites « particuliers » mis en évidence sont les FES des minéraux argileux contenus dans le sable éolien, le seul cation présent en solution dans nos conditions expérimentales et susceptible d'entrer en compétition avec Cs^+ pour l'accès à ces sites d'échanges est K^+ . Nous avons donc supposé que l'échange Cs^+/K^+ était la réaction la plus importante à prendre en compte dans le modèle.

Pour déterminer les capacités des deux types de sites X^- et Y^- , nous nous sommes basés sur l'observation de la Figure III-2 et sur la mesure de la Capacité d'Echange Cationique du sable réalisée indépendamment. D'après Voegelin et al., 2000, la CEC du sol dans un modèle d'échange multi-sites s'exprime par :

$$\text{CEC} = \sum_I \sum_M m[\text{MX}_m^I] = \sum_M m[\text{MX}_m] + \sum_M m[\text{MY}_m] \quad \text{équation III-8}$$

Nous rappelons que la CEC du sable éolien déterminée par la méthode de saturation à l'acétate d'ammonium (Metson, 1956) est $1,25 \cdot 10^{-2}$ mol/kg. D'autre part, la Figure III-2 fournit la valeur de CEC_Y . En effet, nous avons vu que le changement de pente de l'isotherme de sorption du Cs intervient pour un chargement de la surface compris entre 10^{-7} et $2 \cdot 10^{-7}$ mol/kg de Cs. (voir Annexe III-3 pour le fichier d'entrée du modèle). En supposant qu'il n'y ait que 2 types de sites nous considérons donc que $\text{CEC}_X + \text{CEC}_Y = 1,25 \cdot 10^{-2}$ mol/kg, c'est à dire $\text{CEC}_X \approx 1,25 \cdot 10^{-2}$ mol/kg (avec 10^{-7} mol/kg $\leq \text{CEC}_Y \leq 2 \cdot 10^{-7}$ mol/kg).

La Figure III-4 représente la simulation de l'isotherme de sorption pour le couple de valeurs ($\log K_{\text{Cs}/\text{Na}}^X$; $\log K_{\text{Cs}/\text{K}}^Y$) décrivant le mieux l'isotherme avec les valeurs imposées des capacités d'échanges des sites réguliers (X^-) et particuliers (Y^-) mentionnées auparavant. L'évolution de la quantité de césium fixée à la surface des particules solides en fonction de la quantité de césium en

phase liquide à l'équilibre résulte de la contribution des deux types de sites. Toutefois on constate qu'aux très faibles concentrations, le césium est presque totalement échangé sur les sites particuliers, tandis qu'aux concentrations fortes ($> 10^{-7}$ mol/l) la fraction la plus importante du césium est retenue sur les sites réguliers. Ce comportement est dû à la grande différence existant d'une part entre les coefficients de sélectivité de chacun des sites vis à vis du césium :

$\log K_{Cs/K}^Y = 5,4$ pour les sites particuliers tandis que $\log K_{Cs/Na}^X = 2,3$ pour les sites réguliers, et d'autre part à la différence entre les capacités d'échanges : $CEC_Y = 10^{-7}$ mol/kg et $CEC_X = 1,25 \cdot 10^{-2}$ mol/kg.

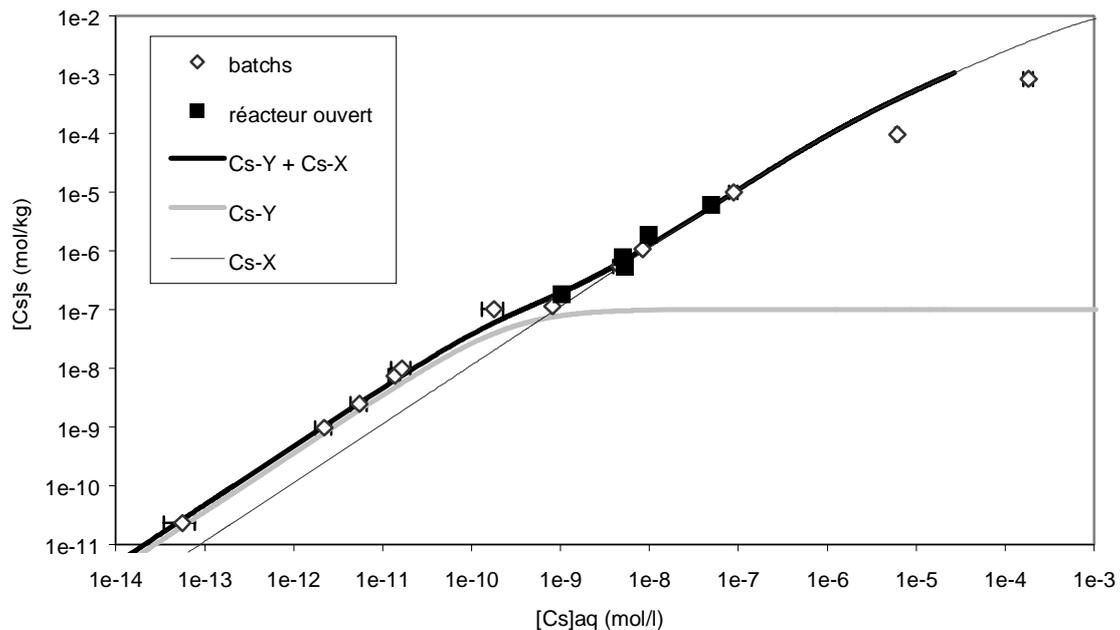


Figure III-4

Modélisation de l'isotherme de sorption du Cs sur le sable éolien de Pripyat par un modèle d'échange d'ions à deux types de sites.

On constate sur la Figure III-4 que le modèle sur-estime la quantité de Cs fixé pour les concentrations les plus fortes ($[Cs]_{aq} > 10^{-7}$ mol/l). Le fait de diminuer la constante de sélectivité $K_{Cs/Na}^X$ diminue la pente de l'isotherme dans toute la gamme de concentration comprise entre 10^{-9} mol/l et 10^{-3} mol/l. Dans ce cas, le modèle sous-estime la quantité de Cs fixé en équilibre avec $[Cs]_{aq}$ dans la gamme $10^{-9} - 10^{-7}$ mol/l. Il est donc probable que la capacité d'échange des sites réguliers soit surestimée par le modèle. Il est possible qu'un troisième type de sites intervienne à forte concentration, ou que d'autres mécanismes de sorption apparaissent. Nous n'avons pas essayé d'ajuster la capacité des sites d'échanges réguliers, car la région de l'isotherme qui nous intéresse concerne les très faibles concentrations de césium ($\ll 10^{-7}$ mol/l) et cette région est décrite par le mécanisme d'échange du césium sur les sites particuliers.

La Figure III-5 illustre l'incertitude sur l'ajustement des coefficients de sélectivité liée à l'incertitude sur les points expérimentaux, notamment aux faibles concentrations. Il est possible de déterminer un intervalle de valeurs probables pour les coefficients de sélectivité.

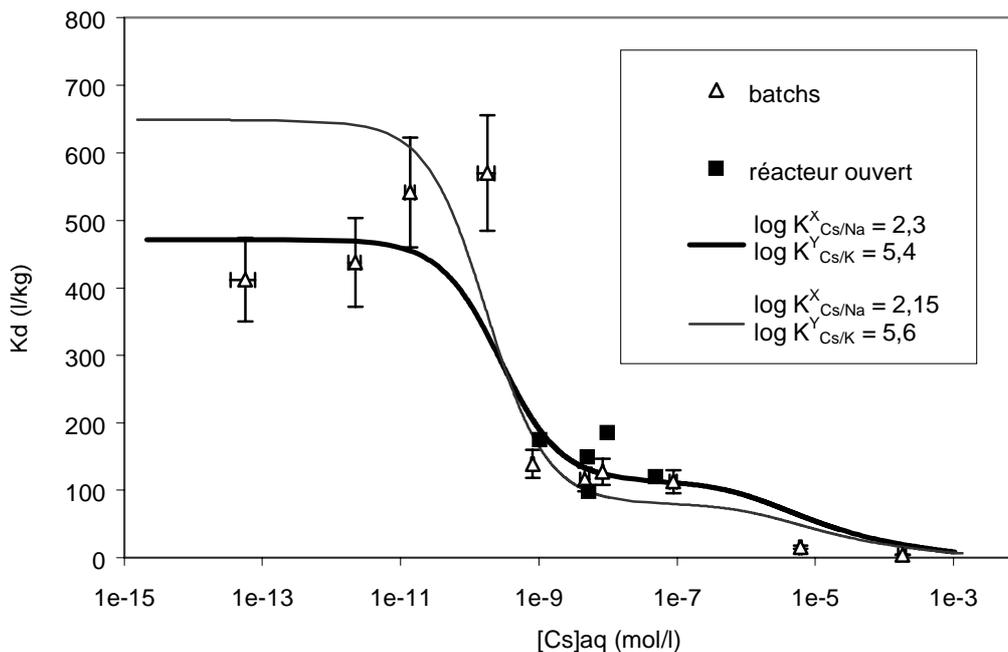


Figure III-5

Estimation du coefficient de distribution du Cs sur le sable éolien de Pripyat par un modèle d'échange d'ions à deux types de sites. Gamme de valeurs probables pour les coefficients de sélectivité $K^X_{Cs/Na}$ (entre 2,15 et 2,3) et $K^Y_{Cs/K}$ (entre 5,4 et 5,6).

Il semble que le couple de valeurs : $\log K^Y_{Cs/K} = 5,4$ et $\log K^X_{Cs/Na} = 2,3$ intercepte un maximum de points expérimentaux sur l'isotherme de sorption. Toutefois des valeurs de $\log K^X_{Cs/Na}$ comprises entre 2,15 et 2,3 sont possibles (en supposant que la capacité d'échange des sites réguliers est égale à $1,25 \cdot 10^{-2}$ mol/kg), et des valeurs de $\log K^Y_{Cs/K}$ comprises entre 5,4 et 5,6 sont également possibles en supposant que la capacité d'échanges des sites particuliers est comprise entre 10^{-7} et $2 \cdot 10^{-7}$ mol/kg.

La validité de ce modèle sera testée indépendamment à partir des résultats des expériences en réacteur ouvert.

2. ESSAIS EN REACTEUR OUVERT PARFAITEMENT AGITE

Nous avons poursuivi l'étude de la réaction de sorption du césium en solution au contact du sable éolien de Pripyat au moyen d'un réacteur ouvert parfaitement mélangé ou réacteur à flux continu.

Un réacteur est un conteneur fermé dans lequel l'échantillon solide est mis au contact de l'espèce étudiée en solution. Le réacteur ouvert parfaitement mélangé est traversé par un flux constant de solution, il est ouvert au transfert de masse avec le milieu extérieur. Lorsque le régime d'écoulement de solvant est permanent, on injecte le soluté étudié à l'entrée du réacteur et on enregistre les variations de la concentration de soluté en sortie. Cette technique expérimentale est destinée en particulier à l'étude des phases transitoires des réactions chimiques à l'interface solide-liquide. En effet, la courbe d'éluion du soluté (ou courbe de percée) est porteuse d'informations sur la réaction entre le sol et le soluté étudié (c.f. Chapitre II).

L'utilisation du réacteur ouvert ou réacteur à flux continu permet en outre de déterminer la loi de distribution de soluté entre les phases solide et liquide et les lois cinétiques de sorption en modifiant d'une part les variables explicatives du phénomène de fixation et d'autre part le temps de séjour de l'eau dans le réacteur (Nagy et al., 1992 ; Van Capellen et al., 1997a, 1997b).

Cette méthode complète avantageusement les résultats fournis par la méthode classique de détermination de l'isotherme de sorption en tubes à essais (ou réacteurs fermés) que nous avons présentée dans le paragraphe précédent.

2.1. Les conditions expérimentales

Nous avons dimensionné les expériences en réacteur ouvert de façon à ce que le temps de séjour de l'eau dans le réacteur soit du même ordre de grandeur que le temps de séjour de l'eau dans la colonne n°1 (de l'ordre de 30 min). De cette façon, nous espérons mettre en évidence une éventuelle cinétique de sorption du Cs^+ , avec un temps caractéristique inférieur à 30 min, que nous n'avons pas pu détecter par les expériences en tubes à essais. L'étude de la désorption du Cs (cinétique ou irréversibilité) doit nous apporter des informations supplémentaires afin d'interpréter les résultats obtenus en colonne et de comprendre les différences observées avec le modèle d'échange élaboré uniquement à partir des résultats obtenus en batchs.

Pour l'étude de l'isotherme de sorption, nous avons préparé différentes solutions de césium stable par dissolution d'un sel de CsCl dans de l'eau synthétique de Tchernobyl. Les concentrations en césium stable en solution sont comprises entre 10^{-9} mol/l et $5 \cdot 10^{-8}$ mol/l. Nous avons ensuite dopée les solutions de césium stable avec une solution de ^{134}Cs . L'activité volumique des solutions dopées est de l'ordre de 370 kBq/l (ou 10 $\mu\text{Ci/l}$). L'augmentation de concentration qui en résulte est négligeable par rapport aux concentrations de césium stable initiales.

L'étude de la cinétique de sorption est basée sur la comparaison du temps caractéristique de la réaction à la surface des particules de sable et du temps de séjour de l'eau, τ , dans le réacteur. Nous avons choisi de réaliser des essais pour trois débits différents : 20 ml/h, 100 ml/h et 200 ml/h. Le temps de séjour théorique de l'eau dans le réacteur est calculé comme le rapport du volume intérieur du réacteur sur le débit imposé par la pompe. Nous avons déterminé le volume intérieur du réacteur par pesée. En prenant en compte la densité de l'eau, et en comparant la masse du réacteur vide et la masse du réacteur parfaitement plein, nous avons estimé le volume interne (V_i) à 47 ± 1 ml. Pour tous les essais, nous avons placés $10 \pm 0,02$ g de sable dans le réacteur. La masse volumique des grains de quartz étant $2,65 \text{ g/cm}^3$, le volume occupé par le sable dans le réacteur est de l'ordre de 3,8 ml. Ce qui signifie que dans nos conditions expérimentales, le temps de séjour théorique de l'eau, τ , varie entre 130 min et 13 min.

Nous rappelons qu'un essai en réacteur ouvert se déroule en 3 étapes. Tout d'abord une phase de pré-conditionnement du sable qui consiste à faire circuler dans le réacteur un volume d'eau synthétique suffisant pour que le système sable/solution soit en équilibre au moment de l'injection du césium. Nous avons injecté environ 1 l d'eau synthétique (ce qui revient à renouveler 23 fois le volume de solution contenu dans le réacteur) avant l'injection de césium. La seconde étape correspond à l'injection de la solution contenant du césium à la concentration $[\text{Cs}]_0$ (ou phase de sorption). L'injection se poursuit jusqu'à ce que la concentration en sortie du réacteur ait atteint un régime permanent. A ce moment, on réinjecte de l'eau synthétique ne contenant pas de césium dans le réacteur pour l'étude de la désorption. Le Tableau III-1 résume les conditions des essais et les principaux résultats obtenus.

Concentration injectée ([Cs] ₀) mol/l	Débit (Q) ml/h	Temps de séjour théorique (τ) min	Durée phase de sorption V/Vr	Concentration sorbée ([Cs] _s) mol/kg	Coefficient de distribution (Kd) l/kg	Durée phase de désorption V/Vr	Taux de restitution %
4,97E-08	100	25,8	97,2	5,75E-06	116	69,9	86,8
9,70E-09	100	25,8	91,2	1,40E-06	144	112,6	86,3
5,30E-09	100	25,8	45,7	5,20E-07	98		
5,07E-09	100	25,8	65,0	7,03E-07	139	51,3	69,0
1,03E-09	100	25,8	101,2	1,75E-07	170		
9,98E-09	20	129	72,2	1,41E-06	141	88,8	83,9
9,98E-09	200	12,9	105,1	1,51E-06	151	53,5	85,0

Tableau III-1

Conditions des essais en réacteur ouvert et principaux résultats. Les durées des phases de sorption (phase II) et désorption (phase III) sont exprimées en nombre de volume de réacteur écoulé. Le taux de restitution de Cs est calculé en faisant le rapport de l'aire sous la fonction d'entrée et sous la courbe de percée.

2.2. Les résultats obtenus en réacteur ouvert

2.2.1. Hydrodynamique du réacteur ouvert

Préalablement aux expériences de rétention du césium, nous avons procédé à la validation du dispositif expérimental par des essais de traçage à l'eau tritiée. Nous avons suivi l'évolution en sortie du réacteur de l'activité volumique de la solution en réponse à l'injection d'un créneau d'activité initiale C₀ de l'ordre de 370 kBq/l (ou 10 µCi/l). Nous avons vérifié l'adéquation des résultats obtenus à différents débits, en présence et en absence de sable dans le réacteur avec le modèle théorique du réacteur parfaitement mélangé (Chapitre II et article).

L'ajustement du paramètre τ du modèle du réacteur parfaitement mélangé a été réalisé avec le logiciel TableCurve[®]2D (SPSS Inc.).

Le Tableau III-2 permet de comparer les valeurs du paramètre τ du modèle ajusté sur les résultats des traçages dans le réacteur avec la valeur théorique résultant de la mesure gravimétrique du volume interne du réacteur. Le coefficient de corrélation R² permet d'estimer la qualité de l'ajustement du modèle. On constate que pour toutes les situations testées, le modèle du réacteur parfaitement mélangé convient pour décrire les résultats expérimentaux, et que les valeurs ajustées du temps de séjour sont cohérentes.

Débit ml/h	Masse de sable g	Phase de sorption		Phase de désorption		Temps de séjour théorique τ = V _r /Q min
		τ min	R ²	τ min	R ²	
100	0	26,8	0,99	26,1	0,98	26 ± 1
100	10	26,8	0,99	25,1	0,98	26 ± 1
200	10	13,9	0,99	13,2	0,98	13 ± 1

Tableau III-2

Comparaison des temps de séjour de l'eau dans le réacteur déterminés par la mesure directe du volume interne et du débit et par ajustement du modèle du réacteur parfaitement mélangé sur les courbes de percée du traceur de l'écoulement.

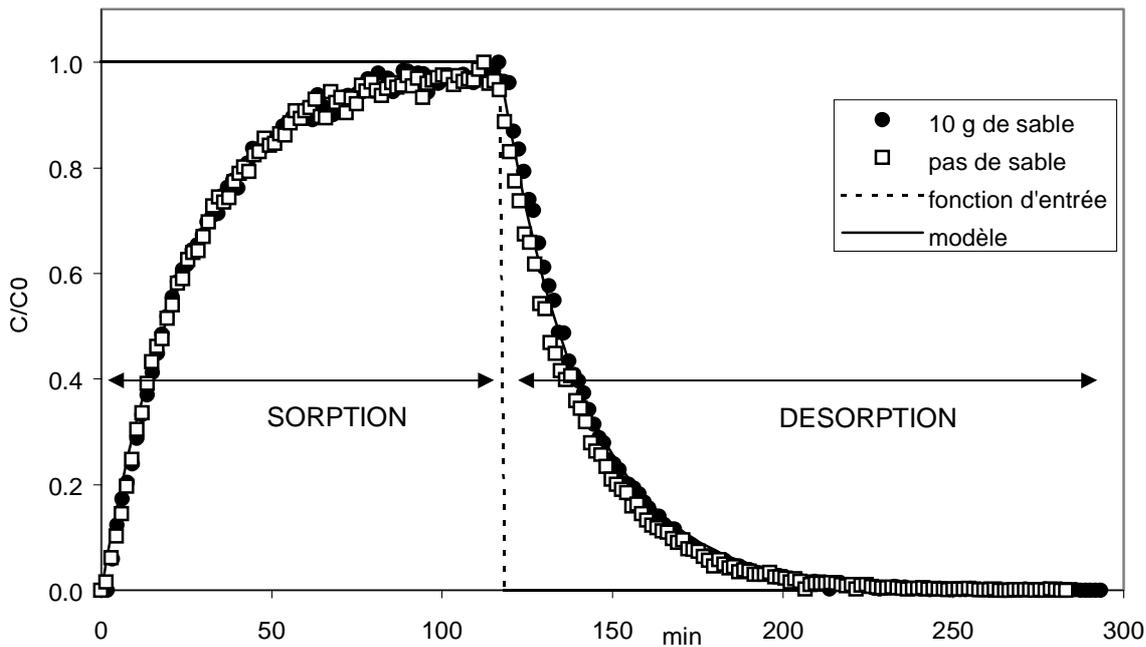


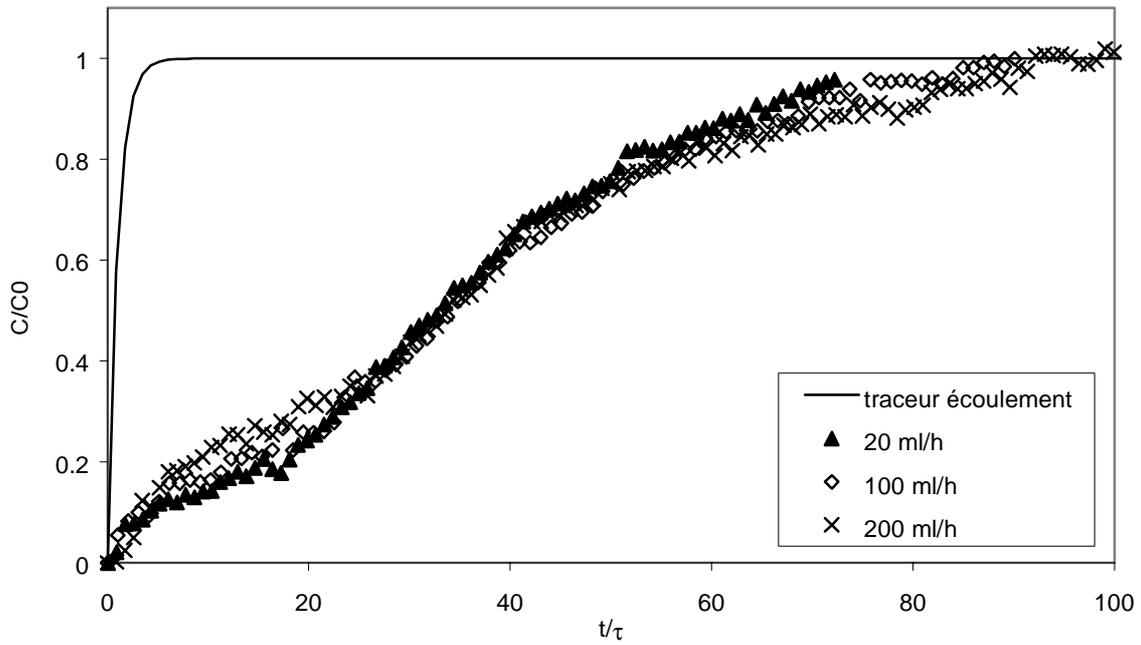
Figure III-6

Courbes de percée du traceur de l'écoulement en sortie du réacteur, en présence et en absence de sable et à 100 ml/h. Ajustement du paramètre τ du modèle du réacteur parfaitement mélangé ($\tau = 26 \pm 1$ min).

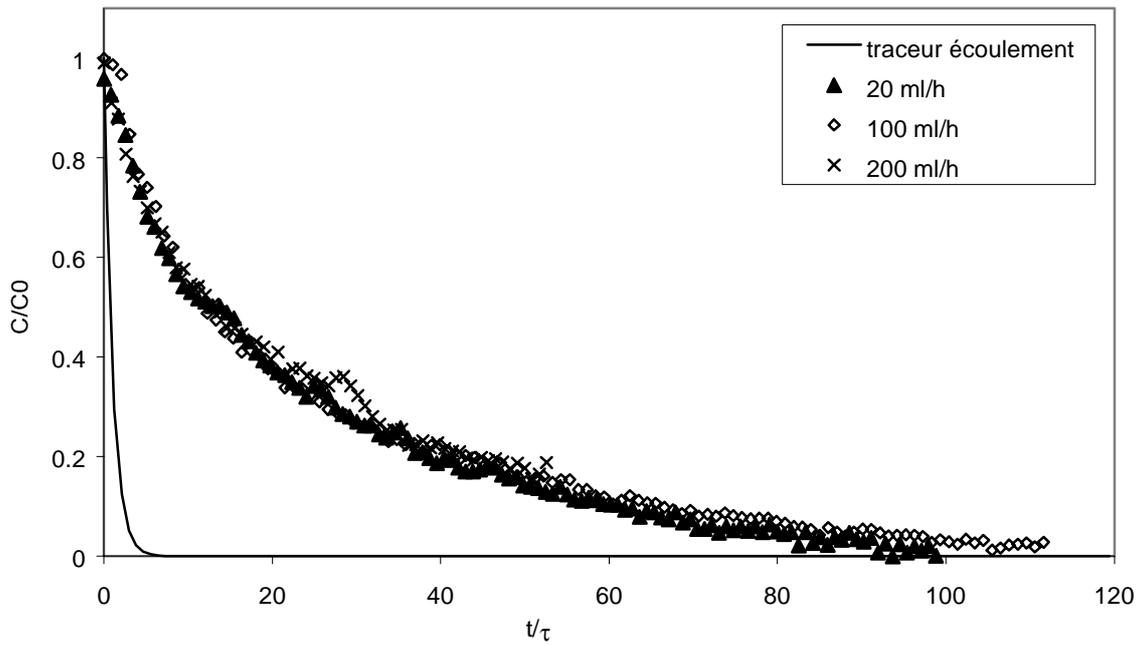
Nous avons également procédé à un traçage à vide du réacteur (pas de sable) avec une solution de césium stable à $5 \cdot 10^{-9}$ mol/l dopée en ^{134}Cs (10 $\mu\text{Ci/l}$) afin de vérifier qu'il n'y avait pas de fixation du césium sur les matériaux constituant le réacteur et sur les capillaires. Le résultat du traçage est présenté en Annexe III-. Le taux de restitution du césium avoisine 100 % et le temps de séjour dans le réacteur est de l'ordre de 29 min. Le césium est donc très légèrement retardé par rapport au traceur de l'écoulement. En supposant que la différence observée sur les temps de séjour du césium et de l'eau tritiée soit significative, le facteur de retard du Cs est de l'ordre de 1,12. La rétention du césium est donc faible et totalement réversible. Nous verrons dans la suite que ce phénomène est négligeable par rapport à la fixation du césium sur les particules de sable.

2.2.2. Cinétique et réversibilité de la réaction de sorption

La Figure III-7 représente les courbes de percée du césium, pour une concentration initiale $[\text{Cs}]_0$ de $9,9 \cdot 10^{-8} \pm 0,2 \cdot 10^{-8}$ mol/l et pour différentes valeurs du débit : 20, 100 et 200 ml/h. Les courbes de percée du césium sont comparées à celle du traceur de l'écoulement. On constate une forte rétention du césium se traduisant par un retard à l'arrivée au plateau. Dans la gamme des temps de séjour de l'eau testée (entre 13 min et 130 min), les courbes de percée sont très proches. Toutefois, on constate un léger décalage en début de courbe (Phase de sorption, $V/V_r < 20$). De même, le temps d'arrivée au plateau varie légèrement en fonction du débit. En revanche, on n'observe pas de différence entre les courbes pendant la phase de désorption.



(a)



(b)

Figure III-7

Courbes de percée du césium en sortie du réacteur ouvert, pour différentes valeurs du débit (20, 100, 200 ml/h). Pour les trois expériences, $C_0=1.10^{-8}$ mol/l. En coordonnées normalisées, les courbes de percée du traceur de l'écoulement sont superposées quel que soit le débit. (a) Phase II (sorption) et (b) Phase III (désorption).

La concentration de césium en phase liquide au plateau (à l'équilibre) atteint la concentration initiale pour les 3 débits testés. Ceci signifie que les expériences en réacteur ouvert

ne mettent pas en évidence un mécanisme de sorption dont le temps caractéristique serait très grand par rapport au temps de séjour de l'eau dans nos conditions expérimentales.

Dans la gamme testée, le débit ne semble pas avoir d'influence sur la quantité de césium désorbée. Toutefois, en examinant les bilans de matière (Tableau III-1), on constate que la quantité de Cs relarguée est inférieure à la quantité fixée dans le même temps. Ce phénomène est visible sur la Figure III-8 qui représente les quantités de césium (en moles) retirées de la solution (pendant la phase de sorption) et ajoutées à la solution pendant la phase de désorption par unité de temps (en t/τ).

Les deux séries de courbes ne sont pas symétriques par rapport à l'axe des abscisses. Le taux de désorption est à tout moment inférieur au taux de sorption. Ce phénomène peut s'expliquer par une différence entre les temps caractéristiques des réactions de sorption et de désorption.

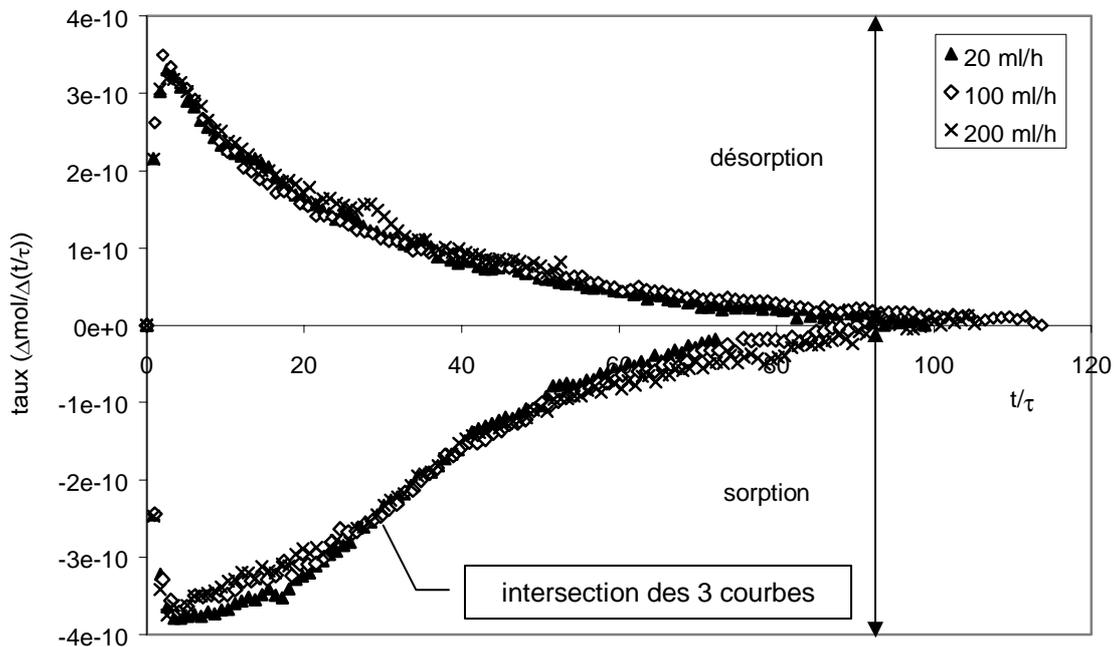


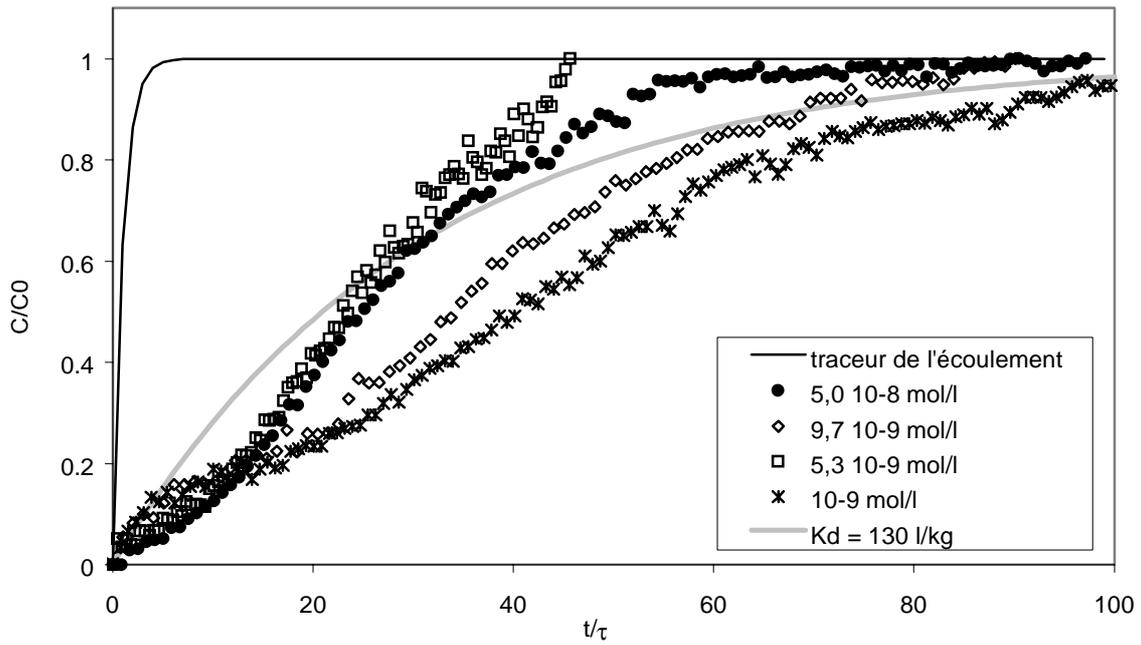
Figure III-8

Comparaison des taux de sorption et de désorption (en moles de Cs ajoutées ou ôtées de la solution par unité de temps) pour les différents débits testés.

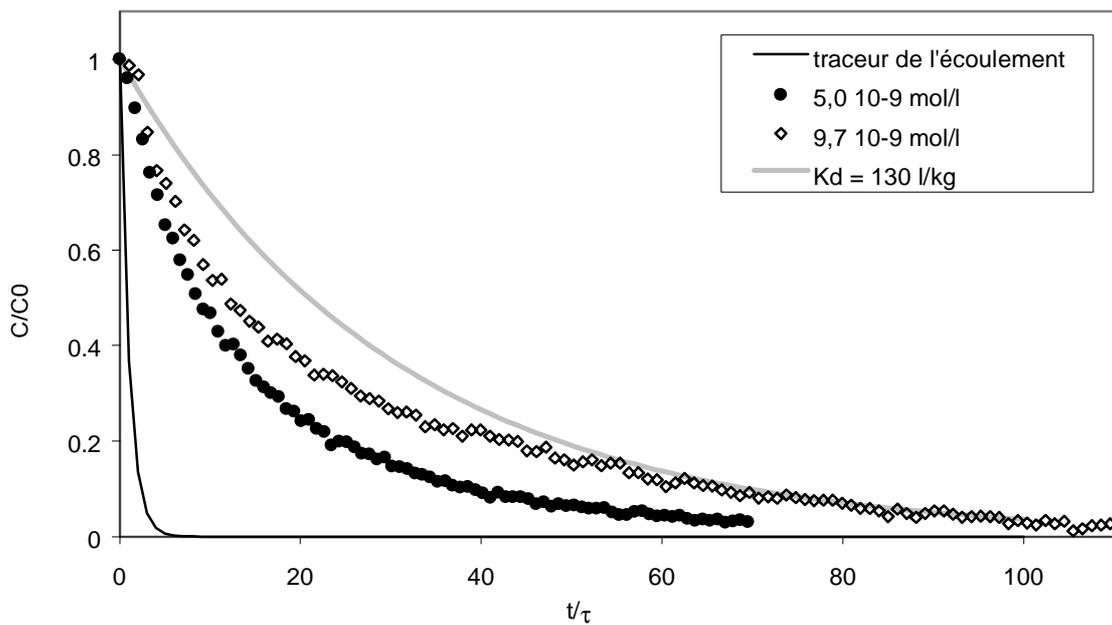
2.2.3. Isotherme de sorption du Cs

La Figure III-9 représente l'évolution de la concentration normalisée de césium en phase liquide en fonction du temps normalisé (ou nombre de volumes de réacteur écoulés) pour différentes concentrations de césium injectées entre $5 \cdot 10^{-8}$ mol/l et 10^{-9} mol/l. Pour toutes ces expériences, le débit dans le réacteur a été maintenu à 100 ml/h. Le temps de séjour de l'eau correspondant est 26 min. Les expériences se déroulent à 22 ± 3 °C.

La phase de sorption se poursuit jusqu'à ce que la concentration de césium en sortie de réacteur atteigne une valeur constante. Dans nos conditions expérimentales, la valeur de concentration obtenue à la mise en place du régime permanent est égale à la concentration injectée ($C/C_0 = 1$).



(a)



(b)

Figure III-9

Courbes de percée du césium en sortie du réacteur ouvert à 100 ml/h, pour différentes valeurs de la concentration injectée en entrée de réacteur : $5 \cdot 10^{-8} < C_0 < 10^{-9}$ mol/l. En coordonnées normalisées, les courbes de percée du traceur de l'écoulement sont superposées quel que soit C_0 . (a) Phase II (sorption) et (b) Phase III (désorption).

La quantité de soluté adsorbé à la surface du sable est calculée à partir de la différence d'aires entre la courbe de percée du traceur de l'écoulement et la courbe de percée du soluté réactif. Les représentations classiques de l'isotherme (Figure III-4 et Figure III-5) montrent qu'en

moyenne, les données obtenues en batchs et en réacteur ouvert sont cohérentes. Les valeurs du coefficient de distribution figurent dans le Tableau III-1. Malgré tout, les courbes de percée ne sont pas superposées dans la représentation normalisée quelle que soit C_0 . Comme prévu, le modèle du K_d constant ne convient pas pour décrire la forme des courbes (Figure III-9). L'isotherme n'est pas linéaire dans la gamme de concentration de césium en solution décrite pendant les expériences en réacteur ($0 \leq [Cs]_{aq} \leq 5 \cdot 10^{-9}$ mol/l). D'autre part, le modèle du K_d qui suppose une réaction instantanée et réversible surestime notablement la quantité de césium qui peut être désorbée dans nos conditions expérimentales (Figure III-9 b).

Les résultats obtenus en réacteur ouvert paraissent en bon accord avec les résultats obtenus en tubes à essais. Il y a donc de grandes chances pour que le modèle d'échanges d'ions à deux types de sites convienne pour interpréter les résultats des expériences en réacteur ouvert. Les valeurs ajustées des 4 paramètres du modèle d'échange permettent de décrire correctement l'isotherme de sorption du Cs pour $[Cs]_{aq} < 10^{-7}$ mol/l (Figure III-4). Cette condition est toujours vérifiée pour les expériences en réacteur ouvert.

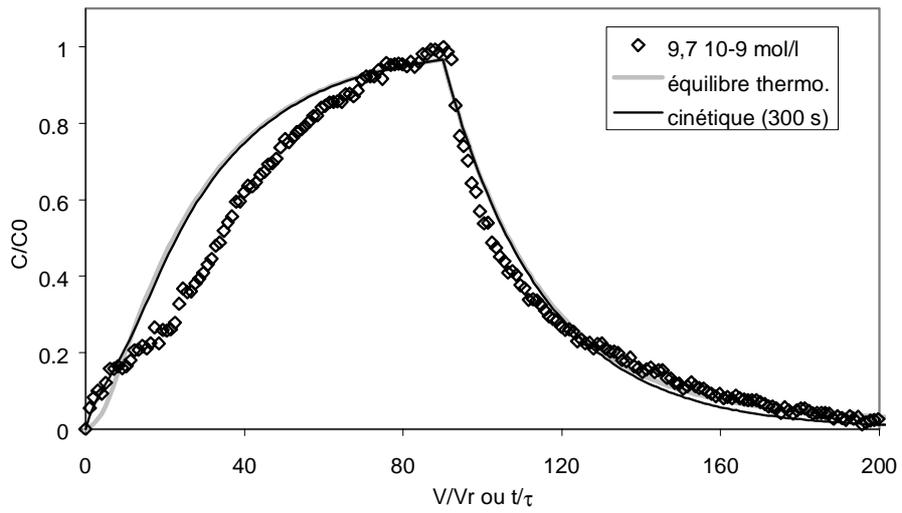
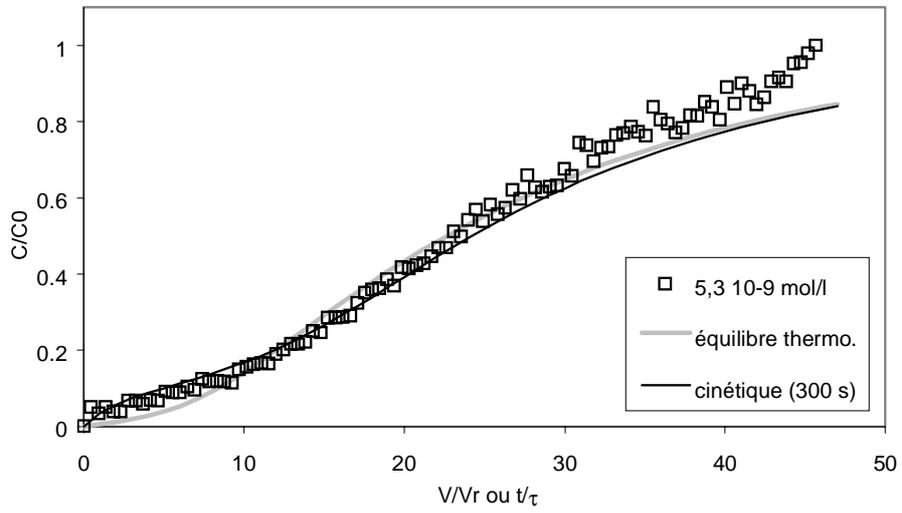
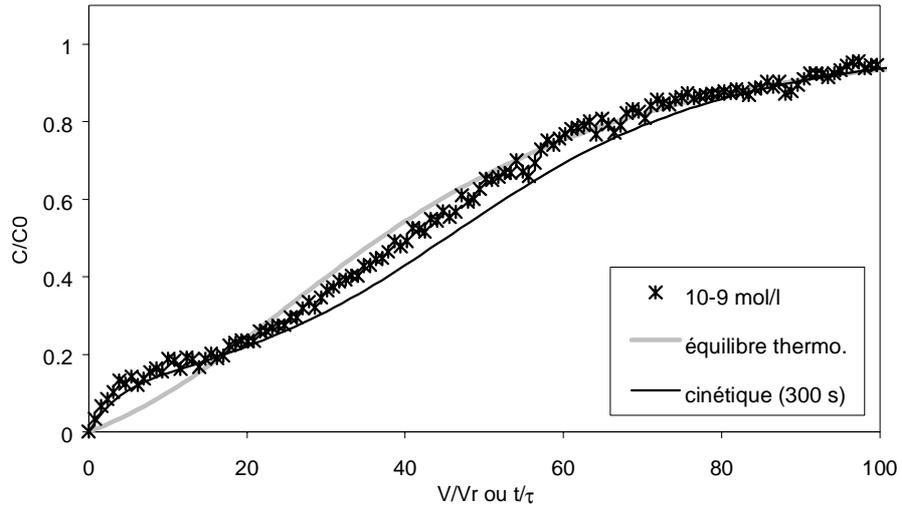
2.3. Modélisation par un mécanisme à 2 types de sites de sorption.

2.3.1. Equilibre thermodynamique dans le réacteur

Dans un premier temps, nous avons choisi de tester le modèle d'échange cationique à deux types de sites pour décrire les résultats obtenus en réacteur ouvert, sans faire intervenir de cinétique de sorption et de désorption. La Figure III-10 représente les données expérimentales et les résultats de la modélisation en supposant que le mécanisme de sorption du césium est l'échange d'ions pour les deux types de sites et que la réaction est instantanée et réversible. Les constantes de sélectivité apparente $K_{Cs/K}^Y$ pour les sites particuliers et $K_{Cs/Na}^X$ pour les sites réguliers ne sortent pas des gammes de valeurs probables déterminées à partir de l'isotherme de sorption du césium obtenue en tubes à essais. Les capacités d'échanges n'ont pas été modifiées.

On constate qu'en utilisant ce modèle à 2 types de sites, l'allure en « S » des courbes de percée du césium pendant la phase de sorption est bien reproduite. Notamment pour les plus faibles concentrations de césium en phase liquide. Seul le départ des courbes n'est pas correctement décrit par le modèle d'échange.

Dans les premiers volumes de réacteur, la concentration de césium en solution est faible ($C/C_0 < 0,2$). Nous avons vu au paragraphe 1.3.2, qu'aux faibles concentrations ($[Cs]_{aq} < 10^{-10}$ mol/l), le mécanisme d'échange du césium sur les sites particuliers domine. Au départ de l'expérience, le modèle surestime la quantité de cation Cs^+ fixé à la surface des particules solides contenues dans le réacteur ouvert. En supposant qu'il existe une cinétique de sorption au niveau des sites particuliers, la quantité fixée par unité de volume de réacteur écoulé au départ de l'essai, serait plus faible que pour une réaction instantanée. Nous avons donc fait le choix de modifier le modèle d'échange cationique, et de prendre en compte une cinétique de réaction au niveau des sites particuliers.



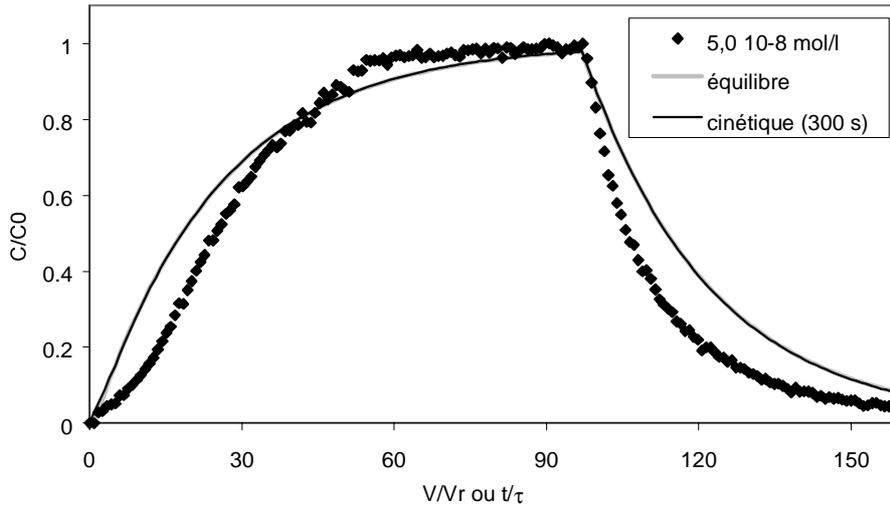


Figure III-10

Courbes de percée expérimentales (symboles) à 100 ml/h pour différentes concentrations initiales de Cs en solution, comparées aux simulations réalisées en prenant en compte l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique pour la réaction de sorption sur les 2 types de sites et en considérant une cinétique de sorption et de désorption sur les sites « particuliers » avec $k_s = 1/300 \text{ s}^{-1}$.

2.3.2. Traitement cinétique de la sorption au niveau des sites particuliers

Nous avons choisi une formulation du taux de sorption du césium déjà proposée par Saiers et al., 1996 pour modéliser un mécanisme de sorption non linéaire et réversible. L'expression du taux de sorption du Cs^+ au niveau des sites d'échange particuliers est la suivante :

$$\frac{m}{V_r} \frac{\partial [\text{CsY}]}{\partial t} = k_s \frac{\text{CEC}_Y - [\text{CsY}]}{\text{CEC}_Y} [\text{Cs}^+] - \frac{m}{V_r} k_d [\text{CsY}] \quad \text{équation III-9}$$

$$\text{et } \frac{V_r k_s}{m k_d} = \frac{K_{\text{Cs/K}}^Y}{[\text{K}^+]} \text{CEC}_Y$$

avec k_s constante cinétique de la réaction de sorption du césium (s^{-1}), k_d constante cinétique de la réaction de désorption (s^{-1}), V_r volume de solution contenu dans le réacteur (l), m masse de sable contenue dans le réacteur (kg), CEC_Y capacité d'échange des sites particuliers (mol/kg), $K_{\text{Cs/K}}^Y$ constante de sélectivité apparente des sites particuliers et $[\text{CsY}]$ concentration de Cs^+ échangeable (mol/kg).

En examinant l'expression du taux de sorption, on constate que la quantité de césium échangé au niveau des sites particuliers par unité de temps est une fonction de la quantité de Cs^+ en solution mais aussi du taux d'occupation des sites particuliers.

Puis, en supposant que la réaction de sorption est réversible, on établit la seconde expression liant les deux constantes cinétiques. On constate que le modèle « cinétique » introduit 1 seul paramètre supplémentaire par rapport au modèle d'échange à l'équilibre : k_s (s^{-1}). Le temps caractéristique de la réaction de sorption est proportionnel à l'inverse de k_s .

En résumé, le modèle proposé pour décrire la rétention du césium à la surface des particules de sable est défini par :

- un mécanisme d'échange avec les cations présents en solution au niveau des sites « réguliers » (X^-). Ce mécanisme est instantané et réversible et fait intervenir 2 paramètres : la constante de sélectivité entre Cs^+ et Na^+ (les constantes de sélectivité des autres cations présents dans l'eau synthétique sont pris dans la base de données de PHREEQC) et la capacité d'échange des sites réguliers supposée proche de la CEC du sable mesurée indépendamment.
- un mécanisme d'échange binaire entre les cations Cs^+ et K^+ au niveau des sites « particuliers ». Nous introduisons une cinétique pour les réactions de sorption et de désorption au niveau de ces sites. Ce mécanisme fait intervenir 3 paramètres : la constante de sélectivité ($K_{Cs/K}^Y$), la capacité d'échange des sites « particuliers » (CEC_Y) et la constante cinétique pour la réaction de sorption (k_s). La constante cinétique de la réaction de désorption, k_d , est liée à k_s et $K_{Cs/K}^Y$ car nous supposons que la réaction d'échange est réversible.

Ces deux mécanismes ont été utilisés auparavant pour décrire la sorption du Cs^+ sur l'illite (Comans et al., 1991 ; Comans et al., 1992) et sur des sols sableux (Ohnuki, 1994a).

Finalement, l'objectif est de déterminer une combinaison des 4 paramètres introduit dans le modèle (X^- étant imposé) décrivant l'ensemble des résultats obtenus, soit 6 courbes de percée indépendantes et l'isotherme de sorption mesurée en tubes à essais. PHREEQC ne possédant pas d'algorithme d'optimisation, cet ajustement doit être réalisé « manuellement ». Nous nous contenterons donc d'une analyse qualitative de la pertinence du modèle élaboré dans le cadre de cette thèse.

Nous rappelons que le jeu de paramètres du modèle d'échange d'ions à l'équilibre thermodynamique qui convient pour décrire l'isotherme de sorption du Cs obtenue en tubes à essais (temps de contact de 24 h) et la courbe de percée du ^{134}Cs est le suivant :

- $\log K_{Cs/K}^Y = 5,4-5,6$
- $CEC_Y = 10^{-7}-2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/kg}$
- $\log K_{Cs/Na}^X = 2,3-2,15$
- $CEC_X = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol/kg}$.

(Ces valeurs peuvent être comparées aux coefficients d'échange déterminés par Brouwer, 1983 pour les différents sites de l'illite et présentés dans le Tableau I-2)

Nous ajustons uniquement la constante cinétique de la réaction de sorption, k_s , à partir des résultats des expériences en réacteur ouvert réalisées à des débits différents. La Figure III-11 (page suivante) représente les taux de sorption et de désorption simulés en supposant que $k_s^{-1} = 300 \text{ s}$.

On constate en premier lieu que les valeurs des taux de sorption et de désorption sont assez bien reproduites par le modèle (comparer avec la Figure III-8). Surtout, on s'aperçoit que les courbes simulées ne sont plus superposées dans les premiers volumes de réacteurs. On distingue la courbe à 20 ml/h pour laquelle le taux de sorption est le plus élevé. D'autre part la position des 3 courbes expérimentales l'une par rapport à l'autre est également bien reproduite par le modèle. On s'aperçoit notamment que les courbes simulées se croisent de la même façon que les courbes expérimentales. Toutefois, le point d'intersection des 3 courbes expérimentales se situe autour de $30 V_r$ alors que les courbes simulées s'interceptent autour de $20 V_r$. Cette remarque nous conduit à penser que le nombre de sites « particuliers » est sans doute sous-estimé.

Les différences entre les 3 courbes simulées sont moins marquées pour la phase de désorption, ce qui est également le cas des courbes expérimentales. Ceci s'explique par le fait que le modèle introduit un facteur 200 entre les temps caractéristiques de sorption et de désorption au niveau des sites particuliers. Pour un temps caractéristiques de sorption de l'ordre de 300 s (5 min), le temps caractéristique de désorption correspondant est de l'ordre de 17 h. Cette valeur est largement supérieure aux temps de séjour de l'eau dans le réacteur (entre 13 min et 130 min). La

comparaison des temps caractéristiques nous conduit à penser que la réaction de désorption du césium fixé sur les sites particuliers n'a pas le temps de se produire quel que soit le débit testé dans nos conditions d'essais. En revanche, le temps caractéristique de la réaction de sorption est du même ordre de grandeur que le temps de séjour de l'eau dans le réacteur. Les effets de la cinétique de sorption sont donc perceptibles.

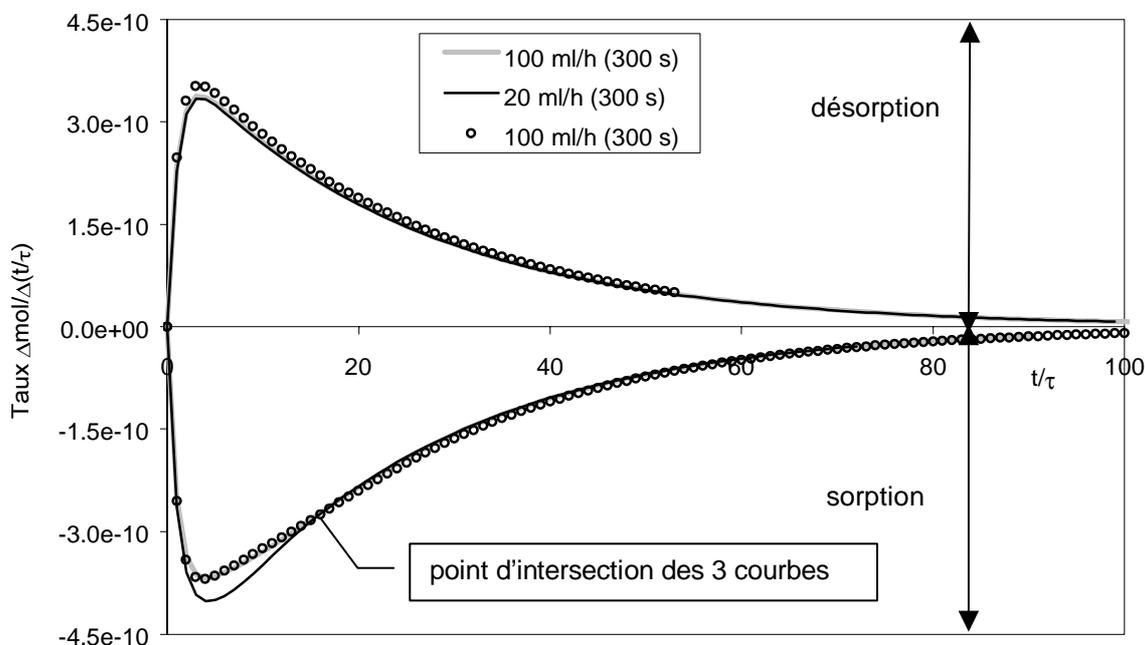


Figure III-11

Comparaison des taux de sorption et de désorption simulés avec PHREEQC (en moles de Cs ajoutées ou ôtées de la solution par unité de temps) pour les différents débits testés. Pour cette simulation, la constante cinétique de la réaction de sorption k_s vaut $(1/300) \text{ s}^{-1}$.

La Figure III-10 présente également les courbes de percée simulées par le modèle cinétique pour les différentes concentrations testées. Le modèle décrit particulièrement bien les résultats obtenus aux plus faibles concentrations ($< 10^{-8} \text{ mol/l}$) pour une valeur de k_s de $(1/300) \text{ s}^{-1}$. Pour la plus forte concentration, on constate que le jeu de paramètres choisi ne convient pas. Nous avons probablement sous-estimé la capacité des sites particuliers, toutefois l'ordre de grandeur est correct (10^{-7} mol/kg). Ceci expliquerait également le fait que la quantité de césium désorbé est sur-estimée par le modèle.

Globalement, le modèle élaboré permet de décrire correctement l'allure de l'ensemble des courbes de percée et l'isotherme de sorption mesurée en batchs avec un jeu de paramètres cohérents. Les résultats des expériences en conditions statiques et dynamiques ont révélé la présence de deux types de sites de sorption du césium sous forme Cs^+ . Pour des niveaux de concentration en phase liquide faibles ($< 10^{-7} \text{ mol/l}$), le césium se fixe majoritairement sur des sites « particuliers » ayant une très forte affinité pour cet élément. La réaction de sorption au niveau des sites particuliers peut être décrite dans nos conditions géochimiques par une réaction d'échange binaire entre les cations Cs^+ et K^+ .

Les expériences en réacteur ouvert ont mis en évidence l'existence d'une cinétique de sorption sur ces sites particuliers. Le temps caractéristique de la réaction de sorption est de l'ordre de la minute, le temps caractéristique de la désorption est de l'ordre de la dizaine d'heures. Ce dernier point est peut-être la cause des différences observées entre les simulations et les profils de concentration du Cs dans la colonne enregistrés aux temps longs.

3. ESSAIS EN COLONNE SATURÉE

Nous avons choisi de tester le modèle élaboré à partir des résultats obtenus en réacteurs en procédant à des essais indépendants de migration en colonne de laboratoire. Par rapport aux tubes à essais, cette technique est relativement peu utilisée dans la littérature pour l'étude de la rétention du césium à la surface des particules solides. Pourtant, cette méthode présente de nombreux avantages. Les temps de contact et le rapport solide/liquide sont plus proches de ceux rencontrés sur le terrain. L'alimentation en continu de la colonne assure le maintien des conditions physico-chimiques en cours d'expérience, et le contrôle de ces conditions est facilité par rapport à l'utilisation des batchs. Les conditions initiales et aux limites du système sont maîtrisées. Enfin les difficultés liées à l'abrasion des particules solides ou la perte de matière dans les réacteurs disparaissent. L'inconvénient majeur de cette technique, en dehors du fait qu'elle nécessite un certain « savoir-faire », est la durée des essais de migration qui impose de réduire le nombre d'expériences avec des soluté fortement retenus.

Longueur (L) cm	Diamètre cm	Masse volumique apparente (ρ_d) g/cm ³	Porosité géométrique (ϵ) –	Débit (Q) ml/h	Vitesse de Darcy (q) cm/h	Volume injecté (V_{inj}) ml	Concentration totale de Cs injectée [Cs] ₀ mol/l
10,7	1,6	1,78	0,33	15,0	7,46	0,5	9,8E-08

Tableau III-3

Caractéristiques géométriques de la colonne de sable de Pripjat n°1 et conditions de l'essai de migration. La masse volumique apparente et la porosité géométrique ont été déterminées en utilisant la masse de sable introduite, la masse volumique du quartz (2,65 g/cm³), le volume total de la colonne et les équations I-3 et I-4.

L'étude du transfert réactif du césium à travers le sable de Pripjat saturé en eau a été réalisée sur le banc PILCOL à l'aide d'une colonne dont les dimensions sont données dans le Tableau III-3. Le banc gamma PILCOL permet de suivre l'évolution en cours d'expérience de la position et de l'allure des profils de concentrations de césium radioactif (émetteur gamma). L'installation en sortie de colonne d'un collecteur de fractions et d'un compteur à scintillation liquide muni d'une cellule de comptage en ligne (FLO-ONE), permet l'enregistrement des courbes de percée des différents traceurs utilisés.

3.1. Caractéristiques hydrodynamiques de la colonne

Préalablement à l'étude de la migration du césium, les paramètres hydrodynamiques de la colonne de sable de Pripjat sont obtenus avec un traceur inerte (ou traceur de l'écoulement) dans des conditions identiques à celles du traçage césium.

Le traceur inerte utilisé ici est l'eau tritiée (le tritium est un émetteur β détecté en scintillation liquide). La fonction d'entrée est une injection-impulsion de 0,5 mL contenant 37 MBq (ou 1 μ Ci) de ³H. Le débit est maintenu constant à 15 mL/h. La réponse à cette sollicitation, renseigne sur le comportement hydrodynamique de la colonne de sable.

Afin de suivre l'évolution et contrôler la stabilité du remplissage, plusieurs traçages ont été effectués au cours du temps, les courbes de percée obtenues sont présentées sur la Figure III-12. On constate que les courbes de percée du traceur de l'écoulement réalisés à plusieurs mois d'intervalle ne sont pas tout à fait superposables. Les moments d'ordre 1 des trois courbes sont proches, mais au cours du temps, le moment d'ordre 2 augmente. Cela signifie que le volume de

pore ne change pas, mais la dispersivité du lit de sable augmente, probablement suite à la réorganisation des particules de sable dans la colonne au cours de l'essai.

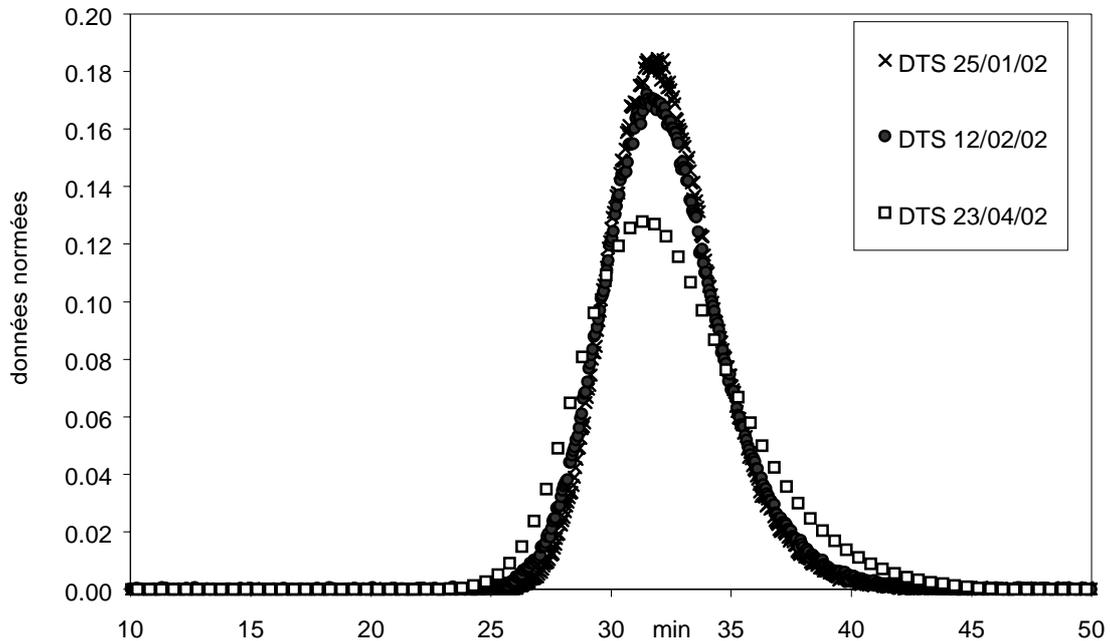


Figure III-12

Comparaison des courbes de percée du traceur de l'écoulement en sortie de la colonne n°1 saturée en eau enregistrées à différentes dates en cours d'expérience. Les 3 courbes sont normées en surface.

Nous avons ajusté sur les données expérimentales les paramètres de la solution analytique de l'équation de convection-dispersion pour une injection du type fonction de Dirac (équation I-155). Les deux paramètres du modèle sont le temps de séjour de l'eau dans la colonne (T_s en h) et le nombre de Péclet. Les valeurs des paramètres ajustés sont indiquées dans le Tableau III-4 ainsi que le coefficient de corrélation R^2 , permettant de juger la qualité de l'ajustement (le logiciel Peakfit utilise l'algorithme de Levenburg-Marquardt pour réaliser l'ajustement de la solution analytique). En réalité, la fonction d'entrée diffère légèrement d'une véritable fonction de Dirac. Pour prendre en compte le retard induit par le volume des capillaires en entrée de colonne, nous avons ajusté les paramètres du modèle de sorte que le produit de convolution de la fonction d'entrée réelle avec la solution analytique de l'équation de convection-dispersion en réponse à une injection de Dirac, décrive correctement les courbes de percée expérimentales.

Le temps de séjour moyen du traceur de l'écoulement dans la colonne de sable est 0,46 h (27,6 min), ce qui correspond à une teneur en eau volumique à saturation de 32 % et un volume de pore de 6,9 ml. Aux incertitudes de mesure près, la valeur de la teneur en eau à saturation de la colonne déterminée par traçage à l'eau tritiée est égale à la valeur de la porosité géométrique. Cela signifie qu'il n'y a pas de bulles d'air piégées dans la matrice solide, ni de volume d'eau inaccessible au traceur (ce qui se produit parfois lorsqu'on utilise des traceurs anioniques). Nous avons pu atteindre cette valeur de saturation du milieu poreux grâce à la mise en circulation de gaz NO_2 soluble dans l'eau dans la colonne avant la mise en eau.

Date	Temps de séjour	Nombre de Péclet	Coefficient de corrélation	Vitesse de pore	Teneur en eau	Volume de pore	Dispersivité
	Ts (h)	Pe	R ²	v = L/t (cm/h)	θ _{sat}	V _p = L.S.θ _{sat} (ml)	λ (cm)
25/01/2002	0,46	424	0,998	23,09	0,32	6,95	0,025
12/02/2002	0,46	364	0,998	23,15	0,32	6,93	0,029
23/04/2002	0,46	262	0,995	23,23	0,32	6,91	0,041

Tableau III-4

Paramètres ajustés de la solution analytique de l'équation de convection-dispersion (Ts et Pe) pour décrire la fonction de transfert de la colonne n°1. L désigne la longueur de la colonne (10,7 cm) et S la section totale (2,011 cm²).

La dispersivité du milieu poreux augmente légèrement au cours du temps et passe de 0,025 cm au moment de l'injection de césium à 0,05 cm en fin d'expérience. Toutefois nous verrons que la rétention du césium est telle que le choix de l'une ou l'autre de ces valeurs extrêmes dans le modèle de transport n'a pratiquement pas d'influence sur l'allure des courbes simulées.

3.2. Migration de Cs dans la colonne de sable de Pripyat

3.2.1. Conditions expérimentales

Pour pouvoir utiliser le modèle élaboré à partir des résultats obtenus en batch et en réacteur ouvert, nous nous sommes placés dans des conditions physico-chimiques identiques. L'eau synthétique dont la composition est donnée dans le Tableau II-1 a été utilisée pour l'alimentation en continu de la colonne. La température dans le laboratoire a été maintenue entre 22 et 28 °C.

Les paramètres d'injection du césium sont donnés dans le Tableau III-3. Cette expérience de traçage en colonne saturée s'est déroulée en continu sur plusieurs mois. Des échantillons de 10 ml ont été recueillis en sortie de colonne à l'aide d'un préleveur de fractions tout au long de l'expérience. La courbe de percée du Cs a été déterminée à partir des comptages gamma effectués sur les échantillons collectés. Le compteur gamma a été calibré à l'aide d'une source étalon de ¹³⁴Cs. D'autre part, un grand nombre de profils d'activité gamma a été réalisé le long de la colonne à intervalles de temps réguliers (environ un profil par semaine) pour suivre l'avancée du front de césium dans la colonne.

3.2.2. Evolution des profils de concentration totale en Cs

Parmi la centaine de profils longitudinaux réalisés le long de la colonne, nous en avons sélectionné huit afin de visualiser la progression du front d'infiltration du césium (Figure III-13). Chaque profil sélectionné a été repéré par le nombre de volumes de pore écoulés depuis le début de l'expérience. On constate que la progression du front ne s'effectue pas à vitesse constante mais ralentit au cours de l'expérience. L'intensité des profils a pu être exprimée en concentration de césium total (phase liquide et phase solide) en utilisant la méthode décrite au chapitre II.

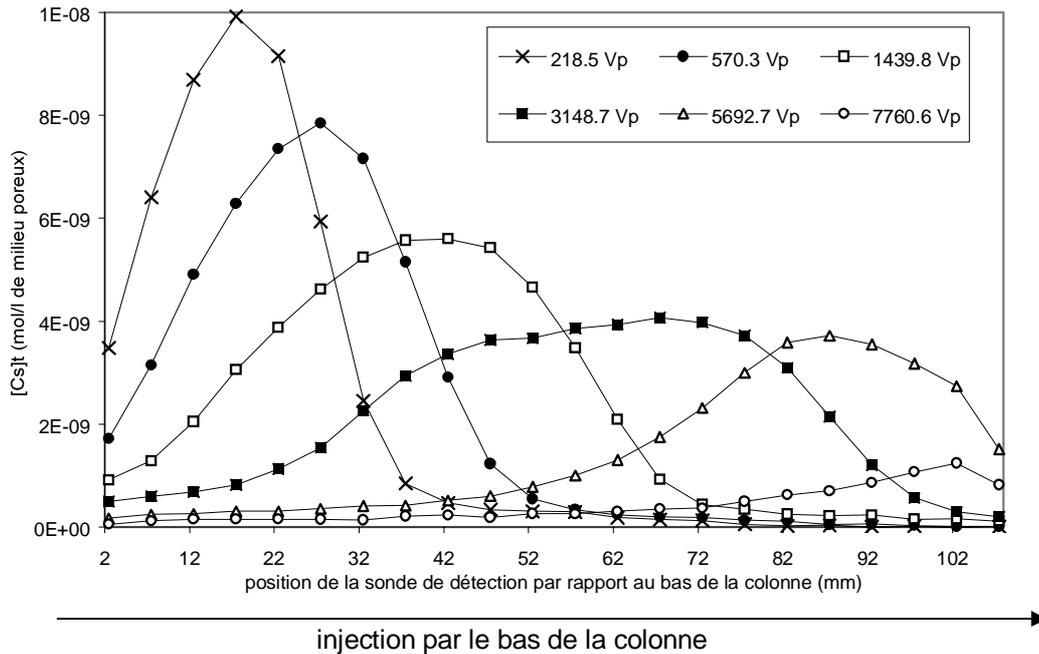


Figure III-13

Evolution des profils de concentration totale de Cs le long de la colonne n°1 saturée en eau. Les profils choisis ont été repérés par le nombre de volumes de pore passés dans la colonne depuis l'injection.

Nous rappelons que la quantité mesurée par la sonde gamma correspond à une activité totale de césium par unité de volume de colonne. En d'autres termes, la quantité représentée en ordonnée sur ce graphique correspond à la quantité totale de césium (en solution et fixé à la surface du solide) par unité de volume de milieu poreux. Cette quantité notée $[Cs]_t$ s'exprime à partir de la concentration de césium sorbé, $[Cs]_s$ et de la concentration de césium en phase liquide, $[Cs]_{aq}$ suivant : $[Cs]_t = (\theta_{sat} [Cs]_{aq} + \rho_d [Cs]_s)$.

L'exploitation des profils nécessite la détermination d'une relation liant $[Cs]_s$ et $[Cs]_{aq}$. De toute évidence, une relation linéaire (soit un modèle du type K_d constant) ne convient pas pour décrire les profils. En effet, les profils présentent un front d'arrivée raide et une traînée importante et leur vitesse de progression dans la colonne semble diminuer au cours du temps. Comme le laissait présager les résultats obtenus en réacteurs agités, un modèle du type K_d ne peut prendre en compte ces phénomènes. Autrement dit, il n'existe pas de solution analytique simple permettant de décrire ces profils de concentrations. La modélisation de ces résultats nécessite l'utilisation d'un modèle couplé chimie-transport.

Nous avons décidé de tester la validité du modèle d'échange d'ions décrit dans les paragraphes précédents, en conditions dynamiques, et en milieu structuré. Nous avons choisi à nouveau PHREEQC pour résoudre numériquement l'équation de convection-dispersion couplée avec le modèle d'échange d'ions à deux types de sites.

3.2.3. Courbe de percée du Cs

La courbe de percée (Figure III-14) a été reconstituée à partir des mesures par spectrométrie gamma effectuées sur les échantillons collectés en sortie de colonne.

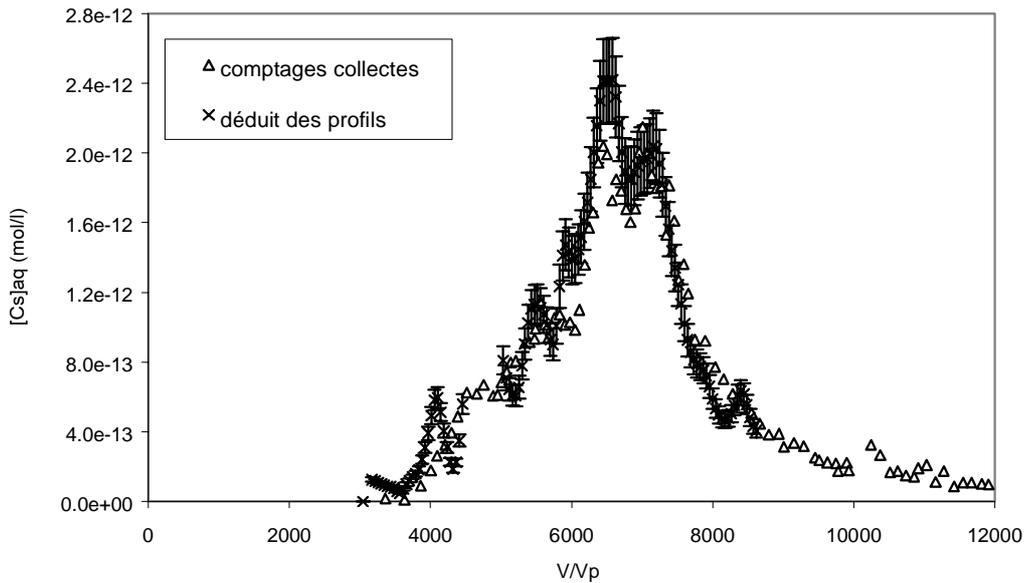


Figure III-14

Courbe de percée du Cs mesurée en sortie de la colonne n°1 par comptage gamma des collectes.

Le calcul du moment d'ordre 0 de la courbe de percée, nous indique que 83 % du césium injecté a été restitué après 12000 volumes de pore (représentant environ 230 jours). Le calcul du moment d'ordre 1 permet de déterminer le facteur de retard du césium par rapport au traceur de l'écoulement, on obtient $R = 6600$. Toutefois, la courbe de percée est incomplète, le facteur de retard est donc sous-estimé.

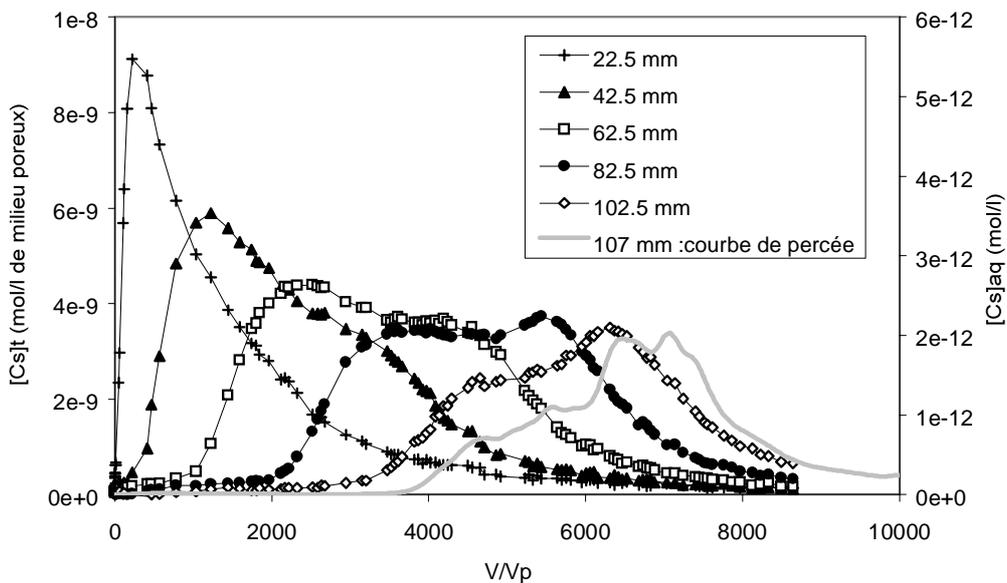


Figure III-15

Evolution de la concentration totale de Cs en un point de la colonne n°1 saturée. Les courbes choisies ont été repérées par la côte de la sonde de mesure gamma depuis le bas de la colonne.

D'autre part, la courbe de percée « déduite des profils » par le calcul des bilans de matière est proche de la courbe mesurée directement à partir de l'activité de ^{134}Cs en phase liquide. Nous avons vérifié de cette façon que les données « profils » et « courbe de percée » correspondaient quantitativement. La technique « d'étalonnage » de la sonde gamma du banc PILCOL est validée. Qualitativement on s'aperçoit sur la Figure III-15 que les résultats sont également en bon accord. Nous avons représentés les données issues des acquisitions avec la sonde gamma de PILCOL sous forme d'évolution à côte fixe de la concentration résidente totale de ^{134}Cs dans la colonne. La Figure III-15 (page précédente) confirme l'allure « à 2 bosses » de la courbe de percée.

3.2.4. Autopsie de la colonne et bilans massiques

En fin d'expérience, la colonne a été découpée en 8 tronçons d'égale épaisseur (environ 13 mm). Ces tronçons ont été pesés. Sur chacun d'eux, des échantillons de 0,5 g de sable ont été prélevés et comptés avec un temps d'intégration de 20 s. Pour chaque échantillon une valeur d'activité a été obtenue, correspondant à une quantité moyenne de césium. La quantité totale de césium restant dans la colonne a ainsi été évaluée à 5.10^{-12} mol, ce qui représente environ 10 % de la quantité totale injectée. L'ordre de grandeur des concentrations mesurées (de 1 à 2.10^{-10} mol/kg de sable) est cohérent avec les derniers profils effectués le long de la colonne avec la sonde gamma.

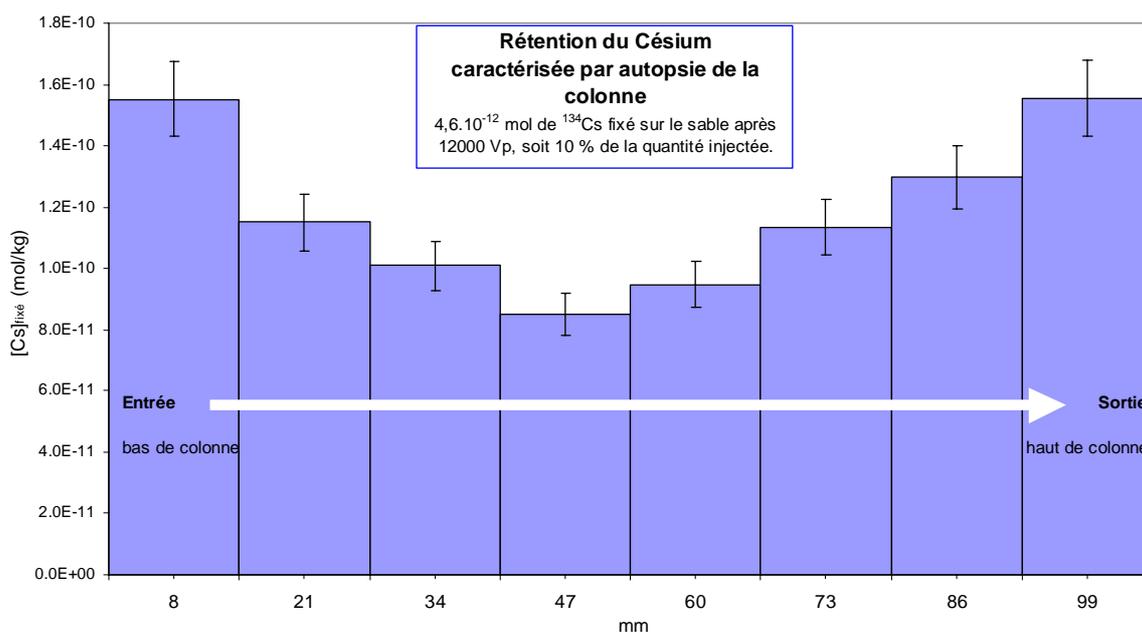


Figure III-16

Profil de concentration résidente totale de Cs déterminé par autopsie de la colonne n°1 à la fin de l'expérience de migration.

S'agit-il pour autant de rétention définitive ? Sur la Figure III-16, le profil de concentration de césium fixé, reconstitué à la fin de l'expérience présente un minimum en milieu de colonne et une remontée en sortie qui pourrait s'interpréter comme la traînée de la courbe de percée. On peut donc en conclure que les 10 % obtenus représentent une estimation maximum de la rétention définitive. Le temps de séjour du Cs dans la colonne est tel (6600 fois le temps de séjour de l'eau, soit environ 130 jours) qu'il est possible qu'un mécanisme de sorption lente apparaisse à cette échelle de temps. On ne peut pas exclure que ce mécanisme soit irréversible.

3.3. Modélisation

3.3.1. Choix des paramètres du modèle

Nous avons choisi de tester la validité du modèle d'échange d'ions élaboré à partir des résultats obtenus en réacteurs, dans des conditions dynamiques en colonne de laboratoire saturée en eau. La modélisation des mécanismes couplés chimie-transport-1D est possible avec le logiciel PHREEQC (c.f. Chapitre I).

Le code de calcul PHREEQC repose sur une discrétisation de l'espace à modéliser en cellules convectives. Les paramètres du modèle de transport par convection-dispersion, sont le temps de séjour de l'eau dans chaque cellule et la dispersivité du milieu poreux. Par ajustement de la solution analytique de l'équation de convection-dispersion sur la courbe de percée du traceur de l'écoulement, nous avons déjà déterminé la vitesse de pore et la dispersivité (Tableau III-4).

Nous avons choisi de simuler avec PHREEQC, 3 profils de concentration totale de Cs (exprimée en mol/mm de colonne) enregistrés au bout de 570 volumes de pore, 1440 volumes de pore et 3149 volumes de pore ainsi que la courbe de percée du césium (ou évolution de la concentration totale de césium dans l'effluent en sortie de colonne en fonction du temps). Les deux fichiers d'entrée correspondant à la simulation d'un profil et de la courbe de percée sont présentés respectivement en Annexe III-4 et Annexe III-5. Le Tableau III-5 (page suivante) résume les paramètres du modèle de transport introduits dans les fichiers d'entrée.

Les valeurs des constantes d'échange au niveau des sites réguliers (X^-) et des sites particuliers (Y^-) sont identiques à celles déterminées pour les essais en réacteurs :

$$-\log K_{Cs/K} = 5,4-5,6 \text{ pour } Y^- \text{ et } \log K_{Cs/Na} = 2,15-2,3 \text{ pour } X^-.$$

Les ordres de grandeur des capacités d'échange pour ces deux types de sites sont :

$$-CEC_X = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol/kg et } CEC_Y = 10^{-7}-2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/kg.}$$

Nous rappelons que dans PHREEQC, les capacités d'échange des sites sont exprimées en moles par litre d'eau dans le milieu poreux. Les concentrations de sites calculées s'expriment donc suivant :

$$X^- = 1,25 \cdot 10^{-2} \times \frac{\rho_d}{\theta_{sat}} = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

équation III-10

$$Y^- = 10^{-7} \times \frac{\rho_d}{\theta_{sat}} = 5,4 \cdot 10^{-7} \text{ à } 10,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Nous rappelons que ρ_d (kg/l de milieu poreux) désigne la masse volumique apparente du milieu poreux et θ_{sat} (l d'eau/l de milieu poreux), la teneur en eau à saturation.

	Colonne n°1
longueur modélisée	11 cm
Δz (longueur d'une cellule convective)	0,79 cm
nombre de cellules convectives	14
vitesse de pore : v	23,2 cm/h
temps de séjour dans une cellule mobile : $t_{mest} = \Delta z/v$	121,8 s
dispersivité : α (<i>disp</i>)	0,04 cm
teneur en eau moyenne : $\langle \theta \rangle$	0,33
temps carac. du transport par convection : $t_c = L/v$	0,47 h
durée d'injection du radioélément (<i>simul 1</i>)	120 s
nombre de pas de temps correspondant (<i>shift 1</i>)	1
date d'acquisition du profil (<i>simul 2</i>)	270 h 570 Vp écoulés
nombre de pas de temps correspondant (<i>shift 2</i>)	7975
date d'acquisition du profil (<i>simul 2</i>)	681,7 h 1440 Vp écoulés
nombre de pas de temps correspondant (<i>shift 2</i>)	20148
date d'acquisition du profil (<i>simul 2</i>)	681,7 h 1440 Vp écoulés
nombre de pas de temps correspondant (<i>shift 2</i>)	20148
date d'acquisition du profil (<i>simul 2</i>)	1490,7 h 3149 Vp écoulés
nombre de pas de temps correspondant (<i>shift 2</i>)	44242
durée de simulation pour courbe de percée (<i>simul 2</i>)	5681 h 12000 Vp écoulés
nombre de pas de temps correspondant (<i>shift 2</i>)	168594

Tableau III-5

Paramètres du modèle de transport en saturé et durées des simulations réalisées avec PHREEQC.

3.3.2. Simulations suivant l'hypothèse d'équilibre thermodynamique pour la réaction de sorption de Cs⁺

La Figure III-17 représente les 3 profils mesurés à l'aide de la sonde gamma ainsi que les simulations réalisées avec PHREEQC en supposant que dans la gamme de concentration de Cs en phase liquide décrite dans cet essai de migration, la réaction de sorption au niveau des deux types de sites est correctement décrite par le mécanisme d'échange d'ions élaborés à partir des résultats obtenus en réacteur. Les valeurs des paramètres du modèle d'échange utilisés pour ces trois simulations sont : $\log K_{Cs/K} = 5,6$ pour Y⁻, $\log K_{Cs/Na} = 2,3$ pour X⁻, et nous avons considéré que $CEC_Y = 10^{-7}$ mol/kg.

En observant les trois profils simulés, on peut affirmer que le modèle reproduit correctement les niveaux de concentrations observés dans la colonne. En revanche, la position et la forme des profils ne sont pas correctes. Nous avons observé que la progression des profils, caractérisée par la vitesse de déplacement du front de concentration, diminuait en cours d'expérience. Ce n'est pas le cas des profils simulés. Finalement, on constate sur la Figure III-18 que le modèle sur-estime le facteur de retard du Cs aux temps « courts » ($V/V_p < 1440$) et sous-estime le facteur de retard aux temps longs ($V/V_p > 1440$). Enfin la forme des profils n'est pas reproduite par le modèle, les profils simulés sont symétriques.

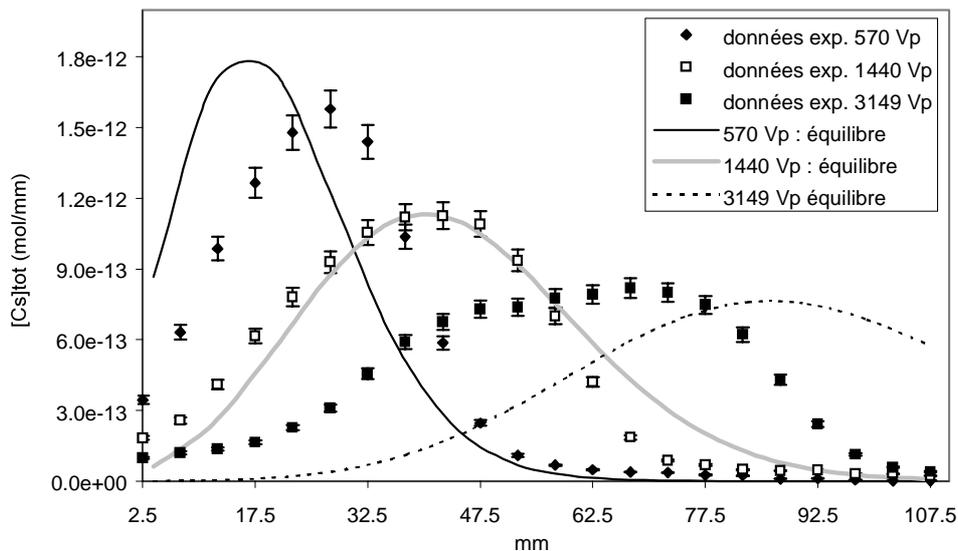


Figure III-17

Trois profils de concentration totale de Cs le long de la colonne n°1 saturée. Les profils choisis ont été repérés par le nombre de volumes de pore passés dans la colonne depuis l'injection. Les profils simulés avec PHREEQC sont représentés par des lignes.

La Figure III-18 représente deux simulations de la courbe de percée du Cs en faisant varier le nombre de sites particuliers (de 10^{-7} mol/kg à $2 \cdot 10^{-7}$ mol/kg). On constate que ce paramètre a beaucoup d'influence sur la valeur du temps de séjour moyen dans la colonne. En choisissant la valeur $2 \cdot 10^{-7}$ mol/kg pour CEC_Y , on s'aperçoit que le modèle reproduit correctement la date d'apparition du Cs dans les effluents en sortie de colonne. Le facteur de retard de la courbe simulée est 7500.

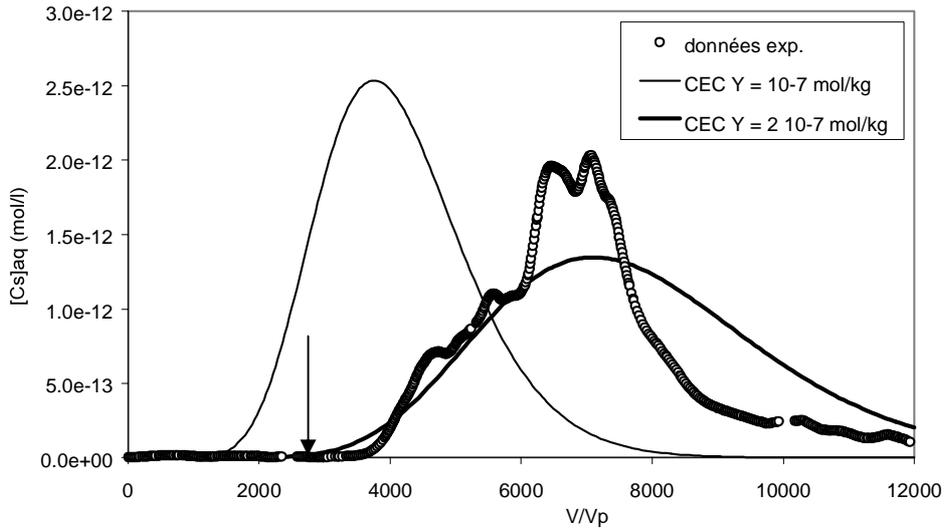


Figure III-18

Courbe de percée du Cs mesurée en sortie de la colonne n°1 saturée (symboles) et influence de la capacité d'échange des sites particuliers sur les courbes simulées avec PHREEQC.

Nous devons prendre en compte la cinétique de la réaction de sorption du Cs au niveau des sites particuliers pour simuler les données obtenues en colonne. En effet, la vitesse d'écoulement dans la colonne est telle que le temps de séjour de l'eau dans la colonne est du même ordre de grandeur que le temps caractéristique du transfert de masse de la phase liquide vers la phase solide. Pour se convaincre de la nécessité d'un traitement cinétique de la réaction, nous pouvons calculer le nombre de Damköhler dans nos conditions expérimentales. Rappelons la définition donnée par Saiers et Hornberger, 1996a du nombre de Damköhler :

$$D_k = \frac{L}{v \times k^{-1}} \quad \text{équation III-11}$$

Avec L, longueur caractéristique du transport par convection ($L = 10,7 \text{ cm}$), v vitesse de pore ($23,2 \text{ cm/h}$) et k^{-1} temps caractéristique de la réaction. Jennings et Kirchner, 1984 précise que l'hypothèse d'équilibre thermodynamique est vérifiée si D_k est supérieur à 100. Dans nos conditions expérimentales, l'hypothèse d'équilibre thermodynamique pour la réaction de sorption et de désorption est vérifiée seulement si k_s^{-1} et $k_d^{-1} \leq \frac{0,46}{100} = 17 \text{ s}$. D'après les résultats obtenus en réacteur ouvert, nous pouvons affirmer que cette hypothèse n'est pas vérifiée. En effet, l'ordre de grandeur du temps caractéristique de sorption (k_s^{-1}) est 300 s, et l'ordre de grandeur du temps caractéristique de désorption (k_d^{-1}) est 17 h. Un traitement cinétique du mécanisme de sorption du césium au niveau des sites particuliers s'impose pour espérer reproduire les résultats expérimentaux obtenus en colonne.

3.3.3. Simulations suivant l'hypothèse d'une cinétique pour la réaction de sorption sur les sites particuliers

Dans un second temps, nous avons donc utilisé le modèle élaboré en réacteur ouvert pour décrire le mécanisme cinétique de sorption du césium au niveau des sites particuliers. La figure III-18 représente les profils de concentration totale de ^{134}Cs le long de la colonne simulés avec PHREEQC en supposant que le temps caractéristique de la réaction de sorption est 100 s.

Les profils simulés ne sont plus symétriques. Le front de césium se propage plus rapidement dans la colonne, ce qui induit une sortie précoce du césium. Le temps caractéristique de la désorption est grand par rapport au temps caractéristique de la convection, le césium sorbé est donc fixé durablement dans la colonne. Ce mécanisme explique la traînée observée sur les profils.

Il semble que le modèle élaboré à partir des expériences en tubes à essais et réacteur ouvert ne permette pas de reproduire correctement les profils et la courbe de percée mesurés en colonne. Il est sans doute possible de trouver un jeu de paramètres afin de décrire les profils mesurés jusqu'à 1440 Vp, puis, pour les temps de séjour très long dans la colonne, il apparaît un nouveau mécanisme que le modèle actuel à 2 types de sites d'échange ne reproduit pas. Ce modèle a été construit à partir des résultats obtenus en réacteur c'est à dire pour des temps de contact Cs/sol de quelques dizaines de jours au maximum. L'échelle de temps pour des expériences en colonne est bien différente (de l'ordre de plusieurs mois). Il est donc possible dans ces conditions expérimentales qu'un autre mécanisme de sorption apparaisse. On pense par exemple à de la diffusion vers d'autres types de sites moins accessibles.

Toutefois, à ce stade, et sans pousser plus loin la caractérisation du solide il n'est pas possible de compliquer d'avantage le modèle de sorption du césium en faisant apparaître de nouveaux paramètres inconnus.

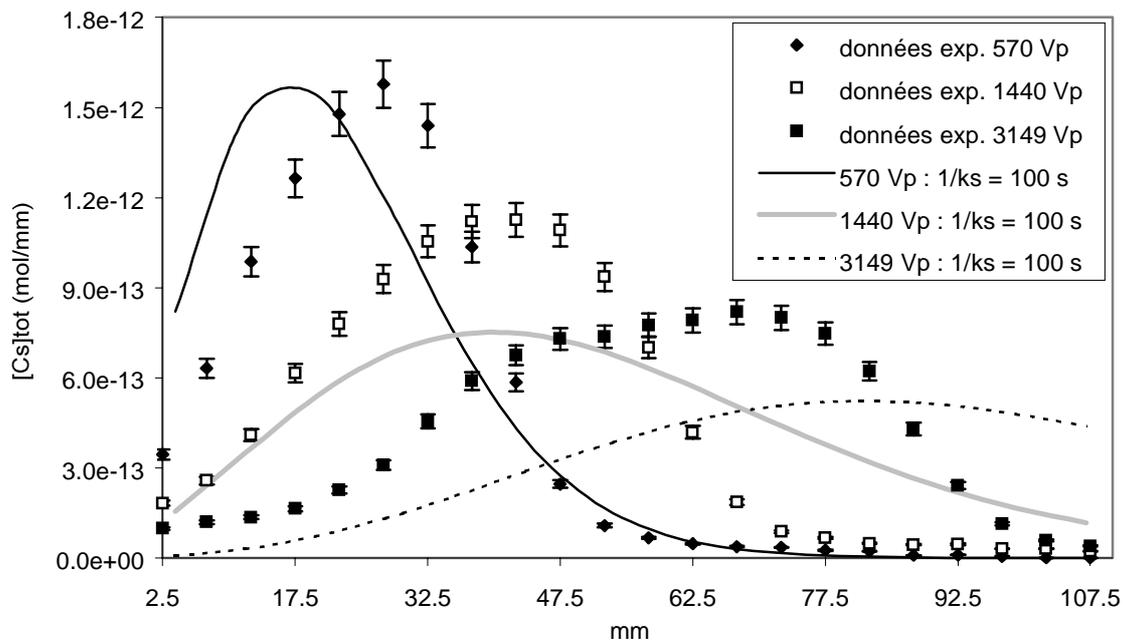


Figure III-19

Trois profils de concentration totale de Cs le long de la colonne n°1 saturée. Les profils choisis ont été repérés par le nombre de volumes de pore passés dans la colonne depuis l'injection. Les données expérimentales sont représentées par des symboles, les profils simulés avec PHREEQC par des lignes. Le temps caractéristique de la réaction de sorption pour les courbes simulées est 100 s.

4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Avant de tirer les principales conclusions de cette étude de l'interaction du Cs, sous forme Cs^+ , avec le sable éolien de Pripyat, il nous paraît nécessaire de résumer et de comparer les

conditions dans lesquelles se sont déroulées les différentes expériences. Que ce soit en tubes à essais, en réacteur ouvert ou en colonne, nous avons utilisé l'eau synthétique de Tchernobyl comme eau d'alimentation. La composition de l'eau synthétique est donnée dans le Tableau II-1. Toutes les expériences ont été réalisées à $22 \pm 3^\circ\text{C}$. Le Tableau III-6 donne la gamme de variation de la concentration de Cs en phase liquide, du rapport solide/liquide, et du temps de contact Cs/sol pour les différents essais.

Technique expérimentale	Objet de l'étude	Conditions	M/V (kg/l)	Temps de contact sol/solution	Temps de contact Cs/sol	[Cs] _{aq} (mol/l)
batches	cinétique de sorption	statique sous agitation	1 milieu dispersé	30 min à 7 jrs	30 min à 7 jrs	10^{-4}
batches	état d'équilibre de la réaction de sorption	statique sous agitation	1 milieu dispersé	1 jr	1 jr	10^{-13} à 10^{-3}
réacteur ouvert	cinétique de sorption et de désorption	dynamique sous agitation	0,21 milieu dispersé	13 à 130 min	1 à 10 jrs	10^{-6}
réacteur ouvert	état d'équilibre réversibilité	dynamique sous agitation	0,21 milieu dispersé	26 min	2 jrs	0 à $5 \cdot 10^{-8}$
colonne	couplage chimie/transport	dynamique	5,4 milieu structuré	30 min	230 jrs	0 à 10^{-7}

Tableau III-6

Intercomparaison des conditions expérimentales des différents essais réalisés.

En conditions statiques, les expériences en tubes à essais dédiées à l'étude de l'état d'équilibre du système sol/solution, ont permis de mettre en évidence la non linéarité de l'isotherme de sorption et de distinguer la présence de deux types de sites. Nous avons pu décrire l'isotherme de sorption en utilisant un modèle d'échange d'ions à deux types de sites. Les différences sont telles entre les capacités respectives et les constantes de sélectivité apparentes du Cs⁺ pour ces deux types de sites, qu'on peut affirmer que pour des concentrations de césium en solution inférieures à 10^{-9} mol/l, le mécanisme de sorption prépondérant a lieu au niveau de sites dits « particuliers ». Toujours en conditions statiques, les expériences en tubes à essais dédiées à l'étude de la cinétique de la réaction de sorption ont montré que le temps caractéristique de la réaction de sorption était inférieur à 30 min. Cette pré-étude cinétique ayant été réalisée à une concentration de Cs en phase aqueuse élevée (10^{-4} mol/l), c'est la cinétique de sorption au niveau des sites « réguliers » qui a été caractérisée.

L'étude en réacteur ouvert a confirmé la présence de ces deux types de sites et l'importance de la prise en compte de la réaction d'échange au niveau des sites particuliers pour $[\text{Cs}]_{\text{aq}} < 10^{-8}$ mol/l. L'étude de la cinétique de la réaction a montré que le temps caractéristique de la réaction de sorption au niveau des sites particuliers est de l'ordre de 5 min. La réaction de sorption au niveau des sites réguliers est instantanée. Les temps de contact Cs/sol sont trop faibles dans cette étude pour mettre en évidence un éventuel mécanisme de sorption lente (temps caractéristiques > 7 jours). La réaction de sorption est totalement réversible, néanmoins le temps

caractéristique de la réaction de désorption au niveau des sites particuliers est beaucoup plus grand que le temps caractéristique de la réaction de sorption (17 h au lieu de 5 min).

Enfin, le modèle élaboré à partir des résultats obtenus en tubes à essais et en réacteur ouvert a pu être testé dans le cadre d'un essai de migration en colonne. Des profils de concentration résidente de césium ont été enregistrés en cours d'expérience, ainsi que la quasi-totalité de la courbe de percée. Le temps caractéristique de la convection dans la colonne (0,5 h) est tel qu'un traitement cinétique de la réaction de sorption au niveau des sites particuliers et surtout de désorption est nécessaire pour interpréter les résultats obtenus. Toutefois, il semble qu'un autre mécanisme de sorption apparaisse en colonne lorsque le temps de contact entre le Cs et le sable devient très grand (plusieurs mois). Ce phénomène n'a pas été mis en évidence en réacteur ouvert ou en batchs car les temps de contact sont beaucoup plus faibles (typiquement, la durée d'un essai est de quelques jours). De tels mécanismes de sorption lente, interprétés comme de la diffusion vers des sites spécifiques ont déjà été observés (Comans et al., 1992 ; Ohnuki, 1994a).

Toutefois nous n'avons pas réussi à déterminer la nature des différentes phases minérales responsables de la forte rétention du césium. L'analyse chimique du sable a révélé la présence d'oxydes de fer et d'aluminium qui entrent dans la composition des argiles. La teneur en argile (au sens minéralogique) du sable est de l'ordre de quelques pour cents en masse. Des techniques spectroscopiques spécifiques pourraient être utilisées afin de déterminer la nature des phases à l'origine des deux (voire trois) mécanismes de sorption du césium mis en évidence à l'échelle du laboratoire sur des échantillons de sol complet. L'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) semble adaptée à cette problématique, à condition de travailler à des niveaux de concentration de césium suffisants (typiquement de l'ordre de 10-100 ppm). L'enregistrement de spectres EXAFS sur la fraction fine (< 0,2 µm) et sur le sol complet permettrait de distinguer les phases responsables de la rétention du césium. Cette technique a déjà été utilisée avec succès pour confirmer la présence de deux types de sites de sorption du césium (complexes de sphère externe et complexes de sphère interne) sur des minéraux argileux « purs » (Bostick et al., 2002).

Cependant, sans aller plus loin dans la caractérisation des phases minérales contenues dans le sable éolien, et dans le contexte d'une étude de sûreté au niveau du site pilote de Tchernobyl, on peut d'ores et déjà affirmer que le transfert dans la nappe n'est pas le vecteur principal du déplacement du ^{137}Cs dans la biosphère. Le facteur de retard estimé d'après nos résultats est supérieur à 6600. Le césium se déplace dans la colonne 6600 fois plus lentement que l'eau. La vitesse de pore déterminée dans l'aquifère est de l'ordre de 3 cm/jour, le Cs se déplace à une vitesse d'environ 0,16 cm/an. Dans les conditions de notre essai, il faudrait donc 625 ans environ pour que le césium se déplace de 1 m dans la nappe. Compte tenu de la période de décroissance radioactive du ^{137}Cs (30 ans), ces résultats indiquent que le transfert dans la nappe n'est pas le vecteur principal du déplacement du ^{137}Cs dans la biosphère. Ce résultat est confirmé par les analyses radiologiques effectuées sur le site. En revanche l'étude de la remobilisation du césium fixé au niveau des couches superficielles du sol par les chélatants d'origine végétale (acides organiques et acidification de la solution du sol) semble pertinente.

CHAPITRE IV
MIGRATION DU CESIUM ET DU
STRONTIUM EN COLONNES NON
SATUREES EN EAU

SOMMAIRE

CHAPITRE IV : MIGRATION DU CS ET DU SR EN COLONNES NON SATUREES EN EAU.

A. TRANSPORT D'UN TRACEUR INERTE EN COLONNES NON SATUREES	193
1. CARACTERISTIQUES GEOMETRIQUES ET CONDITIONS D'ECOULEMENT	193
2. IDENTIFICATION DES PROPRIETES HYDRODYNAMIQUES DES COLONNES NON SATUREES .	196
B. MIGRATION DES RADIOELEMENTS EN COLONNES NON SATUREES	200
1. PRINCIPAUX RESULTATS.....	200
1.1. Migration du Cs.....	201
1.2. Migration du Sr	202
2. MODELISATION DES PROFILS DE CONCENTRATION DES RADIOELEMENTS.....	204
2.1. Estimation des paramètres des modèles chimie-transport en non saturé.....	204
2.1.1. Les paramètres du modèle de transport.....	204
2.1.2. Les paramètres des modèles géochimiques	206
2.2. Résultats des simulations	208
2.2.1. Le cas du Cs	208
2.2.2. Le cas du Sr.....	209
3. TEST DE VALIDATION DU MODELE DE TRANSPORT REACTIF EN NON SATURE	213
3.1. Détermination des paramètres du modèle de transport réactif	213
3.2. Détermination des paramètres géochimiques.....	215
3.3. Résultats des simulations	215
C. DISCUSSION ET CONCLUSIONS	219

Migration du Cs et du Sr en colonnes non saturées en eau

Le chapitre précédent présente les résultats des expériences menées en réacteurs parfaitement mélangés et en colonnes saturées en eau. Nous avons montré la cohérence des résultats obtenus dans des conditions physico-chimiques très différentes. Nous avons pu identifier et quantifier les mécanismes prépondérants impliqués dans le transfert du césium et du strontium dans le sable éolien de Pripyat. Nous avons également élaboré un modèle couplé chimie-transport qui prend en compte ces différents mécanismes.

Dans un deuxième temps, nous avons voulu mettre en évidence l'effet d'une modification de la teneur en eau moyenne dans une colonne de sable homogène sur les paramètres hydrodynamiques et géochimiques caractéristiques du système sol/solution déterminés dans les mêmes conditions, mais à saturation. L'objet de ce chapitre est de faire le point sur l'ensemble des résultats obtenus en colonne non saturée et de déterminer les paramètres de transfert des deux radioéléments étudiés (^{134}Cs et ^{85}Sr) en fonction des variations de la teneur en eau. Enfin, nous essayons de relier les modifications éventuelles de ces paramètres à des modifications de la géométrie de la phase liquide dans la matrice poreuse.

A. TRANSPORT D'UN TRACEUR INERTE EN COLONNES NON SATUREES

1. CARACTERISTIQUES GEOMETRIQUES ET CONDITIONS D'ECOULEMENT

La méthodologie utilisée pour la caractérisation de la migration des radioéléments en colonnes non saturées est basée sur le découplage des mécanismes de transport et des réactions chimiques dans le système sol/solution (Sardin et al., 1986). La première étape de l'étude consiste donc à déterminer les propriétés hydrodynamiques de la colonne non saturée en utilisant un traceur de l'écoulement, en l'occurrence l'eau tritiée (le tritium est un émetteur β détecté en scintillation liquide). La fonction d'entrée est une injection-impulsion de 1 mL contenant 74 MBq (ou 2 μCi) de ^3H (pour la colonne n°8, la fonction d'entrée correspond à un créneau de 186,5 ml d'une solution d'eau tritiée ayant une activité volumique de 0,74 MBq/ml).

Nous avons procédé pour chaque colonne non saturée à 2 traçages à l'eau tritiée. Dans un premier temps, nous avons déterminé les caractéristiques hydrodynamiques du lit de sable à saturation naturelle, puis après drainage et mise en place du régime d'écoulement permanent dans la colonne, nous avons injecté l'eau tritiée dans les mêmes conditions que le traceur réactif. Le Tableau IV-1 contient les caractéristiques géométriques et les conditions d'écoulement relatives à chaque colonne. Les colonnes saturées n°1 et n°2 sont celles qui ont été décrites au chapitre précédent.

Le choix de la taille des colonnes (saturées et non saturées) a été dicté par le dispositif expérimental d'acquisition des profils d'activité des radioéléments et de teneur en eau. La géométrie de comptage des 2 bancs gamma utilisés (banc PILCOL de la SAT et banc IRSN) impose l'utilisation de colonnes de diamètres différents. Toutefois, la technique de remplissage des colonnes est identique (remplissage à sec décrit au Chapitre II). On constate que les valeurs de

masse volumique sèche des différentes colonnes (déterminées par pesée en supposant que la masse volumique des grains de sable est égale à celle du quartz soit $2,65 \text{ g/cm}^3$) sont très proches. La structure des différents lits de sable est équivalente.

colonne n°	longueur cm	diamètre cm	ρ_d g/cm ³	porosité géométrique (ϵ)	débit (Q) ml/h	vitesse de Darcy (q) cm/h	Volume injecté (V _{inj}) ml	[Sr] ₀ mol/l
saturée n°2	19,7	1,6	1,75	0,34	10,0	4,97	0,5	$1,4 \cdot 10^{-8}$
non saturée n°11	40,0	5,0	1,80	0,32	45,4	2,31	1,0	$4,3 \cdot 10^{-9}$
non saturée n°14	28,1	5,0	1,80	0,32	19,8	1,01	1,0	$1,5 \cdot 10^{-9}$
non saturée n°15	28,0	5,0	1,81	0,32	4,9	0,25	1,0	$4,5 \cdot 10^{-10}$

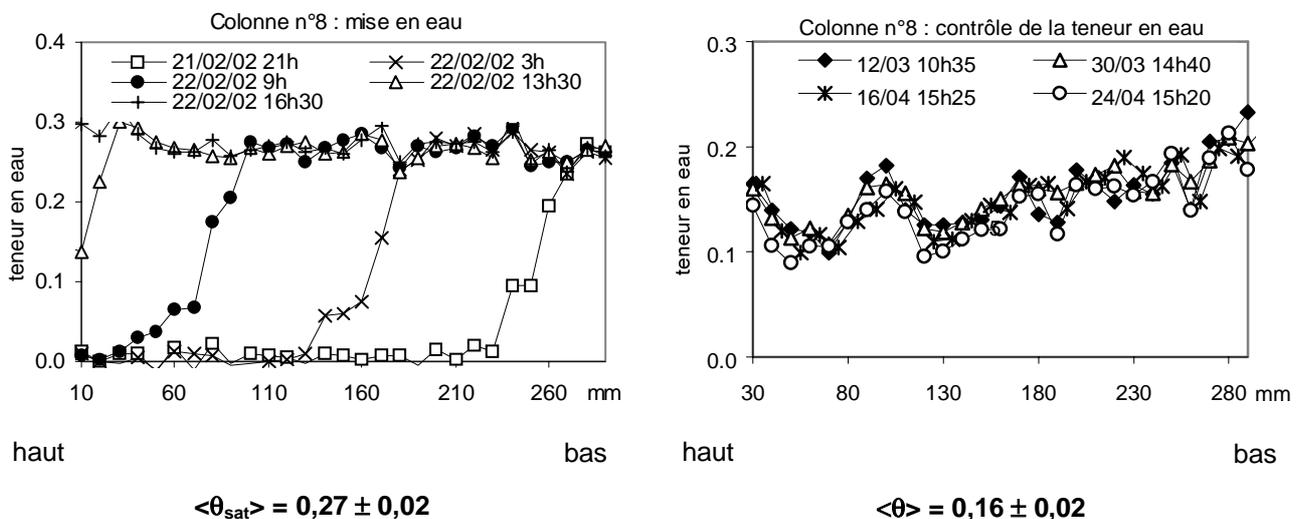
colonne n°	longueur cm	diamètre cm	ρ_d g/cm ³	porosité géométrique (ϵ)	débit (Q) ml/h	vitesse de Darcy (q) cm/h	Volume injecté (V _{inj}) ml	[Cs] ₀ mol/l
saturée n°1	10,7	1,6	1,78	0,33	15,0	7,46	0,5	$9,8 \cdot 10^{-8}$
non saturée n°8	30,1	5,0	1,84	0,31	9,9	0,50	186,5	$1,0 \cdot 10^{-7}$

Tableau IV-1

Caractéristiques géométriques des colonnes et conditions d'écoulement pour les essais de traçages en saturé et non saturé.

Nous avons également utilisé le banc gamma IRSN afin de nous assurer de l'homogénéité des colonnes se traduisant par l'uniformité du profil de masse volumique apparente (absence de ségrégation granulométrique, de tendance, ou de périodicité). Les profils de masse volumique apparente des différentes colonnes sont présentés au Chapitre II.

La Figure IV-1 représente l'évolution des profils de teneur en eau pendant la mise en eau des colonnes (remplissage par le bas de la colonne). Nous avons pu déterminer pour chaque colonne la valeur moyenne de la teneur en eau à saturation naturelle à l'aide de la sonde gamma étalonnée et de la source d'Am-241. Puis, après drainage et mise en place du régime d'écoulement permanent non saturé dans chacune des colonnes, nous avons enregistré en cours d'expérience l'évolution des profils de teneur en eau dans chaque colonne (Figure IV-1 également).



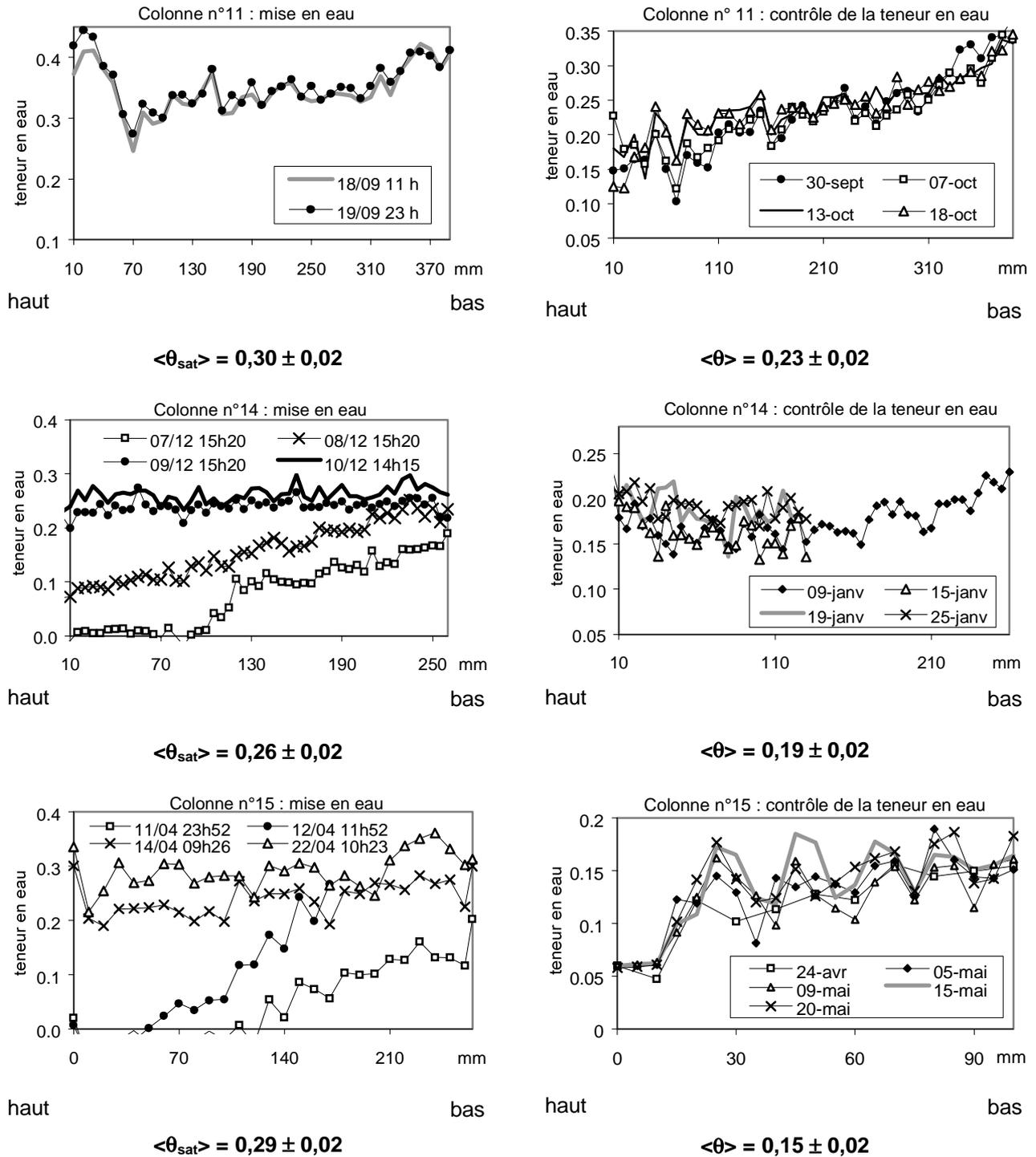


Figure IV-1

Profils de teneur en eau dans les différentes colonnes dédiées à l'étude de la migration des radioéléments en non saturé. Nous avons mesuré θ_{sat} en moyenne sur les colonnes, ainsi que la valeur de la teneur en eau moyenne dans la colonne en régime d'écoulement permanent et en conditions non saturées.

On constate que la teneur en eau à saturation naturelle est inférieure à la porosité géométrique des colonnes, en moyenne on mesure : $0,8\epsilon \leq \theta_{sat} \leq 0,9\epsilon$. Ces valeurs sont tout à fait

conformes aux observations de Rogowski, 1971. Le protocole de mise en eau des colonnes saturées (n°1 et n°2) prévoit la circulation d'un gaz soluble dans l'eau (N₂O) avant le remplissage du lit de sable. Cette étape permettait d'occuper totalement l'espace poral avec l'eau d'alimentation de la colonne. Nous n'avons pas procédé à cette étape préalable à la mise en eau des colonnes non saturées. Des bulles d'air sont donc restées piégées dans l'espace poral.

Une fois la colonne saturée, nous rappelons qu'un traçage à l'eau tritiée a été réalisé dans la colonne.

La colonne a en suite été asséchée en pompant à un débit faible (5 ml/h) en pied de colonne. Un fois la colonne suffisamment sèche, nous avons ré-alimenté la colonne en injectant par le haut de l'eau synthétique au débit de fonctionnement Q (ml/h) (Tableau IV-1). Une fois le profil de teneur en eau uniforme établi, nous avons redémarré la pompe installée en pied de colonne de façon à maintenir un régime d'écoulement permanent et nous avons procédé au second traçage à l'eau tritiée. On constate sur la Figure IV-1 que l'obtention d'un profil de teneur en eau uniforme sur toute la longueur de la colonne n'est pas simple. En réalité, le pied de colonne doit rester saturé en eau de façon à ce que le dispositif de pompage ne se désamorçe pas. Les valeurs de teneur en eau indiquée dans la Figure IV-1 sont les valeurs moyennes sur la portion de colonne explorée. Les profils de teneur en eau sont restés constants tout au long des expériences de traçages.

2. IDENTIFICATION DES PROPRIETES HYDRODYNAMIQUES DES COLONNES NON SATUREES

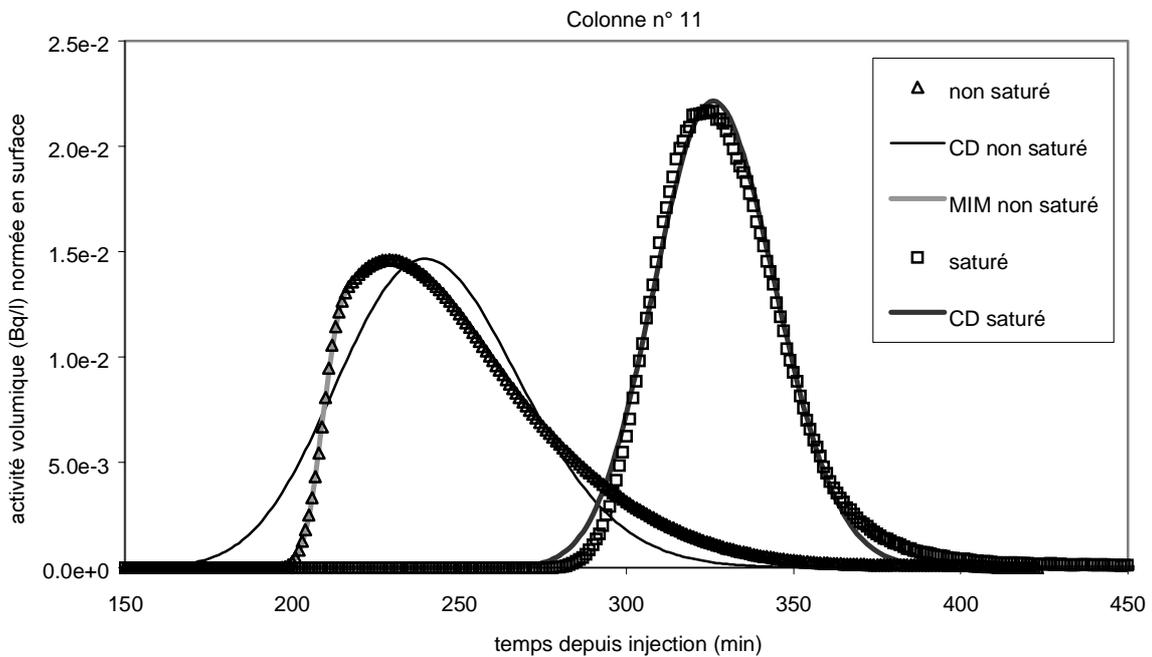
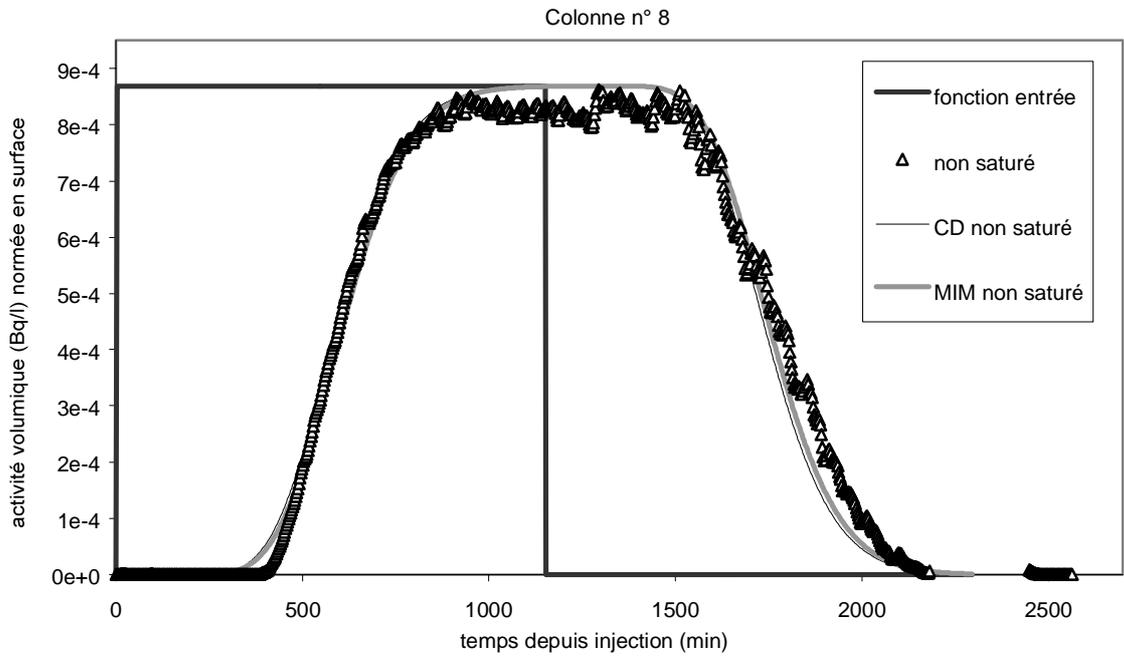
L'évolution de l'activité volumique de tritium en sortie de colonne, ou courbe de percée du traceur de l'écoulement, a été enregistrée en continu à l'aide d'un compteur à scintillation liquide étalonné (FLO-ONE, Packard).

Le premier traçage en conditions saturées nous permet d'estimer la qualité du remplissage de la colonne (homogénéité, absence de court-circuit, de volume mort...) et d'évaluer l'effet d'une diminution de teneur en eau sur les mécanismes de transport. Lorsque la courbe de percée en conditions saturées est symétrique et que le modèle de convection-dispersion classique est suffisant pour décrire le transport d'une espèce inerte, la colonne est acceptée. L'objectif de cette sélection est de s'assurer que le comportement hydrodynamique du lit de sable peut être décrit le plus simplement possible. La Figure IV-2 représente les courbes de percée du traceur de l'écoulement pour les colonnes dédiées aux essais de migration des radioéléments en conditions non saturées.

Les essais de traçage à l'eau tritiée en conditions saturées et non saturées ont été réalisés au même débit. La diminution de la teneur en eau entraîne une diminution du temps de séjour moyen de l'eau dans la colonne. D'autre part, en non saturé, la courbe de percée présente un front raide et une traînée. Cette allure caractéristique est très souvent attribuée à la présence d'eau immobile dans la colonne (c.f. Chapitre I).

Nous avons ajusté sur les données expérimentales les paramètres du modèle de convection-dispersion et du modèle mobile-immobile de sorte que le produit de convolution de la fonction d'entrée réelle avec la fonction de transfert optimisée, décrive correctement les courbes de percée expérimentales. Nous avons réalisé cet ajustement avec le logiciel CEA développé par P. Berne, afour (Villermoux, 1985), qui utilise l'algorithme de Levenburg-Marquardt. Nous rappelons que les deux paramètres du modèle de convection-dispersion sont : le temps de séjour de l'eau dans la colonne (Ts en h) et le coefficient de dispersion hydrodynamique (D en cm²/h) (c.f. Chapitre I, équation I-132). Les paramètres du modèle mobile-immobile (c.f. Chapitre I, équation I-140) sont : le temps de séjour de l'eau mobile (Ts = L/v_m en h), la fraction d'eau mobile (f = θ_m/θ), le

coefficient de dispersion hydrodynamique (D_m en cm^2/h) et le coefficient de transfert de masse de la phase liquide mobile vers la phase liquide immobile (k_M en h^{-1}).



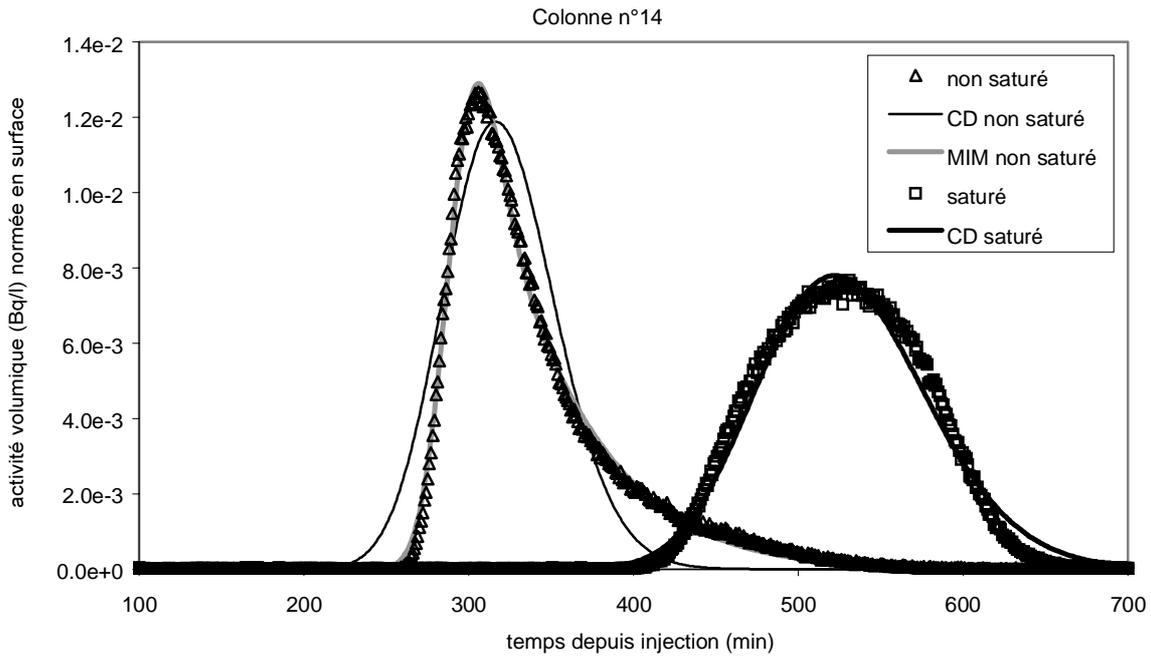


Figure IV-2

Courbes de percée du traceur de l'écoulement mesurées en sortie de colonnes à saturation naturelle et en conditions non saturées. Ajustement des paramètres des modèle de convection-dispersion (CD) et mobile-immobile (MIM) pour les différentes conditions expérimentales.

Le Tableau IV-2 résume les paramètres hydrodynamiques des différentes colonnes ajustés sur les courbes de percée du traceur de l'écoulement.

colonne n°	modèle testé	R ²	Ts h	vitesse de pore teneur en eau		teneur en eau mobile θ_m	teneur en eau immobile θ_{im}	dispersivité α cm	k_M h ⁻¹
				$v_m = L/Ts$ cm/h	θ -				
n°2	CD	0,998	1,4	14,03	0,34 ± 0,01			0,04	
saturée n°11	CD	0,995	5,2	7,65	0,30 ± 0,01			0,07	
non saturée n°11	CD	0,946	3,83	10,44	0,22 ± 0,01			0,29	
non saturée n°11	MIM	0,999	3,3	12,07	0,23 ± 0,01	0,19	0,04	0,02	0,190
saturée n°14	CD	0,990	8,5	3,30	0,31 ± 0,01			0,14	
non saturée n°14	CD	0,944	5,0	5,58	0,18 ± 0,01			0,18	
non saturée n°14	MIM	0,999	4,7	5,96	0,19 ± 0,01	0,17	0,02	0,04	0,190
n°1	CD	0,995	0,5	23,23	0,32 ± 0,01			0,04	
non saturée n°8	CD	0,994	10,0	3,01	0,17 ± 0,01			0,84	
non saturée n°8	MIM	0,995	8,7	3,47	0,17 ± 0,01	0,14	0,03	0,75	0,173

Tableau IV-2

Paramètres optimisés des fonctions de transfert des colonnes (modèles de convection-dispersion et mobile-immobile) en saturé et non saturé.

Tout d'abord, nous constatons que les valeurs de teneur en eau moyenne dans les colonnes (saturées ou non) déterminées par traçage à l'eau tritiée (Tableau IV-2), et calculées à partir de la mesure de l'atténuation du rayonnement gamma de la source d'Am à travers la colonne

(Figure IV-1) sont en bon accord compte tenu des sources d'erreurs expérimentales. Ceci signifie d'une part que la sonde gamma a été correctement étalonnée, et d'autre part que toute l'eau contenue dans la colonne est accessible au traceur de l'écoulement choisi (ce n'est pas toujours le cas, lorsqu'on utilise par exemple des traceurs anioniques, James et Rubin, 1986).

Ensuite, il apparaît clairement que la dispersivité du milieu poreux calculée à partir des paramètres ajustés du modèle de convection-dispersion, augmente lorsque la teneur en eau diminue (Figure IV-3). Nous avons déterminé les paramètres du modèle proposé par Nützmann et al., 2002 (c.f. Chapitre I) pour décrire la dépendance de la dispersivité du milieu poreux vis à vis de la teneur en eau. La relation fournie par Nützmann fait intervenir un paramètre de forme et un paramètre d'échelle correspondant à la longueur caractéristique des hétérogénéités du milieu poreux.

Dans notre cas, la dimension des hétérogénéités ajustée sur les résultats obtenus est de l'ordre de 30 μm (soit 10 fois plus petite que le d_{50} du sable éolien de Pripyat). La valeur du paramètre de forme du modèle est proche de celle déterminée par Nützmann et al., 2002 pour une colonne de sable grossier (la dimension des hétérogénéités étant alors de l'ordre de 500 μm). La valeur prise par le paramètre d'échelle dans notre cas semble physiquement acceptable étant donné la texture fine du sable éolien de Pripyat. On constate sur la Figure IV-3 que la mauvaise qualité de l'ajustement est due en grande partie à la valeur de dispersivité élevée mesurée dans la colonne n°8 pour $\theta = 0,17$. Cette valeur est probablement sur-estimée. Nous ne sommes pas parvenus à ajuster correctement le coefficient de dispersion de la fonction de transfert en convoluant avec la fonction d'entrée du type créneau.

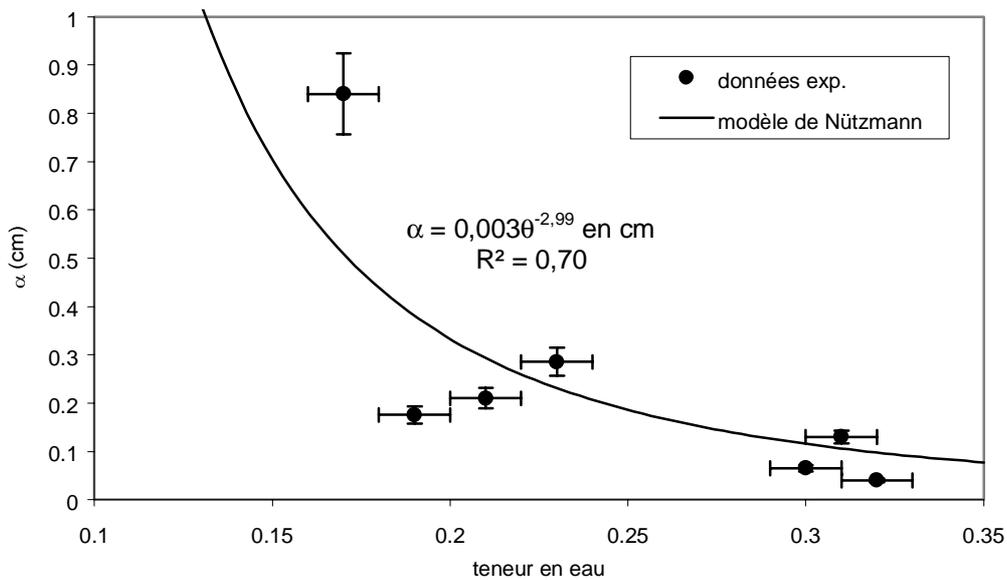


Figure IV-3

Evolution de la dispersivité du sable éolien en fonction de la teneur en eau moyenne dans la colonne. Comparaison avec un modèle puissance (Nützmann et al., 2002).

Enfin, dans tous les cas testés, le modèle mobile immobile permet de reproduire l'asymétrie des courbes de percée et de décrire la traînée. On constate également que la prise en compte d'une fraction d'eau immobile suffit pour expliquer l'augmentation de la dispersivité (encore une fois la seule exception est la colonne n°8). La dispersivité du milieu poreux ajustée dans le modèle mobile-immobile en non saturé prend des valeurs très proches de la dispersivité déterminée par ajustement du modèle de convection-dispersion classique en conditions saturées. La fraction d'eau

immobile contenue dans les colonnes varie peu dans la gamme de teneur en eau testée (en moyenne 14 % de la teneur en eau totale) et sans lien très net avec le taux de saturation (Figure IV-4) dans nos conditions expérimentales. Il semblerait que le coefficient de transfert de masse entre les régions d'eau immobile et mobile, k_M soit pratiquement constant (de l'ordre de $0,18 \pm 0,01 \text{ h}^{-1}$) dans une gamme de teneur en eau proche de la saturation (au delà de 50 % de saturation).

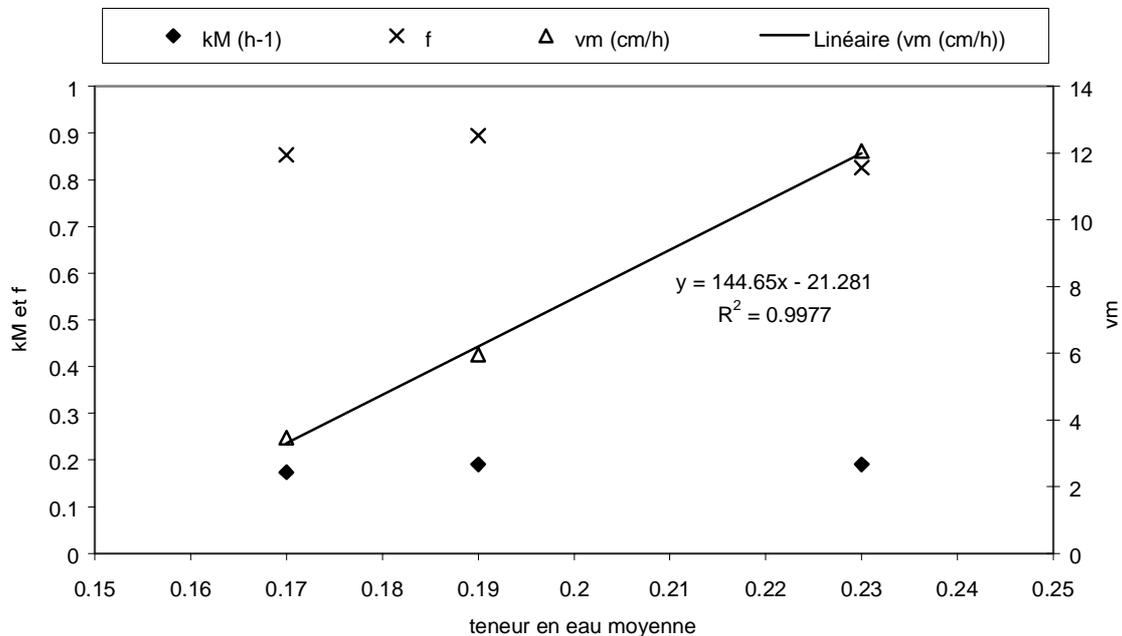


Figure IV-4

Evolution des paramètres du modèle mobile-immobile en fonction de la teneur en eau moyenne dans la colonne. On rappelle que la fraction d'eau mobile est définie par : $f = \theta_m/\theta$, k_M est le coefficient de transfert de masse entre les zones mobiles et immobiles et v_m désigne la vitesse de pore dans la zone d'eau mobile.

Le temps caractéristique du transfert de masse des zones mobiles vers les zones immobiles ($t_M = \theta_{im}/k_M$) est de l'ordre de 10 min. Le temps caractéristique du transport par convection varie entre 3 et une vingtaine d'heures. Le phénomène de diffusion de soluté entre les zones d'eau mobile et immobile n'est pas le mécanisme prépondérant dans nos conditions expérimentales. Il faut toutefois en tenir compte pour pouvoir décrire correctement la forme des courbes de percée.

B. MIGRATION DES RADIOELEMENTS EN COLONNES NON SATUREES

1. PRINCIPAUX RESULTATS

L'eau synthétique de Tchernobyl (Chapitre II) a été utilisée comme eau d'alimentation des colonnes non saturées pour l'ensemble des essais. Les essais ont été réalisés à température

ambiante (entre 20 et 25°C). Les conditions physico-chimiques des expériences de transport en colonnes saturées et non saturées sont identiques.

Les paramètres d'injection du ^{134}Cs et du ^{85}Sr (volumes injectés et concentrations de radioéléments dans la solution injectée) sont indiqués dans le Tableau IV-1. Chaque essai de migration en colonnes non saturées a été poursuivi pendant environ une centaine de volumes de pore, quel que soit le régime d'écoulement. Nous avons enregistré un grand nombre de profils d'activité et de teneur en eau au cours des différents essais grâce à la sonde de mesure gammamétrique qui équipe le banc IRSN. Nous n'avons pas cherché à mesurer les courbes de percée des radioéléments pour au moins deux raisons. D'une part la durée d'obtention de ces courbes n'est pas compatible avec la durée d'une thèse et d'autre part nous avons montré dans le cas des colonnes saturées en eau que les profils d'activité volumique contenaient les informations nécessaires à la modélisation des mécanismes couplés chimie-transport.

1.1. Migration du Cs

Nous avons enregistré des profils d'activité volumique totale le long de la colonne à intervalle de temps réguliers en cours d'expérience. La Figure IV-5 représente quelques profils enregistrés à différentes dates depuis l'injection de ^{134}Cs .

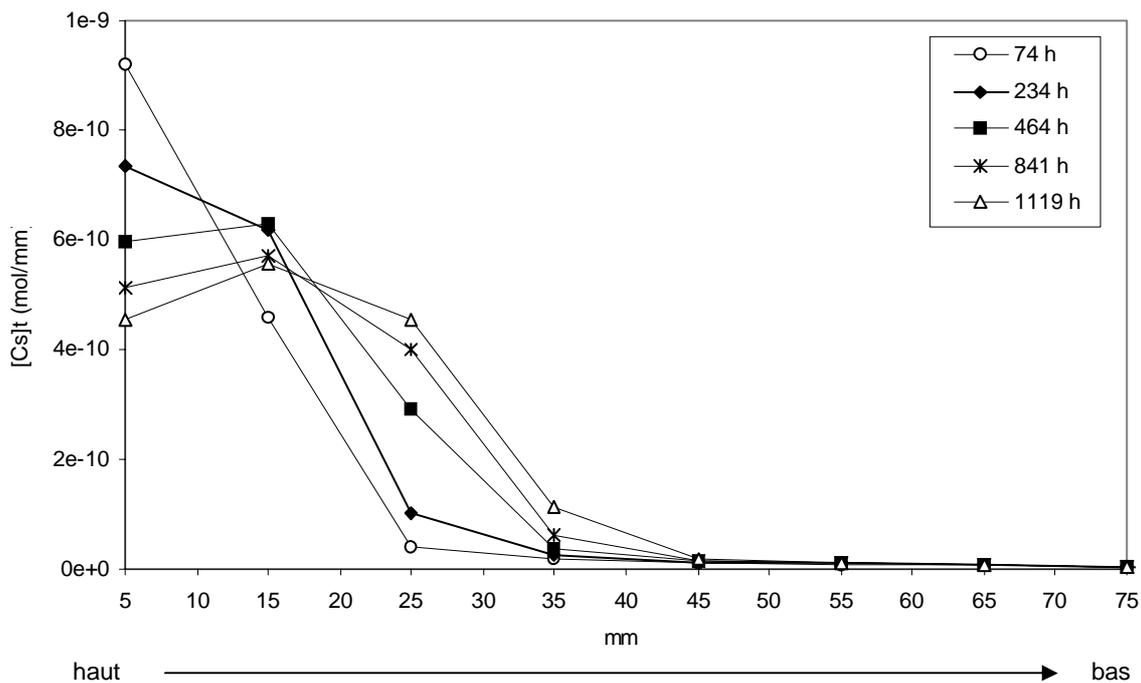


Figure IV-5

Evolution des profils de concentration totale de Cs dans la colonne n°8 non saturée en eau ($\langle\theta\rangle = 0,17$). Les profils sont repérés par le temps écoulé depuis le début de l'injection de Cs dans la colonne.

Nous rappelons que la quantité mesurée par la sonde gamma correspond à une activité totale de césium 134 par unité de volume (ou de longueur) de colonne. La concentration représentée en ordonnées sur cette figure correspond à la quantité de césium en phase liquide et

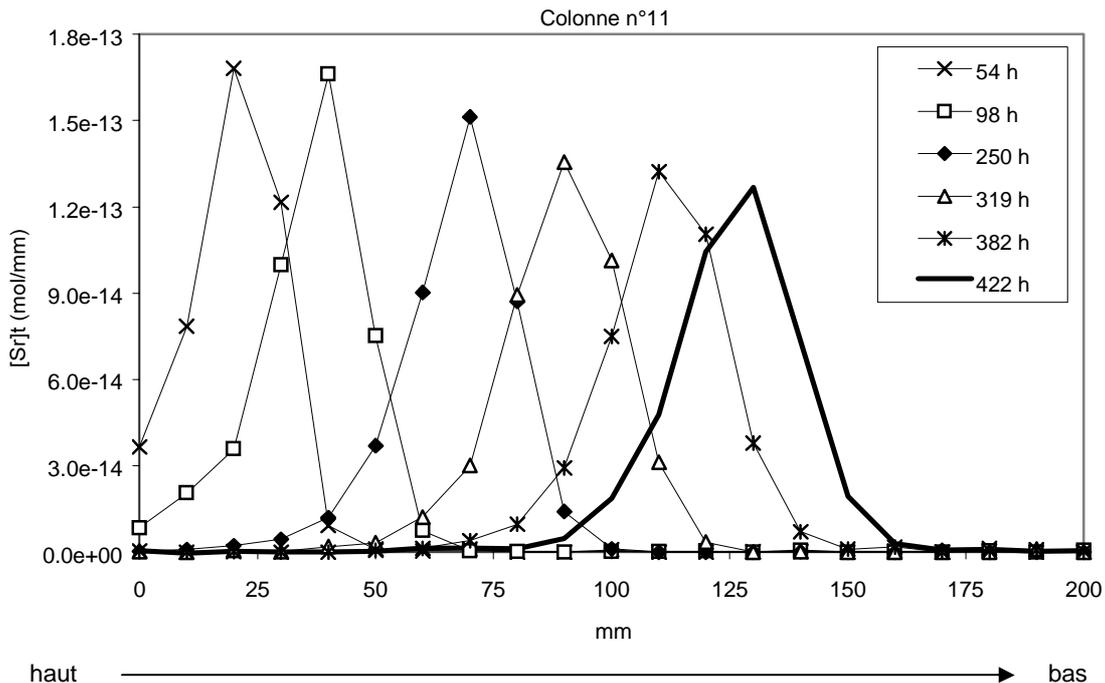
en phase solide par unité de longueur de milieu poreux. Cette quantité notée $[Cs]_t$ (mol/mm) s'exprime à partir de la concentration de Cs sorbé $[Cs]_s$ (mol/kg), de la concentration de Cs en solution $[Cs]_{aq}$ (mol/l) de la teneur en eau, de la masse volumique sèche de la colonne et de la section totale de la colonne S (cm²) suivant : $[Cs]_t = (\theta[C]_{aq} + \rho_d[C]_s) \times S/10000$.

Etant donné la très forte fixation du Cs sur le sable éolien de Pripyat dans nos conditions expérimentales, au bout de 87 Vp la totalité du Cs injecté est contenue dans les 5 premiers cm de la colonne. Nous ne pouvons pas comparer directement les profils mesurés à saturation dans la colonne n°1 et en non saturé dans la colonne n°8. En effet, bien que les concentrations de Cs injectées soient équivalentes (de l'ordre de 10⁻⁷ mol/l), la composition de l'eau d'alimentation identique et la structure de la colonne conservée, les conditions d'écoulement sont assez différentes. Non seulement la teneur en eau varie, mais la vitesse de pore élevée en conditions saturées (23,2 cm/h) diminue fortement en non saturé (3 cm/h environ). Le temps de séjour de l'eau dans la colonne saturée est de l'ordre de 30 min tandis qu'il atteint 10 h dans la colonne non saturée.

Nous avons évoqué dans le Chapitre III l'existence d'une cinétique pour la réaction de sorption et de désorption au niveau des sites particuliers du sable. En supposant que le temps caractéristique de la réaction ne change pas quelle que soit la valeur de la teneur en eau, ce qui paraît raisonnable si on considère qu'il s'agit uniquement de cinétique chimique, le rapport des temps caractéristiques de la réaction de sorption et de la convection est très différent pour les 2 colonnes saturée et non saturée. Seule la modélisation géochimique peut nous permettre de comparer les deux situations, et de déterminer l'impact de la diminution de teneur en eau sur la progression du front de Cs radioactif.

1.2. Migration du Sr

Nous avons enregistré des profils d'activité volumique totale le long de la colonne à intervalle de temps réguliers pour chaque expérience en non saturé. La Figure IV-6 représente le déplacement du pic de concentration totale de ⁸⁵Sr (en mol/mm) dans la partie de colonne explorée par la sonde gamma . La flèche indique la direction de l'écoulement.



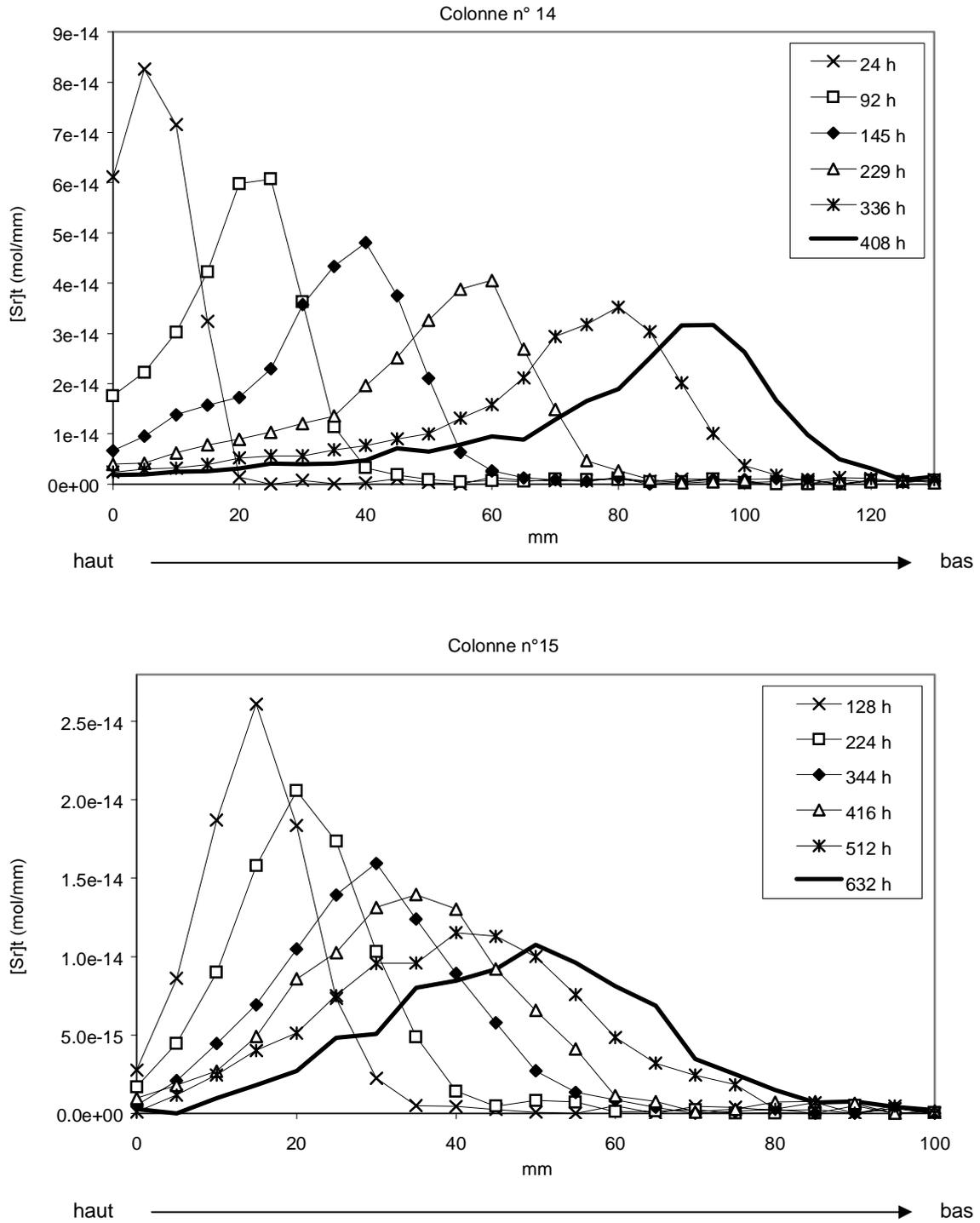


Figure IV-6

Evolution des profils de concentration totale de ^{85}Sr dans les colonnes non saturées en eau n°11 ($\langle\theta\rangle = 0,23$ et $Q = 45,4$ ml/h), n°14 ($\langle\theta\rangle = 0,19$ et $Q = 19,8$ ml/h) et n°15 ($\langle\theta\rangle = 0,15$ et $Q = 4,9$ ml/h). Les profils sont repérés par le temps écoulé depuis le début de l'injection de Sr dans la colonne.

Les profils de concentration totale de ^{85}Sr ne sont pas symétriques. Les causes de l'asymétrie sont variées. Tout d'abord, cette « déformation » est causée en partie par la présence d'eau immobile et l'étape cinétique de transfert de soluté entre la fraction mobile et immobile.

Nous avons vu également au chapitre précédent que la maîtrise des conditions physico-chimiques régnant dans le système sol/solution au moment de l'injection de strontium radioactif est déterminante. En particulier le profil initial de concentration en strontium stable fixé à la surface du sable peut être à l'origine de la déformation des profils. C'est pourquoi il est nécessaire d'inclure dans la modélisation l'étape de pré-conditionnement des colonnes non saturées. Grâce à l'enregistrement en continu de la masse d'eau recueillie en sortie de colonne, nous savons que 9,8 l d'eau synthétique ont traversé la colonne n°11 avant l'injection de strontium radioactif, 2,1 l pour la colonne n°14 et 1,7 l pour la colonne n°15.

Comme pour le Cs, seule la modélisation géochimique peut nous permettre de comparer les deux situations : colonne complètement saturée en eau (n°2) et colonnes non saturées (n°11, 14 et 15). L'étape suivante consiste à décrire les résultats obtenus à différentes teneurs en eau à partir du modèle de transport ajusté sur les courbes de percée du traceur de l'écoulement et du modèle d'échange d'ions élaboré à partir des résultats obtenus en saturé.

2. MODELISATION DES PROFILS DE CONCENTRATION DES RADIOELEMENTS

L'outil utilisé pour réaliser le couplage chimie-transport est le code PHREEQC (Version 2). Ce code de calcul ne résout pas explicitement l'équation de Richards. Cet outil n'a pas été conçu pour le transport de soluté en milieu poreux non saturé et en régime d'écoulement transitoire. Notre objectif est de montrer que les outils dédiés aux calculs de transport de soluté en milieu poreux saturé peuvent nous permettre de décrire, voire de prédire le comportement de solutés réactifs en insaturé et en régime d'écoulement permanent. Plus précisément, nous cherchons à estimer les paramètres à prendre en compte dans les simulations de transport en non saturé connaissant les paramètres des modèles à saturation.

2.1. Estimation des paramètres des modèles chimie-transport en non saturé

Notre démarche consiste à élaborer un modèle de transport réactif du césium et du strontium radioactif en non saturé en utilisant les résultats obtenus lors des essais de migration dans les colonnes n°8, n°11 et n°14. Puis nous présentons un test de validation du modèle couplé chimie-transport en non saturé à partir des résultats provenant de l'essai de migration du ⁸⁵Sr dans la colonne n°15.

2.1.1. Les paramètres du modèle de transport

Nous avons choisi d'utiliser le modèle de convection-dispersion classique pour décrire le comportement hydrodynamique de la colonne n°8. En effet, nous avons vu que l'utilisation du modèle mobile-immobile n'améliorait pas nettement l'adéquation entre l'expérience et la simulation (Tableau IV-2 et Figure IV-2). En revanche, l'utilisation du modèle MIM s'impose pour décrire correctement le comportement hydrodynamique des colonnes non saturées n°11 et n°14.

Le code de calcul PHREEQC repose sur une discrétisation de l'espace à modéliser en cellules convectives (Chapitre III, paragraphe 3.3.1.). Il est possible d'associer à chaque cellule convective, une cellule « stagnante ». Les volumes respectifs des fractions d'eau mobile et immobile sont spécifiés dans le fichier d'entrée par l'utilisateur, ainsi que le coefficient de transfert de masse k_M (s^{-1}) entre les cellules convectives et stagnantes. Le Tableau IV-3 résume les paramètres de transport introduits dans les fichiers d'entrée des modèles pour les colonnes n°8, n°11 et n°14 et les durées de simulations.

Nous rappelons que ces paramètres ont été optimisés de façon à ce que le produit de convolution de la fonction d'entrée et de la fonction de transfert choisie décrive au mieux la courbe de percée du traceur de l'écoulement mesurée en sortie de colonne. Nous rappelons également que nous avons choisi le nombre de cellules minimum afin d'éviter la dispersion numérique et limiter le temps de calcul.

	Colonne n°8	Colonne n°11	Colonne n°14
longueur modélisée	10 cm	20 cm	13 cm
Δz (longueur d'une cellule convective)	0,1 cm	0,266 cm	0,155 cm
nombre de cellules convectives	100	75	86
v_m	3,01 cm/h	12,07 cm/h	5,96 cm/h
temps de séjour dans une cellule mobile : $timest = \Delta z/v_m$	119,6 s	79,3 s	90,9 s
dispersivité : α (<i>disp</i>)	0,84 cm	0,04 cm	0,04 cm
teneur en eau moyenne : $\langle \theta \rangle$	0,17	0,23	0,19
teneur en eau mobile : θ_m	0,17	0,19	0,17
teneur en eau immobile : θ_{im}	-	0,04	0,02
coefficient de transfert de masse : k_M	-	$5,28 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$5,28 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
temps carac. du transfert de masse : $t_M = \theta_{im}/k_M$	-	12,6 min	6,3 min
temps carac. du transport par convection : $t_C = L/v_m$	3,32 h	1,66 h	2,18 h
durée du préconditionnement (<i>simul 1</i>)	-	215,86 h	106,06 h
nombre de pas de temps correspondant (<i>shift 1</i>)	-	9799	4200
durée d'injection du radioélément (<i>simul 2</i>)	18,84 h	79,3 s	181,8 s
nombre de pas de temps correspondant (<i>shift 2</i>)	567	1	2
date d'acquisition du profil (<i>simul 3</i>)	873 h 87,3 Vp écoulés	210 h 52,8 Vp écoulés	157,2 h 29,7 Vp écoulés
nombre de pas de temps correspondant (<i>shift 3</i>)	25710	9549	6226
date d'acquisition du profil (<i>simul 3</i>)	-	421,7 h ou 106 Vp écoulés	407,9 h ou 77,1 Vp écoulés
nombre de pas de temps correspondant (<i>shift 3</i>)	-	19144	16152

Tableau IV-3

Paramètres des modèles de transport en insaturé et durée des simulations réalisées avec PHREEQC.

Les courbes de percée du traceur de l'écoulement simulées avec PHREEQC et ces paramètres d'entrée sont confondues avec les courbes de percée calculées par le logiciel afour (Figure IV-2).

2.1.2. Les paramètres des modèles géochimiques

2.1.2.1. Les co-facteurs

Les modèles choisis pour décrire les mécanismes de sorption/désorption du césium et du strontium à la surface du sable éolien de Pripyat Zaton ont été élaborés à partir des résultats obtenus en conditions statiques et dynamiques à saturation. Nous avons vu que les interactions radioéléments/sable étaient correctement reproduites par des réactions d'échanges cationiques.

Nous savons que les variables ayant une influence prépondérante sur le transport réactif de strontium radioactif sont en premier lieu la concentration de strontium stable dans la colonne au moment de l'injection (sous forme SrX_2 et sous forme Sr^{2+} en solution) et son évolution en cours d'expérience, puis la concentration de calcium en solution sous forme Ca^{2+} (et dans une moindre mesure la concentration en Mg^{2+}).

En ce qui concerne la fixation du césium, les variables prépondérantes prises en compte par le modèle d'échange d'ions sont la concentration en K^+ et en Na^+ .

L'eau synthétique de Tchernobyl a servi comme eau d'alimentation des colonnes non saturées. Nous savons (Chapitre II) que cette eau n'est pas en équilibre avec le sable éolien. La durée des phases de pré-conditionnement des colonnes peut être dans certains cas insuffisante pour assurer la mise en équilibre du système sol/eau synthétique au moment de l'injection du radioélément. La composition de l'eau a donc pu varier légèrement en cours d'expérience.

Connaissant les gammes de variations probables de ces co-facteurs prépondérants en cours d'expérience, nous aurions pu, au besoin, les considérer comme des paramètres de calage dans les simulations. Dans un premier temps nous avons toutefois réalisé les modélisations en supposant que le sable était en équilibre avec les concentrations théoriques de cations majeurs en solution dans l'eau synthétique.

Nous avons également supposé que les colonnes non saturées étaient des systèmes ouverts à l'atmosphère, les solutions d'alimentation étant elles-mêmes en équilibre avec la pression partielle de CO_2 atmosphérique.

2.1.2.2. Les constantes thermodynamiques

Dans la gamme de teneur en eau décrite dans le cadre de ces expériences (au delà de 50 % de saturation), nous faisons l'hypothèse que les constantes thermodynamiques des réactions chimiques en phases aqueuses et les constantes de sélectivité des réactions d'échanges ne sont pas modifiées. Les réactions d'échange ont été prises en compte à la fois dans les régions mobiles et immobiles.

2.1.2.3. Les capacités d'échanges

Les capacités d'échange sont définies dans PHREEQC comme le nombre de sites X^- (et/ou Y^-) disponibles par unité de volume d'eau. Considérons dans un premier temps, le cas simple où toute l'eau participe à l'écoulement. Nous avons établi à la suite de notre étude expérimentale en conditions statiques et en conditions dynamiques à saturation (Chapitre III), que le nombre total de

sites accessibles à Sr^{2+} dans nos conditions expérimentales est 10^{-4} mol/kg. Nous avons également établi que le nombre total de sites réguliers (noté X^-) accessibles à Cs^+ est $1,25 \cdot 10^{-2}$ mol/kg (c'est à dire la capacité d'échange cationique du sable mesuré par la méthode à l'acétate d'ammonium), tandis que le nombre total de sites particuliers (notés Y^-) est de l'ordre de 10^{-7} mol/kg.

L'hypothèse la plus plausible à ce stade consiste à dire qu'au delà de 50 % de saturation, la totalité de la masse de sable par unité de volume de milieu poreux est au contact de l'eau. En diminuant le volume d'eau par unité de milieu poreux (en diminuant la teneur en eau volumique), on augmente nécessairement la concentration de sites disponibles par unité de volume d'eau. La concentration de sites d'échange introduite dans le fichier d'entrée de PHREEQC se calcule alors suivant :

$$X^- = \frac{CEC_x \rho_d}{\theta} \text{ en mol.l}^{-1} \quad \text{équation IV-1}$$

Reste à savoir si la concentration de sites d'échanges calculée en insaturé est la même dans les cellules mobiles et immobiles. L'hypothèse la plus simple consiste à dire que la répartition des sites réactifs à la surface du sol est uniforme, c'est à dire que la nature minéralogique du sol au contact de l'eau immobile n'est pas différente de celle du sol au contact de l'eau mobile. En d'autres termes, il n'y a pas plus de sites par unité de volume d'eau immobile, que de sites par unité de volume d'eau mobile (c.f. Chapitre I). Nous nous appuyons sur la texture et sur la structure du sable éolien de Pripyat pour justifier cette affirmation. Le sable mis en place dans les colonnes est totalement désagrégé, la distribution de taille des particules est monomodale. La présence d'une fraction d'eau immobile dans la colonne peut s'expliquer par des zones d'eau isolées de l'écoulement par des bulles d'air par exemple. Il est probable que la régionalisation de l'écoulement qui apparaît dans les colonnes non saturées soit un artefact expérimental lié à la mise en place du régime d'écoulement permanent. Nous avons remarqué que le fait d'introduire des prises d'air le long de la colonne au cours de la phase de pompage de l'eau en pied de colonne limitait ce phénomène par rapport au cas où la seule prise d'air est à la surface supérieure de la colonne.

Dans le cadre de ces simplifications, les concentrations de sites d'échanges dans les cellules convectives (X_m^- mol/l) et dans les cellules stagnantes (X_{im}^- mol/l) sont numériquement égale à la valeur calculée suivant l'équation IV-1. Pour s'en convaincre, on peut effectuer le calcul suivant :

$$X_m^- = \frac{S_m}{V_m} \text{ en mol.l}^{-1}$$

avec S_m nombre de sites au contact de l'eau mobile et V_m volume d'eau mobile. Par définition $V_m = \theta_m V_{tot}$.

Or, suivant notre hypothèse : $S_m = f \cdot CEC_x \cdot M_{tot}$ et $f = \frac{\theta_m}{\theta}$

Par définition de la masse volumique sèche, nous pouvons dire que $M_{tot} = \rho_d V_{tot}$

En combinant ces différentes équations et en simplifiant, on obtient :

$$X_m^- = CEC_x \frac{\rho_d}{\theta} \text{ en mol.l}^{-1} \quad \text{équation IV- 2}$$

En effectuant le même raisonnement dans les zones immobiles, on obtient :

$$X_{im}^- = CEC_x \frac{\rho_d}{\theta} \text{ en mol.l}^{-1} \quad \text{équation IV- 3}$$

Le Tableau IV-4 fournit les valeurs numériques des concentrations de sites calculées pour chaque colonne non saturée. Nous rappelons également les valeurs ajustées des coefficients de sélectivité du Cs⁺ et du Sr²⁺ pour les sites du sable éolien de Pripyat. Ces valeurs ont été introduites dans les fichiers d'entrée de PHREEQC.

	Colonne n°8	Colonne n°11	Colonne n°14
Cation transporté	Cs ⁺	Sr ²⁺	Sr ²⁺
ρ_d (g/cm ³)	1,84 ± 0,01	1,80 ± 0,01	1,80 ± 0,01
$\langle\theta\rangle$	0,17 ± 0,02	0,23 ± 0,02	0,19 ± 0,02
CEC _X (mol/kg)	1,25 10 ⁻²	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
CEC _Y (mol/kg)	10 ⁻⁷		
X ⁻ (mol/l)	1,35 10 ⁻¹ ± 1 10 ⁻³	7,83 10 ⁻⁴ ± 9 10 ⁻⁶	9,5 10 ⁻⁴ ± 1 10 ⁻⁵
Y ⁻ (mol/l)	1,08 10 ⁻⁶ ± 1 10 ⁻⁸		
log K ^X _{Cs/Na} ou log K ^X _{Sr/Na}	2,3	2,6	2,6
log K ^Y _{Cs/K}	5,6		

Tableau IV-4

Concentrations de sites d'échange introduites dans les fichiers d'entrée de PHREEQC pour chaque colonne non saturée en eau.

Le fichier d'entrée complet correspondant à la simulation du profil enregistré au bout de 157 h le long de la colonne n°14 se trouve en Annexe IV-I.

2.1.2.4. Cinétique de réactions

Nous supposons enfin que le temps caractéristique de la réaction de sorption du Cs au niveau des sites particuliers (de l'ordre de 100 s) n'est pas modifié par la diminution de la teneur en eau. Toutefois, les temps de séjour de l'eau dans les colonnes saturée et non saturée étant très différents, il est évident que la prise en compte de la cinétique de réaction n'a pas la même importance dans les deux cas.

2.2. Résultats des simulations

2.2.1. Le cas du Cs

La Figure IV-7 représente 2 profils de concentration totale de Cs mesurés après que 87 Vp environ ont traversé les colonnes n°1 et n°8 ainsi que les simulations de chacun des profils.

Les paramètres géochimiques du modèle en insaturé sont donnés dans le Tableau IV-4. Les concentrations de sites réguliers et particuliers dans le modèle de transport en conditions saturées sont données par l'équation III-14.

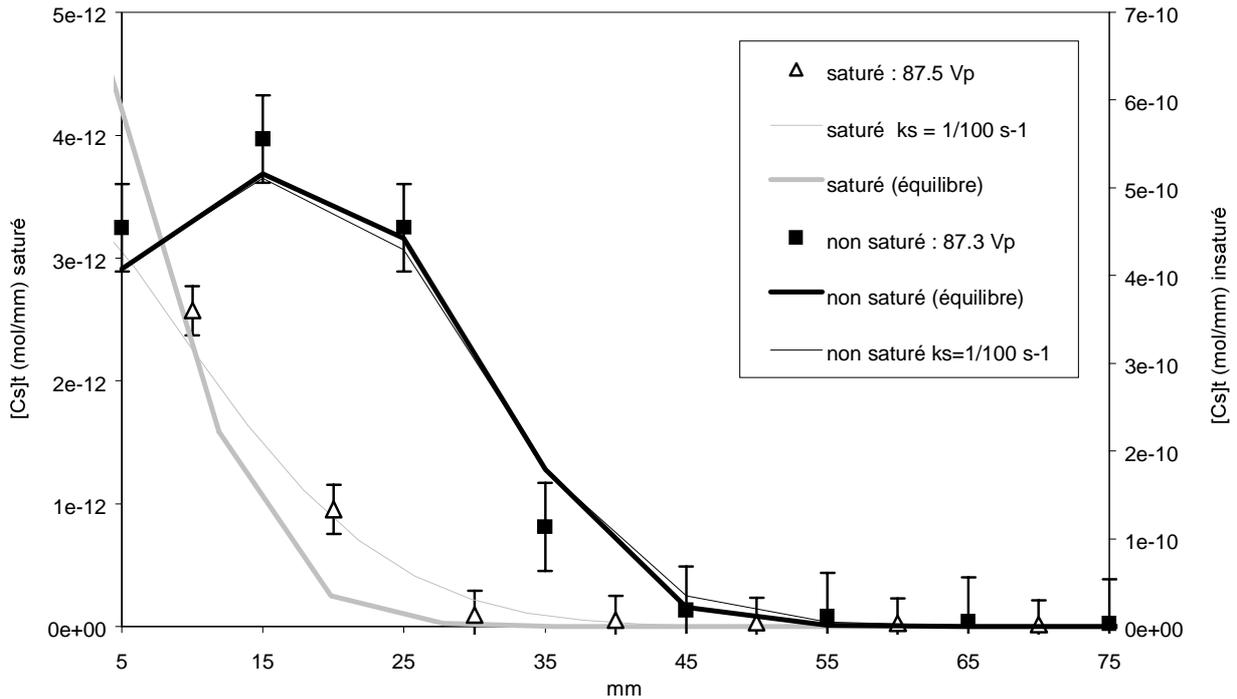


Figure IV-7

2 profils de concentration totale de Cs enregistrés respectivement en saturé (colonne n°1) et en non saturé (colonne n°8), 87 V_p environ après l'injection de la solution marquée et simulés avec PHREEQC.

On constate que le modèle à deux types de sites d'échanges construit sur la base des résultats obtenus à saturation convient également pour décrire les profils de concentration de césium radioactif enregistrés en non saturé. Le temps caractéristique du transport par convection dans la colonne n°8 est environ 10 fois plus grand que dans la colonne n°1. Le modèle d'échange suivant l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique suffit pour décrire le profil enregistré en non saturé au bout de 87 V_p écoulés. En revanche, nous devons prendre en compte la cinétique de la réaction de sorption du césium au niveau des sites particuliers pour décrire correctement le profil enregistré au bout de 87 V_p de long de la colonne n°1.

La bonne adéquation entre le modèle et les résultats expérimentaux signifie que dans cette gamme de teneur en eau, les constantes de sélectivité du modèle d'échange et le nombre de sites accessibles à Cs^+ ne changent pas par rapport au cas saturé.

2.2.2. Le cas du Sr

Nous avons vu au Chapitre III, que la prise en compte du profil de concentration initial de strontium stable dans la colonne au moment de l'injection de ^{85}Sr était indispensable pour décrire correctement la position et l'allure des courbes de percée du strontium radioactif mesurées en sortie de la colonne n°2. Nous avons donc intégré à la modélisation les phases de pré-conditionnement des colonnes non saturées.

Dans le cas de la colonne n°11, nous rappelons que 9,8 l d'eau synthétique ont traversé la colonne avant l'injection du traceur radioactif. La Figure IV-8 représente le profil de Sr stable dans la colonne simulé à la fin de la phase de pré-conditionnement en supposant que le sable était

initialement en équilibre avec une solution dont la composition est identique à celle de l'eau synthétique, mais qui contient en plus 10^{-6} mol/l de Sr stable (c.f. Chapitre III).

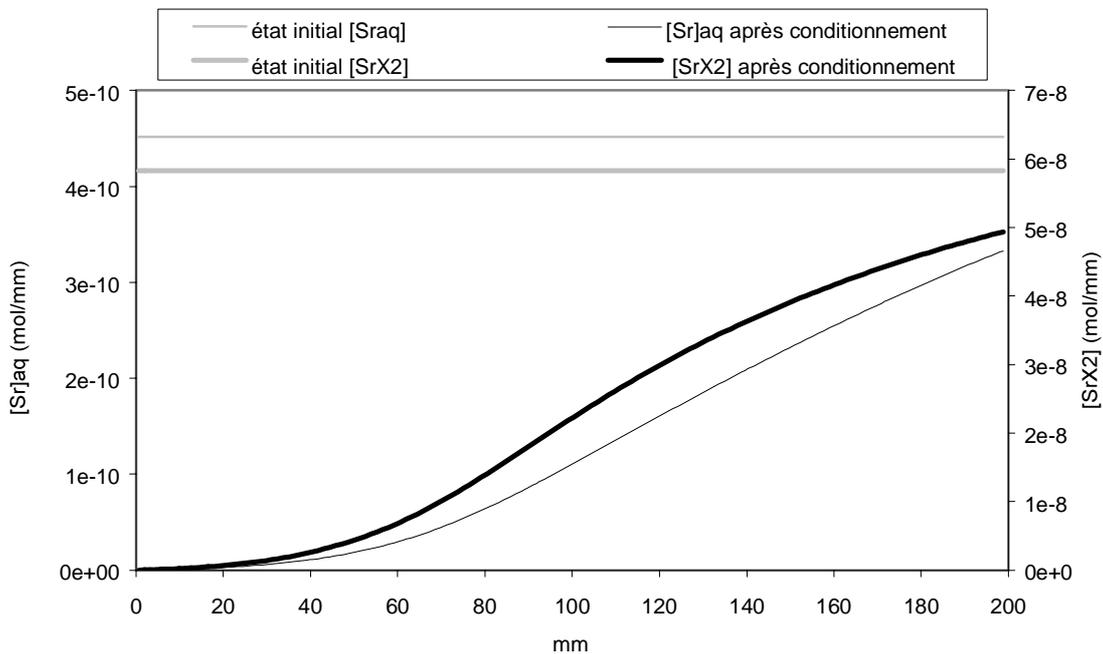


Figure IV-8

Profils simulés de concentration de Sr stable dans la solution (trait fin) au contact du sable et fixé à la surface du sable (trait épais) dans la colonne n°11 avant l'injection de la solution marquée.

Nous constatons que même après un lavage avec près de 10 l d'eau synthétique, le système sol/solution n'est pas en état d'équilibre. Le sable va continuer à re-larguer du strontium stable pendant la migration du strontium radioactif.

A la suite de cette phase de pré-conditionnement, nous avons simulé l'injection de la solution marquée et la phase de lessivage de la colonne avec l'eau synthétique ne contenant pas de strontium. La Figure IV-9 représente deux profils enregistrés le long de la colonne n°11 au bout de 210 h et au bout de 422 h de lessivage, ainsi que les profils simulés par PHREEQC en utilisant les paramètres listés dans les Tableau IV-3 et Tableau IV-4.

Nous avons également simulés la phase de pré-conditionnement (2,1 l d'eau synthétique) ainsi que deux profils de concentration totale en ^{85}Sr enregistrés le long de la colonne n°14, à une teneur en eau moyenne plus faible que dans la colonne n°11. Les paramètres utilisés pour ces simulations sont listés dans les Tableau IV-3 et Tableau IV-4. Nous avons également réalisé une simulation du profil enregistré au bout de 157 heures en faisant varier la proportion d'eau immobile ($f = \theta_m/\theta$). L'ensemble de ces données est présenté sur la Figure IV-10.

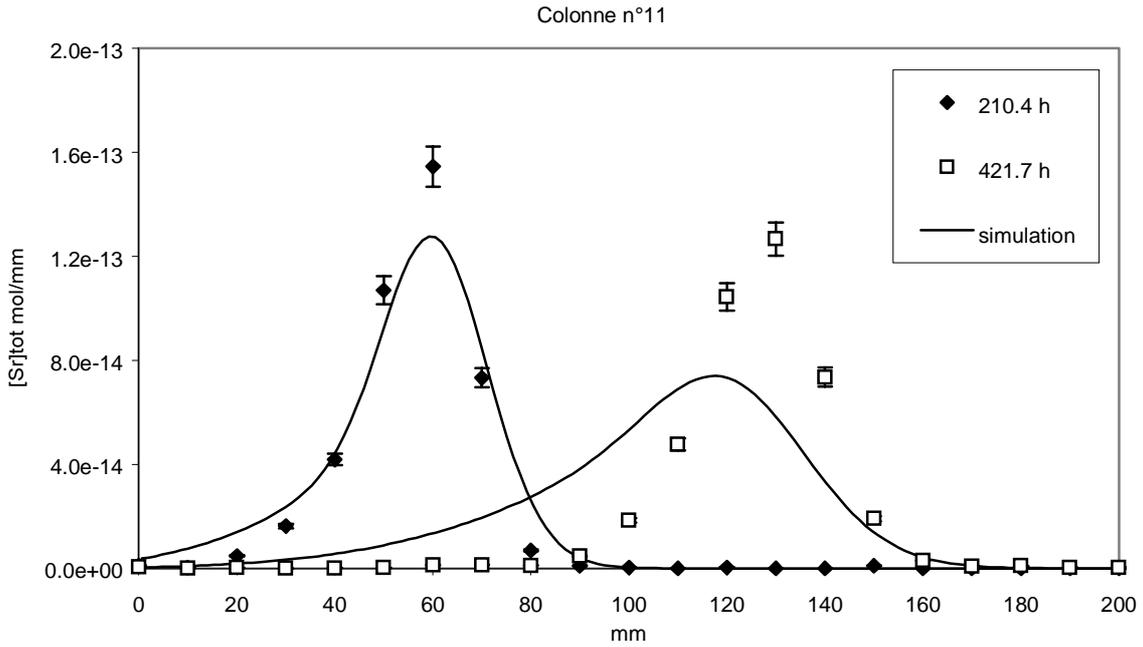


Figure IV-9

2 profils de concentration totale de ^{85}Sr enregistrés le long de la colonne n°11 non saturée en eau ($\langle\theta\rangle = 0,23$) respectivement 210 h et 422 h après l'injection de la solution marquée, et simulés avec PHREEQC.

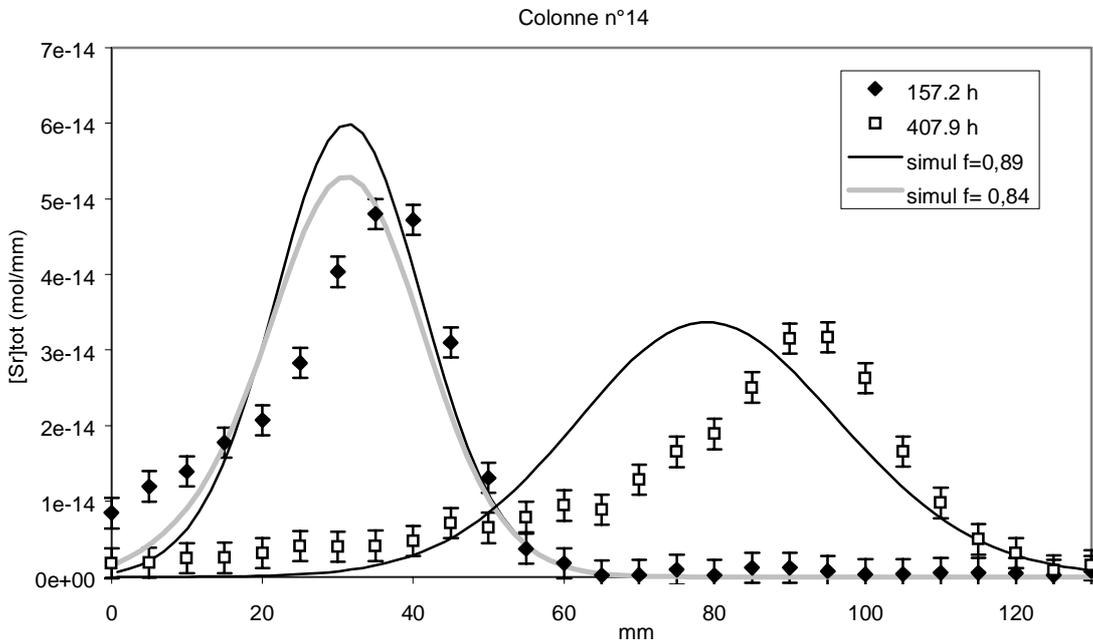


Figure IV-10

2 profils de concentration totale de ^{85}Sr enregistrés le long de la colonne n°14 non saturée en eau ($\langle\theta\rangle = 0,19$) respectivement 157 h et 408 h après l'injection de la solution marquée, et simulés avec PHREEQC.

Nous avons choisi d'estimer la qualité de prédiction du modèle en comparant les moments « spatiaux » des profils expérimentaux et simulés (Tableau IV-5). Le moment d'ordre 0 correspond à l'aire sous le profil, c'est à dire à la quantité de ^{85}Sr contenue dans la colonne. Le moment d'ordre 1 correspond à la distance moyenne parcourue par le ^{85}Sr dans la colonne et le moment d'ordre 2 correspond à la variance du profil (Srivastava et Brusseau, 1996).

	Date d'acquisition du profil h	Moment d'ordre 0 (quantité totale de ^{85}Sr) mol	Moment d'ordre 1 (distance moyenne parcourue) mm	Moment d'ordre 2 (variance) mm^2
Colonne n°11				
expérimental	210,4	$4,1 \cdot 10^{-12}$	57,7	105,4
simulé	210,4	$4,3 \cdot 10^{-12}$	58,5	169,5
expérimental	421,7	$4,1 \cdot 10^{-12}$	127,1	151,8
simulé	421,7	$4,3 \cdot 10^{-12}$	113,0	535,8
Colonne n°14				
expérimental	157,2	$1,5 \cdot 10^{-12}$	33,8	142,8
simulé	157,2	$1,5 \cdot 10^{-12}$	31,5	99,1
expérimental	407,9	$1,4 \cdot 10^{-12}$	89,4	241,0
simulé	407,9	$1,5 \cdot 10^{-12}$	79,2	311,6

Tableau IV-5

Comparaison des moments d'ordre 0, d'ordre 1 et d'ordre 2 des profils enregistrés le long des colonnes n°11 et n°14 et des profils simulés.

On constate, pour les deux colonnes que la simulation décrit correctement les niveaux de concentrations et respecte les bilans de masse quelle que soit la date d'acquisition.

La position et l'allure des profils enregistrés dans les colonnes n°11 et n°14 aux temps « courts » (respectivement au bout de 210 h et 157 h) sont très bien reproduits par le modèle, les moments d'ordre 1 et 2 sont très proches.

Aux temps plus longs, simulations et résultats expérimentaux divergent légèrement. Le modèle sous-estime globalement la distance moyenne parcourue (la distance moyenne simulée est inférieure de 11 % à la distance moyenne parcourue réellement) et sur-estime la variance du profil. Nous voyons au moins deux causes probables pour expliquer ces différences :

- les paramètres de transport utilisés correspondent aux propriétés hydrodynamiques moyennes de la colonne. Or, les profils enregistrés se déplacent dans les 10 premiers cm des colonnes, une zone généralement plus sèche que la moyenne de la colonne (notamment pour la colonne n°11).
- les concentrations en solution des cations majeurs en compétition pour l'accès aux sites de sorption restent constantes pendant toute la durée des simulations (sauf la concentration en Sr stable) et sont supposées égales aux concentrations « théoriques » dans l'eau synthétique. En réalité, la colonne n'est pas en équilibre avec cette composition d'eau synthétique et il est probable que les concentrations des cations majeurs à la surface de l'échangeur et en solution varient en cours d'essai. Nous n'avons pas assuré un suivi en continu de la composition de la solution récoltée en sortie de colonne. Seul un enregistrement des variations du pH et de la conductivité de la solution a été réalisé. Ces deux variables sont stables pour toutes les colonnes et pour toute la durée des essais de migration des radioéléments.

Enfin, l'incertitude sur la capacité d'échange calculée liée aux incertitudes de mesure de la masse volumique apparente et de la teneur en eau moyenne explique, aussi en partie, les disparités observées. Finalement, étant donné la simplicité du modèle et les nombreuses hypothèses concernant la distribution des sites de surface, la qualité de prédiction est satisfaisante. Nous avons décidé de tester la validité de ce modèle en essayant de prédire l'évolution d'un pic de concentration de ^{85}Sr dans la colonne n°15.

3. TEST DE VALIDATION DU MODELE DE TRANSPORT REACTIF EN NON SATURE

3.1. Détermination des paramètres du modèle de transport réactif

Nous avons exploré les 10 premiers cm de la colonne n°15 à l'aide de la sonde gamma du banc IRSN. Dans cette zone de la colonne, le profil de teneur en eau est pratiquement uniforme et la teneur en eau moyenne est 0,16 (c.f. Figure IV-1). D'autre part, nous savons que la porosité géométrique de la colonne vaut 0,31 et la masse volumique apparente $\rho_d = 1,81 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$. Enfin, nous connaissons la concentration de radioélément dans la solution injectée ($4,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$) et le volume injecté (1 ml) et nous savons que l'injection a eu lieu après que 1,7 l d'eau synthétique ont traversé la colonne.

Tous les autres paramètres du modèle de transport réactif en non saturé doivent être estimés.

Dans un premier temps, sans préjuger de la forme de la courbe de percée du traceur de l'écoulement, nous avons décidé d'utiliser le modèle classique de convection-dispersion pour prédire les profils de concentrations de ^{85}Sr enregistrés respectivement 391 h et 679 h après l'injection. Les paramètres du modèle de transport à déterminer dans ce cas sont : la vitesse de pore et la dispersivité du milieu poreux non saturé.

Nous nous sommes servis de la courbe $K(\theta)$ (c.f. Chapitre II) du sable éolien de Pripjat pour estimer la vitesse de pore en régime d'écoulement permanent et pour une répartition de teneur en eau uniforme, suivant :

$$v = \frac{K(\langle\theta\rangle)}{\langle\theta\rangle} \quad \text{équation IV-4}$$

avec $\langle\theta\rangle = 0,16$ et $K(\langle\theta\rangle) = 0,2078 \text{ cm/h}$, on obtient $v = 1,3 \text{ cm/h}$. On remarque que pour une colonne de diamètre 5 cm ($S = 19,64 \text{ cm}^2$) cette vitesse de pore correspond à un débit de 4,08 ml/h.

Le modèle de Nützmann ajusté sur les valeurs $\alpha(\theta)$ (c.f. Figure IV-3) nous permet d'estimer le coefficient de dispersivité du milieu poreux lorsque la teneur en eau moyenne dans le milieu vaut 0,16. On obtient, $\alpha = 0,73 \text{ cm}$. On retrouve l'ensemble de ces paramètres, ainsi que les caractéristiques des simulations réalisées avec PHREEQC dans le Tableau IV-6.

Dans un second temps, nous avons décidé d'utiliser le modèle mobile-immobile pour prédire les profils de concentrations de ^{85}Sr enregistrés respectivement 391 h et 679 h après l'injection. Les paramètres du modèle de transport à déterminer dans ce cas sont : la vitesse de pore dans la zone mobile (v_m), la dispersivité du milieu poreux non saturé (α), la fraction d'eau mobile (f) et le coefficient de transfert de masse (k_M) de la fraction mobile, vers la fraction immobile.

	Colonne n°15 Convection-dispersion	Colonne n°15 Mobile-immobile
longueur modélisée	10 cm	10 cm
Δz (longueur d'une cellule convective)	0,319 cm	0,364 cm
nombre de cellules convectives	31	27
v_m estimé	1,3 cm/h	1,9 cm/h
Q estimé	4,08 ml/h	5,12 ml/h
temps de séjour dans une cellule mobile : $t_{imest} = \Delta z/v_m$	882,35 s	703,13 s
dispersivité : α (<i>disp</i>)	0,73 cm	0,04 cm
teneur en eau moyenne : $\langle \theta \rangle$	0,16	0,16
teneur en eau mobile : θ_m	0,16	0,14
teneur en eau immobile : θ_{im}	-	0,02
coefficient de transfert de masse : k_M	-	$5,1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
temps carac. du transfert de masse : $t_M = \theta_{im}/k_M$	-	6,4 min
temps carac. du transport par convection : $t_C = L/v_m$	7,69 h	5,37 h
durée du préconditionnement (<i>simul 1</i>)	416,7 h	332,0 h
nombre de pas de temps correspondant (<i>shift 1</i>)	1700	1700
durée d'injection du radioélément (<i>simul 2</i>)	882,35 s	703,13
nombre de pas de temps correspondant (<i>shift 2</i>)	1	1
date d'acquisition du profil (<i>simul 3</i>)	391 h 50,8 Vp écoulés	391 h 63,7 Vp écoulés
nombre de pas de temps correspondant (<i>shift 3</i>)	1595	2002
date d'acquisition du profil (<i>simul 3</i>)	679 h 88,2 Vp écoulés	679 h 110,6 Vp écoulés
nombre de pas de temps correspondant (<i>shift 3</i>)	2770	3476

Tableau IV-6

Paramètres des modèles de transport en insaturé et durée des simulations réalisées pour la colonne n°15.

En nous basant sur les résultats obtenus pour les colonnes n°8, n°11 et n°14, nous considérons que la fraction d'eau mobile dans le milieu poreux est constante quelle que soit la teneur en eau dans la gamme décrite. La valeur moyenne de f pour $0,17 \leq \theta \leq 0,3$ est 0,86. Nous décidons d'introduire cette valeur dans le modèle de transport réactif de la colonne n°15. Le coefficient de transfert de masse décroît légèrement lorsque θ diminue dans la gamme de teneur

en eau explorée (Tableau IV-2). Comme nous ne pouvons confirmer cette tendance, ni prévoir la forme de la relation $k_M(\theta)$, nous avons choisi la valeur moyenne mesurée dans la gamme de teneur en eau testée, à savoir $k_M = 0,184 \text{ h}^{-1}$.

Enfin, nous avons estimé la valeur de la vitesse de pore dans la fraction d'eau mobile grâce à la relation établie Figure IV-4. Nous obtenons $v_m = 1,9 \text{ cm/h}$ (soit $Q = 5,12 \text{ ml/h}$ pour une colonne de 5 cm de diamètre). On remarque qu'en utilisant l'équation IV-4, et en remplaçant au dénominateur la valeur moyenne de θ par θ_m , on obtient $v_m = 1,5 \text{ cm/h}$. On retrouve également l'ensemble de ces paramètres, ainsi que les caractéristiques des simulations réalisées avec PHREEQC dans le Tableau IV-6 (page précédente).

3.2. Détermination des paramètres géochimiques

Enfin, le Tableau IV-7 fournit la concentration de sites calculée pour la colonne non saturée n°15 suivant l'équation IV-1 et l'incertitude sur cette valeur liée aux incertitudes de mesures de ρ_d et θ . Nous rappelons également les valeurs ajustées des coefficients de sélectivité du Sr^{2+} pour les sites du sable éolien de Pripjat. Ces valeurs ont été introduites dans le fichier d'entrée de PHREEQC.

	Colonne n°15
Cation transporté	Sr^{2+}
$\rho_d \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$1,81 \pm 0,1$
$\langle \theta \rangle$	$0,16 \pm 0,02$
$\text{CEC}_X \text{ (mol/kg)}$	10^{-4}
$\text{CEC}_Y \text{ (mol/kg)}$	
$X^- \text{ (mol/l)}$	$11,3 \cdot 10^{-4} \pm 1,3 \cdot 10^{-5}$
$Y^- \text{ (mol/l)}$	
$\log K_{\text{Cs/Na}}^X \text{ ou } \log K_{\text{Sr/Na}}^X$	2,6
$\log K_{\text{Cs/K}}^Y$	

Tableau IV-7

Concentration de sites d'échanges introduite dans le fichier d'entrée de PHREEQC pour la colonne non saturée n°15.

3.3. Résultats des simulations

La Figure IV-11 représente les deux profils sélectionnés, enregistrés respectivement 391 h et 679 h après l'injection de ^{85}Sr ainsi que les profils simulés avec chacun des modèles de transport (CD en traits épais et MIM en traits fins).

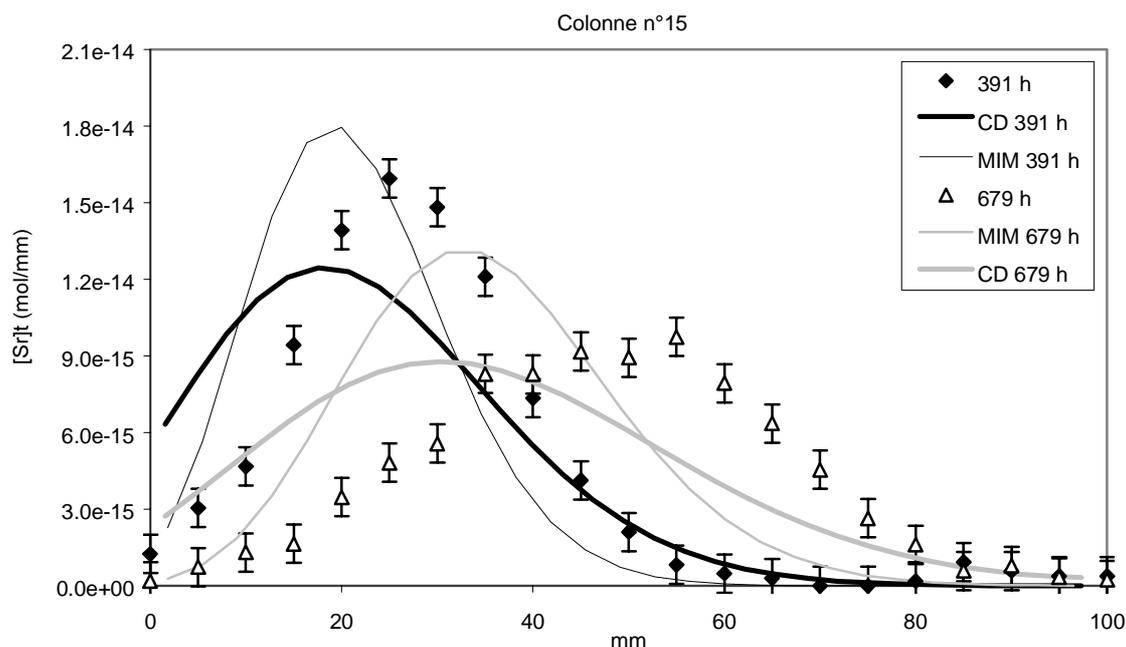


Figure IV-11

2 profils de concentration de ^{85}Sr enregistrés le long de la colonne n°15 non saturée en eau ($\langle\theta\rangle = 0,16$) respectivement 391 h et 679 h après l'injection de la solution marquée, et simulés avec PHREEQC.

Les profils simulés avec les modèles CD ou MIM sont en « retard » par rapport aux résultats expérimentaux comme en témoignent les valeurs des moments spatiaux des profils présentés dans le Tableau IV-8.

	Date d'acquisition du profil h	Moment d'ordre 0 (quantité totale de ^{85}Sr) mol	Moment d'ordre 1 (distance moyenne parcourue) mm	Moment d'ordre 2 (variance) mm ²
expérimental	391	$4,4 \cdot 10^{-13}$	26,72	118,5
simulé CD	391	$4,4 \cdot 10^{-13}$	23,58	177,3
simulé MIM	391	$4,5 \cdot 10^{-13}$	20,92	86,8
expérimental	679	$4,4 \cdot 10^{-13}$	47,67	313,6
simulé CD	679	$4,5 \cdot 10^{-13}$	35,75	353,7
simulé MIM	679	$4,5 \cdot 10^{-13}$	34,30	175,0

Tableau IV-8

Comparaison des moments d'ordre 0, d'ordre 1 et d'ordre 2 des profils enregistrés le long de la colonne n°15 et des profils simulés avec chaque modèle.

On constate à nouveau que la simulation décrit correctement les niveaux de concentrations et respecte les bilans de masse quelle que soit la date d'acquisition. Le profil enregistré dans la colonne au temps « court » (au bout de 391 h) est mieux reproduit par le modèle que le profil enregistré au bout de 679 h. Au temps plus long, simulations et résultats expérimentaux divergent.

Le modèle sous-estime la distance moyenne parcourue . Cette fois, l'erreur commise sur la distance moyenne parcourue atteint 25 % pour le profil enregistré au bout de 679 h. Toutefois, on constate Figure IV-11, que le modèle de convection-dispersion classique prédit correctement la date d'apparition du polluant à une distance donnée. Cette valeur est au moins aussi importante que le temps de parcours moyen du pic de polluant pour avoir une idée, par exemple, du temps dont on dispose pour réagir en cas de pollution accidentelle à proximité d'un point de captage. Malheureusement, ce même modèle sous-estime la concentration maximum attendue à une distance donnée du point d'injection du polluant et sur-estime le temps d'apparition de ce maximum.

Il semble que le modèle mobile-immobile convienne mieux pour décrire la forme des profils de concentrations de ⁸⁵Sr. Le traçage à l'eau tritiée dans la colonne n°15 non saturée confirme l'apparition d'eau immobile dans la colonne lorsque la teneur en eau diminue (c.f. Figure IV-12). En revanche les résultats de l'optimisation des paramètres du modèle mobile-immobile sur cette courbe de percée montrent que le paramètre k_M a été largement sur-estimé ($5,1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ au lieu de $6,67 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$).

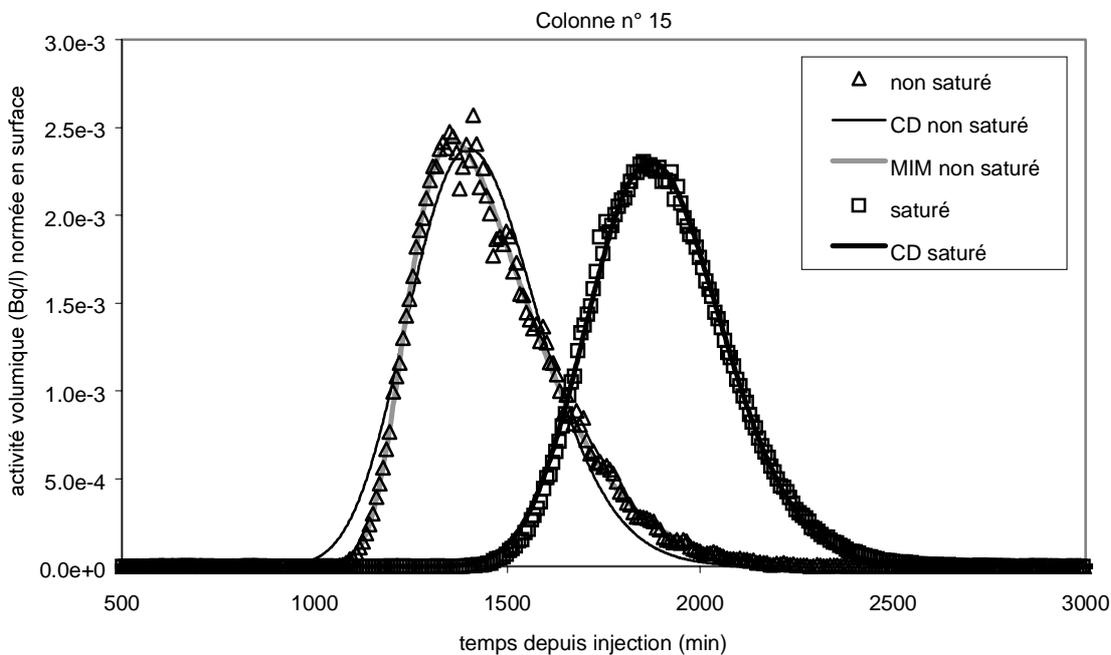


Figure IV-12

Courbes de percée du traceur de l'écoulement mesurées en sortie de la colonne n°15 à saturation naturelle et en insaturé. Ajustement des paramètres des modèle de convection-dispersion (CD) et mobile-immobile (MIM) pour les différentes conditions expérimentales.

colonne n°	modèle testé	r ²	Ts h	vitesse de pore $v_m = L/Ts$ cm/h	teneur en eau θ	teneur en eau mobile θ_m	teneur en eau immobile θ_{im}	dispersivité α cm	k_M h ⁻¹
saturée n°15	CD	0,998	30,42	0,92	0,29			0,13	
non saturée n°15	CD	0,977	22,65	1,24	0,21			0,21	
non saturée n°15	MIM	0,999	19,92	1,41	0,21	0,18	0,03	0,05	0,024

Tableau IV-9

Paramètres optimisés des fonctions de transfert de la colonne n°15 (modèles de convection-dispersion et mobile-immobile) à saturation naturelle et en insaturé.

Cette forte diminution du coefficient de transfert de masse lorsque la teneur en eau moyenne diminue de moins de 10 % par rapport à l'expérience menée dans la colonne n°8 était impossible à prévoir et illustre la difficulté d'extrapoler les résultats fournis par un modèle. Toutefois, on constate Figure IV-13 que l'erreur commise pour estimer ce paramètre explique seulement partiellement la différence observée entre simulations et profils expérimentaux.

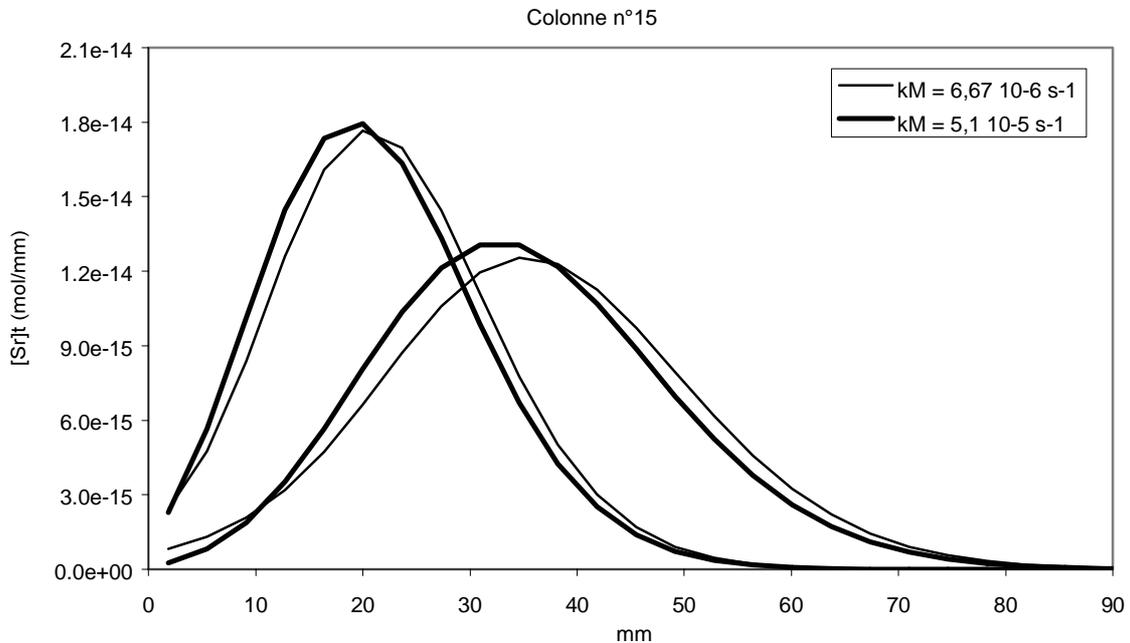


Figure IV-13

Influence du paramètre k_M sur les simulations des 2 profils de concentration totale de ^{85}Sr enregistrés le long de la colonne n°15 non saturée en eau ($\langle \theta \rangle = 0,16$) respectivement 391 h et 679 h après l'injection de la solution marquée.

Nous savons que la vitesse d'écoulement a été correctement prédite par le modèle, le débit réel de 5ml/h imposé dans la colonne en cours d'expérience n'est pas très éloigné des estimations. Concernant les autres paramètres du modèle : la dispersivité et la fraction d'eau immobile, on peut supposer que les valeurs estimées ne sont pas très éloignées de la réalité. En effet, nous rappelons que les valeurs fournies dans le Tableau IV-9 correspondent aux propriétés hydrodynamiques de la colonne entière, et nous savons que le profil de teneur en eau n'est pas uniforme puisque la valeur de la teneur en eau moyenne de la colonne déterminée par le traçage est supérieure à 0,16. Ces paramètres ne reflètent donc pas les caractéristiques hydrodynamiques d'une colonne dont la teneur en eau moyenne, uniforme serait égale à 0,16.

Le seul autre paramètre ayant une influence forte sur la position des profils est la concentration de sites par unité de volume d'eau. Si les simulations réalisées avec la concentration estimée figurant dans le Tableau IV-8 sont « en retard » par rapport aux profils réels, cela signifie que le nombre de sites accessibles est sur-estimé par notre modèle pour cette valeur de la teneur en eau. Nous avons essayé d'ajuster la concentration de sites disponibles sur nos résultats expérimentaux. La Figure IV-14 représente le résultat de cet ajustement pour les deux profils sélectionnés.

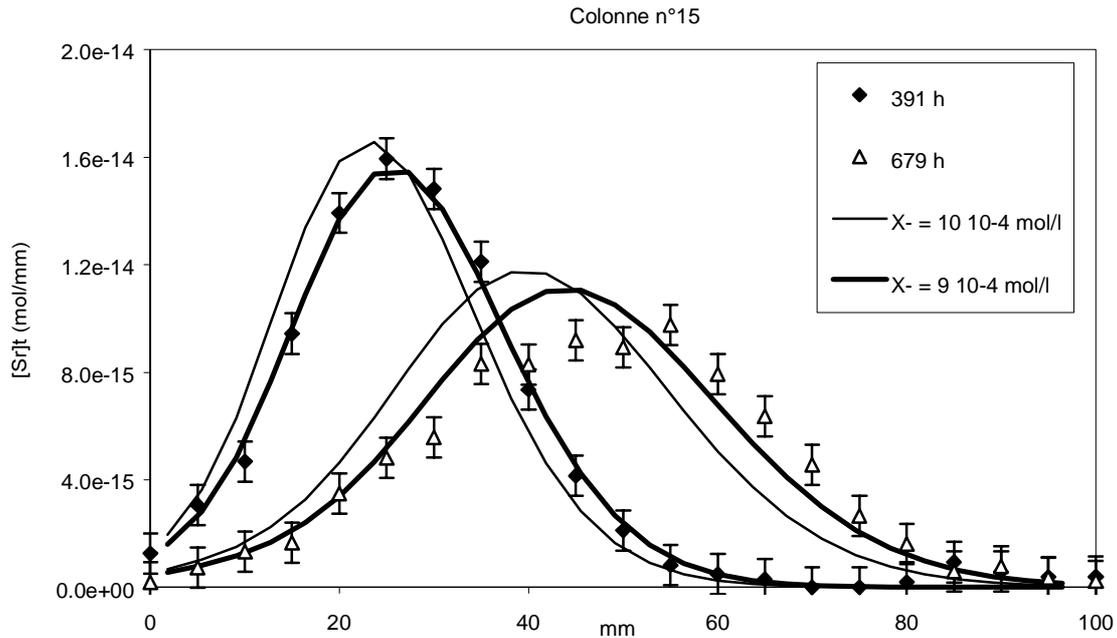


Figure IV-14

2 profils de concentration totale de ^{85}Sr enregistrés le long de la colonne n°15 non saturée en eau ($\langle\theta\rangle = 0,16$) respectivement 391 h et 679 h après l'injection de la solution marquée, et différentes simulations réalisées avec PHREEQC.

La valeur $X^- = 10 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ correspond à la limite inférieure de la gamme de concentrations déterminée par notre modèle. Ce paramètre ayant une très forte influence sur la position des profils, on constate qu'une faible diminution de la quantité de sites accessibles (de l'ordre de 10 % de la valeur prédite la plus probable) permet d'améliorer notablement la qualité de la prédiction. En restant dans « la barre d'erreur » de la concentration de sites calculée par le modèle dans un domaine de teneur en eau non exploré auparavant, les simulations reproduisent à 10 % près la distance moyenne parcourue par le ^{85}Sr . Etant donné la difficulté de l'exercice de validation proposé, qui consistait à extrapoler le modèle de transport réactif en non saturée à une teneur en eau plus faible, on peut considérer que le résultat est assez satisfaisant.

C. DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Les paramètres hydrodynamiques modifiés par une diminution de la teneur en eau dans le milieu poreux, sont : la vitesse de pore et la dispersivité.

En non saturé, en régime d'écoulement d'eau permanent et uniforme la vitesse de Darcy est égale à la valeur de la conductivité hydraulique du milieu poreux, $K(\theta)$. Ceci signifie que vitesse de pore et teneur en eau ne sont pas des variables indépendantes. Il faut déterminer (soit directement, soit par une technique d'estimation) la relation $K(\theta)$ du sol pour la modélisation du transport de soluté dans le milieu poreux insaturé.

La dispersivité du milieu poreux augmente lorsque la teneur en eau diminue. La relation entre dispersivité et teneur en eau moyenne dans la colonne de sable a pu être modélisée par une

fonction du type : $\alpha = a\theta^{-b}$ avec $a = 30 \mu\text{m}$, dimension caractéristique des hétérogénéités du milieu poreux et $b = -2,99$.

D'autre part, nous avons montré que l'augmentation de la dispersivité du sable éolien pouvait s'expliquer par l'apparition d'eau immobile dans la colonne lorsque la teneur en eau diminue. Dans la gamme de teneur en eau testée : de 0,16 à 0,32, soit au delà de 50 % de taux saturation, la fraction d'eau immobile varie peu et reste inférieure à 20 % de la teneur en eau totale. L'utilisation du modèle mobile-immobile permet de mieux décrire l'allure des profils de concentration de radioélément en non saturé. Le seul paramètre de ce modèle difficile à estimer reste le coefficient de transfert de masse, k_M (s^{-1}). Toutefois, nous avons montré que le modèle de transport réactif en non saturé n'était pas très sensible au paramètre k_M . En effet nous avons vu que le temps de séjour dans les zones immobiles est faible devant le temps caractéristique du transport par convection. Ce mécanisme de transport par diffusion n'est pas prédominant dans nos conditions d'écoulement.

Les paramètres du modèles chimiques ne sont pas ou peu modifiés par la diminution de la teneur en eau moyenne dans nos conditions expérimentales. Les constantes thermodynamiques des réactions de complexation/dissociation ou précipitation/dissolution ont été conservées et les constantes de sélectivité des réactions d'échanges sont identiques. En supposant que la totalité des sites d'échanges reste accessible, que la répartition des sites à la surface des particules de sable est uniforme et par conséquent que la quantité de sites au contact de l'eau immobile est égale à la quantité de sites au contact de l'eau mobile, nous avons montré que le modèle élaboré à partir de résultats obtenus à saturation pouvait être utilisé pour décrire les résultats obtenus en régime d'écoulement permanent à une teneur en eau inférieure. L'erreur commise par le modèle sur la distance moyenne parcourue par les 2 radioéléments étudiés est alors de l'ordre de 10 %.

Nous avons montré que la quantité de sites d'échanges accessibles aux radioéléments est le paramètre « clé » du modèle de transport réactif en non saturé. Il faut être extrêmement prudent lors de l'estimation de ce paramètre notamment pour prédire le transport du strontium, et tenir compte d'une incertitude d'au moins 20 % sur la concentration de sites calculée de façon à encadrer les positions probables des profils de concentration à une date donnée. Nous avons déjà soulevé le problème de l'estimation du nombre de sites accessibles au strontium au Chapitre III. La nature du sol (faible effet tampon) fait que les conditions géochimiques (composition de la solution du sol, état initial de l'échangeur) ont une très grande influence sur la valeur prise par ce paramètre du modèle. La valeur déterminée dans nos conditions expérimentales en colonne saturée et non saturée, ainsi qu'en réacteur ouvert (10^{-4} mol/kg), n'est pas directement transposable aux conditions de terrain car les conditions physico-chimiques et notamment les concentrations de Sr stable et de Ca sont légèrement différentes et variables dans l'espace et dans le temps.

Nous avons également montré, que l'utilisation d'un modèle élaboré pour le transport réactif en milieu poreux saturé en eau a pu être utilisé pour décrire le transport de soluté réactif à une teneur en eau 2 fois plus faible. En se plaçant dans des conditions d'écoulement d'eau et des conditions géochimiques totalement identiques et constantes, le modèle nous permet de comparer l'évolution temporelle de la concentration de ^{85}Sr à une distance donnée du point d'injection en fonction de la teneur en eau. Le Tableau IV-10, résume les conditions d'écoulement et les variables géochimiques imposées pour les 2 simulations.

porosité	teneur en eau	vitesse de Darcy	vitesse de pore	dispersivité	X-	$[^{85}\text{Sr}]_0$	[Sr]	[Ca]	facteur de retard	Kd
ϵ	θ	q (cm/h)	v (cm/h)	α (cm)	(mol/l)	(mol/l)	(mol/l)	(mol/l)	R	(l/kg)
0,32	0,32	0,21	0,66	0,04	$5,63 \cdot 10^{-4}$	10^{-9}	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-5}$	134	24
0,32	0,16	0,21	1,30	0,73	$1,13 \cdot 10^{-3}$	10^{-9}	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-5}$	237	21

Tableau IV-10

Conditions géochimiques et valeurs des paramètres imposés dans le modèle de transport réactif pour la comparaison de simulations réalisées à 2 teneurs en eau différentes.

La Figure IV-15 représente les résultats obtenus. La vitesse de Darcy imposée est identique dans les deux cas, la dispersivité du milieu poreux augmente et correspond à la valeur que nous avons mesuré pour un taux de saturation de 50 % du sable éolien.

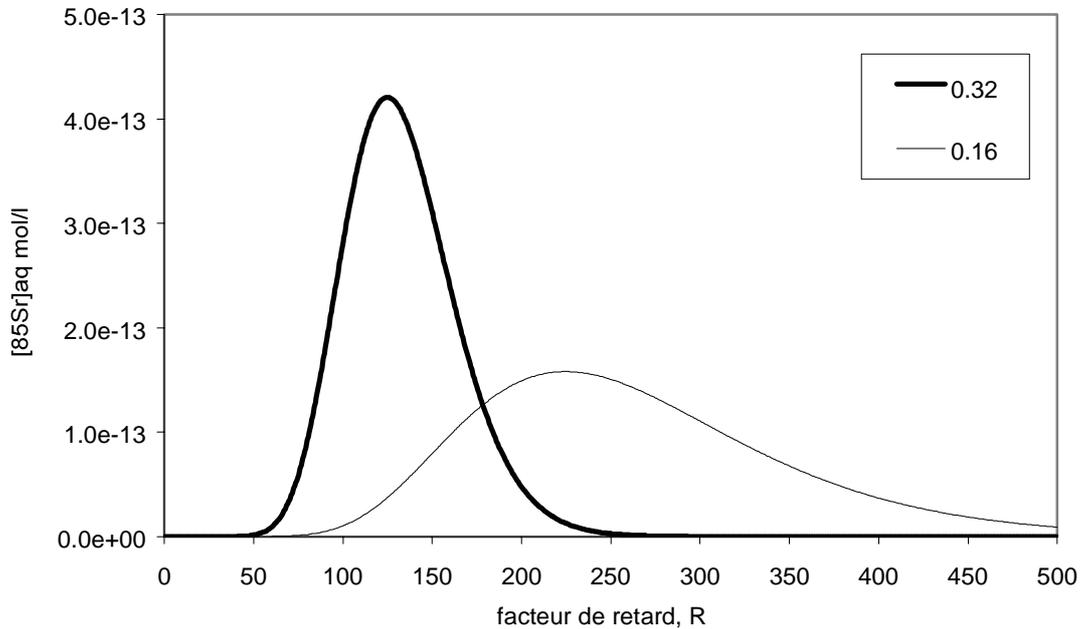


Figure IV-15

Courbes de percée du ⁸⁵Sr simulées à 2 teneurs en eau différentes.

On constate que dans le domaine de validité de notre modèle, le facteur teneur en eau n'a pratiquement aucune influence sur la valeur du coefficient de distribution du ⁸⁵Sr déduit de la mesure du facteur de retard. Inversement, cela signifie que l'erreur commise par le modélisateur sur la position du centre de gravité du panache de Sr en utilisant la même valeur du coefficient de distribution du Sr dans l'aquifère et dans la zone non saturée du site pilote de Tchernobyl est faible. Par contre, la dispersion du panache est beaucoup plus importante dans le milieu poreux insaturé.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusions et perspectives.

Principales conclusions

La méthodologie mise en oeuvre dans ce travail de thèse a permis d'identifier, de conceptualiser et de modéliser les principaux mécanismes qui gouvernent la migration des deux éléments étudiés : le césium et le strontium, dans le sable éolien de Pripyat non saturé en eau. La démarche choisie pour cette étude privilégie les techniques expérimentales les plus représentatives des conditions de terrain, tout en permettant la simplification du système, le contrôle des conditions physico-chimiques et le découplage des phénomènes grâce à l'utilisation de traceurs de l'eau et de marqueurs des éléments réactifs étudiés.

Les expérimentations en réacteurs parfaitement agités nous ont permis de déterminer les lois de distribution des réactions de sorption à la surface des grains de sable des deux éléments étudiés dans des conditions données. L'utilisation d'un réacteur à flux continu nous a permis d'étudier la cinétique et la réversibilité des réactions de sorption et de déterminer les temps caractéristiques de ces réactions.

Les essais de traçages en colonne de sable homogène et en régime d'écoulement d'eau permanent, nous ont permis d'observer et de caractériser les propriétés hydrodynamiques du milieu poreux ainsi que le comportement des deux éléments en mouvement, pour différentes valeurs de la teneur en eau.

Un mécanisme d'échange d'ions a été utilisé pour modéliser les réactions à l'interface solide/liquide entre le césium, sous forme Cs^+ dans nos conditions expérimentales, et le sable éolien, et entre le strontium, majoritairement sous forme Sr^{2+} dans nos conditions expérimentales, et le sable éolien.

La quasi-totalité des sites d'échange d'ions présents à la surface du sable, ou CEC (mesurée indépendamment par la méthode de saturation à l'acétate d'ammonium), est accessible au cation Cs^+ . L'affinité des sites pour Cs^+ est très grande par rapport aux autres cations majeurs et la fixation du Cs est très forte à la surface des grains de sable. Dans nos conditions expérimentales, le facteur de retard du Cs par rapport au traceur de l'écoulement est supérieur à 6600. En transposant ces conditions sur site, et compte tenu de la période radioactive du ^{137}Cs , il semble donc que le transfert par l'eau dans le sol ne soit pas le vecteur principal du déplacement du ^{137}Cs dans la biosphère. La nature des phases minérales qui constituent la fraction fine du sol (particules de taille inférieure à 2 μm), responsables de cette très forte interaction avec le Cs en traces n'a pas pu être identifiée au cours de ce travail de thèse en raison de leur faible proportion dans le sol.

Le nombre de sites d'échange accessibles au cation Sr^{2+} est de l'ordre de 1 à 10 % de la CEC (mesurée indépendamment par la méthode de saturation à l'acétate d'ammonium) du sol. Ce nombre, considéré dans notre modèle d'échange comme un paramètre de calage, dépend fortement des conditions physico-chimiques qui règnent dans le système. En particulier, la composition initiale de l'échangeur, la concentration en isotope stable du Sr sous forme Sr^{2+} et la concentration en Ca^{2+} en solution, sont les variables prépondérantes à connaître précisément pour déterminer le nombre de sites accessibles au strontium radioactif. En maîtrisant ces variables, nous avons pu déterminer un jeu de paramètres pour le modèle d'échange qui nous a permis de décrire l'ensemble des résultats obtenus en colonne de laboratoire, quelle que soit la concentration en Sr stable et quelle que soit la teneur en eau (entre 50 et 100 % de taux de saturation). L'influence de la concentration en Sr stable dans la solution du sol sur le facteur de retard du Sr

radioactif a été démontrée et permet d'expliquer, en partie, la mobilité du ^{90}Sr observée au niveau du Site Pilote de Tchernobyl.

La caractérisation du fonctionnement hydrodynamique du sable éolien structuré a été réalisée par ajustement des paramètres des modèles de transport sur les courbes d'élution du traceur de l'écoulement (l'eau tritiée). A saturation du milieu poreux, le modèle de convection-dispersion permet de décrire le transport d'un soluté inerte. Quelle que soit la colonne et la vitesse d'écoulement, la dispersivité du milieu poreux saturé est très faible, de l'ordre de 0,04 cm. La dispersivité du milieu poreux calculée à partir des paramètres ajustés du modèle de convection-dispersion, augmente lorsque la teneur en eau diminue. La relation entre dispersivité (α) et teneur en eau moyenne dans la colonne de sable (θ) a pu être modélisée par une fonction du type : $\alpha = a\theta^{-b}$, avec $a = 30 \mu\text{m}$ et $b = -2,99$. La forme de cette relation a été déterminée théoriquement par Nützmann et al., 2002 et utilisée par ces auteurs avec succès pour décrire la dépendance entre dispersivité et teneur en eau d'une colonne de sable grossier. Le modèle de Nützmann fait intervenir un paramètre de forme (b) et un paramètre d'échelle (a) correspondant à la longueur caractéristique des hétérogénéités du milieu poreux. Dans notre cas, la dimension des hétérogénéités ajustée sur les résultats obtenus est de l'ordre de $30 \mu\text{m}$ (soit 10 fois plus petite que le d_{50} du sable éolien de Pripjat). La valeur prise par le paramètre d'échelle semble physiquement acceptable étant donné la texture fine du sable éolien de Pripjat.

On constate également que la prise en compte d'une fraction d'eau immobile suffit pour expliquer l'augmentation de la dispersivité et reproduire l'asymétrie des courbes de percée du traceur de l'écoulement en non saturé. La dispersivité du milieu poreux ajustée dans le modèle mobile-immobile (MIM) en non saturé prend des valeurs très proches de la dispersivité déterminée par ajustement du modèle de convection-dispersion (CD) classique sur les courbes de percée expérimentales du traceur de l'écoulement en saturé. Dans nos conditions expérimentales, la fraction d'eau immobile contenue dans les colonnes varie peu (en moyenne 14 % de la teneur en eau totale) et sans lien très net avec le taux de saturation. Il semblerait que le coefficient de transfert de masse entre les régions d'eau immobile et mobile, k_M , soit pratiquement constant (de l'ordre de $0,18 \pm 0,01 \text{ h}^{-1}$) dans une gamme de teneurs en eau élevées (au delà de 50 % de saturation). La comparaison des temps caractéristiques du transfert de masse des zones mobiles vers les zones immobiles et du transport par convection nous permet de conclure que la diffusion de soluté entre les zones d'eau mobile et immobile n'est pas un mécanisme prépondérant dans nos conditions expérimentales. Il faut toutefois en tenir compte pour pouvoir décrire correctement la forme des courbes de percée et des profils de concentration des radioéléments en non saturé.

Les paramètres du modèle de transport choisi en non saturé (CD ou MIM) peuvent être assez simplement estimés à partir des résultats que nous avons obtenus. Il apparaît surtout que le modèle couplant géochimie et transport est assez peu sensible à la valeur prise par ces paramètres. Le modèle est beaucoup plus sensible à la valeur des paramètres du modèle d'échange cationique. Toutefois, lorsqu'on se place dans des conditions physico-chimiques comparables, le jeu de paramètres ajusté sur les résultats obtenus en colonne de sable saturé en eau, permet de décrire les profils de concentrations du Cs et du Sr mesurés à une teneur en eau inférieure (jusqu'à 50 % de saturation).

Nous avons montré dans nos conditions expérimentales, que la diminution de la teneur en eau n'avait pas d'influence sur la position du centre de masse d'un profil de concentration, ou du temps de séjour moyen du soluté réactif, autre que celle due à la variation de la vitesse de pore (liée à la diminution de la section moyenne d'écoulement de l'eau dans la porosité). En revanche, nous insistons sur le fait que la dispersion du profil, ou de la courbe de percée, augmente. Cela signifie que dans cette gamme de teneur en eau et en régime d'écoulement permanent seuls les paramètres hydrodynamiques sont modifiés. Le modélisateur peut utiliser des paramètres géochimiques déterminés à saturation, tel que K_d ou toute loi empirique pour décrire l'isotherme de sorption du soluté étudié, afin de simuler le transport de l'élément dans la zone non saturée. Les recommandations et les précautions à prendre dans ce cas concernant la stabilité sur site des

conditions physico-chimiques dans le cas des calculs de transport en ZNS et dans les aquifères sont identiques.

Perspectives

Sur le plan instrumental, les perspectives de ce travail relèvent de l'utilisation et du perfectionnement du banc d'auscultation gamma de colonne insaturée développé par l'IRSN/DPRE. Cet outil est particulièrement bien adapté à l'observation des phénomènes transitoires lents. Il fournit des résultats quantitatifs fiables pour l'étude de la migration d'éléments fortement retenus. Toutefois des compléments peuvent être apportés au niveau du système de pompage en pied de colonne en configuration « non saturé ». Notamment, pour le suivi des écoulements d'eau transitoires à faible teneur en eau et faible flux infiltré en surface, un système imposant une condition à la limite de type Dirichlet en bas de colonne permettrait de régler plus précisément la dépression et de la maintenir constante tout au long de l'expérience en évitant les problèmes de désamorçage et de réglage de la pompe d'aspiration. Mais, un tel dispositif est difficile à réaliser et permet d'imposer des dépressions ne dépassant pas 1 m à 1 m 50 de colonne d'eau. Ce dispositif compléterait le système actuel dédié à l'étude des écoulements d'eau en régime permanent.

Au niveau de la programmation des séquences d'acquisition en Labview, le développement d'un module d'acquisition à cote fixe serait souhaitable de façon à observer, par exemple, le passage d'un front d'infiltration.

D'autre part, nous avons vu que l'utilisation du réacteur à flux continu présentait de nombreux avantages : étude de la cinétique, étude de la réversibilité, maîtrise des conditions imposées tout au long de l'essai, maîtrise des conditions initiales, peu de manipulations, analyse « en temps réel » grâce à l'utilisation des traceurs... Cet outil est susceptible d'intéresser des industriels pour l'acquisition « en routine » des paramètres de transferts après quelques adaptations. Cette étape nécessite la mise au point d'une méthodologie opérationnelle qui passe par la définition, pour les sites considérés, des paramètres les plus pertinents à mesurer et des conditions physico-chimiques expérimentales significatives (domaines de validité des K_d , classification de comportement des polluants, granulométrie des sols...).

Enfin, le protocole d'expérimentation en tubes à essais peut être amélioré de façon à réaliser un bilan complet de la géochimie du système sol/solution au départ de l'essai et à la fin de la durée de contact. Les espèces présentes dans le système doivent être identifiées et analysées, en plus de l'élément étudié.

Nous avons apporté des éléments de réponse au problème du transport d'éléments réactifs en régime d'écoulement permanent et en milieu poreux non saturé en eau. Nous nous sommes placés dans les conditions d'écoulement d'eau les plus simples de façon à mettre en évidence l'influence de la diminution moyenne de teneur en eau sur les paramètres effectifs du modèle de transport et du modèle géochimique élaboré en milieu poreux saturé. Dans ces conditions, nous avons décrit la migration d'éléments fortement retenus en non saturé en utilisant, pour l'essentiel, des outils dédiés classiquement à la modélisation du transport de soluté en nappe.

Concernant le modèle géochimique appliqué à la zone non saturée du Site Pilote de Tchernobyl, il serait intéressant d'étudier les variations de la composition de l'eau interstitielle dues à la maturation de la matière organique contenue dans la tranchée, et l'impact sur la mobilité des deux radioéléments. Concernant le strontium, il y a de fortes chances que le jeu de paramètres ajustés sur les résultats obtenus dans nos conditions expérimentales ne soit pas transposables à un autre jeu de conditions physico-chimiques. Il apparaît nécessaire de déterminer la CEC du sable de Prypiat en utilisant le cation d'intérêt : Sr^{2+} , et en évitant de modifier fortement le pH de la solution du sol (ce qui est le cas avec la méthode de saturation à l'acétate d'ammonium). Cette valeur pourrait être imposée dans le modèle d'échange et non plus ajustée.

Nous avons vu également que le transfert du césium par l'eau souterraine n'est pas le principal vecteur de la dissémination de cet élément dans l'environnement dans nos conditions expérimentales. En revanche, l'étude de la mobilisation du césium fixé au niveau des couches superficielles du sol par des chélatants d'origine végétale (acides organiques et acidification de la solution du sol) semble pertinente. Enfin, une caractérisation fine de l'environnement à l'échelle moléculaire des deux éléments cibles (Cs et Sr), permettrait de déterminer les phases responsables des interactions fortes mises en évidence à l'échelle du dm^3 . Des techniques de spectroscopie comme l'EXAFS ont été utilisées avec succès pour identifier la spéciation globale de nombreux éléments (notamment des métaux lourds) fixés à la surface des sols et des sédiments et pourraient être mise en oeuvre dans notre cas.

Un couplage complet des modèles d'écoulement d'eau en milieu poreux non saturé et en régime transitoire avec le modèle géochimie-transport élaboré au cours de ce travail, nécessiterait l'utilisation d'outil spécifique du non saturé. Ces outils doivent être capables de calculer l'évolution temporelle des champs de vitesses et de teneurs en eau dans le milieu poreux. En d'autres termes, il faut utiliser un code résolvant l'équation de Richards associé à un code couplé géochimie-transport en milieu poreux. Des outils de ce genre sont à l'heure actuelle disponibles. Il s'agit toutefois de « codes lourds », dédiés à la recherche, qui ne sont pas totalement validés, et qui ne sont pas adaptés à des études d'impact pour des prises de décisions rapides. Il serait très intéressant de mener un travail proche de celui qui vient d'être réalisé afin de traduire l'influence de cycles d'infiltrations ou de battements sur les paramètres effectifs de transport d'un polluant réparti de façon homogène dans le sol. Les résultats de cette étude, ajoutés au travail qui vient d'être réalisé, permettraient aux modélisateurs de faire l'économie, dans certains cas, de l'utilisation des codes lourds que nous avons mentionnés en raisonnant sur des gamme de variations probables pour les paramètres clés des modèles de transport dans la zone non saturée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ahuja L.R., Naney J.W. and Williams R.D., 1985.** Estimating soil water characteristics from simpler properties or limited data. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 1100-1105.
- Albrecht A., Schultze U., Bello Bugallo P., Wydler H., Frossard E., Flühler H., 2003.** Behavior of surface applied radionuclide and a dye tracer in structured and repacked monoliths. *J. Environ. Radio.* 68, 47-64.
- Ames L.L. and Rai D., 1978.** Radionuclide interactions with soil and rock media. Volume I: Processes influencing radionuclide mobility and retention, element chemistry and geochemistry, and conclusions and evaluation. EPA 520/6-78-007A, prepared for the U.S. Environmental Protection Agency by the Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington.
- Angulo-Jaramillo R., Gaudet J.P., Thony J.L., Vauclin M., 1996.** Measurement of hydraulic properties and mobile water content of a field soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, 710-715.
- Appelo C.A.J., Postma D., 1996.** *Geochemistry, groundwater and pollution*, A.A. Balkema (ed.), Rotterdam.
- Appelo C.A.J., Verweij E., Schäfer H., 1998.** A hydrogeochemical transport model for an oxidation experiment with pyrite/calcite/exchangers/organic matter containing sand. *Appl. Geochem.* 13, 257-268.
- Ardois C., Collin J., Mallet C., Roujou J.L., 2002.** Caractérisation du sable éolien de Tchernobyl utilisé pour les études de sorption. Note technique IRSN/DPRE/SERGD n° 02-72.
- Arya L.M. and Paris J.F., 1981.** A physico-empirical model to predict the soil moisture characteristic from particle-size distribution and bulk density data. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45, 1023-1030.
- Auriault J.L. and Adler P.M., 1995.** Taylor dispersion in porous media: Analysis by multiple scale expansions. *Adv. Water Resour.* 18 (4), 217-226.
- Baes C.F., Jr., and Mesmer R.E., 1976.** *The Hydrolysis of Cations*. John Wiley & Sons Inc., New York.
- Bajracharya K., Tran Y.T., Barry D.A., 1996.** Cadmium adsorption at different pore water velocities. *Geoderma* 73, 197-216.
- Barthes V., Alincant D., Berne Ph., Gousseau G., Szenknect S., 2003.** Chernobyl Pilote site Project. 2002 Yearly Report. Rapport technique DTEN/DR/2003/049/VB-DB.
- Bear J., 1969.** Hydrodynamic dispersion, in: R.J.M. DeWiest (ed.), *Flow Through Porous Media*, Academic Press, New York.
- Bear J., 1972.** *Dynamics of Fluids in Porous Media*. American Elsevier. New-York.
- Bear J., 1979.** *Hydraulics of Groundwater*. McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering.
- Berne Ph., Blet V., 2001.** Correcting the results of radioactive tracer experiments for the effects of the detection chain. Récents progrès en génie des procédés 15-2001 : Tracers and tracing methods. J.P. Leclerc (ed.), Lavoisier Technique et Documentation, Paris.
- Bolt G.H. and Bruggenwert M.G.M., 1978 (eds.).** *Soil Chemistry, A. Basic elements*. Elsevier, Amsterdam.
- Bolt G.H., 1976.** Soil physics terminology. *International Society of Soil Science. Bull.* 49, 16-22.
- Bolz R.E., Tuve G.L., 1976.** *CRC Handbook of tables for Applied Engineering Science*. 2nd Edition. Boca Raton (USA): CRC Press, Inc., 1976.

- Bond W.J., Wierenga P.J., 1990.** Immobile water during solute transport in unsaturated sand columns. *Water Resour. Res.* 26 (10), 2475-2481.
- Bostick B.C., Vairavamurthy M.A., Karthikeyan K.G., Chorover G., 2002.** Cesium adsorption on clay minerals: an EXAFS spectroscopic investigation. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2670-2676.
- Bovard P., Grauby A., Saas A., 1970.** Chelating effect of organic matter and its influence on the migration of fission products. Proceedings of symposium: Isotopes and radiation in soil organic matter studies, 471-495. STI/PUB-190, NSA 24: 5659-5668, IAEA, CONF 680725, Vienna, Austria.
- Brady P.V., Spalding B.P., Krupka K.M., Waters R.D., Zhang P., Borns D.J., Brady W.D., 1999.** Site screening and technical guidance for monitored natural attenuation at DOE sites. SAND99-0464, Sandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico.
- Brooks R.H. and Corey C.T., 1964.** Hydraulic Properties of Porous Media. *Hydrol. Paper 3.* Colorado State University, Fort Collins.
- Brouwer E., Baeyens B., Maes A., Cremers A., 1983.** Cesium and Rubidium ion equilibria in illite clay. *J. Phys. Chem.* 87, 1213-1219.
- Bruggenwert M.G.M. and Kamphorst A., 1982.** Survey of experimental information on cation exchange in soil systems. G.H. Bolt (ed.). *Soil Chemistry, B. Physico-chemical models.* Elsevier, Amsterdam, 141-203.
- Brusseau M.L. and Rao P.S.C., 1990.** Modeling solute transport in structured soils: a review. *Geoderma* 46, 169-192.
- Brusseau M.L., 1994.** Transport of reactive contaminants in heterogeneous porous media. *Rev. Geophys.* 32, 285-313.
- Buckingham E., 1907.** Studies on the movement of soil moisture. Bulletin 38, U.S. Department of Agriculture, Bureau of Soils, Washington, DC.
- Bugaï D., Dewiere L., Kashparov V.A., Ahamdach N., 2002.** Strontium-90 transport parameters from source term to aquifer in the Chernobyl Pilot Site. *Radioprotection-Colloques*, 37-C1, 11-16.
- Bugaï D., Skalskyy O., Matoshko A., Dzhepo S., Olegov D., Kubko Y., Kurilo S., Zvarich S., 2001.** Chernobyl Pilot Site Project. 2000 IGS Yearly Report.
- Bunde R.L., Rosentreter J.J., Liszewski M.J., 1998.** Rate of strontium sorption and the effects of variable aqueous concentrations of sodium and potassium on strontium distribution coefficients of a superficial sediment at the Idaho National Engineering Laboratory, Idaho. *Environ. Geol.* 34 (2-3), 135-142.
- Burdine N.T., 1953.** Relative permeability calculations from pore size distribution data. *Petr. Trans., Am. Inst. Mining Metall. Eng.* 198, 71-77.
- Busenberg E., Plummer L.N., Parker V.B., 1984.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 225-2233.
- Carlsaw H.S. and Jaeger J.C., 1959.** Conduction of heat in soils. Oxford University Press, Oxford, second edition.
- Celia M.A., Bouloutas E.T. and Zerba R.L., 1990.** A general mass conservative numerical solution for the unsaturated flow equation. *Water Resour. Res.* 26, 1483-1496.
- Chang K.P., Hsu C.N., Tamaki H., 1993.** Basic study of ¹³⁷Cs sorption on soil. *J. Nucl. Sci. Technol.* 30 (12), 1243-1247.

- Chen Y.M., Abriola L.M., Alvarez J.J., Anid P.J., Vogel T.M., 1992.** Modeling transport and biodegradation of benzene and toluene in sand aquifer material: comparison with experimental measurements. *Water Resour. Res.* 28 (7), 1833-1847.
- Childs E.C. and Collis-George N., 1950.** The permeability of porous materials. *Proc. R. Soc. London. Ser. A* (201), 392-405.
- Clapp R.B. and Hornberger G.M., 1978.** Empirical equations for some hydraulic properties. *Water Resour. Res.* 14, 601-604.
- Coats K.H. and Smith B.D., 1964.** Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *Soc. Pet. Eng. J.* 4, 73-84.
- Collins R.E., 1961.** *Flow of Fluids Through Porous Materials.* Reinhold. New-York.
- Comans R.N.J. and Hockley D.E., 1992.** Kinetics of cesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 1157-1164.
- Comans R.N.J., Haller M., de Preter P., 1991** Sorption of cesium on illite: non-equilibrium behaviour and reversibility. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 433-440.
- Comegna V., Coppola A., Sommella A., 2001.** Effectiveness of equilibrium and physical non-equilibrium approaches for interpreting solute transport through undisturbed soil columns. *J. Contam. Hydrol.* 50, 121-138.
- Cornell R.M., 1993.** Adsorption of cesium on minerals : a review. *J. Rad. Nuclear Chem., Articles*, 171 (2), 483-500.
- Cosby B.J., Hornberger G.M., Clapp R.B. and Ginn T.R., 1984.** A statistical exploration of the relationship of soil moisture characteristics to the physical properties of soils. *Water Resour. Res.* 20, 682-690.
- Crank J., 1975.** *The mathematics of diffusion.* Oxford University Press, Oxford, second edition.
- Cremers A., Elsen A., De Preter P., Maes A., 1988.** Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils. *Nature* 335, 247-249.
- Darcy H., 1856.** *Les fontaines publiques de la ville de Dijon.* Dalmont (ed.). Paris.
- De Condappa D., 2002.** Illustration de la méthode de « Beerkan » en vue de la caractérisation hydrodynamique d'un sol. Rapport de DEA, Université Joseph Fourier, Grenoble-I.
- 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., 1979.** A generalized solution for solute flow in soils with mobile and immobile water. *Water Resour. Res.* 15 (5), 1137-1141.
- De Smedt F., Wierenga P.J., 1984.** Solute transfer through columns of glass beads. *Water Resour. Res.* 20, 225-232.
- Devol-Brown I., Roujou J.L., Stammose D., 2002.** Etude de la sorption du césium et du strontium sur du sable de Prypyiat Zaton (Tchernobyl). Rapport IRSN/DPRE/SERGD n° 02-06.
- Dewière L., 2002.** Validating a Pilot Plan in the Chernobyl Exclusion zone. Area by Means of Experiments. Report 2000-2001. Rapport IRSN/DPRE/SERGD n°02-36.
- Dewiere L., Bugaï D., Grenier C., Kashparov V., Ahamdach N., 2003.** ⁹⁰Sr migration to the geosphere from a waste burial in the Chernobyl exclusion zone. *J. Env. Rad.*, in press.

- EPA 402-R-99-004A, 1999.** Understanding variation in partition coefficient, K_d , values. Volume I: The K_d model, methods of measurement, and application of chemical reaction codes.
- EPA 402-R-99-004B, 1999.** Understanding variation in partition coefficient, K_d , values. Volume II: Review of geochemistry and available K_d values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium (^3H), and Uranium..
- EUR 16648, 1997.** CHEMVAL 2 A coordinated research initiative for evaluating and enhancing chemical models in radiological risk assessment. Read D. and Falck W.E. (eds.), Nucl. Sci. Technol. Series, ISBN 92-827-8988-8.
- Fesch C., Lehmann P., Haderlein S.B., Hinz C., Schwarzenbach R.P., Flühler H., 1998b.** Effect of water content on solute transport in a porous medium containing reactive micro-aggregates. *J. Contam. Hydrol.* 33, 211-230.
- Fesch C., Simon W., Haderlein S.B., Reichert P., Schwarzenbach R.P., 1998a.** Nonlinear sorption and nonequilibrium solute transport in aggregated porous media: Experiments, process identification and modeling. *J. Contam. Hydrol.* 33, 373-407.
- Fevrier L., 2001.** Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté. Approche en colonnes de laboratoire. Thèse de doctorat de l'Institut Nationale des Sciences Appliquées de Lyon.
- Flury M., Flühler H., Jury W.A., Leuenberger J., 1994.** Susceptibility of soils to preferential flow of water: a field study. *Water Resour. Res.* 30 (7), 1945-1954.
- Fuentes C., Haverkamp R. and Parlange J.Y., 1992.** Parameter constraints on closed form soil water relationships. *J. Hydrol.* 134, 117-142.
- Fuentes C., Haverkamp R., Parlange J.Y., Brutsaert W., Zayani K. and Vachaud G., 1991.** Constraint on parameters in three soil-water capillary equations. *Transp. in Por. Med.* 6, 445-449.
- Gabriel U., Gaudet J.P., Spadini L., Charlet L., 1998.** Reactive transport of uranyl in a goethite column: an experimental and modelling study. *Chem. Geol.* 151, 107-128.
- Gaillard B., 1994.** Les méthodes de traçages pour l'étude des écoulements souterrains. Cours DESS Hydrogéologie, Université Grenoble I.
- Gardner W.H., 1986.** Water content in *Methods of Soil Analysis, Part 1, Physical and Mineralogical Methods.* Klute A. (ed.), Agronomy Monograph 9, 2nd edition. Madison, WI.
- Gaudet J.P., 1978.** Transferts d'eau et de soluté dans les sols non saturés. Mesures et simulation. Thèse présentée à l'Université Scientifique et Médicale et l'Institut National Polytechnique de Grenoble pour le grade de docteur d'Etat.
- Gaudet J.P., Jegat H., Vachaud G., Wierenga P.J., 1977.** Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41 (4), 665-671.
- Gerard-Marchant P., 1998.** Caractérisation hydrodynamique des transferts d'eau en conditions non saturées dans un milieu déformable à faible perméabilité. Application aux matériaux de centre de stockage de déchet. Thèse de doctorat de l'Université J. Fourier-Grenoble I.
- Grim R., 1968.** Clay mineralogy. McGraw-Hill International Series in the Earth and Planetary Sciences. Second edition.
- Grolimund D., Borkovec M., Federer P., Sticher H., 1995.** Measurement of sorption isotherms with flow-through reactors. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2321-2371.

- Guillou P., 2001.** Etude bibliographique des coefficients de distribution (Kd) du strontium. Note technique IPSN/DPRE/SERGD n° 01-10.
- Guillou P., Geiss O., 2000.** Etude de la chimie et de la radiologie d'échantillons d'eaux prélevés en octobre 1998, mai 1999 et octobre 1999 dans des piézomètres situés à proximité de la tranchée 22 sur le Site Pilote de Tchernobyl. Note technique IPSN/DPRE/SERGD n° 00-08.
- Gupta A., Destouni G., Jensen M.B., 1999.** Modelling tritium and phosphorous transport by preferential flow in structured soil. *J. Contam. Hydrol.* 35, 389-407.
- Gupta S.C. and Larson W.E., 1979.** Estimating soil water retention characteristics from particle size distribution, organic matter and bulk density. *Water Resour. Res.* 15, 1633-1635.
- Haga D., Niibori Y., Chida T., 1999.** Hydrodynamic dispersion and mass transfer in unsaturated flow. *Water Resour. Res.* 35 (4), 1065-1077.
- Haverkamp R. and Parlange J.Y., 1986.** Predicting the water content retention curve from particle-size distribution : I. Sandy soils without organic matter. *Soil Sci.* 145, 317-329.
- Haverkamp R., Angulo-Jaramillo R., Bouraoui F. and Ross P., 2000b.** Prediction of soil hydraulic parameters : II - Prediction of tortuosity. Submitted to *Soil Sci. Soc. Am. J.*
- Haverkamp R., Angulo-Jaramillo R., Bouraoui F. and Ross P., 2000c.** Prediction of soil hydraulic parameters : III - The relation between particle-size distribution and pore-size distribution. Submitted to *Soil Sci. Soc. Am. J.*
- Haverkamp R., Angulo-Jaramillo R., Bouraoui F. and Ross P., 2000d.** Prediction of soil hydraulic parameters : IV - The relation between water retention and hydraulic conductivity. Submitted to *Soil Sci. Soc. Am. J.*
- Haverkamp R., Bouraoui F., Zammit C., Angulo-Jaramillo R., 1998a.** Soil properties and moisture movement in the unsaturated zone. *The Handbook of Groundwater Engineering.* Delleur J.W. (ed.), CRC Press.
- Haverkamp R., Parlange J.Y., Starr J.L., Schmitz G. and Fuentes C., 1990.** Infiltration under ponded conditions : 3. A predictive equation based on physical parameters. *Soil Sci.* 149 (5), 292-300.
- Haverkamp R., Zammit C., Angulo-Jaramillo R., Bouraoui F., Galle S. and Saulnier G.M., 2000a.** Prediction of soil hydraulic parameters : I - The relation between pore-size distribution and water retention characteristic. Submitted to *Soil Sci. Soc. Am. J.*
- Haverkamp R., Zammit C., Bouraoui F., Rajkai K., Arrúe J.L. and Heckmann N., 1998b.** GRIZZLY, Grenoble Soil Catalogue : Soil survey of field data and description of particle-size, soil water retention and hydraulic conductivity functions. Laboratoire d'Etude des Transferts en Hydrologie et Environnement (LTHE), Grenoble Cedex 9.
- Helferich F., 1962.** Ion Exchange, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.
- Hilton J., Nolan L. and Jarvis K.E., 1997.** Concentrations of stable isotopes of cesium and strontium in freshwaters in Northern England and their effect on estimates of sorption coefficients (Kd). *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 61, n° 6, 1115-1330.
- Hormann V., Kirchner G., 2002.** Prediction of the effects of soil-based countermeasures on soil solution chemistry of soils contaminated with radiocesium using the hydrogeochemical code PHREEQC. *Sci. Total Environ.* 289, 83-95.
- Hsu C.N., Chang K.P., 1994.** Sorption and desorption behavior of cesium on soil components. *Appl. Rad. Isot.* 45 (4), 433-437.

- İshakoğlu A., Baytas A.F., 2002.** Measurement and evaluation of saturations for water, ethanol and a light non-aqueous phase liquid in a porous medium by gamma attenuation. *Appl. Rad. Iso.* 56, 601-606.
- Izrael Y.A. and Rovinskii F.Y., 1970.** Hydrological uses of isotopes produced in underground nuclear explosions for peaceful purposes. UCRL-Trans-10458, IAEA, Vienna, Austria.
- Jackson R.F. and Inch K.J., 1983.** Hydrogeochemical processes affecting the migration of radionuclides in a fluvial and aquifer at the Chalk River Nuclear Laboratories. *Environ. Sci. Technol.* 17, 231-237.
- James R.V. and Rubin J., 1986.** Transport of chloride ion in a water-unsaturated soil exhibiting anion exclusion. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 1142-1149.
- Jennings A.A., Kirchner D.J., 1984.** Instantaneous equilibrium approximation analysis. *J. Hydraul. Eng., Proc. Am. Soc. Civ. Eng.* 11, 1700-1717.
- Jeong C.H., Kim C.S., Kim S.J., Park S.W., 1996.** Affinity of radioactive cesium and strontium for illite and smectite clay in the presence of groundwater ions. *J. Env. Sci. Health* 31 (9), 2173-2192.
- Jury W.A. and Roth K., 1990.** Transfer Functions and Solute Movement Through Soil: Theory and Applications. Birkhäuser, Basel, Switzerland.
- Jury W.A. and Sposito G., 1985.** Field calibration and validation of solute transport models for the unsaturated zone. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 1331-1341.
- Jury W.A., Gardner W.R. and Gardner W.H., 1991.** Soil Physics, J. Wiley & Sons (ed.), fifth edition. New-York.
- Kamra S.K., Lennartz B., Van Genuchten M.Th., Widmoser P., 2001.** Evaluating non-equilibrium solute transport in small soil columns. *J. Contam. Hydrol.* 48, 189-212.
- Kemner K.M., Hunter D.B., Bertsch P.M., Kirkland J.P., Elam W.T., 1997.** Determination of the site-specific binding environments of surface sorbed cesium on clay minerals by Cs-EXAFS. *J. Phys. IV France* 7, 777-779.
- Keren R., O'Connor G.A., 1983.** Strontium adsorption by noncalcareous soils-exchangeable ions and solution composition effects. *Soil Sci.*, 135, n°5, 308-315.
- Kinniburgh D.G., Syers J.K., Jackson M.L., 1975.** Specific adsorption of trace amount of calcium and strontium by hydrous oxides of iron and aluminium. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39, 464-470.
- Kokotov Y.A. and Popova R.F., 1962.** Sorption of long-lived fission products by soils and argillaceous minerals III: Selectivity of soils and clays towards ^{90}Sr under various conditions. *Soviet Radiochemistry* 4, 292-297.
- Koss V. and Kim J.I., 1990.** Modeling of strontium sorption and speciation in a natural sediment - groundwater system. *J. Contam. Hydrol.* 6, 267-280.
- Lagneau V., 2003.** R2D2 – Reactive Transport and Waterflow on an Odd Dimension 2 grid. Notice technique et vérification. Rapport Technique Ecole des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique LHM/RD/03/05.
- Lefevre F., Sardin M., Schweich D., 1993a.** Migration of strontium in clayey and calcareous sandy soil: precipitation and ion exchange. *J. Contam. Hydrol.* 13, 215-229.
- Lefevre F., Sardin M., Vitorge P. 1993b.** Migration of ^{45}Ca ^{90}Sr in a clayey and calcareous sand: calculation of distribution coefficients. 4th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere. Charleston, SC USA, December 12-17 1993, 711-717.

- Leij F.J., Alves W.J., Van Genuchten M.Th. and Williams J.R., 1996.** The UNSODA – Unsaturated Soil Hydraulic Database – User's Manual Version 1.0. Report EPA/600/R-96/095. National Risk Management Research Laboratory, Office of research Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 1-103.
- Lindsay W.L., 1979.** Chemical equilibria in soils. John Wiley & Sons Inc., New York.
- Litton G.M. and Olson T.M., 1993.** Colloid deposition rates on silica bed media and artifacts related to collector surface preparation methods. *Environ. Sci. Technol.* 27, 185-193.
- Maraqa 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.
- Maraqa M.A., Wallace R.B., Voice T.C., 1999.** Effects of residence time and degree of water saturation on sorption nonequilibrium parameters. *J. Contam. Hydrol.* 36, 53-72.
- Martin-Garin A., 2000.** Méthodologie d'étude et modélisation du transport des éléments traces dans les aquifères. Application à la migration du Cadmium dans un milieu saturé riche en calcite. Thèse de doctorat de l'Université J. Fourier-Grenoble I.
- Martin-Garin A., Gaudet J.P., Charlet L., Vitart X., 2002.** A dynamic study of the sorption and the transport processes of cadmium in calcareous sandy soils. *Waste Management* 22, 201-207.
- Martin-Garin A., Van Cappellen P., Charlet L., 2003.** Aqueous cadmium uptake by calcite: a stirred flow-through reactor study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (15), 2763-2774.
- Melkior T., 2000.** Etude méthodologique de la diffusion de cations interagissants dans les argiles. Application : mise en oeuvre expérimentale et modélisation du couplage chimie-diffusion d'alcalins dans une bentonite synthétique. Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale Paris. Rapport CEA-R-5890.
- Metson A.J., 1956.** Methods of chemical analysis for soil survey samples. *New Zealand Soil Bureau Bulletin*, 12.
- Millington R.J. and Quirk J.P., 1961.** Permeability of porous solids. *Trans. Faraday Soc.* 57, 1200-1206.
- Mishra S.J. and Parker J.C., 1990.** On the relation between saturated hydraulic conductivity and capillary retention characteristics. *Ground Water* 28, 775-777.
- Moyes L.N., Bunker D.J., Smith J.T., Livens F.R., Hughes C.R., Hilton J., 1998.** Sorption kinetics of uranium-238, neptunium-237, caesium-134 and strontium-85 on a glacial deposit. *Mat. Res. Soc. Proc.* 506, Symposium sept. 28 – oct., Davos, Material Research Society.
- Mualem Y. and Dagan G., 1978.** Hydraulic conductivity of soils : unified approach to statistical models. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42, 392-395.
- Mualem Y., 1976.** A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resour. Res.* 12, 513-522.
- Nagy K.L. and Lasaga A.C., 1992.** Dissolution and precipitation of gibbsite at 80°C and pH 3: the dependence on solution saturation state, *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3093-3111.
- Nkeddi-Kizza P., Biggar J.W., Van Genuchten M.Th., Wierenga P.J., Selim H.M., Davidson J.M., Nielsen D.R., 1983.** Modeling tritium and chloride 36 transport through an aggregated oxisol. *Water Resour. Res.* 19, 691-700.
- 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, 565-576.

- Ohnuki T., 1994a.** Sorption characteristics of cesium on sandy soils and their components. *Radiochimica Acta* 65, 75-80.
- Ohnuki T., 1994b.** Sorption characteristics of strontium on sandy soils and their components. *Radiochimica Acta* 64, 237-245.
- Pan L. and Wierenga P.J., 1995.** A transformed pressure head-approach to solve Richard's equation for variably saturated soils. *Water Resour. Res.* 31 (4), 925-932.
- Pang L., Close M., 1999.** Field-scale physical non-equilibrium transport in an alluvial gravel aquifer. *J. Contam. Hydrol.* 38, 447-464.
- 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.
- Parker J.C. and Van Genuchten M.Th., 1984a.** Flux-averaged and volume-averaged concentrations in continuum approaches to solute transport. *Water Resour. Res.* 20 (7), 866-872.
- Parker J.C. and Van Genuchten M.Th., 1984b.** Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments. *Virginia Agricultural Experiment Station* 84 (3), 1-49.
- Parkhurst D.L. and Appelo C.A.J., 1999.** User's guide to PHREEQC (version2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S.G.S. Water-Resources Report 99-4259.
- Parlange J.Y., 1976.** Capillary hysteresis and relationship between drying and wetting curves. *Water Resour. Res.* 12 (2), 224-228.
- Parlange J.Y., 1980.** Water transport in soils. *Ann. Rev. Fluid Mech.* 12, 77-102.
- Philip J.R., 1957a.** The theory of infiltration : 1. The infiltration equation and its solution. *Soil Sci.* 83, 345-357.
- Philip J.R., 1957b.** The theory of infiltration : 2. The profile of infinity. *Soil Sci.* 83, 435-448.
- Philip J.R., 1957c.** The theory of infiltration : 3. Moisture profiles and relation to experiments. *Soil Sci.* 84, 163-178.
- Philip J.R., 1957d.** The theory of infiltration : 4. Sorptivity and algebraic infiltration equation. *Soil Sci.* 84, 257-264.
- Philip J.R., 1957e.** The theory of infiltration : 5. The influence of the initial moisture content. *Soil Sci.* 84, 329-339.
- Philip J.R., 1958a.** The theory of infiltration : 6. Effect of water depth over soil. *Soil Sci.* 85, 278-286.
- Philip J.R., 1958b.** The theory of infiltration : 7. *Soil Sci.* 85, 333-337.
- Plassard F., Winiarski T., Petit-Ramel M., 2000.** Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies. *J. Contam. Hydrol.* 42, 99-111.
- Poinssot C., Baeyens B., Bradbury M.H., 1999.** Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (19/20), 3217-3227.
- Porro I., Newman M.E., Dunnivant F.M., 2000.** Comparison of batch and column methods for determining strontium distribution coefficient for unsaturated transport in basalt. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1679-1686.

- Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P., 1992.** Numerical recipes in C-The art of scientific computing, 2nd edition. Cambridge University Press, 994 pp.
- Prommer H., Davis G.B., Barry D.A., 1999.** Geochemical changes during biodegradation of petroleum hydrocarbons: field investigations and biogeochemical modelling. *Organic. Geochem.* 30, 423-435.
- Prout W.E., 1958.** Adsorption of radioactive wastes by Savannah river plant soil. *Soil Sci.* 86, 13-17.
- Rafferty B., Brennan M., Dawson D., Dowding D., 2000.** Mechanisms of Cs-137 migration in coniferous forest soils. *J. Env. Rad.* 48, 131-143.
- Rawls W.J. and Brakensiek D.L., 1982.** Estimating soil water retention from soil properties. *J. Irrig. and Drain. Div., ASCE.* 108 (IR2), 166-171.
- Rawls W.J. and Brakensiek D.L., 1985.** Prediction of soil water properties for hydrologic modeling. *Watershed Management in the Eighties. Proc. Irrig. and Drain. Div., ASCE, Denver, Colorado.*
- Rawls W.J. and Brakensiek D.L., 1989.** Estimating soil hydraulic properties in Unsaturated Flow in Hydrologic Modeling. Morel-Seytoux H.J. (ed.), Kluwer Academic Publishers, published in cooperation with NATO Scientific Affairs Division, Boston.
- Reardon E.J. and Armstrong D.K., 1987.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 63-72.
- Reardon E.J., 1983.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1917-1922.
- Reichert P., 1994.** AQUASIM – a tool for simulation and data analysis of aquatic systems. *Wat. Sci. Technol.* 30 (2), 21-30.
- Reichert P., 1995.** Design techniques of a computer program for the identification of processes and simulation of water quality in aquatic systems. *Environ. Software* 10 (3), 199-210.
- Renaud J.P., 1999.** ESTEL version 2.0. Note de principe. Rapport EDF HE-45/99/006/A.
- Reynolds W.D., Gillham R.W., Cherry J.A., 1982.** Evaluation of distribution coefficients for the prediction of strontium and cesium migration in a uniform sand. *Can. Geotech. J.* 19, 92-103.
- Richards L. A., 1931.** Capillary conduction of liquids through porous media. *Physics* 1, 318-333.
- Rigol A., Vidal M., Rauret G., Shand C.A., Cheshire M.V., 1998.** Competition of organic and mineral phases in radiocesium partitioning in organic soils of Scotland and the area near Chernobyl. *Environ. Sci. Technol.* 32, 663-669.
- Rogowski A.S., 1971.** Watershed physics : Model of soil moisture characteristics. *Water Resour. Res.* 7 (6), 1575-1582.
- Ross P.J., Haverkamp R. and Parlange J.Y., 1996.** Calculating parameters of infiltration equations from soil hydraulic functions. *Transp. in Por. Med.* 24, 315-339.
- Ross P.J., Williams J. and Bristow K.L., 1991.** Equation for extending water retention curves to dryness. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55 (4), 923-927.
- Roth K., 1995.** Soil Physics, lecture notes.
- Saiers J.E., Hornberger G.M., 1996a.** Migration of ¹³⁷Cs through quartz sand: experimental results and modeling approaches. *J. Contam. Hydrol.* 22, 255-270.
- Saiers J.E., Hornberger G.M., 1996b.** The role of colloidal kaolinite in the transport of cesium through laboratory sand columns. *Water Resour. Res.* 32 (1), 33-41.

- Sardin M., Krebs R., Schweich D., 1986.** Transient mass-transport in the presence of non-linear physico-chemical interaction laws: progressive modelling and appropriate experimental procedures. *Geoderma* 38, 115-130.
- Sardin M., Schweich D., Leij F.J. and Van Genuchten M.Th., 1991.** Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: a review. *Water Resour. Res.* 27 (9), 2287-2307.
- Sawhney B.L., 1966.** Kinetics of cesium sorption by clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 30, 565-569.
- Sawhney B.L., 1972.** Selective sorption and fixation of cations by clay minerals : a review. *Clays and Clay Minerals* 20, 93-100.
- Schoen R., Gaudet J.P., Bariac T., 1999.** Preferential flow and solute transport in a large lysimeter, under controlled boundary conditions. *J. Hydrol.* 215, 70-81.
- Schwartz R.C., Juo A.S.R., McInnes K.J., 2000.** Estimating parameters for a dual porosity model to describe non-equilibrium, reactive transport in a fine textured soil. *J. Hydrol.* 229, 149-167.
- Schweich D., 1984.** Les lois physico-chimiques d'interaction entre un fluide et un solide, IAEA-TECDOC-302, 71-92.
- 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.
- Schwertmann U. and Taylor R.M., 1989.** Iron oxides. In *Minerals in Soil Environments*, second edition. J.B. Dixon and S.B. Week (eds.), *Soil Sci. Soc. Am.*, Madison, Wisconsin, 379-438.
- Sigg L., Stumm W., Behra P., 1992.** *Chimie des milieux aquatiques*. Masson (éd.), Paris.
- 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.
- Skalsky O., Dzhepo S., 2002.** Experimental study of hydro-physical properties of soils from Chernobyl Pilot Site. Technical Note edited by D. Bűgai – IGS.
- Sposito G., 1984.** *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press, New York.
- Sposito G., 1989.** *The chemistry of soils*. Oxford University Press, New York.
- Srivastava R., Brusseau M.L., 1996.** Nonideal transport of reactive solutes in heterogeneous porous media : 1. Numerical model development and moments analysis. *J. Contam. Hydrol.* 24, 117-143.
- Staunton S., Levacic P., 1999.** Cs adsorption on the clay-sized fraction of various soils: effect of organic matter destruction and charge compensating cation. *J. Env. Rad.* 45, 161-172.
- Steeffel C.I., Carroll S., Zhao P., Roberts S., 2003.** Cesium migration in Hanford sediment: a multisite cation exchange model based on laboratory transport experiments. *J. Contam. Hydrol*, article in press.
- Stevenson F.J. and Fitch A., 1986.** Chemistry of complexation metal ions with soil solution organics. In *Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes*. Huang P.M. and Schnitzer M. (eds.), SSSA special publication n°17. *Soil Sci. Soc. Am. Inc.*, Madison, Wisconsin.
- Stumm W., Morgan J.J., 1981.** *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. Wiley-Interscience publication. John Wiley & Sons Inc., New York.
- Szenknect S., Alincant D., Rudloff D., 2003.** Méthodologie pour l'étude en réacteur ouvert des processus de fixation de solutés au contact de sols naturels non agrégés. Rapport technique CEA/DTEN/DR/2003-033/SS-DB.

- Szerbin P., Koblinger-Bokori E., Koblinger L., Vegvari I., Ugron A., 1999.** Caesium-137 migration in Hungarian soils. *Sci. Total Env.* 227, 215-227.
- Talsma T. and Parlange J.Y., 1972.** One dimensional vertical infiltration. *Aus. J. of Soil Res.* 10, 143-150.
- Thomasson M.J., Wierenga P.J., 2003.** Spatial variability of the effective retardation factor in the unsaturated field soil. *J. Hydrol.* 272, 213-225.
- Toride N., Leij F.J., Van Genuchten M. Th., 1999.** The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments, Version 2.1. Research Report No. 137, US Department of Agriculture, Riverside, CA, USA.
- Tostenfelt B., Andersson K., Allard B., 1982.** Sorption of cesium and strontium on rocks and minerals. *Chem. Geol.* 36, 123-137.
- Tran Y.T., Barry D.A., Bajracharya K., 2002.** Cadmium desorption in sand. *Environ. Internat.* 28, 493-502.
- Vachaud G., Thony J.L., 1971.** Hysteresis during infiltration and redistribution in a soil column at different water content. *Water Resour. Res.* 7, 111-127.
- Valocchi A.J., 1990.** Use of temporal moment analysis to study reactive solute transport in aggregated porous media. *Geoderma* 46, 233-247.
- Van Breukelen B.M., Appelo C.A.J., Olsthoorn T.N., 1998.** Hydrogeochemical transport modelling of 24 years of Rhine water infiltration in the dunes of the Amsterdam water supply. *J. Hydrol.* 209, 281-296.
- Van Capellen P. and Qiu L., 1997a.** Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. I. Solubility, *Deep-Sea Research II* 44, 1109-1128.
- Van Capellen P. and Qiu L., 1997b.** Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. II. Kinetics, *Deep-Sea Research II* 44, 1129-1149.
- Van Genuchten M.Th. and Wierenga P.J., 1976.** Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solutions. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 40 (4), 473-480.
- Van Genuchten M.Th., 1980.** A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 892-898.
- Vereecken H., Diels J., Van Orshoven J., Feyen J. and Bouma J., 1992.** Functional evaluation of pedotransfer functions for the estimation of soil hydraulic properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 1371-1378.
- Vereecken H., Maes J., Feyen J. and Darius P., 1989.** Estimating the soil moisture retention characteristic from texture, bulk density and carbon content. *Soil Sci.* 148, 389-403.
- Vervoort R.W., Cattle S.R., 2003.** Linking hydraulic conductivity and tortuosity parameters to pore space geometry and pore-size distribution. *J. Hydrol.* 272, 36-49.
- Villiermaux J., 1985.** Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs. Lavoisier Tec-Doc, Paris.
- Voegelin A., Vulava V.M., Kuhnen F., Kretschmar R., 2000.** Multicomponent transport of major cations predicted from binary adsorption experiments. *J. Contam. Hydrol.* 46, 319-338.
- Warren J., Root P., 1963.** The behavior of naturally fractured reservoirs. *Trans. AIME* 228, 245-255.
- Wauters J., Elsen A., Cremers A., Konoplev A.V., Bulgakov A.A., 1996a.** Prediction of solid/liquid distribution coefficients of radiocaesium in soils and sediments. Part one: a simplified procedure for the solid phase characterisation. *Appl. Geochem.* 11, 589-594.

- Wauters J., Vidal M., Elsen A., Cremers A., 1996b.** Prediction of solid/liquid distribution coefficients of radiocaesium in soils and sediments. Part two: a new procedure for the solid phase speciation of radiocaesium. *Appl. Geochem.* 11, 595-599.
- Wen C.Y. and Fan L.T., 1975.** Models for flow systems and chemical reactors. Dekker M., New York.
- Whitaker S., 1986.** Flow in porous media I : A theoretical derivation of Darcy's law. *Transp. in Por. Med.* 1, 3-25.
- Woo R., 2001.** Mode d'emploi du logiciel d'acquisition et de supervision de la colonne IPSN. CEA/DIMRI/SIAR/RAP/ 01-XX.
- Wösten J.H.M. and Van Genuchten M.Th., 1988.** Using texture and other soil properties to predict the unsaturated soil hydraulic functions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 1762-1770.
- Yale D.F. and Gardner W.R., 1978.** Longitudinal and transverse dispersion coefficients in unsaturated plainfield sand. *Water Resour. Res.* 14, 582-588.
- Yanagi T., Watanabe M., Yamamoto K., 1989.** Sorption behavior of cesium and strontium ions on mixtures of clay sorbents. *J. Nucl. Sci. Technol.* 26 (9), 861-864.
- 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.
- Zammit C. 1999.** Analyse et évaluation des paramètres des caractéristiques hydrodynamiques des sols. Prédiction par un modèle analytique à base physique à partir de données texturales. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble 1.

ANNEXES

ANNEXE I

ANNEXE I

TECHNIQUES D'ESTIMATIONS DES PARAMETRES DES COURBES CARACTERISTIQUES DES SOLS

1. LA COURBE DE RETENTION D'EAU

Trois approches différentes ont été développées pour prédire les caractéristiques hydrodynamiques du sol à partir des informations texturales et structurales disponibles :

- les méthodes de régression à partir de valeurs particulières du potentiel de l'eau du sol,
- l'utilisation des fonctions de pédotransfert,
- les méthodes à base semi-physique.

1.1. Les méthodes de régression à partir de valeurs discrètes du potentiel matriciel

Cette approche ne fait aucune hypothèse sur la forme de la courbe de rétention d'eau. Il s'agit de relier par régression multi-linéaire le potentiel de l'eau du sol à une teneur en eau donnée à la distribution de taille de particules, la porosité, la masse volumique apparente ou la teneur en matière organique du sol (Gupta et Larson, 1979 ou Rawls et Brakensiek, 1982).

Toutefois, cette méthode donne souvent de mauvais résultats pour l'estimation de la courbe de rétention d'eau. En effet les coefficients de la régression multi-linéaire sont déterminés d'après des mesures en laboratoire sur des sols remaniés. Leur applicabilité sur le terrain est contestée (Vereecken et al., 1992).

1.2. Les fonctions de pédotransfert

Selon cette approche une forme est supposée pour la courbe de rétention d'eau. Les paramètres de forme et d'échelle associés à la relation choisie sont déterminés par ajustement du modèle sur des points de mesure (Clapp et Hornberger, 1978, Vereecken et al., 1989 ou Wösten et Van Genuchten, 1988).

Parallèlement, Cosby et al., 1984 ont montré que les variations des paramètres des modèles de courbe de rétention d'eau étaient presque complètement expliquées par la variabilité des propriétés texturales des sols. Ces auteurs ont développé un jeu d'équation de régression pour estimer les paramètres du modèle de Brooks et Corey pour la courbe de rétention d'eau (équation I-20 avec $\theta_r = 0$) à partir de la distribution de tailles de particules et de la porosité.

Bien qu'il existe effectivement une forte corrélation entre les paramètres des modèles de rétention d'eau et les propriétés texturales des sols, l'application de ces équations de régression est restreinte aux sols utilisés pour les établir. Cette approche permet l'estimation des paramètres des modèles de façon très simple et rapide à partir d'un minimum d'information ; en outre elle est bien adaptée à la modélisation puisqu'elle fournit une description continue de la courbe caractéristique de rétention d'eau. Malgré ces nombreux avantages, l'extrapolation de la méthode à d'autres sols que ceux de la base de données utilisée pour les établir reste hasardeuse.

1.3. Les méthodes semi physiques

Bien que les méthodes de régression fonctionnelles décrites dans le paragraphe précédent fournissent des résultats assez peu satisfaisants pour prédire les paramètres d'échelle des courbes de rétention d'eau, elles permettent de mettre en évidence la corrélation existant entre les paramètres de forme de la courbe de rétention d'eau et la granulométrie du sol. La similarité de forme entre la courbe de distribution de tailles des particules et la courbe de rétention d'eau est à la base des modèles d'estimation semi-physique des paramètres de la courbe de rétention d'eau (Arya et Paris, 1981, Haverkamp et Parlange, 1986 et plus récemment Zammit, 1999).

1.3.1. Le modèle de Arya et Paris, 1981

Le modèle d'Arya et Paris, 1981 impose de diviser la distribution cumulée normalisée de la masse de particules ($G(M_s)$) en un nombre N de classes. La classe i contient les particules de diamètre compris entre $d_{i-1/2}$ et $d_{i+1/2}$. Le modèle attribue à chaque classe de particules un volume de vides et une teneur en eau volumique θ_i , telle que $\theta_i = \varepsilon G(d_i)$.

L'estimation de la courbe de rétention d'eau $\theta(h)$ à partir de la courbe granulométrique via l'équation de Laplace nécessite la connaissance d'une relation entre le diamètre des pores (introduit dans l'équation de Laplace) et le diamètre des particules. Les auteurs fournissent la relation suivante pour calculer le diamètre de pore à partir du diamètre d_i des particules de la classe i :

$$2r_i = d_i \left[\frac{2eN_i^{1-\alpha_{AP}}}{3} \right]^{1/2} \quad \text{équation 1}$$

e est l'indice des vides (équation I-2) de la classe i , égal à l'indice des vides de l'échantillon total dans le modèle d'Arya et Paris.

N_i correspond au nombre de particules contenues dans la classe i .

α_{AP} est le facteur de tortuosité d'Arya et Paris. Ce paramètre empirique a été calibré statistiquement par les auteurs sur un ensemble de sols. La valeur de α_{AP} fixée est $\alpha_{AP} = 1,38$.

Bien que ce modèle soit très simple à utiliser, des limitations ont été mises en évidence (Haverkamp et al., 2000 c) :

- il est vrai que le paramètre α_{AP} reste constant dans une large gamme de diamètres de particule autour de $d_p = 100 \mu\text{m}$. Toutefois pour les sols sableux, dans les classes extrêmes de taille de particules, le paramètre α_{AP} peut prendre des valeurs supérieures à 2 (Figure 1). Ces variations montrent que l'hypothèse d'indice des vides constant quelle que soit la classe de taille de particules n'est pas vérifiée. Ce résultat est d'autant plus gênant que la prédiction est très sensible à la valeur du paramètre α_{AP} .
- d'autre part, le modèle fournit un ensemble discret de valeurs de h en fonction de θ , le résultat dépend du nombre de classes de particules choisi.

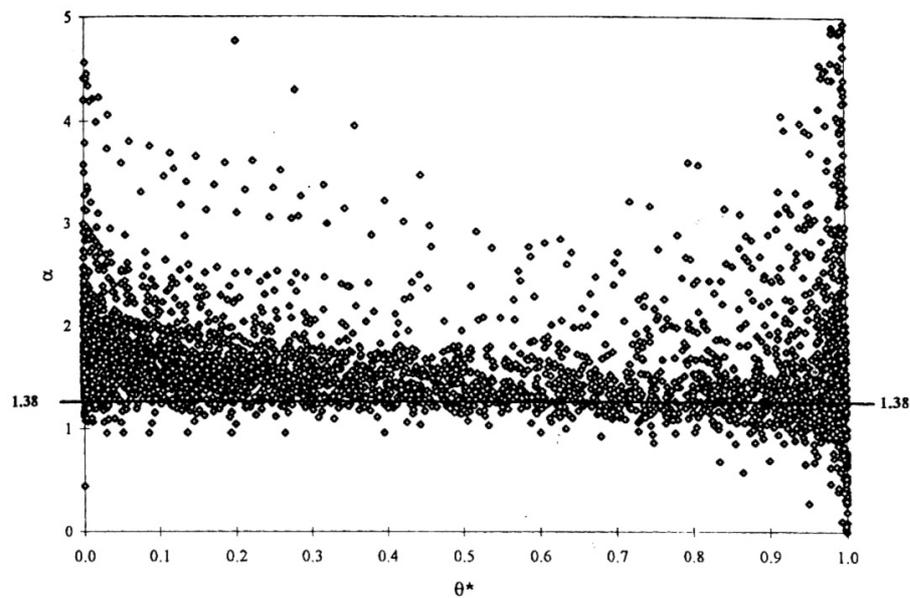


Figure 1

Evolution du facteur de tortuosité α_{AP} dans le modèle d'Arya et Paris, 1981 en fonction de θ/θ_{sat} calculé pour plus de 1000 sols différents extraits des bases de données sols GRIZZLY (Haverkamp et al., 1998b) et UNSODA (Leij et al., 1996). (Extrait de Haverkamp et al., 1998a).

1.3.2. Le modèle de Haverkamp et Parlange, 1986

Le modèle proposé par Haverkamp et Parlange, 1986 permet une estimation des paramètres du modèle de Brooks et Corey (équation I-20, avec $\theta_r = 0$) pour des sols peu structurés (typiquement des sols sableux contenant peu de matière organique).

L'équation I-18 permet de calculer la pression de l'eau dans un pore en fonction du rayon du pore.

$$h = \frac{2\sigma_{e-a}\cos(\varphi)}{\rho_w r} \quad \text{équation I-18}$$

En considérant que tous les pores de diamètre inférieur ou égal à r sont emplis d'eau à une pression h donnée, le degré de saturation du sol, $S^o(r) = \theta/\theta_{sat}$ se déduit de la distribution cumulée de taille de pores.

D'autre part supposons qu'il existe une relation linéaire entre le diamètres des pores et le diamètre des particules (d_p) :

$$r = \gamma d_p \quad \text{équation 2}$$

γ est un facteur "de compactage" empirique.

La combinaison de l'équation I-18 avec l'équation 2 permet de calculer la pression de l'eau dans le sol en fonction du diamètre des particules à condition d'estimer γ .

L'équation 2 permet également d'affirmer que les fractions relatives du volume de milieu poreux occupées par les vides et par les particules sont identiques. Finalement les auteurs

montrent que le degré de saturation est lié à la distribution cumulée de taille de particules suivant : $S(r) = F(d_p)$, et ils choisissent d'ajuster une relation du type Van Genuchten sur la distribution cumulée de taille de particules du sol.

$$\frac{\theta}{\theta_{\text{sat}}} = F(d_p) = \left(1 + \left[\frac{d_g}{d_p} \right]^N \right)^{-M} \quad \text{équation 3}$$

d_g est un paramètre de normalisation et les paramètres de forme de la fonction de Van Genuchten sont liés par la condition de Mualem : $M = 1 - 1/N$.

Les auteurs utilisent le paramètre μ pour décrire le comportement de la fonction $F(d_p)$ lorsque d_p devient très petit.

$$\mu = \frac{m}{1 - m} \quad \text{équation 4}$$

L'expression utilisée pour décrire la **branche principale en humidification** (MWC) de la courbe de rétention d'eau est la suivante :

$$\begin{cases} \frac{\theta^W}{\theta_{\text{sat}}} = \left(\frac{h_{\text{ea}}}{h} \right)^\lambda & \text{pour } |h| \geq |h_{\text{ea}}| \\ \theta^W = \theta_{\text{sat}} & \text{pour } |h| \leq |h_{\text{ea}}| \end{cases} \quad \text{équation 5}$$

En utilisant le modèle d'hystérésis de Parlange, 1976 et l'équation 5 et en supposant $h_d = h_{\text{ea}}(\theta_{\text{sat}})$, on détermine l'expression suivante pour décrire la **branche principale en drainage** (MDC) :

$$\begin{cases} \frac{\theta^D}{\theta_{\text{sat}}} = \left(\frac{h_{\text{ea}}}{h} \right)^\lambda \times \left[1 + \lambda - \lambda \frac{h_{\text{ea}}}{h} \right] & \text{pour } |h| \geq |h_{\text{ea}}| \\ \theta^D = \theta_{\text{sat}} & \text{pour } |h| \leq |h_{\text{ea}}| \end{cases} \quad \text{équation 6}$$

h_{ea} représente la pression d'entrée d'air.

En réalité il existe également une pression d'entrée d'eau h_{ew} différente de h_{ea} (c.f. Figure 2). Le modèle d'Haverkamp et Parlange, 1986 permet de prendre en compte ce phénomène et d'estimer l'ensemble des paramètres du modèle de Brooks et Corey pour les deux courbes enveloppes du cycle hystérétique.

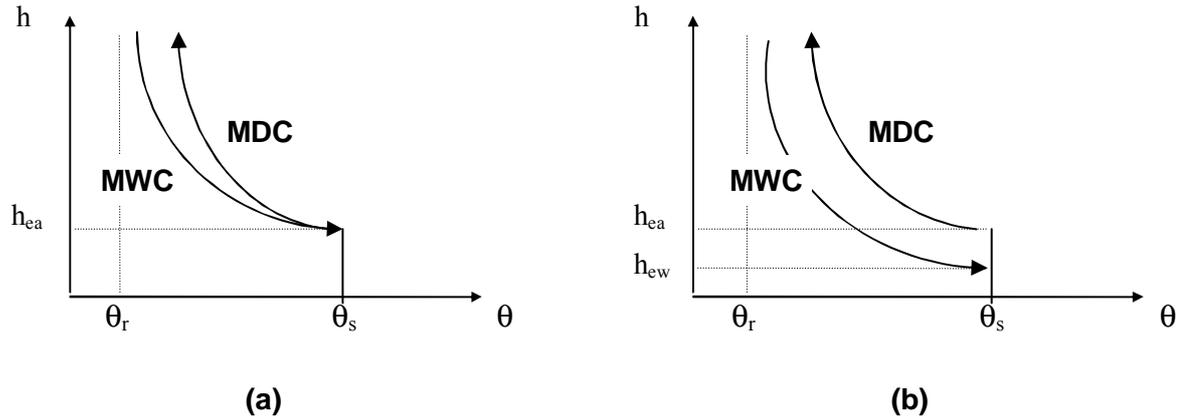


Figure 2

Modèle de Brooks et Corey pour décrire les branches principales en humidification et en drainage de la famille des courbes de rétention d'eau. (a) : $h_{ew} = h_{ea}$ et (b) $h_{ea} \neq h_{ew}$.

La courbe granulométrique étant une donnée généralement disponible, on suppose que les valeurs paramètres d_g , m , n et μ sont assez facilement accessibles.

Sous l'hypothèse de similarité de forme de la courbe $h(\theta^W)$ et de $F(d_p)$, les paramètres λ et μ sont liés. Dans le cas idéal où toutes les particules du sol auraient le même diamètre, ces deux paramètres seraient égaux. Haverkamp et Parlange établissent une relation entre μ et λ faisant intervenir la structure du milieu poreux par l'intermédiaire du facteur ρ_d :

$$\lambda = a_1 \mu \rho_d^{a_2} \quad \text{équation 7}$$

avec : $a_1 = 0,0723 \pm 4,2 \cdot 10^{-3}$ et $a_2 = 3,8408 \pm 0,21$ (pour ρ_d en g/cm^3). Les valeurs de a_1 et a_2 ont été calculées par régression linéaire sur 10 échantillons de sol sableux ($1,5 \leq \rho_d \leq 1,75 \text{ g/cm}^3$).

De même une relation a été établie entre le coefficient de compactage γ et la valeur correspondante estimée de λ (par régression linéaire sur les mêmes sols sableux).

$$\gamma = b_1 + b_2 \lambda + b_3 \lambda^2 \quad \text{équation 8}$$

avec : $b_1 = 17,1736 \pm 0,344$, $b_2 = -4,7043 \pm 0,173$ et $b_3 = 0,1589 \pm 0,0046$.

Enfin, on estime h_{ea} par :

$$|h_{ea}| = \frac{0,149\gamma}{d_g} \quad \text{avec } d_g \text{ en cm et } h_{ea} \text{ en cm.} \quad \text{équation 9}$$

Le modèle d'Haverkamp et Parlange permet donc d'estimer les branches principales en humidification et en drainage de la famille des courbes de rétention d'eau à l'aide du modèle de Brooks et Corey et du modèle d'hystérésis de Parlange. Le modèle est également applicable au cas où les pressions d'entrée d'air et d'entrée d'eau sont différentes. Toutefois, le domaine de validité de ce modèle est restreint aux sols sableux (peu structurés) ne contenant pas de matière organique.

1.3.3. Généralisation du modèle d'Haverkamp et Parlange à toute la gamme des sols

Dans une étude récente Haverkamp et al., (2000 a, b, c, d) proposent une méthode d'estimation des paramètres du modèle de Van Genuchten pour décrire la branche principale en humidification (MWC) de la courbe de rétention d'eau. La méthode est basée sur le concept de similarité de forme entre la courbe de rétention d'eau et la distribution cumulée de taille de particules.

La première étape de la méthode consiste à établir un lien entre la branche principale en humidification de la courbe de rétention d'eau et la distribution cumulée de taille de pores. La deuxième étape permet de définir une relation entre la distribution cumulée de taille de pores et la distribution cumulée de taille de particules. Enfin la dernière étape prend en compte le problème d'hystérésis.

Les auteurs choisissent d'ajuster une relation du type Van Genuchten sur la distribution cumulée de taille de particules du sol $F(d_p)$.

$$F(d_p) = \left[1 + \left(\frac{d_g}{d_p} \right)^N \right]^{-M} \quad \text{avec } M = 1 - \frac{k_M}{N} \quad \text{équation 10}$$

d_g est le paramètre d'échelle, M et N sont les paramètres de forme du modèle, liés entre eux de la même façon que les paramètres de forme du modèle de Van Genuchten pour décrire la courbe de rétention d'eau.

$$\frac{\theta}{\theta_{\text{sat}}} = \left[1 + \left(\frac{h}{h_g} \right)^n \right]^{-m} \quad \text{équation I-21}$$

$$m = 1 - \frac{k_m}{n} \quad \text{équation I-22}$$

Les valeurs de k_m et k_M ne sont pas pour autant égales. Le rapport k_m/k_M est une fonction de la structure du milieu poreux (notamment de la tortuosité). Zammit, 1999 montre :

$$k_m = k_M + \frac{a}{1+a} MN \quad \text{équation 11}$$

La courbe granulométrique étant une donnée généralement disponible, on suppose que les valeurs des paramètres d_g , M et N sont assez facilement accessibles.

Les paramètres de forme de la courbe de rétention d'eau m et n sont calculés à partir des valeurs de M et N grâce aux relations suivantes : $M = m(1+a)$ et $N = n$

$$\text{ou encore, } mn = \frac{MN}{1+a} \quad \text{équation 12}$$

a est le facteur de tortuosité (intervenant également dans l'équation I-30).

Zammit, 1999 détermine statistiquement une relation entre mn et MN permettant de calculer le paramètre a . Une régression linéaire sur les données disponibles dans GRIZZLY fournit :

$$mn = 0,0895MN^2 + 0,4499MN \text{ si } MN < 6,14$$

$$mn = MN \text{ si } MN \geq 6,14$$

équation 13

Le paramètre de normalisation en pression, h_g , du modèle de Van Genuchten pour la branche principale en humidification est calculé analytiquement à partir du rayon de pore « caractéristique » du sol r_g et de paramètres liés à la structure du sol :

$$|h_g| = \left(\frac{\theta_{sat}}{\varepsilon} \right)^{1+a} \frac{2\sigma_{e-a} \cos \varphi}{\rho_l g r_g} = \left(\frac{\theta_{sat}}{\varepsilon} \right)^{1+a} \frac{0,149}{r_g} \text{ avec } h_g \text{ et } r_g \text{ en cm}$$

équation 14

Par rapport à l'équation 9, on constate que ce modèle prend en compte des paramètres liés à la structure du milieu poreux (notamment le facteur de correction de tortuosité spécifique au sol étudié). Il peut théoriquement s'appliquer à tous types de sol et non plus uniquement à des sols sans structure.

Enfin, les auteurs établissent une relation linéaire liant r_g et d_g (Zammit, 1999) qui confirme l'intuition d'Haverkamp et Parlange, 1986. Toutefois les données concernant la distribution de tailles de pores étant rares, la validité de l'expression analytique obtenue (faisant intervenir le facteur de correction de tortuosité a , la tortuosité du milieu poreux à saturation et l'indice des vides) n'a pas été démontrée à ce jour. Le paramètre γ , liant r_g et d_g , doit encore être estimé statistiquement.

Le modèle a été testé sur la base de données GRIZZLY (Haverkamp et al, 1998b) regroupant des données sur environ 700 sols différents. Les résultats obtenus par ce modèle sont prometteurs.

2. ESTIMATION DES PARAMETRES DE LA COURBE DE CONDUCTIVITE HYDRAULIQUE

2.1. Estimation du paramètre de forme

Le paramètre de forme η , du modèle de conductivité hydraulique de Brooks et Corey et Burdine (équation I-34), dépend du facteur de tortuosité a .

$$\frac{K}{K_{sat}} = \Theta^{a+2+\frac{2}{\lambda}}$$

équation I-34

$$\eta = a + 2 + \frac{2}{\lambda}$$

équation 15

Si on choisit le modèle de Van Genuchten pour la courbe de rétention d'eau (équation I-21), on obtient :

$$\eta = a + 2 + \frac{2}{mn}$$

équation 16

Différentes valeurs du facteur de tortuosité a ont été choisies en fonction du modèle de capillarité élaboré. Par exemple, Childs et Collis-George, 1950, utilisent $a = 0$; Mualem, 1976, utilise $a = 1/2$. Toutefois ces valeurs basées sur l'intuition des différents auteurs ou déduites d'analyses statistiques, doivent être considérées avec précaution. La meilleure solution consiste à déterminer la valeur du paramètre a spécifique au sol étudié en utilisant par exemple la méthode d'Haverkamp et al., 2000, décrite au paragraphe 1.3.3.

2.2. Estimation du paramètre de normalisation K_{sat}

L'estimation de la valeur de la conductivité hydraulique à saturation K_{sat} est difficile. En effet, ce paramètre est particulièrement influencé par la structure du milieu poreux, notamment par les hétérogénéités du sol à l'échelle de mesure (fissures, cailloux, macropores, etc...).

En outre, c'est un paramètre de toute première importance dans les modélisations hydrogéologiques puisqu'il contrôle la dynamique de l'écoulement.

L'estimation théorique de la conductivité capillaire peut être réalisée en utilisant des modèles capillaires tels que ceux de Mishra et Parker, 1990 ou de Ahuja et al., 1985. Il est également possible d'utiliser des catalogues de données (Rawls et Brakensiek, 1989) qui permettent d'estimer statistiquement la conductivité hydraulique à saturation en la reliant à des propriétés texturales du sol (pourcentage d'argile, de sable).

Les relations obtenues par Mishra et Parker, 1990 à partir du modèle capillaire de Mualem, 1976 permettent d'estimer la conductivité hydraulique à saturation à partir des paramètres des modèles de Van Genuchten et de Brooks et Corey pour la courbe de rétention d'eau.

$$K_{sat} = c_1 \frac{(\theta_{sat} - \theta_r)^{5/2}}{h_g^2} \quad \text{équation 17}$$

h_g est le paramètre de normalisation en pression de la courbe de rétention d'eau de Van Genuchten et c_1 est une constante prenant en compte des caractéristiques du fluide et du milieu poreux ($c_1 = 108 \text{ cm}^3/\text{s}$).

$$K_{sat} = c_1 \frac{(\theta_{sat} - \theta_r)^{5/2}}{h_{bc}^2} \left(\frac{\lambda}{\lambda + 1} \right)^2 \quad \text{équation 18}$$

h_{bc} et λ sont respectivement les paramètres de normalisation et de forme de la relation de Brooks et Corey.

Ahuja et al., 1985 utilisent une relation semblable à celle de Kozeny-Carman (1937) pour estimer la conductivité hydraulique à saturation en fonction de la porosité effective ($\varepsilon - \theta_r$) :

$$K_{sat} = c_2 (\varepsilon - \theta_r)^{c_3} \quad \text{équation 19}$$

Lorsque K_{sat} est exprimée en cm/h, $c_2 = 1058 \text{ cm/h}$ et c_3 varie entre 4 et 5.

ANNEXES II

ANNEXE II-1

CALCULS D'INCERTITUDES

Dans la plupart des calculs d'incertitudes, on utilise la loi de propagation des erreurs. Soit une variable y , fonction de plusieurs variables indépendantes, telle que $y = F(x_1, \dots, x_n)$. L'écart type de y est donné par :

$$\sigma_y = \sqrt{\sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial x_j} \right)^2 \sigma_{x_j}^2}$$

où σ_{x_j} est l'écart type expérimental dû à la mesure de la quantité x_j .

Dans le cas où la quantité x_j a été mesurée n fois, $\sigma_{x_j} = \sqrt{\frac{\sum_k (x_j^k - \bar{x}_j)^2}{n-1}}$ (on effectue une correction d'échantillonnage, en effet : $\text{Espérance}(\sigma_x) = \sqrt{\frac{n}{n-1}} \Sigma_x$, où Σ_x représente l'écart type théorique des x , c'est à dire celui que l'on calculerait si on connaissait l'ensemble de la population).

Toutefois, il existe une différence entre les notions d'incertitude et d'écart type. Pratiquement, lorsqu'on cherche à évaluer une incertitude sur un résultat expérimental, on veut se doter d'un intervalle de confiance autour de la mesure, dans lequel la valeur réelle de la quantité mesurée a une certaine probabilité d'occurrence. Dans le meilleur des cas, on a répété la mesure d'une même quantité un certain nombre de fois, et on calcule l'écart type σ_x et la moyenne \bar{x} associés aux résultats de l'échantillonnage. Puis on fait une hypothèse sur la statistique, en général on suppose que l'ensemble des résultats suit une loi normale. Dans ce cas, l'intervalle de confiance à 95 % autour de \bar{x} se calcule par : $\bar{x} \pm \Delta x = \bar{x} \pm 1,96 \sigma_x$.

Mais en règle générale, l'incertitude sur une quantité mesurée ne se calcule pas à partir de l'écart type expérimental, car cette méthode nécessiterait la répétition d'un grand nombre de mesures. On estime plutôt cette incertitude en se basant sur la précision de l'appareil utilisé. Dans ce cas on considère généralement que la précision de l'appareil telle que le constructeur l'a évaluée, est égale à l'écart type que l'on pourrait calculer si on effectuait un grand nombre de répétitions.

- Estimation de l'incertitude sur les comptages N : $\sigma_N = \sqrt{N}$
- Estimation de l'incertitude sur le coefficient d'absorption massique de l'eau :

$$\Delta \mu_l = 2\sigma_{\mu_l} = 2 \sqrt{\left[-\frac{\ln(N_{vide}/N_l)}{\rho_l \bar{d}^2} \right]^2 \sigma_d^2 + \left[\frac{1}{\rho_l N_{vide} \bar{d}} \right]^2 \sigma_{N_{vide}}^2 + \left[\frac{1}{\rho_l N \bar{d}} \right]^2 \sigma_N^2}$$

- Estimation de l'incertitude sur le diamètre intérieur de la colonne : $\Delta d = 0,05 \text{ mm}$
- Estimation de l'incertitude sur la longueur de la colonne : $\Delta L = 1 \text{ mm}$
- Estimation de l'incertitude sur le volume intérieur de la colonne :

$$\Delta V = 2\sigma_V = 2\sqrt{\left(\frac{\pi d L}{2}\right)^2 \sigma_d^2 + \left(\frac{\pi d^2}{4}\right)^2 \sigma_L^2}$$

- Estimation de l'incertitude sur la masse volumique sèche moyenne du sable remplissant la colonne :

$$\Delta \overline{\rho_d} = 2\sqrt{\left(\frac{1}{V}\right)^2 \sigma_M^2 + \left(-\frac{M}{V^2}\right)^2 \sigma_V^2}$$

- Estimation de l'incertitude sur le coefficient d'absorption massique du sable sec :

$$\Delta \mu_s = 2\sigma_{\mu_s} = 2\sqrt{\left[\frac{\ln\left(\frac{N_{vide}}{N_s}\right)}{\rho_d d^2}\right]^2 \sigma_d^2 + \left[\frac{1}{\rho_d N_{vide} d}\right]^2 \sigma_{N_{vide}}^2 + \left[\frac{1}{\rho_d N_s d}\right]^2 \sigma_{N_s}^2 + \left[\frac{\ln\left(\frac{N_{vide}}{N_s}\right)}{\rho_d^2 d}\right]^2 \sigma_{\rho_d}^2}$$

- Estimation de l'incertitude sur la masse volumique sèche du sable remplissant la colonne à chaque pas de déplacement :

$$\Delta \rho_d = 2\sigma_{\rho_d} = 2\sqrt{\left[\frac{\ln\left(\frac{N_{vide}}{N_s}\right)}{\mu_s d^2}\right]^2 \sigma_d^2 + \left[\frac{1}{\mu_s N_{vide} d}\right]^2 \sigma_{N_{vide}}^2 + \left[\frac{1}{\mu_s N_s d}\right]^2 \sigma_{N_s}^2 + \left[\frac{\ln\left(\frac{N_{vide}}{N_s}\right)}{\mu_s^2 d}\right]^2 \sigma_{\mu_s}^2}$$

- Estimation de l'incertitude sur la teneur en eau du sable remplissant la colonne à chaque pas de déplacement :

$$\Delta \theta = 2\sigma_{\theta} = 2\sqrt{\left[\frac{\ln\left(\frac{N_s}{N}\right)}{\mu_1 \rho_1 d^2}\right]^2 \sigma_d^2 + \left[\frac{1}{\mu_1 \rho_1 N_s d}\right]^2 \sigma_{N_s}^2 + \left[\frac{1}{\mu_1 \rho_1 N d}\right]^2 \sigma_N^2 + \left[\frac{\ln\left(\frac{N_s}{N}\right)}{\mu_1^2 \rho_1 d}\right]^2 \sigma_{\mu_1}^2}$$

ANNEXE II-2

ESTIMATION DES PARAMETRES DES COURBES CARACTERISTIQUES DU SABLE EOLIEN DE TCHERNOBYL, ZATEO

Les données dont nous disposons concernant les caractéristiques physiques et hydrodynamiques du sable éolien du Site Pilote de Tchernobyl proviennent d'une étude menée par les partenaires Ukrainiens du projet de l'Institute of Geological Sciences (IGS). (Les objectifs du projet IRSN « Site Pilote de Tchernobyl » sont détaillés dans Dewière, 2002 et on se reportera également à Dewière, 2002 pour une description précise du site et des installations).

Lors de la mise en place sur site des forages, 230 échantillons de sol provenant de la zone non saturée du site ont été prélevés (à une profondeur comprise entre 0,75 et 3 m). La masse volumique sèche de ces échantillons a été déterminée par pesée, ainsi que la porosité (en considérant que la masse volumique des grains de quartz est égale à $2,65 \text{ g/cm}^3$). Les valeurs moyennes obtenues sont (Skalskyy et Dzhepo, 2002) : $\rho_d = 1,71 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$ et $\varepsilon = 0,35 \pm 0,02$.

La distribution de taille de particules a été mesurée sur chacun des échantillons par tamisage. La Figure 3 représente le fuseau granulométrique du sable éolien constituant la zone non saturée au niveau du Site Pilote :

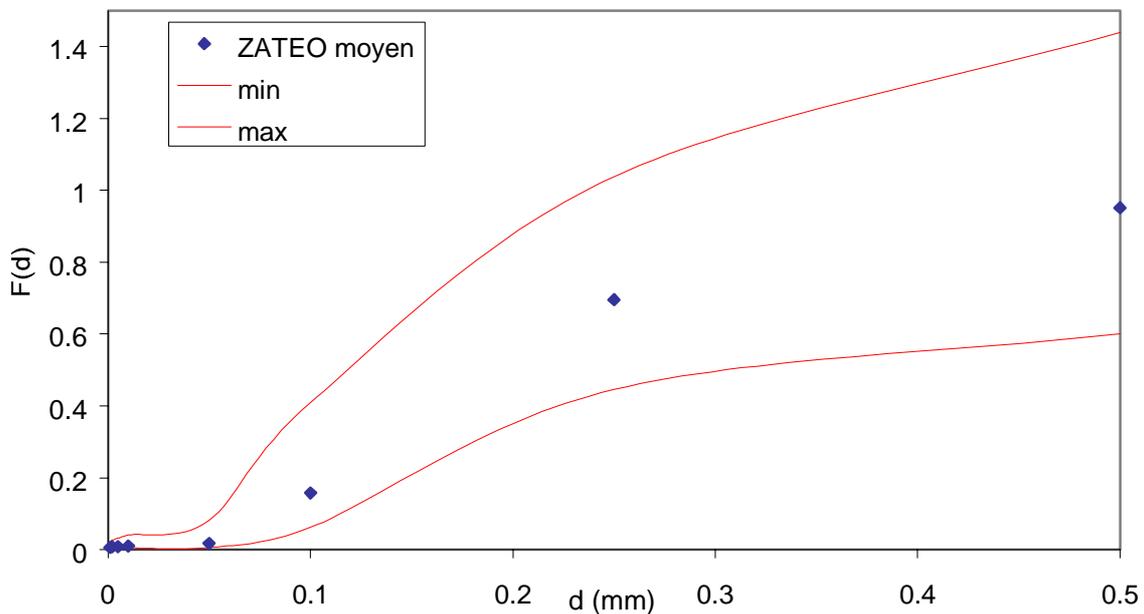


Figure 3

Fuseau granulométrique du sable éolien du Site Pilote de Tchernobyl.

La première étape de l'estimation des paramètres de forme consiste à transformer la courbe granulométrique. On trace $F(1/d_p)$ avec d_p en cm, on ajuste les paramètres du modèle suivant sur cette courbe transformée :

$$F(d) = \left(1 + \left[\frac{d}{d_g} \right]^N \right)^{-M} \quad \text{avec } M = 1 - 2/N \text{ et } d = 1/d_p \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad \text{équation I-45}$$

La Figure 4 représente la courbe granulométrique du sol du Site Pilote transformée ainsi que le modèle de Van Genuchten ajusté :

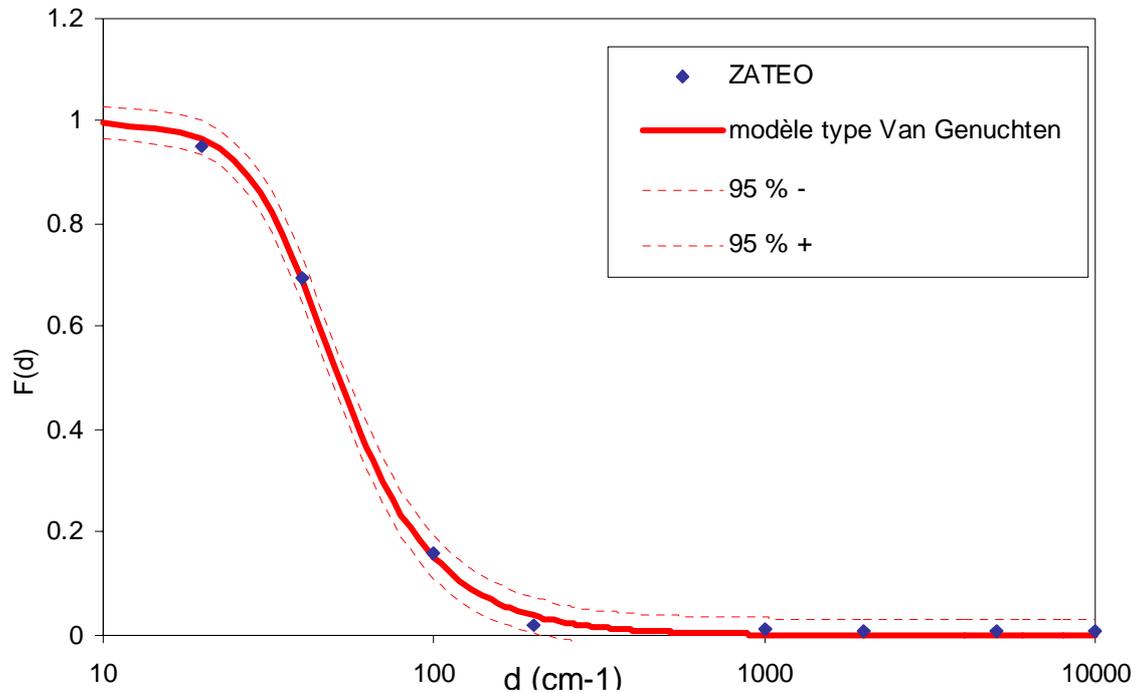


Figure 4

Courbe granulométrique moyenne du sable éolien du Site Pilote de Tchernobyl transformée pour l'ajustement du modèle type Van Genuchten.

Les paramètres du modèle ajustés sur la courbe de distribution cumulée de tailles de particules par la méthode des moindres carrés sont :

d_g	0,026 cm
N	3,997
$M = 1 - 2/N$	0,500
MN	1,997
r^2 (coefficient de corrélation)	0,999

Tableau 1

Paramètres optimisés du modèle du type Van Genuchten pour décrire la distribution cumulée de tailles de particules du sable éolien du Site Pilote de Tchernobyl.

Les paramètres de forme de la courbe de rétention d'eau m et n du modèle de Van Genuchten sont calculés à partir des valeurs de M et N grâce aux relations suivantes :

$$M = m \times (1+a) \text{ et } N = n$$

$$\text{ou encore } mn = \frac{MN}{1+a} \tag{équation I-49}$$

a est le facteur de correction de tortuosité.

L'équation manquante pour le calcul de m , n et a (facteur de correction de tortuosité) est fournie par Zammit, 1999 qui détermine statistiquement une relation entre mn et MN grâce aux données disponibles dans la base de données-sols GRIZZLY :

$$\begin{aligned} mn &= 0,0895 MN^2 + 0,4499 MN \text{ si } MN < 6,14 \\ mn &= MN \text{ si } MN \geq 6,14 \end{aligned} \tag{équation I-50}$$

En combinant les équations I-49 et I-50, on obtient les paramètres de forme du modèle de Van Genuchten :

mn	1,255
n = N	3,997
m	0,314
k_m	2,742
a	0,591

On constate qu'aucune relation entre les paramètres m et n n'est présupposée. Ce choix se justifie par le fait que la valeur de k_m imposée par la condition de Burdine ou Mualem repose sur le choix d'un modèle capillaire. Une valeur de k_m ajustable pour chaque sol semble plus adéquate.

a est le facteur de correction de tortuosité. Lorsque $a = 0$, comme dans le modèle de Childs et Collis-George, 1950 la tortuosité est négligeable. Ce paramètre est également spécifique à chaque sol.

Enfin on estime le paramètre de forme de la courbe de conductivité hydraulique dans le modèle de Brooks et Corey, η :

$$\frac{K}{K_{sat}} = \Theta^\eta \tag{équation I-41}$$

On rappelle que les paramètres de forme des courbes caractéristiques sont liés par :

$$\eta = a + 2 + \frac{2}{mn} \tag{équation I-53}$$

Le paramètre de forme de la courbe de conductivité hydraulique du sable éolien vaut : $\eta = 4,18$. Cette valeur reste dans la gamme de valeur physiquement acceptable déterminée par Zammit, 1999 ($\eta < 40$).

Le paramètre de normalisation en pression, h_g du modèle de Van Genuchten pour la branche principale en humidification est calculée analytiquement à partir du rayon de pore « caractéristique » du sol R_g et de paramètres liés à la structure du sol :

$$|h_g| = \left(\frac{\theta_{sat}}{\varepsilon}\right)^{1+a} \frac{2\sigma_{e-a} \cos \varphi}{\rho_l g r_g} = \left(\frac{\theta_{sat}}{\varepsilon}\right)^{1+a} \frac{0,149}{r_g} \text{ avec } h_g \text{ et } r_g \text{ en cm} \tag{équation I-51}$$

D'autre part on sait qu'il existe une relation linéaire liant r_g et d_g , du type $r_g = \gamma d_g$. La seule solution à l'heure actuelle consiste à estimer γ statistiquement par exemple en utilisant la base de données sols GRIZZLY. Malheureusement, GRIZZLY ne contient pas de données sur la distribution de taille de pores des sols. Nous ne pouvons donc pas étudier directement la corrélation existant entre r_g et d_g . Toutefois il est possible d'étudier la corrélation entre h_g et d_g . En effet la base de données GRIZZLY contient les courbes granulométriques et les courbes caractéristiques des sols, ainsi que les paramètres des modèles de Van Genuchten optimisés sur ces données expérimentales.

Nous avons sélectionné tous les sables de la base de données (77 sols provenant du monde entier) et récupéré les valeurs des paramètres optimisés d_g et h_g . Nous avons cherché à déterminer une relation linéaire entre h_g et d_g^{-1} , le coefficient directeur de cette droite de régression permettant de calculer γ . En effet, on peut supposer dans un premier temps $\theta_{sat} = \varepsilon$, on obtient alors en utilisant l'équation I-51, la relation : $|h_g| = \frac{0,149}{\gamma d_g}$. La Figure 5 représente les résultats

obtenus :

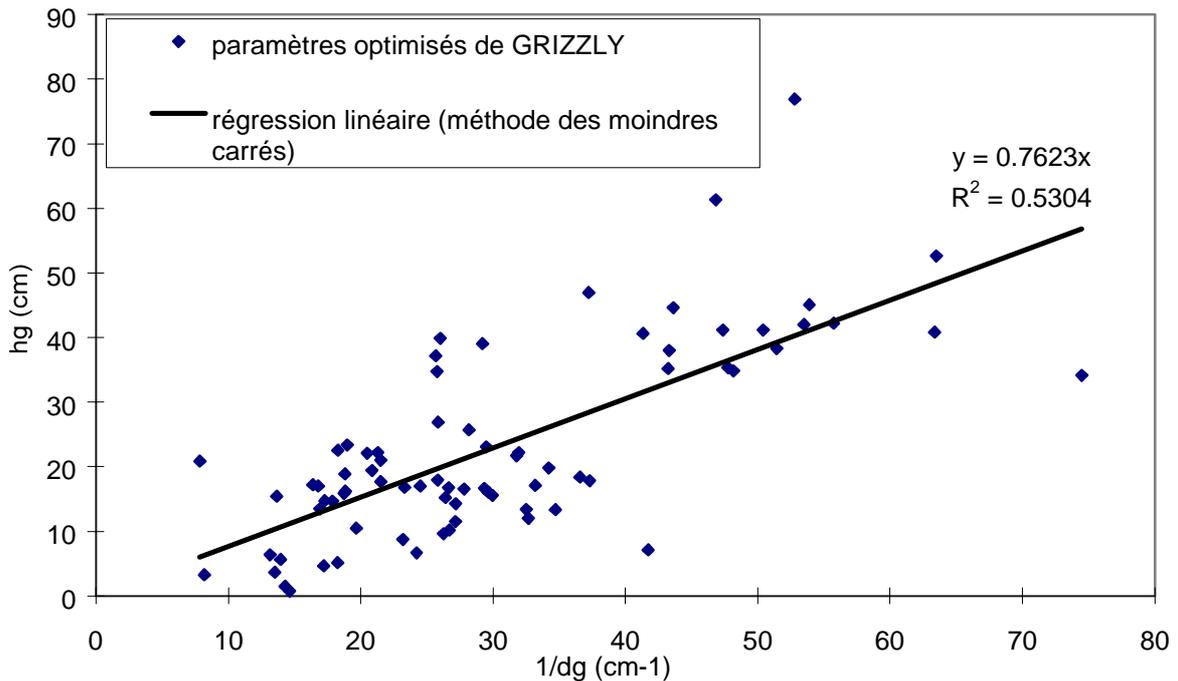


Figure 5

Etude de la corrélation existant entre h_g et d_g sur l'ensemble des sables de la base de données Grizzly.

On détermine γ par : $0,149/\gamma = 0,7623$, on trouve $\gamma = 0,195$. En utilisant cette valeur et la valeur de d_g optimisée, on peut calculer le paramètre d'échelle de la distribution cumulée de taille des pores r_g du sable éolien de Tchernobyl, on trouve : $r_g = 5,07 \cdot 10^{-3}$ cm.

Pour le sable de Tchernobyl, en supposant $\theta_{\text{sat}} = \varepsilon$, et en utilisant la valeur de r_g estimée, l'équation I-51 nous permet de calculer le paramètre d'échelle de la courbe caractéristique de rétention d'eau : $h_g = 29,4$ cm. Avec une valeur plus plausible de θ_{sat} , telle que $\theta_{\text{sat}}/\varepsilon = 0,9$ et en utilisant la valeur estimée du paramètre a (0,591), on trouverait : $h_g = 24,9$ cm.

L'IGS a réalisé des expériences sur des colonnes instrumentées de sable éolien provenant du site Pilote de Tchernobyl. Nous disposons donc de quelques données expérimentales pour s'assurer de la qualité de la prédiction de la courbe caractéristique de rétention d'eau. La Figure 6 représente les données expérimentales mesurées par l'IGS, le modèle de Van Genuchten dont les paramètres ont été estimés par la méthode d'Haverkamp et al., 2000, le modèle de Van Genuchten dont le paramètre d'échelle a été ajusté sur les données expérimentales (les paramètres de forme ayant été estimés) et enfin le modèle de Van Genuchten dont les paramètres d'échelle et de forme ont été ajustés :

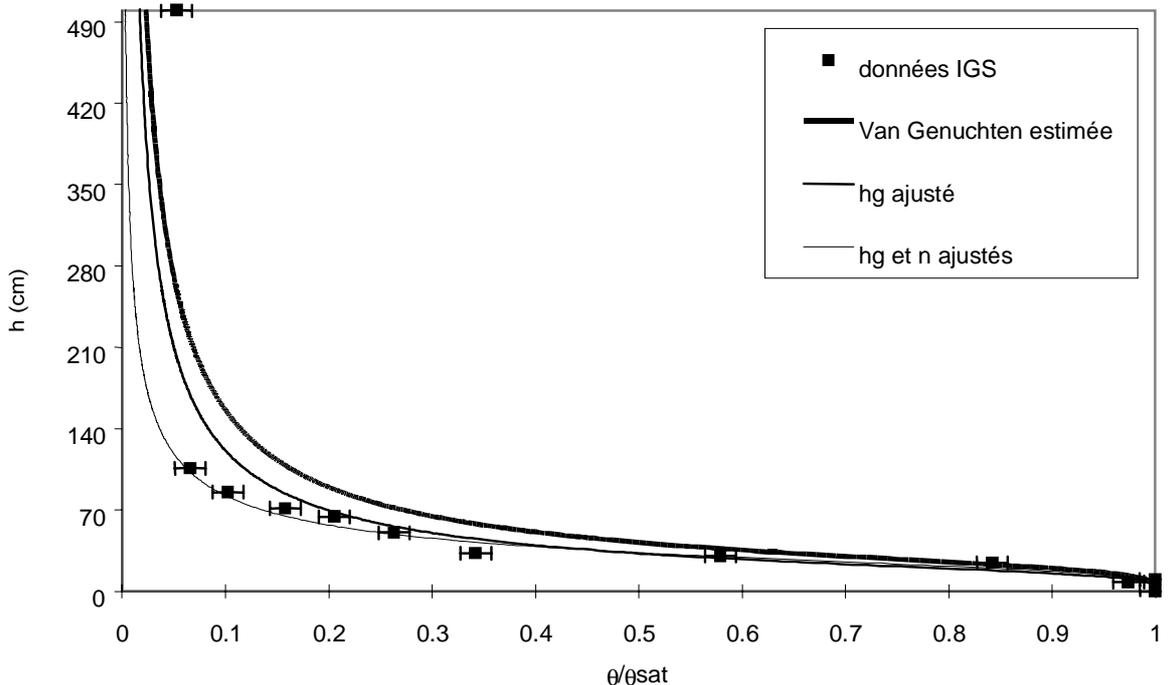


Figure 6

Illustration de la qualité de l'estimation des paramètres de forme et d'échelle du modèle de Van Genuchten pour la courbe de rétention d'eau du sable éolien de Tchernobyl.

Le Tableau 2 résume les valeurs des paramètres du modèle de Van Genuchten obtenues par estimation et/ou ajustement, le coefficient de corrélation R^2 est le critère retenu pour juger la qualité de l'estimation :

Van Genuchten	m	n	h_g (cm)	R ²
estimation complète	0,314	3,997	24,86	0,90
optimisation du paramètre d'échelle	0,314	3,997	19,32	0,96
optimisation complète	0,490	3,917	24,81	0,97

Tableau 2

Paramètres de forme et d'échelle du modèle de Van Genuchten estimés et optimisés sur les données expérimentales relatives au sable éolien de Tchernobyl. Les cases grisées indiquent les paramètres ayant été optimisés.

D'autre part, nous avons choisi le modèle de Brooks et Corey pour décrire la courbe caractéristique de conductivité hydraulique. Le paramètre de forme de la courbe a été estimé, on rappelle que $\eta = 4,18$. La conductivité hydraulique à saturation du sable éolien a été déterminée expérimentalement par l'IGS sur des échantillons prélevés sur le Site Pilote de Tchernobyl. La valeur moyenne mesurée est : $K_{sat} = 15 \pm 2$ cm/h.

L'IGS a réalisé des expériences sur des colonnes instrumentées de sable éolien provenant du site Pilote de Tchernobyl. Nous disposons donc de quelques données expérimentales pour s'assurer de la qualité de la prédiction de la courbe caractéristique de rétention d'eau. La Figure 7 représente les données expérimentales mesurées par l'IGS ainsi que le modèle de Brooks et Corey dont le paramètre de forme a été estimé par la méthode d'Haverkamp et al., 2000.

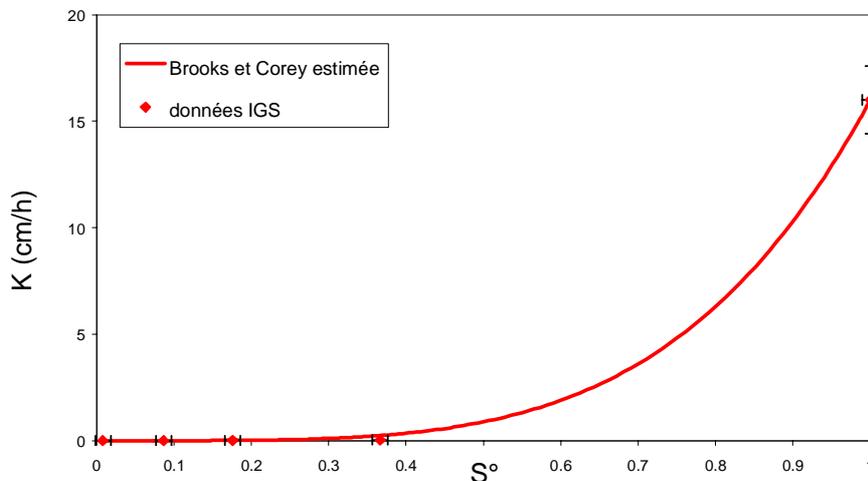


Figure 7

Illustration de la qualité de l'estimation des paramètres de forme et d'échelle du modèle de Brooks et Corey pour la courbe de conductivité hydraulique du sable éolien de Tchernobyl.

Malheureusement les données disponibles ne permettent pas vraiment de juger de la qualité de l'estimation du paramètre de forme. La valeur du coefficient de corrélation repose presque entièrement sur le dernier point (passant nécessairement par la courbe estimée). R² est donc très proche de 1 pour une valeur de η comprise entre 4 et 5.

ANNEXES II-3

CONDITIONS DES EXPERIENCES DE SORPTION DU CS EN TUBES A ESSAIS

Suivant le protocole décrit au chapitre II, les solutions de césium ont été préparées par dissolution d'un sel de CsCl dans l'eau synthétique de Tchernobyl. Les solutions de césium stable sont ensuite dopées avec la solution de traceur radioactif. L'activité des solutions de CsCl mises au contact du sable dans les tubes à essais est de l'ordre de 370 kBq/ml ou 0,01 $\mu\text{Ci/ml}$ de ^{134}Cs . La quantité en moles de Cs (césium stable contenu dans la source étalon et césium radioactif) ajoutée au moment du dopage est de l'ordre de 10^{-9} moles.

Pour l'estimation du temps de mise à l'équilibre, l'activité des solutions de CsCl mises au contact du sable dans les tubes à essais est de l'ordre de 180 kBq/ml ou 0,05 $\mu\text{Ci/ml}$ de ^{134}Cs . La première solution ne contenait pas de césium stable, la concentration en Cs est uniquement due à l'apport de Cs au moment du dopage, la concentration initiale en césium qui en résulte est $5 \cdot 10^{-10}$ mol/l. La seconde solution a été préparée par dissolution d'un sel de CsCl dans l'eau synthétique pour obtenir une concentration en césium dissout de $1,13 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Cette solution a été dopée de la même façon et l'apport en Cs est totalement négligeable par rapport à la quantité de Cs stable en solution. Nous avons choisi de déterminer le temps de mise à l'équilibre du système sol/solution pour deux concentrations radicalement différentes de façon à mettre éventuellement en évidence des mécanismes de sorption qui intéressent des catégories de sites de capacités différentes (Poinssot et al., 1999).

L'activité volumique initiale introduite dans les tubes est estimée pour chaque solution par comptage gammamétrique. Le compteur est régulièrement étalonné et la réponse du détecteur (en nombre de coups) est une fonction linéaire de l'activité totale contenue dans l'échantillon.

Le Tableau 3 donne les valeurs des concentrations totales en césium dissout dans les solutions préparées et mises en contact avec le sable, ainsi que les activités exprimées en nombre de coups enregistrés par seconde et par ml.

Concentration initiale [Cs] ₀ (mol/l)	Incertitude absolue mol/l	Activité volumique initiale A ₀ (coups/s/ml)
5 10⁻¹⁰	2 10⁻¹¹	43,76
1,0 10 ⁻⁹	7 10 ⁻¹⁰	107,67
7,5 10 ⁻⁹	1 10 ⁻⁹	115,95
1,02 10 ⁻⁷	2 10 ⁻⁸	107,06
1,09 10 ⁻⁷	7 10 ⁻¹⁰	148,44
5,40 10 ⁻⁷	7 10 ⁻¹⁰	150,93
1,09 10 ⁻⁶	4 10 ⁻¹⁰	151,31
1,01 10 ⁻⁵	4 10 ⁻⁷	111,35
1,02 10 ⁻⁴	2 10 ⁻⁶	112,37
1,13 10⁻⁴	2 10⁻⁸	43,54
1,029 10 ⁻³	9 10 ⁻⁶	111,10

Tableau 3

Concentration totale initiale de Cs en phase aqueuse et activité volumique des solutions préparées pour les essais en batchs (en gras les solutions préparées pour l'étude du temps de mise à l'équilibre)

ANNEXE II-4

PROTOCOLE DE FABRICATION DE L'EAU SYNTHETIQUE.

Pour 10 l d'eau synthétique :

- nettoyer soigneusement le bidon de stockage de l'eau
- prélever environ 1 l d'eau ultra pure Milli-Q pour dissoudre les sels
- peser 77,4 mg de CaCO_3 ; 50,8 mg de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 29,4 mg de KCl; 16,9 mg de K_2SO_4 et 40,1 mg de Na_2SO_4
- dissoudre les sels et compléter à 10 l d'eau ultra pure Milli-Q
- ajuster le pH à 6.5, avec quelques ml de H_2SO_4 à 0,1 mol/l
- mesurer la conductivité de la solution (de l'ordre de 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

On procédera ensuite à une vérification de la composition de l'eau par dosage des ions majeurs en électrophorèse capillaire par exemple. Les concentrations en ions majeurs doivent se trouver dans les gammes :

- $[\text{K}^+] = 5,9 \cdot 10^{-5} \pm 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$
- $[\text{Ca}^{2+}] = 7,7 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$
- $[\text{Na}^+] = 5,6 \cdot 10^{-5} \pm 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$
- $[\text{Mg}^{2+}] = 2,1 \cdot 10^{-5} \pm 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$
- $[\text{Cl}^-] = 4 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$
- $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-4} \pm 0,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

Les produits chimiques à utiliser pour fabriquer l'eau synthétique de Tchernobyl :

PRODUIT	MARQUE	CODE ARTICLE	COMMENTAIRES
CaCO_3	SDS	7470517	1 kg
$\text{MgSO}_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$	PROLABO	25165292	RT Normapur pour analyses (pur à 99.5 %), 1 kg
KCl	CARLO ERBA	471177	Pur à 99.5 %
K_2SO_4	PROLABO	26998296	RT Normapur pour analyses (pur à 99.5 %), 1 kg
Na_2SO_4	PROLABO	28111296	RECTAPUR (pur à 99 %)
H_2SO_4	CARLO ERBA	410374	96 %

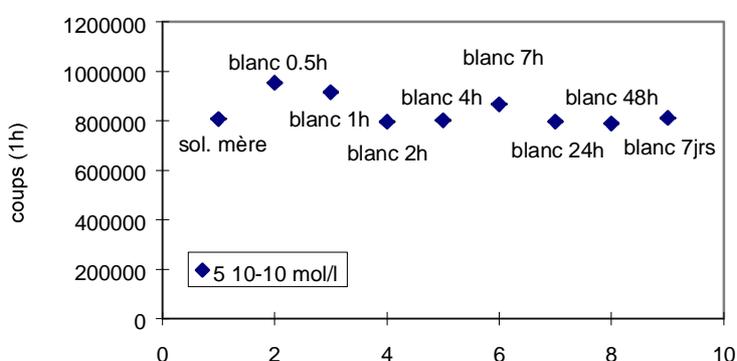
ANNEXES III

ANNEXE III-1

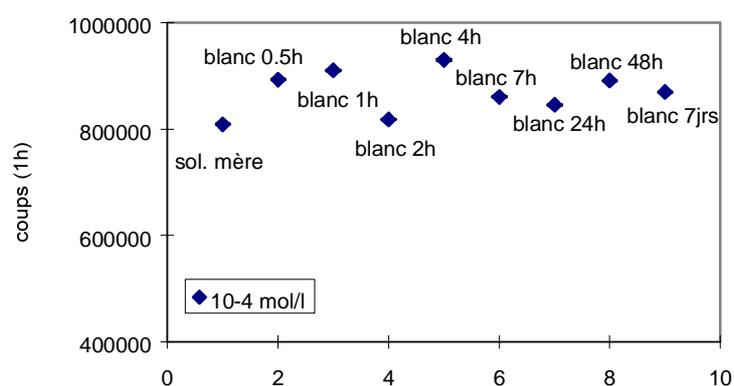
ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE SORPTION DU CS SUR LE SABLE ÉOLIEN DE PRIPYAT ZATON

Résultats de l'étude de la fixation sur les tubes en polycarbonates :

$5 \cdot 10^{-10}$ mol/l	coups	incertitude
sol. mère	808262	889
blanc 30 min	954118	1527
blanc 1h	916224	1466
blanc 2h	796442	876
blanc 4h	803208	1285
blanc 7h	867685	954
blanc 24h	796927	877
blanc 48h	789789	869
blanc 7jrs	811322	892



10 ⁻⁴ mol/l	coups	incertitude
sol. mère	809023	890
blanc 30 min	893340	1429
blanc 1h	910457	1457
blanc 2h	818251	900
blanc 4h	930106	1488
blanc 7h	860732	947
blanc 24h	845492	930
blanc 48h	891063	980
blanc 7jrs	869445	956



$C_0 = 5 \cdot 10^{-10}$ mol/l	temps contact	m	V	m/V	Volume prélevé	Activité volumique résiduelle	Concentration résiduelle
échantillon	(h)	(g)	(ml)	(g/ml)	(ml)	A (coups/s/ml)	$[Cs]_{aq}$ (mol/l)
(1) 30 min	0.5	10.069	9.97	1.01	5.07	0.21	1.1E-13
(2) 30 min	0.5	9.966	9.86	1.01	5.31	0.14	7.4E-14
(1) 1h	1	9.946	9.97	1.00	5.18	0.11	5.6E-14
(2) 1h	1	10.034	9.96	1.01	5.10	0.13	6.5E-14
(1) 2h	1.67	10.039	10.15	0.99	5.89	0.20	1.0E-13
(2) 2h	1.67	10.000	10.00	1.00	4.75	0.10	5.4E-14
(1) 4h	4	9.979	9.98	1.00	5.02	0.15	7.8E-14
(2) 4h	4	10.008	9.98	1.00	5.07	0.21	1.1E-13
(1) 7h	6	10.003	10.05	1.00	4.99	0.23	1.2E-13
(2) 7h	6	10.062	9.95	1.01	5.19	0.18	9.5E-14
(1) 24h	24.25	10.108	9.98	1.01	4.85	0.20	1.0E-13
(2) 24h	24.25	10.094	9.98	1.01	5.29	0.26	1.3E-13
(1) 48h	48	9.970	10.07	0.99	5.05	0.09	4.9E-14
(2) 48h	48	9.965	10.04	0.99	5.05	0.12	6.4E-14
(1) 7jrs	168	10.042	10.02	1.00	5.21	0.16	8.1E-14
(2) 7 jrs	168	10.043	9.97	1.01	5.07	0.22	1.1E-13

$C_0 = 10^{-4}$ mol/l	temps contact	m	V	m/V	Volume prélevé	Activité volumique résiduelle	Concentration résiduelle
Echantillon	(h)	(g)	(ml)	(g/ml)	(ml)	A (coups/s/ml)	$[Cs]_{aq}$ (mol/l)
(1) 30 min	0.5	10.021	9.94	1.01	5.03	9.08	2.36E-05
(2) 30 min	0.5	9.997	9.92	1.01	5.50	9.36	2.43E-05
(1) 1h	1	9.974	9.95	1.00	5.15	9.08	2.36E-05
(2) 1h	1	9.993	9.93	1.01	5.03	9.40	2.44E-05
(1) 2h	1.67	10.080	9.99	1.01	4.96	9.06	2.35E-05
(2) 2h	1.67	9.963	9.95	1.00	5.36	9.13	2.37E-05
(1) 4h	4	10.087	10.01	1.01	5.42	8.56	2.22E-05
(2) 4h	4	10.140	9.95	1.02	5.33	8.71	2.26E-05
(1) 7h	6	10.060	10.04	1.00	4.98	8.76	2.27E-05
(2) 7h	6	10.023	10.06	1.00	5.18	9.22	2.39E-05
(1) 24h	24.25	10.088	10.05	1.00	5.71	8.47	2.20E-05
(2) 24h	24.25	9.956	9.99	1.00	5.17	8.81	2.29E-05
(1) 48h	48	9.979	10.07	0.99	5.31	8.83	2.29E-05
(2) 48h	48	10.027	10.04	1.00	5.05	8.47	2.20E-05
(1) 7jrs	168	10.079	10.03	1.00	5.24	8.42	2.18E-05
(2) 7 jrs	168	9.977	10.01	1.00	5.27	8.25	2.14E-05

ANNEXES III-2

ISOTHERME DE SORPTION DU Cs SUR LE SABLE EOLIEN DE PRIPYAT ZATON

Isotherme de sorption du Cs sur le sable éolien : données chiffrées, expériences en tubes à essais

Nom échantillon	m	V	m/V	Vprélevé	Activité volumique résiduelle	Concentration résiduelle	Concentration fixée	Kd
	(g)	(ml)	(g/ml)	(ml)	A (coups/s/ml)	[Cs] _{aq} (mol/l)	[Cs] _s (mol/kg)	(l/kg)
5 10 ⁻¹⁰ M (2) 48h	9.97	10.07	0.99	5.05	0.09	4.9E-14	2.3E-11	478
5 10 ⁻¹⁰ M (1) 48h	9.97	10.04	0.99	5.05	0.12	6.4E-14	2.3E-11	362
10 ⁻⁹ M (1)	9.958	9.96	1.00	6.00	0.24	2.25E-12	9.7E-10	430
10 ⁻⁹ M (2)	9.919	10.05	0.99	5.88	0.26	2.41E-12	9.8E-10	406
10 ⁻⁹ M (3)	10.052	9.88	1.02	5.69	0.21	1.96E-12	9.5E-10	484
10 ⁻⁸ M (1)	10.046	10.06	1.00	6.09	0.21	1.33E-11	7.50E-09	562
10 ⁻⁸ M (2)	10.102	9.91	1.02	6.03	0.23	1.49E-11	7.34E-09	492
10 ⁻⁸ M (3)	9.994	9.96	1.00	5.69	0.20	1.29E-11	7.46E-09	577
10 ⁻⁷ M (1)	10.011	10.09	0.99	5.53	0.17	1.61E-10	1.03E-07	637
10 ⁻⁷ M (2)	9.982	9.99	1.00	5.79	0.18	1.70E-10	1.02E-07	601
10 ⁻⁷ M (3)	9.996	9.95	1.00	5.58	0.22	2.06E-10	1.01E-07	492
10 ⁻⁷ M (1)	9.798	10.4	0.94	7.03	1.12	8.25E-10	1.15E-07	139
10 ⁻⁷ M (2)	9.729	10	0.97	6.57	1.09	8.02E-10	1.11E-07	139
5 10 ⁻⁷ M (1)	9.7558	9.9	0.99	6.6	1.37	4.89E-09	5.43E-07	111
5 10 ⁻⁷ M (2)	9.8789	9.9	1.00	6.65	1.23	4.39E-09	5.37E-07	122
10 ⁻⁶ M (1)	9.869	9.9	1.00	6.4	1.17	8.44E-09	1.08E-06	128
10 ⁻⁶ M (2)	10.099	9.8	1.03	6.7	1.15	8.31E-09	1.05E-06	126
10 ⁻⁵ M (1)	10.030	10.09	0.99	5.83	0.91	8.29E-08	1.01E-05	122
10 ⁻⁵ M (2)	10.084	10.12	1.00	5.58	1.02	9.24E-08	1.00E-05	109
10 ⁻⁵ M (3)	10.171	10.03	1.01	5.66	0.99	9.00E-08	9.87E-06	110
10 ⁻⁴ M (1)	10.031	9.92	1.01	5.60	6.57	5.96E-06	9.50E-05	16
10 ⁻⁴ M (2)	10.085	10.03	1.01	5.63	6.86	6.23E-06	9.52E-05	15
10 ⁻⁴ M (3)	10.075	10.01	1.01	5.52	6.76	6.14E-06	9.53E-05	16
10 ⁻³ M (1)	10.095	10.05	1.00	5.66	20.45	1.89E-04	8.36E-04	4
10 ⁻³ M (2)	10.047	9.91	1.01	5.70	20.39	1.89E-04	8.29E-04	4
10 ⁻³ M (3)	9.945	9.97	1.00	5.90	18.27	1.69E-04	8.62E-04	5

ANNEXES III-3

FICHER D'ENTREE POUR LA MODELISATION DE L'ISOTHERME DE SORPTION DU Cs AVEC PHREEQC.

SOLUTION_MASTER_SPECIES

Cs Cs+ 0.0 132.905 132.905

EXCHANGE_MASTER_SPECIES

X X-

Y Y-

SOLUTION_SPECIES

Cs+ = Cs+

log_k = 0

Cs+ + Cl- = CsCl

log_k = -0.1385

EXCHANGE_SPECIES

X- = X-

log_k 0.0

X- + Cs+ = CsX

log_k 2.3

Y- = Y-

log_k 0.0

Y- + Cs+ = CsY

log_k 5.6

Y- + K+ = KY

log_k 0.0

SOLUTION 1

pH 6.4

temp 20

units mmol/kgw

Ca 0.077

C(+4) 0.07

Na 0.056

K 0.0588

Mg 0.021

Cl 0.04

S(6) 0.11

REACTION 1

Cs 1

1e-4 in 1000 steps

EQUILIBRIUM_PHASES

CO2(g) -3.5

```
EXCHANGE 1
X- 1.25e-2
Y- 2e-7
-equilibrate 1

PRINT
-reset false
-totals true
-exchange true

SELECTED_OUTPUT
-file isotherme-Cs.prn
-reset false
-step true

USER_PUNCH
-start
-headings [Cs]aq [Cs]fixé KD CsY CsX
10 PUNCH TOT("Cs") (MOL("CsY")+MOL("CsX"))
20 PUNCH (MOL("CsY")+MOL("CsX"))/TOT("Cs")
30 PUNCH MOL("CsY") MOL("CsX")
-end

END
```

ANNEXES III-4

FICHER D'ENTREE POUR LA MODELISATION D'UN PROFIL DE CONCENTRATION DE CS LE LONG DE LA COLONNE N°1.

Modèle à l'équilibre thermodynamique, profil enregistré au bout de 270 h :

TITLE injection de Cs dans la colonne de sable de Prypyat n°1 (profils)

SOLUTION_MASTER_SPECIES

Cs Cs+ 0.0 132.905 132.905

SOLUTION_SPECIES

Cs+ = Cs+
log_k = 0

EXCHANGE_MASTER_SPECIES

Y Y-
X X-

EXCHANGE_SPECIES

Y- = Y-
log_k = 0.0
X- = X-
log_k = 0.0
Y- + K+ = KY
log_k = 0.0
Y- + Cs+ = CsY
log_k = 5.6
X- + Cs+ = CsX
log_k = 2.3

SOLUTION 1-14 # colonne en équilibre avec l'eau d'alimentation

units mmol/l
pH 6.4
temp 25
Na 0.056
Ca 0.077
K 0.0588
Mg 0.021
Cl 0.04
S(6) 0.11

EQUILIBRIUM_PHASES

CO2(g) -3.5

EXCHANGE 1-14

X- 6.742e-2
Y- 5.4e-7
-equilibrate 1-14

END

```
SOLUTION 0 # eau d'alimentation + traceurs
  units    mmol/l
  pH       6.4
  temp     25
  Na       0.056
  Ca       0.077
  K        0.0588
  Mg       0.021
  Cl       0.04
  S(6)     0.11
  Cs       9.75e-5
```

```
EQUILIBRIUM_PHASES
  CO2(g) -3.5
```

```
TRANSPORT
  -cells 14
  -shifts 1
  -flow_direction forward
  -timest 122
  -boundary_conditions flux flux
  -diffc 4.1e-10
  -length 0.79e-2
  -disp 0.04e-2
```

```
PRINT
  -reset false
```

END

```
SOLUTION 0 # eau synthétique à nouveau
  units    mmol/l
  pH       6.4
  temp     25
  Na       0.056
  Ca       0.077
  K        0.0588
  Mg       0.021
  Cl       0.04
  S(6)     0.11
```

```
EQUILIBRIUM_PHASES
  CO2(g) -3.5
```

```
TRANSPORT
  -cells 14
  -flow_direction forward
  -timest 122
  -boundary_conditions flux flux
  -diffc 4.1e-10
  -length 0.79e-2
  -disp 0.04e-2
  -shifts 7975
  -punch_frequency 7975
  -punch_cells 1-14
```

```
-print_cells 1-14  
-print_frequency 7975
```

SELECTED_OUTPUT

```
-file col-sat_Cs_p570.prn  
-reset false  
-step true  
-time true  
-distance true
```

USER_PUNCH

```
-headings V/Vp mm [Cs]tot(mol/mm) CsY CsX Cs  
-start  
10 PUNCH (STEP_NO + 2)/14  
20 PUNCH DIST*1000  
30 PUNCH (MOL("CsY")+MOL("CsX")+TOT("Cs"))*0.33*2.011/10000  
40 PUNCH MOL("CsY")  
50 PUNCH MOL("CsX")  
60 PUNCH TOT("Cs")  
-end
```

END

Même cas avec une cinétique de sorption sur les sites particuliers ($k_s = 1/100 \text{ s}^{-1}$) :

TITLE injection de Cs dans la colonne de sable de Prypyat n°1 (profils)

SOLUTION_MASTER_SPECIES

```
Cs Cs+ 0.0 132.905 132.905
```

SOLUTION_SPECIES

```
Cs+ = Cs+  
log_k = 0
```

EXCHANGE_MASTER_SPECIES

```
X X-
```

EXCHANGE_SPECIES

```
X- = X-  
log_k = 0.0  
X- + Cs+ = CsX  
log_k = 2.3
```

RATES

```
Cs_sorption  
-start  
10 freesites = (5.4e-7 - M)/(5.4e-7)  
20 rs = 1/100*freesites*MOL("Cs+")  
30 rd = 1/(100*6.7705e9*5.4e-7)*M  
40 rate = -(rs-rd)  
50 moles = rate*time  
60 if (M-moles) < 0 then moles = M  
70 save moles  
-end
```

SOLUTION 1-14 # colonne en équilibre avec l'eau d'alimentation

```

units    mmol/l
pH       6.45
temp     25
Na       0.056
Ca       0.077
K        0.0588
Mg       0.021
Cl       0.04
S(6)    0.11

```

```

EQUILIBRIUM_PHASES
CO2(g) -3.5

```

```

EXCHANGE 1-14
X- 6.742e-2
-equilibrate 1-14

```

```

KINETICS 1-14
Cs_sorption
-formula CsCl
-m 0.0
-tol 1e-10
-step_divide 1000

```

END

```

SOLUTION 0 # eau d'alimentation + traceurs
units    mmol/l
pH       6.45
temp     25
Na       0.056
Ca       0.077
K        0.0588
Mg       0.021
Cl       0.04
S(6)    0.11
Cs       9.75e-5

```

```

EQUILIBRIUM_PHASES
CO2(g) -3.5

```

```

TRANSPORT
-cells 14
-shifts 1
-flow_direction forward
-timest 122
-boundary_conditions flux flux
-diffc 4.1e-10
-length 0.79e-2
-disp 0.04e-2

```

```

PRINT
-reset false

```

END

```

SOLUTION 0 # Original solution reenters
units    mmol/l
pH       6.45
temp     25
Na       0.056
Ca       0.077

```

```

K          0.0588
Mg         0.021
Cl         0.04
S(6)      0.11

```

EQUILIBRIUM_PHASES

```

CO2(g)    -3.5

```

TRANSPORT

```

-cells 14
-flow_direction forward
-timest 122
-boundary_conditions flux flux
-diffc 4.1e-10
-length 0.79e-2
-disp 0.04e-2
-shifts 7975
-punch_frequency 7975
-punch_cells 1-14
-print_cells 1-14
-print_frequency 7975

```

SELECTED_OUTPUT

```

-file col-sat_Cs_p570.prn
-reset false
-step true
-time true
-distance true

```

USER_PUNCH

```

-headings V/Vp mm [Cs]tot(mol/mm) CsY CsX Cs
-start
10 PUNCH (STEP_NO + 1)/14
20 PUNCH DIST*1000
30 PUNCH (KIN("Cs_sorption")+MOL("CsX")+TOT("Cs"))*0.33*2.011/10000
40 PUNCH KIN("Cs_sorption")
50 PUNCH MOL("CsX")
60 PUNCH TOT("Cs")
-end

```

END

ANNEXES III-5

FICHER D'ENTREE POUR LA MODELISATION DE LA COURBE DE PERCEE DU CS AVEC PHREEQC.

Modèle à l'équilibre thermodynamique :

TITLE injection de traceurs dans la colonne de sable de Prypyat n°2
(courbe de percée Cs)

SOLUTION_MASTER_SPECIES

Cs Cs+ 0.0 132.905 132.905

SOLUTION_SPECIES

Cs+ = Cs+
log_k = 0

EXCHANGE_MASTER_SPECIES

X X-
Y Y-

EXCHANGE_SPECIES

X- = X-
log_k = 0.0
X- + Cs+ = CsX
log_k = 2.3
Y- = Y-
log_k = 0.0
Y- + K+ = KY
log_k = 0.0
Y- + Cs+ = CsY
log_k = 5.6

SOLUTION 1-14 # colonne en équilibre avec l'eau d'alimentation

units mmol/l
pH 6.4
temp 25
Na 0.0565
Ca 0.077
K 0.0588
Mg 0.0206
Cl 0.039
S(6) 0.109

EQUILIBRIUM_PHASES

CO2(g) -3.5

EXCHANGE 1-14

X- 6.742e-2
Y- 5.4e-7
-equilibrate 1-14

END

SOLUTION 0 # eau d'alimentation + traceurs

units mmol/l

```
pH          6.4
temp       25
Na         0.0565
Ca         0.077
K          0.0588
Mg         0.0206
Cl         0.039
S(6)      0.109
Cs         9.8e-5
EQUILIBRIUM_PHASES
CO2(g)    -3.5
TRANSPORT
-cells    14
-shifts   1
-flow_direction forward
-timest   122
-boundary_conditions flux flux
-diffc    4.1e-10
-length   0.79e-2
-disp     0.04e-2

PRINT
-reset   false
END

SOLUTION 0 # Original solution reenters
units    mmol/l
pH       6.4
temp     25
Na       0.0565
Ca       0.077
K        0.0588
Mg       0.0206
Cl       0.039
S(6)    0.109
EQUILIBRIUM_PHASES
CO2(g)   -3.5
TRANSPORT
-shifts  168000
-punch_frequency 1000
-punch_cells 14
-print_cells 14
-print_frequency 1000
SELECTED_OUTPUT
-file    col-sat_Cs-cp.prn
-reset   false
-step    true
-time    true

USER_PUNCH
-headings V/Vp      [Cs] aq (mol/l)
-start
10 PUNCH (STEP_NO + 1.5) / 14
20 PUNCH TOT("Cs")
-end

END
```

ANNEXES IV

ANNEXE IV

FICHER D'ENTREE POUR LA MODELISATION D'UN PROFIL DE CONCENTRATION DE SR LE LONG DE LA COLONNE N°14.

Colonne n°14 : simulation du profil de Sr enregistré au bout de 157 h :

```

TITLE Transport du Sr dans la colonne de sable de Prypyat n°14 (non saturée)
# prise en compte de l'echange isotopique et de la compétition avec cations en
solution
# base de données Phreeqc pour les constantes d'échanges (sauf Sr2+)
# MIM

SOLUTION_MASTER_SPECIES
Iso      Iso+2      0.0      Iso      85

SOLUTION_SPECIES
Iso+2 = Iso+2
log_k = 0

Iso+2 + Cl- = IsoCl+
log_k = 0.2

Iso+2 + 2Cl- = IsoCl2
log_k = 0

Iso+2 + H2O = IsoOH+ + H+
log_k      -13.290
-gamma     5.0000      0.0000

Iso+2 + CO3-2 + H+ = IsoHCO3+
log_k      11.509
delta_h    2.489      kcal
-analytic  104.6391      0.04739549      -5151.79      -38.92561      563713.9
-gamma     5.4000      0.0000

Iso+2 + CO3-2 = IsoCO3
log_k      2.81
delta_h    5.22      kcal
-analytic  -1.019      0.012826

Iso+2 + SO4-2 = IsoSO4
log_k      2.290
delta_h    2.080      kcal

PHASES

SrCl2(s)
SrCl2:6H2O = Sr+2 + 2Cl- + 6H2O
log_k = -0.66

IsoCl2(s)
IsoCl2:6H2O = Iso+2 + 2Cl- + 6H2O
log_k = -0.66

EXCHANGE_MASTER_SPECIES

```

X X-

EXCHANGE_SPECIES

X- = X-

log_k 0.0

Sr+2 + 2X- = SrX2

log_k 2.6

Iso+2 + 2X- = IsoX2

log_k 2.6

SOLUTION 0

units mmol/kgw

pH 6.4

temp 25

Ca 7.73e-2

Mg 2.06e-2

K 5.88e-2

Na 5.65e-2

Cl 4e-2

S(6) 1.1e-1

EQUILIBRIUM_PHASES

CO2(g) -3.5

END

SOLUTION 1-173

units mmol/kgw

pH 6.4

temp 25

Ca 7.73e-2

Mg 2.06e-2

K 5.88e-2

Na 5.65e-2

Cl 4e-2

S(6) 1.1e-1

Sr 1e-3

EQUILIBRIUM_PHASES

CO2(g) -3.5

EXCHANGE 1-173

-equilibrate 1-173

X- 9.47e-4 #2*Stot (Langmuir) ajusté en fonction de m/V

END

TRANSPORT

-cells 86

-shifts 4200

-time_step 90.9

-flow_direction forward

-boundary_conditions flux flux

-lengths 0.155e-2

-dispersivities 0.04e-2

-diffusion_coefficient 4.1e-10

-punch_cells 1-173

-punch_frequency 4200

-print_cells 1-173

```
-print_frequency 4200
-stagnant 1 5.28e-5 0.17 0.02
```

PRINT

```
-reset false
-exchange true
-totals true
```

SELECTED_OUTPUT

```
-file coln°14-lessivage.prn
-reset false
-step true
-distance true
```

USER_PUNCH

```
-headings mm [Sr] [Ca] SrX2
-start
10 PUNCH DIST*1000
20 PUNCH TOT("Sr")
40 PUNCH TOT("Ca")
50 PUNCH MOL("SrX2")
-end
```

END

SOLUTION 0

```
units mmol/kgw
pH 6.4
temp 25
Ca 7.73e-2
Mg 2.06e-2
K 5.88e-2
Na 5.65e-2
Cl 4e-2
S(6) 1.1e-1
Iso 1.45e-6
```

EQUILIBRIUM_PHASES

```
CO2(g) -3.5
```

TRANSPORT

```
-cells 86
-shifts 2
-time_step 90.9
-flow_direction forward
-boundary_conditions flux flux
-lengths 0.155e-2
-dispersivities 0.04e-2
-diffusion_coefficient 4.1e-10
-punch_cells 1-173
-punch_frequency 2
-print_cells 1-173
-print_frequency 2
-stagnant 1 5.28e-5 0.17 0.02
```

END

SOLUTION 0

```
units mmol/kgw
pH 6.4
temp 25
```

Ca 7.73e-2
Mg 2.06e-2
K 5.88e-2
Na 5.65e-2
Cl 4e-2
S(6) 1.1e-1

EQUILIBRIUM_PHASES

CO2(g) -3.5

TRANSPORT

-cells 86
-shifts 6226
-time_step 90.9
-flow_direction forward
-boundary_conditions flux flux
-lengths 0.155e-2
-dispersivities 0.04e-2
-diffusion_coefficient 4.1e-10
-punch_cells 1-173
-punch_frequency 6226
-print_cells 1-173
-print_frequency 6226
-stagnant 1 5.28e-5 0.17 0.02

PRINT

-reset false
-exchange true
-totals true

SELECTED_OUTPUT

-file coln°14.prn
-reset false
-step true
-distance true
-pH true

USER_PUNCH

-headings n°cell V/Vp [Sr_85] [Sr] [Ca] IsoX2 Iso
-start
10 PUNCH CELL_NO
20 PUNCH ((STEP_NO + 1)/96.12)
30 PUNCH (TOT("Iso") + MOL("IsoX2"))
40 PUNCH TOT("Sr")
50 PUNCH TOT("Ca")
60 PUNCH MOL("IsoX2")
70 PUNCH TOT("Iso")
-end

END