

IRSNINSTITUT
DE RADIOPROTECTION
ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

Transfert de l'iode dans l'argilite de Tournemire

Charles WITTEBROODT

Mars 2009

ISRN/IRSN-2011/

Laboratoire de recherche sur le stockage géologique et les
transferts dans les sols

Université de Montpellier 2
Sciences et Techniques du Languedoc
UFR des Sciences

THESE

présentée pour obtenir le grade de

**Docteur en Géosciences
de l'Université de Montpellier-2**

par

Charles WITTEBROODT

Transfert de l'iode dans l'argilite de Tournemire

**Soutenance prévue le 12 mars 2009
devant le jury**

Rapporteurs : M. Pierre de Cannière (SCK/CEN, Mol, Belgique)
M. Urs Mäder (Université de Bern, Suisse)

Examineurs : Mme Denise Stammose (IRSN, FAR)
M. Philippe Pezard (Université de Montpellier-2)
M. Sébastien Savoye (CEA, Saclay)
M. Philippe Guze (Université de Montpellier-2)

Invité : M. Michaël Descostes (CEA, Saclay)

Remerciements

Ce travail de thèse, financé par l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), est le fruit d'un travail collectif réalisé au sein de l'équipe du Laboratoire de Recherche sur le Stockage géologique des déchets et les transferts dans les Sols (LR2S) du centre IRSN de Fontenay-aux-Roses.

Je tiens, en premier lieu, à remercier vivement mes deux directeurs de thèse, Philippe Gouze et Sébastien Savoye, pour la confiance qu'ils m'ont accordée en me proposant de travailler sur ce sujet de recherche. Leur soutien, toujours présent, et les suggestions avisées qu'ils m'ont prodigué durant ces trois années m'ont permis de mener à bien ce travail de thèse.

Mes plus chaleureux remerciements s'adressent également à Denise Stammose, chef du LR2S, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour m'avoir encouragé dans les périodes les plus délicates de ce doctorat.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs Pierre De Cannière et Urs Mäder qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail de thèse en tant que rapporteur, ainsi qu'à Monsieur Philippe Pezard qui a accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Catherine Beaucaire, Monsieur Philippe Jacquier, Monsieur Bernard Grenut et Monsieur Michaël Descostes, du CEA, pour leurs commentaires enrichissants et pour les discussions approfondies que nous avons eues ensemble.

Un grand merci à tous mes collègues du LR2S et du BERIG qui m'ont soutenu et encouragé durant ces trois années de thèse : Aurélie, Nadia, Julia, les deux Magalie, Françoise, Anne-Marie, Angélique, Majda, Isabelle, Elisabeth, Nathalie, Vannapha, Claire-Marie, les deux Sylvain, Matthieu, Olivier, François, Gilles, Benoît, Justo, les deux Pierre, Jean-Michel, Fethi, Joachim, Jean-Dominique, Christophe, Vincent, Laurent, Karim, Jean-Claude, Guillaume, Julien, Paul-Louis, Stéphane et Lionel.

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement ma famille, mes amis et Alexandra pour m'avoir encouragé, soutenu et surtout supporté durant ces trois années de doctorat.

Sommaire

Introduction Générale.....	3
Chapitre I : Etude bibliographique	7
I-1 - Les argiles	7
I-1.1) L'argilite de Tournemire	7
I-1.2) Structure et propriétés de surface des argiles	10
I-2 - La diffusion	17
I-2.1) Diffusion moléculaire en solution aqueuse	17
I-2.2) Diffusion en milieu poreux	19
I-2.3) Diffusion couplée à des interactions chimiques	20
I-3 - Transfert de l'iode dans les sols et les roches	21
I-3.1) L'élément iode.....	21
I-3.2) L'iode 129	23
I-3.3) Comportement de l'iode vis à vis des sols et des roches	23
I-3.4) Comportement des iodures vis à vis des roches argileuses	27
Chapitre II : Protocoles expérimentaux.....	33
II-1 - Système Roche-Eau.....	33
II-1.1) Echantillons de roches.....	33
II-1.2) Solutions synthétiques.....	35
II-2 - Expériences en réacteur fermé de type batch	36
II-2.1) Principes des expériences en réacteur fermé.....	36
II-2.2) Protocole expérimental.....	37
II-2.3) Résultats et interprétations des expériences en réacteur fermé	40
II-3 - Expériences de diffusion radiale	45
II-3.1) Principe des expériences de diffusion radiale	45
II-3.2) Dispositif et protocole expérimental	45
II-3.3) Résultats et interprétations des expériences de diffusion radiale	50
II-4 - Expérience de <i>through diffusion</i>	56
II-4.1) Principe des expériences de <i>through diffusion</i>	56
II-4.2) Dispositif et protocole expérimental	56
II-4.3) Résultats et interprétations des expériences de <i>through diffusion</i>	60
Chapitre III : Interprétations et discussion	71
III-1 - Etude de la rétention des ions iodures sur l'argilite de Tournemire : Expériences en réacteur fermé.....	71
III-2 - Etude de la migration des ions iodures au sein de la matrice argileuse de Tournemire : Expériences de diffusion	73
III-2.1) Comparaison des valeurs de porosité	73
III-2.2) Comparaison des valeurs de coefficient de diffusion effectif	81
III-3 - Discussion	85
III-3.1) Diffusion radiale et <i>through-diffusion</i>	86
III-3.2) Comparaison des coefficients de diffusion effectifs $D_{e(I-)}$ et $D_{e(Br-)}$	87
III-3.3) Test des mécanismes proposés dans la littérature	89
Conclusion générale	95

Introduction Générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre général de la gestion à long terme des déchets radioactifs. Générés par l'utilisation de matières radioactives dans des secteurs aussi variés que la production d'électricité, l'industrie agro alimentaire ou la recherche médicale, ces déchets potentiellement dangereux pour l'homme et son environnement constituent une préoccupation majeure et font l'objet d'une attention toute particulière de la part des autorités responsables en matière de sûreté nucléaire.

En fonction des critères d'intensité de rayonnement et de période radioactive associés aux radioéléments qu'ils contiennent, les déchets radioactifs sont gérés suivant différents modes de traitement.

Le principe de stockage en surface a par exemple été adopté pour les déchets de faible et moyenne activité à vie courte dans le but de les isoler de la biosphère pendant la période nécessaire à leur décroissance radioactive. En revanche, les déchets radioactifs de haute ou de moyenne activité à vie longue (HA-MAVL), actuellement entreposés chez leurs producteurs respectifs, ne bénéficient pas, à ce jour, de solution de gestion.

Les pouvoirs publics ont mandatés, par le biais de la loi du 28 juin 2006, deux organismes publiques, le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) et l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs (ANDRA) afin qu'ils poursuivent les recherches et études pour la gestion durable des déchets HA-MAVL, selon les trois axes complémentaires suivants :

- la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans les déchets ;
- le stockage réversible en couche géologique profonde ;
- l'entreposage qui consiste à placer ces déchets dans une installation aménagée en surface ou à faible profondeur.

Le stockage des déchets HA-MAVL en couche géologique profonde consiste à placer ces déchets au sein d'une installation souterraine, située à plusieurs centaines de mètres de profondeur, dans le but de les isoler de l'homme et de son environnement sur des durées permettant la décroissance radioactive des isotopes qu'ils contiennent. Le principe d'un tel stockage repose sur le concept de barrières multiples dont l'objectif est de s'opposer à la dispersion des polluants radioactifs dans l'environnement.

La première barrière mise en œuvre est constituée par la matrice du colis de déchet.

La barrière dite ouvragée représente la structure du site de stockage dans laquelle sont stockés les colis de déchets.

La barrière dite géologique, représente quant à elle la formation géologique dans laquelle est implantée l'installation de stockage. Elle constitue donc la dernière protection vis à vis d'une éventuelle pollution radioactive de la biosphère.

En charge de mener le projet industriel français de stockage en milieu géologique profond des déchets HA-MAVL, l'ANDRA a conduit des recherches sur divers milieux hôtes potentiels et a initié en 1999 la construction d'un laboratoire souterrain de recherche dans la formation argileuse du Callovo-Oxfordien, dans l'Est de la France, en Meuse/Haute-Marne.

Comme pour toute installation nucléaire, la sûreté d'un stockage de déchets radioactifs fait l'objet d'une expertise par l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), à la demande de l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN).

Pour asseoir cette expertise, l'IRSN mène depuis 1988 des programmes de recherche indépendants de ceux de l'ANDRA sur les roches argileuses du massif de Tournemire (Aveyron), de caractéristiques proches de celles du Callovo-Oxfordien.

L'un des indicateurs utilisés pour évaluer la sûreté d'un site de stockage souterrain repose sur l'évaluation des temps de migration des radioéléments à travers la roche et vers la biosphère.

Les formations argileuses indurées, de par la nature et l'agencement de leurs minéraux ainsi que par leur forte compacité, présentent pour la plupart les qualités requises pour assurer un confinement efficace des radionucléides.

En effet, leur très faible teneur en eau (moins de 10% en masse) et la très petite taille de leurs pores (quelques nanomètres) en font une roche très peu perméable où les circulations d'eau, en l'absence de fracturation, sont très faibles. Dans ces conditions, le mécanisme de transfert majoritaire des radioéléments est essentiellement limité au lent processus de diffusion moléculaire.

Par ailleurs, ce type de roche est constitué de minéraux argileux porteurs de charges négatives ayant la propriété de pouvoir retenir fortement à leur surface les radioéléments chargés positivement.

Ainsi, les roches argileuses présentent des caractéristiques qui sont favorables à une lente migration des radionucléides en leur sein.

Cependant, les plus mobiles d'entre eux sont capables de diffuser progressivement à travers la couche argileuse pour atteindre les encaissements en moins d'un million d'années. Parmi ces radionucléides susceptibles de migrer de l'installation de stockage vers la biosphère, on trouve l'iode-129 (^{129}I), le chlore-36 (^{36}Cl) et dans une moindre mesure le sélénium-79 (^{79}Se).

De par sa très grande durée de vie et de par sa très faible affinité envers le milieu argileux, l'iode-129 est un des radioéléments les plus pénalisants en terme de sûreté d'une installation de stockage en formation géologique profonde. La caractérisation précise de ses propriétés de diffusion et de rétention à travers les roches argileuses est donc indispensable.

Du fait des conditions réductrices prévalant dans les roches argileuses, l'iode 129 se trouve sous forme anionique (Bazer-Bachi, 2005). Par conséquent, sa rétention par les minéraux argileux chargés négativement qui constituent l'argile est considérée comme nulle. De plus, la diffusion des anions dans les milieux argileux compacts se trouve régentée par un phénomène d'exclusion anionique. En effet, de par les phénomènes de répulsion électrostatique qui existent entre les espèces anioniques et les minéraux argileux, la diffusion des anions va être limitée à une « porosité accessible », inférieure à la porosité totale de la roche (Put et De Cannière, 1994). De ce fait, la possibilité pour l'iode d'accéder à un potentiel site de fixation se trouve également limitée.

Cependant, plusieurs études de diffusion d'iode menées à travers des échantillons de différentes roches argileuses indurées, dont l'argilite de Tournemire, indiquent que la migration de l'iode à travers la matrice argileuse peut se trouver être retardée par un phénomène de rétention encore mal défini (Van Loon *et al.*, 2003a, b ; Savoye *et al.*, 2006a ; Bazer-Bachi *et al.*, 2006 ; Descostes *et al.*, 2008).

Les simulations réalisées par l'ANDRA (2005) (dans Altmann, 2008) montrent qu'une rétention ($K_D = 1 \text{ mL.g}^{-1}$) de l'iode-129 par la barrière ouvragée argileuse aurait un fort impact sur les flux totaux d'iode-129 traversant le toit de la couche du Callovo-Oxfordien (Figure 1).

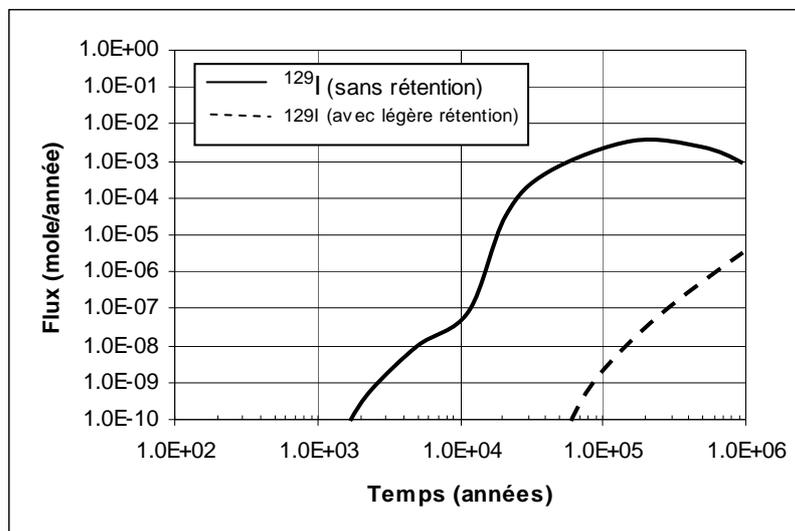


Figure 1 : Exemple de l'effet d'une rétention non nulle sur le flux d' ^{129}I traversant le toit de la couche du Callovo-Oxfordien (d'après Altmann, 2008)

Ainsi, il apparaît qu'une meilleure compréhension du transport diffusif de l'iode dans les roches argileuses, impliquant une caractérisation plus détaillée des potentiels phénomènes de rétention de cette espèce et l'identification des différentes phases mises en jeu, constitue un domaine de recherche important pour l'évaluation de la sûreté d'un stockage de déchets HA-MAVL en couche géologique profonde.

C'est dans ce contexte que l'IRSN a diligenté cette thèse afin d'étudier la migration de l'iode au sein d'une roche argileuse aux propriétés proches de celle étudiée par l'ANDRA : l'argilite de Tournemire. Pour ce faire, il est proposé de réaliser plusieurs types d'expériences visant à comparer le comportement diffusif des iodures à ceux de deux autres traceurs : un anion conservatif, le bromure et un traceur de l'eau, l'eau tritiée.

Dans un premier temps, la comparaison des paramètres diffusifs d'un traceur ayant accès à la totalité de la porosité de la roche, comme l'eau tritiée, à ceux des iodures nous permettra de confirmer si la diffusion des iodures est influencée par le phénomène d'exclusion anionique.

Dans un deuxième temps, une potentielle rétention des iodures par l'argilite de Tournemire pourra être mise en évidence en comparant leur comportement diffusif à celui d'un anion considéré comme non réactif de référence comme le bromure. Enfin, lors des différents travaux réalisés durant cette thèse, certains paramètres expérimentaux tels que les concentrations initiales en iodure, l'intensité de la force ionique ou la présence d'une espèce anionique supplémentaire en solution seront adaptés en fonction du type d'expérience réalisée et ce, afin d'étudier l'influence qu'ils peuvent exercer sur la diffusion des iodures au sein de la matrice argileuse de Tournemire.

Le plan de ce mémoire de thèse s'articule autour de trois grands axes. La première partie est dédiée à une revue de la littérature concernant d'une part la structure et les propriétés des argiles et, d'autre part, la description de la diffusion en milieux poreux et un état de l'art des différentes études portant sur la migration de l'iode dans les milieux argileux compacts. Cette première partie est ponctuée par une définition plus précise des objectifs de ce travail de thèse, définis à la lumière de l'étude bibliographique réalisée auparavant.

La deuxième partie est consacrée à la caractérisation des matériels et méthodes d'investigation mis en œuvre pour étudier le comportement diffusif des iodures au travers de l'argilite de Tournemire et à la présentation de l'ensemble des résultats des expériences réalisées en ce sens.

Enfin, dans la troisième partie, les différents résultats obtenus seront discutés et comparés à ceux mentionnés dans la littérature.

Chapitre I : Etude bibliographique

Ce chapitre a pour but de préciser (1) les principales caractéristiques du matériau utilisé, l'argilite de Tournemire, en décrivant la structure des minéraux argileux et leurs propriétés de surface, (2) le mécanisme de transfert majoritaire d'un radioélément au sein d'une matrice argileuse, à savoir la diffusion, et (3) les différents paramètres pouvant influencer le comportement des ions iodures vis-à-vis des sols et des roches. Ce premier chapitre présentera également un état de l'art des différents travaux portant sur la migration de l'iode dans les milieux argileux compacts ainsi que la définition des objectifs de ce travail de thèse.

I-1 - Les argiles

I-1.1) L'argilite de Tournemire

I-1.1.1) La station expérimentale de Tournemire

Le site de la station expérimentale de Tournemire se situe sur la commune de Tournemire, village aveyronnais situé à 25 km au sud de Millau et 120 km au nord de Montpellier. Accessible *via* un ancien tunnel ferroviaire de 1885 m de long, la station se trouve au sein d'une épaisse couche argileuse de 250 m d'épaisseur composée d'argilites et de marnes indurées des formations jurassiques du bassin des Grands Causses (Figure 2).

Le site de Tournemire correspond à une structure monoclinale simple formée, à grande échelle, par trois grandes couches : une couche inférieure calcaire et dolomitique d'environ 300 m d'épaisseur, la couche argileuse et une couche supérieure calcaire et dolomitique de plus de 300 m qui constitue l'ossature morphostructurale du causse du Larzac (Cabrera *et al.*, 2001).

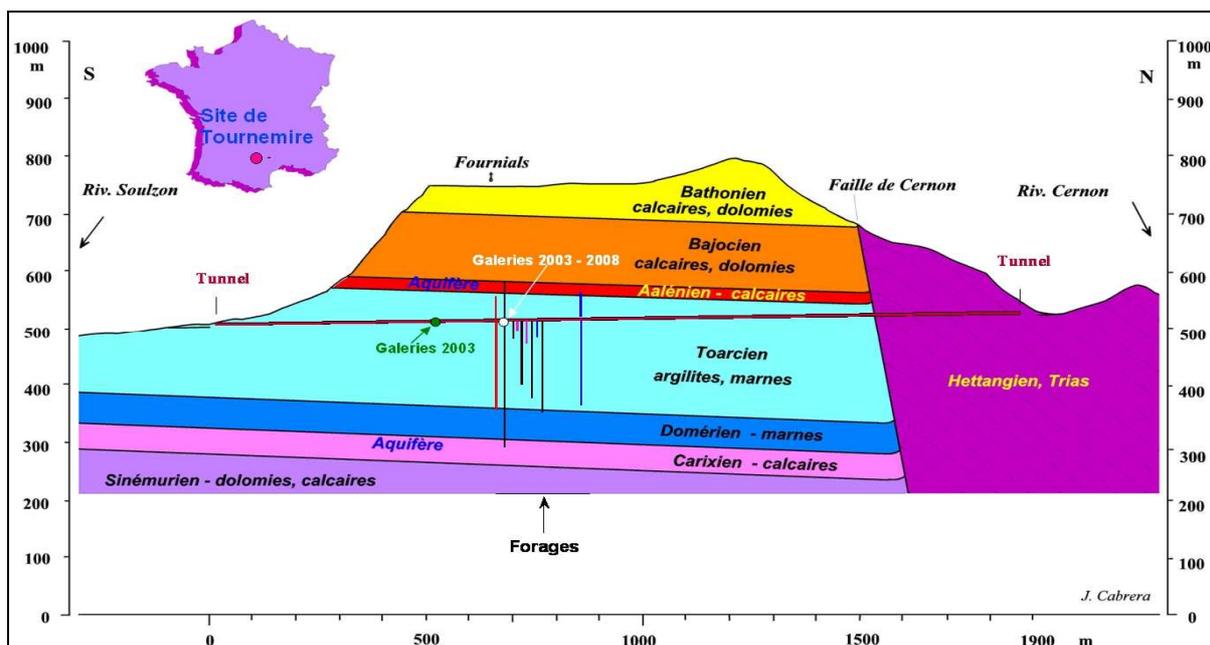


Figure 2 : Coupe géologique schématique du massif de Tournemire

Outre la facilité d'accès au milieu argileux, le site de Tournemire présente plusieurs avantages. Cette formation argileuse indurée présente plusieurs analogies avec celle du site de Bure qui constitue la formation hôte du laboratoire de recherche souterrain de l'ANDRA. La couche argileuse est en effet encadrée par deux aquifères calcaires ; en revanche, elle est limitée par une grande faille régionale hydrauliquement active ce qui permet l'analyse de son impact hydraulique. De plus, la présence d'une fracturation d'origine tectonique au sein de la couche argileuse permet d'aborder l'évaluation du transfert de fluide le long de discontinuités de type fracture. Concernant le champ proche, les perturbations induites par les récents travaux de creusement des galeries peuvent être comparées à celles occasionnées il y a plus de cent ans par la réalisation du tunnel ferroviaire (Cabrera *et al.*, 2001).

La caractérisation des propriétés de confinement de l'argilite de Tournemire s'appuie sur des études géologiques, hydrogéologiques, hydrogéo-chimiques, géomécaniques et géophysiques réalisées *in situ* et en laboratoire. A cet effet, près de 180 forages ont été réalisés dans le tunnel et dans les galeries depuis 1990.

I-1.1.2) Stratigraphie du site

La Figure 3 présente la colonne stratigraphique simplifiée de la région de Tournemire (Cabrera *et al.*, 2001).

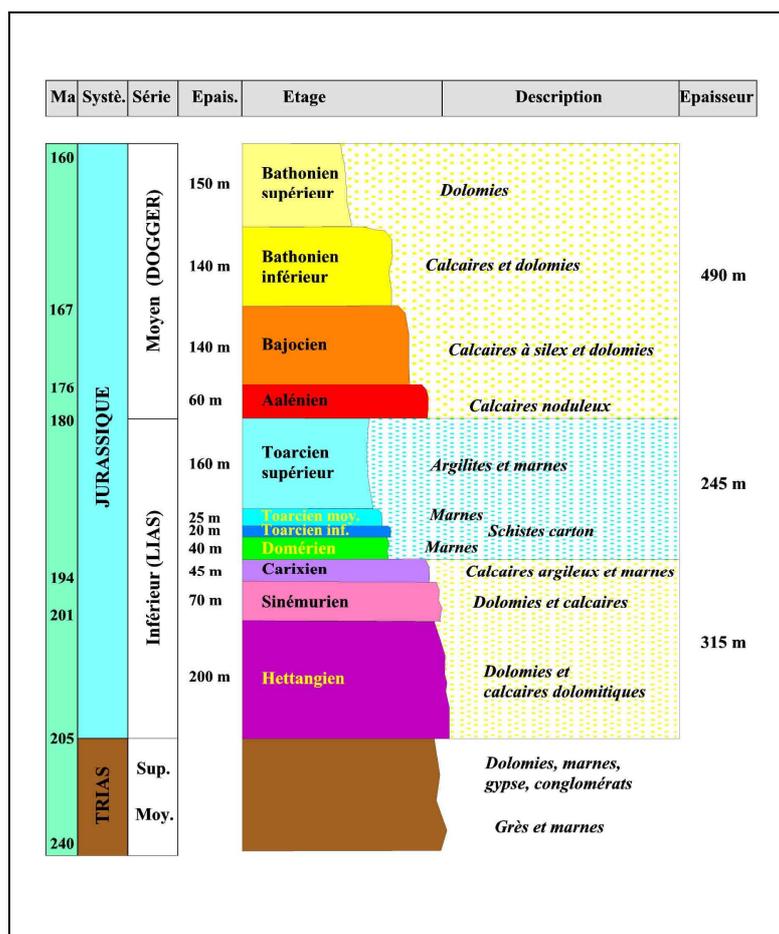


Figure 3 : Colonne stratigraphique simplifiée de la région de Tournemire (Cabrera *et al.*, 2001)

L'enchaînement des séries a lieu sans lacune notable et comprend, du bas vers le haut :

- L'Hettangien, couche d'environ 200 mètres d'épaisseur caractérisant le passage de dépôts fluviatiles et continentaux à un environnement marin. Cette couche est composée de calcaire et de dolomies.
- Le Sinémurien, couche de 70 mètres d'épaisseur principalement constituée de dépôts calcaires et dolomitiques.
- Le Carixien, d'une puissance de 45 mètres, présente des calcaires argileux de plus en plus fins et de plus en plus marneux vers le sommet.
- Le Domérien, couche de 40 mètres d'épaisseur constitué de marnes noires, est une étape où se généralisent les faciès marneux dans la sédimentation.
- Le Toarcien est une couche d'environ 200 mètres d'épaisseur qui se divise en trois unités distinctes :
 - Le Toarcien inférieur présentant 20 mètres de « schistes cartons » composés de marnes bioturbées et de schistes bitumeux riches en fossiles et en kérogène.
 - Le Toarcien moyen, d'une épaisseur de 25 mètres, est formé de marnes bioturbées fossilifères.
 - Le Toarcien supérieur, qui représente la série la plus puissante avec une épaisseur de 160 mètres, est formé par des argilites riches en fossiles caractéristiques de cette unité. Le sommet du Toarcien supérieur est marqué par l'apparition de bancs calcaires avec une alternance de marnes noires.
- L'Aalénien, de 60 à 70 mètres d'épaisseur, est formé de calcaires noduleux avec des niveaux marneux dans la partie inférieure et des calcaires à silex vers le sommet.
- Le Bajocien, d'une épaisseur de 140 mètres, est constitué de calcaires à silex et de dolomies.
- Le Bathonien est une couche qui se divise en deux unités : le Bathonien inférieur, de 140 mètres d'épaisseur, constitué de calcaires et de dolomies et le Bathonien supérieur, d'une épaisseur de 150 mètres, formé de dolomies.

I-1.1.3) Caractérisation minéralogique et pétrophysique de l'argilite du Toarcien supérieur de Tournemire

Lors de cette étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à des échantillons de roche issus de quatre forages carottés recoupant la série du Toarcien supérieur.

La composition minéralogique de l'argilite du Toarcien supérieur de Tournemire a été déterminée lors de précédentes études par Savoye *et al.* (2001) et Altinier *et al.* (2007). Cette couche est composée de 40 à 50 % d'argile, de 15 à 20 % de quartz, de 15 à 20 % de calcite, de 0 à 3 % de dolomie, de 1 à 3 % de pyrite et environ 1 à 2 % de matière organique.

Les argiles sont prédominantes avec des teneurs comprises entre 40 et 50 %. Ces minéraux sont principalement constitués de 40 à 50 % d'interstatifiés illite-smectite (à plus de 80 % d'illite), de 4 à 10 % de mica-illite, de 5 à 15 % d'illite, de 10 à 16 % de kaolinite et de 1 à 5 % de chlorite.

La masse volumique moyenne de la matrice argileuse a une valeur égale à 2560 kg.m^{-3} (Cabrera *et al.*, 2001).

La surface spécifique des argilites, définie comme étant la surface totale par unité de masse de l'échantillon, a été déterminé par mesure BET d'absorption d'azote et d'absorption d'eau. Les surfaces spécifiques calculées selon les deux méthodes sont assez proches et varient de 25 à $44 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Altinier, 2006).

Les teneurs en eau pondérales, mesurées par dessiccation du matériau à 105°C pendant 48 heures, s'étendent de 2 à 5 % (Cabrera *et al.*, 2001).

Selon Matray *et al.* (2007), le ratio des valeurs de volume d'eau et de volume de vide calculé permet de conclure à la saturation de la roche.

Les analyses au porosimètre à mercure montrent que la porosité accessible par le mercure (pore dont le diamètre moyen est supérieur à 7,2 nm) ne représente que 30 à 60 % de la porosité totale (Savoie *et al.*, 2003), ce qui signifie que 40 à 70 % de la porosité est répartie dans la mésoporosité.

Enfin, les valeurs de conductivité hydraulique calculées pour la matrice argileuse saine sont très faibles, de l'ordre de $10^{-14} \text{ m.s}^{-1}$ (Matray *et al.*, 2005).

I-1.2) Structure et propriétés de surface des argiles

I-1.2.1) Structure des minéraux argileux

Nous ne ferons dans ce paragraphe qu'une brève présentation de la structure des différents minéraux argileux. Pour plus de détail, nous renvoyons le lecteur à des ouvrages spécialisés (Grim, 1968, Meunier, 2003).

a) Structure des argiles et charges de surface

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés dont la taille est de l'ordre du micron. Chaque particule d'argile est un assemblage de feuillets, eux-mêmes constitués de deux types de couches élémentaires :

- Les couches tétraédriques dont le motif de base est un tétraèdre constitué d'un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène. Ces motifs s'assemblent en partageant des sommets (atomes d'oxygène) de sorte à former une couche dite couche T (Figure 4).

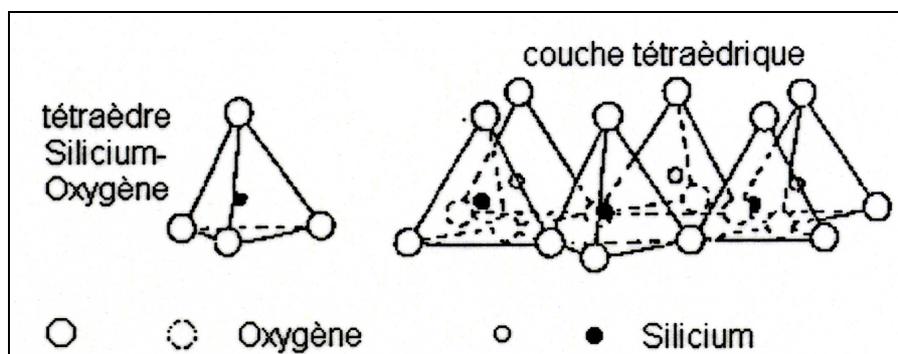


Figure 4 : Représentation des tétraèdres de silicium

- Les couches octaédriques dont le motif de base est un octaèdre constitué d'un atome d'aluminium ou de magnésium entouré de six atomes hydroxyle. Ces motifs s'assemblent alors de sorte à former une couche dite couche O (Figure 5).

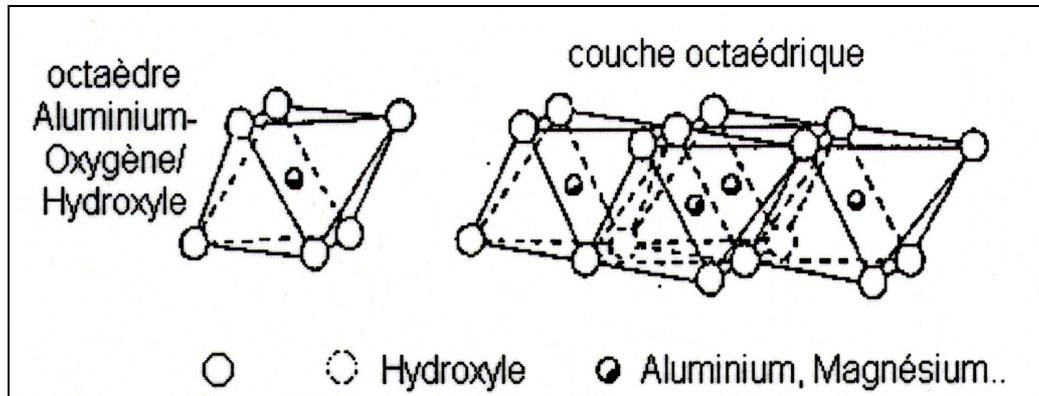


Figure 5 : Représentation des octaèdres d'aluminium ou de magnésium

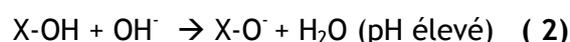
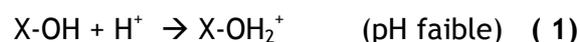
La combinaison de différentes couches T et O dans un feuillet représente le principal critère de classification des argiles.

La structure des argiles engendre l'existence de deux types de charges : les charges permanentes de structure négatives et les charges variables sur les bords des feuillets.

Les charges permanentes découlent de substitutions isomorphiques se produisant lors de la constitution des structures élémentaires des feuillets. Il s'agit du remplacement d'atomes d'aluminium ou de silicium par d'autres atomes de valence inférieure. Dans les couches T, les atomes de silicium sont remplacés par des atomes d'aluminium alors que dans les couches octaédriques, les atomes d'aluminium sont remplacés par des espèces de valence II (magnésium ou zinc). Ces substitutions créent des déficits en charge positive au sein de la structure qui vont être compensés par la présence de cations situés entre les feuillets argileux (cations interfoliaires). Dans les milieux naturels, ces espèces sont le plus souvent le calcium, le magnésium, le sodium ou le potassium.

Selon leur nature, l'hydratation des particules d'argile peut conduire à l'adsorption de molécule d'eau dans l'espace interfoliaire. Cette propriété permet de distinguer deux principaux groupes d'argiles : les argiles gonflantes et les argiles non gonflantes.

Les charges variables sont liées à l'existence, en bordure des feuillets, de groupements hydroxyles libres provenant de la rupture de liaisons covalentes de la structure du minéral. Ces groupements silanols (Si-OH) et aluminols (Al-OH) ont un comportement amphotère en solution se comportant comme des échangeurs d'anion à pH faible ou des échangeurs de cation à pH élevé.



b) Les différents types de feuillets argileux

- Les feuillets de type T-O :

Ces feuillets sont composés d'une couche T et d'une couche O. Ces structures n'occasionnent que très peu de substitution isomorphique. Les plus fréquentes sont le remplacement, dans la couche octaédrique, de l'atome d'aluminium par un atome de fer ou de chrome. Ces substitutions ne créent pas de déficit de charge et on n'observe pas de cation interfoliaire ni de molécule d'eau dans l'espace inter-feuillet (argile non gonflante). Parmi les différents minéraux argileux possédant cette structure, la plus courante est la kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (Figure 6).

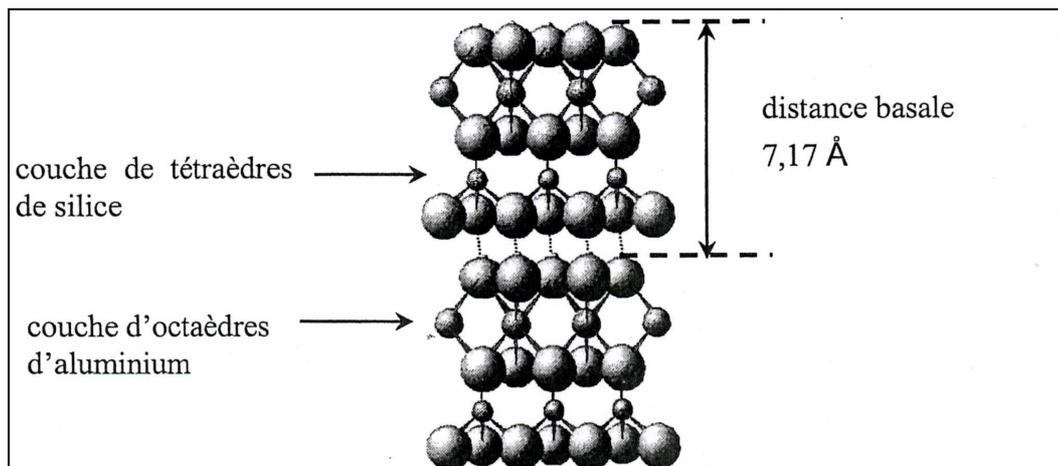


Figure 6 : Structure de la kaolinite (d'après Roussel, 2001)

- Les feuillets de type T-O-T:

Chaque feuillet est constitué d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques (Figure 7). Ces structures sont le siège de substitutions isomorphiques plus ou moins importantes. Cette différence d'intensité de substitution va conférer des propriétés particulières caractéristiques des différentes familles de minéraux argileux possédant cette structure.

Les argiles de structure T-O-T présentant un faible nombre de substitution (silicium par aluminium dans les couches tétraédriques et aluminium par magnésium, fer ou chrome dans les couches octaédriques) ont une charge permanente négative de faible intensité. Ce déficit de charge positive va être compensé par l'adsorption de cations échangeables et de molécules d'eau dans les espaces interfoliaires. Parmi ces argiles à caractère gonflant et présentant une forte capacité d'échange cationique, nous nous intéresserons plus particulièrement à la smectite $((\text{Si}_{4-y}\text{Al}_y)(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Ca}_{x/2})$, avec $0,3 < x + y < 0,6$.

Les illites $(\text{Al}_2(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_x)$, avec $x \approx 0,9$, autre phase majoritaire, possèdent une structure T-O-T identique à celle des smectites mais elles présentent un nombre de substitution isomorphique beaucoup plus important (principalement silicium par aluminium dans les couches octaédriques). La forte charge négative ainsi créée est compensée par l'adsorption d'ions potassium K^+ dans l'espace interfoliaire. Ces ions potassium, fortement fixés à la surface des feuillets, ne sont pas échangeables avec d'autres cations et ne favorisent pas la présence de molécule d'eau dans cet espace inter-feuillets. Les illites sont donc des argiles à caractère non gonflant qui présentent une faible capacité d'échange cationique.

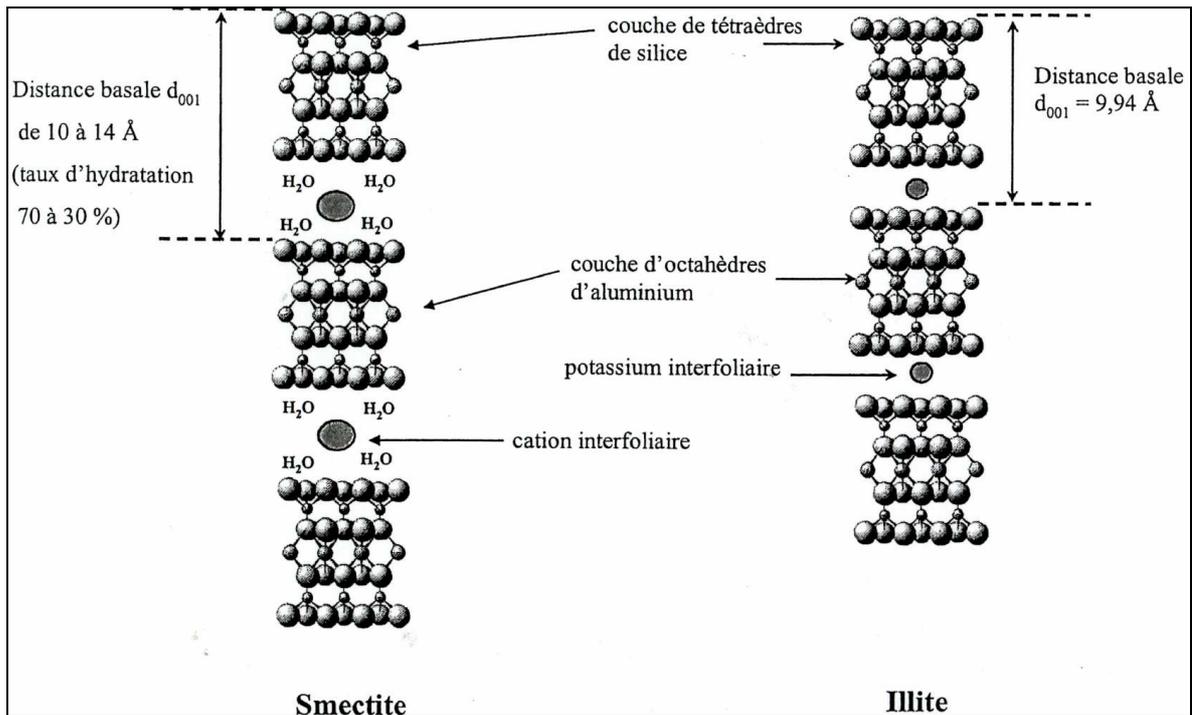


Figure 7 : Structure comparée de la smectite et de l'illite (d'après Roussel, 2001)

- Les feuillets de type T-O-T-O:

Ces feuillets sont constitués d'assemblages de type T-O-T entre lesquels sont placées des couches octaédriques chargées positivement. Des substitutions sont possibles entre des aluminiums et les siliciums des couches tétraédriques, et entre des atomes de fer ou de magnésium et les aluminiums des couches octaédriques. Les faibles charges permanentes négatives qui en résultent compensent partiellement les charges positives de la couche octaédrique intercalée. Parmi ces argiles non gonflantes présentant une faible capacité d'échange cationique, on peut citer comme exemple les chlorites $((\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Mg,Fe})_3(\text{OH})_6)$ (Figure 8).

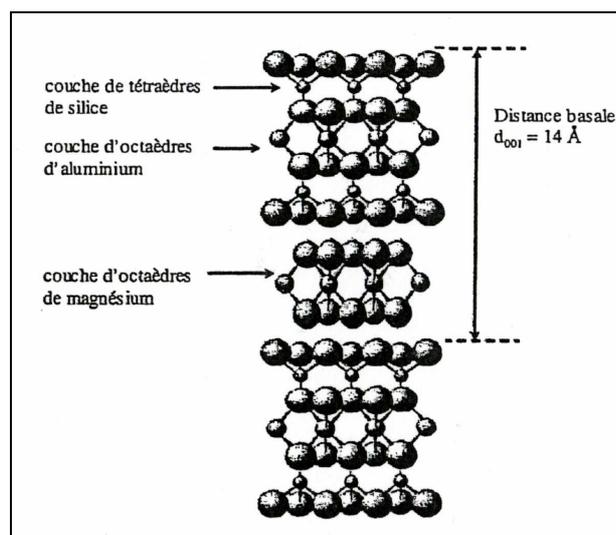


Figure 8 : Structure de la chlorite (d'après Roussel, 2001)

- Les interstratifiés :

Cette famille regroupe les argiles dont les particules sont constituées d'un empilement vertical de feuillets de différentes natures. L'argile interstratifiée la plus commune sur le site de Tournemire est le mélange illite-smectite.

Les critères de classification de ces interstratifiés sont fonction du type de feuillets et de l'organisation de l'empilement. Ainsi, les interstratifiés ordonnés, riches en illite, sont notés comme étant de type R1 et ceux décrits comme empilés aléatoirement, riches en smectite, sont notés type R0.

I-1.2.2) Interface solide - liquide

a) *Couche diffuse (répartition électrique à l'interface argile – solution)*

L'existence de charge négative au sein de la structure de l'argile crée un champ électrique à la surface de ses feuillets qui perturbe la distribution des ions dans la phase liquide à leur contact. Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire cette répartition électrique au voisinage des surfaces argileuses (Figure 9).

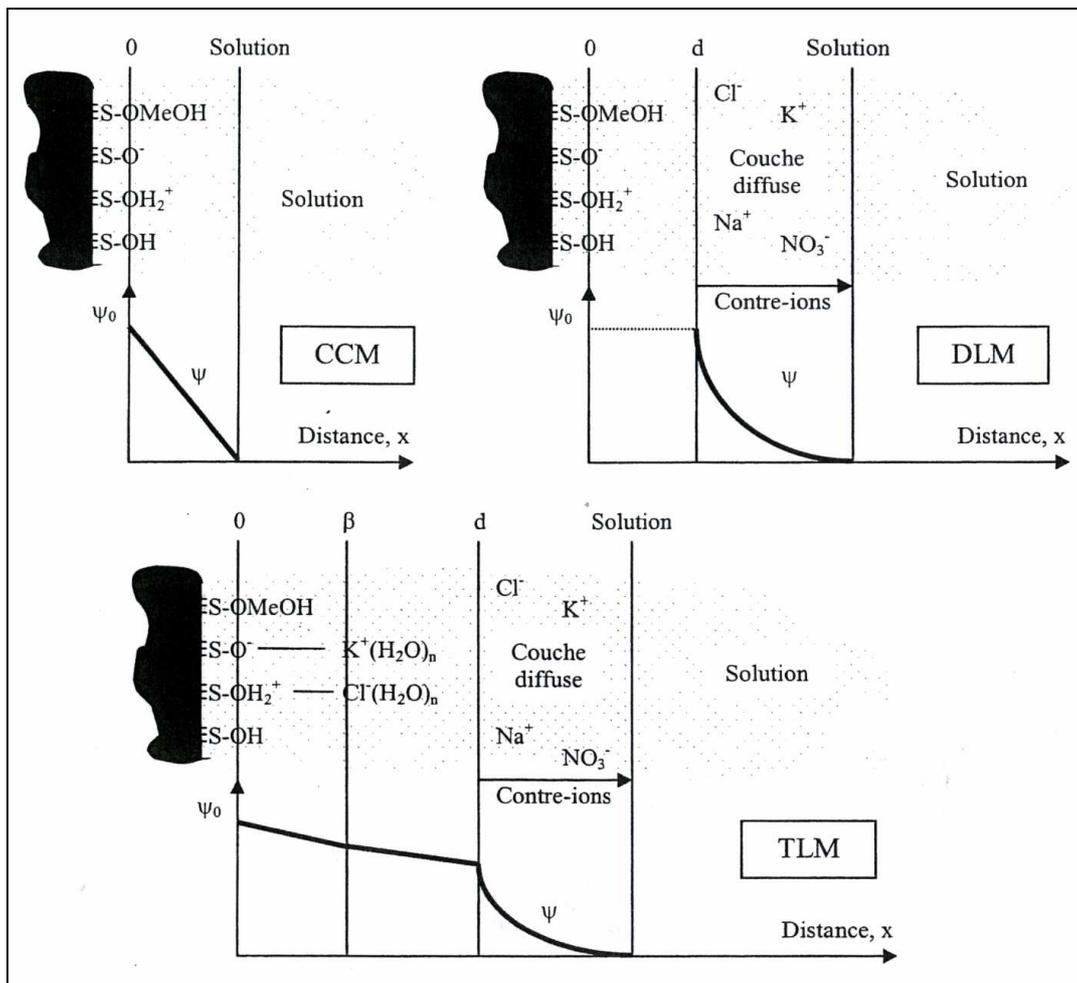


Figure 9 : Structure de l'interface électriée pour le modèle à capacité constante (CCM), le modèle de la double couche diffuse (DLM) et le modèle de la triple couche (TLM) (d'après Tiffreau, 1996)

La théorie de la double couche a été proposée initialement par Gouy et Chapman (Gouy, 1910 ; Chapman, 1913). Elle repose sur l'existence d'un premier plan de surface chargé où sont adsorbés les ions H^+ , OH^- et les ions formant des complexes dits de sphère interne, d'un second plan caractérisant la couche diffuse où s'accumulent les contre-ions et d'un troisième plan à partir duquel l'électroneutralité règne dans la solution.

La théorie de la triple couche prend en compte l'existence d'une couche supplémentaire, entre la surface argileuse et la couche diffuse, où se trouvent des ions hydratés retenus par des forces électrostatiques appelés complexes de sphère externe.

Les complexes qui se forment entre les groupements fonctionnels de surface et les constituants d'une solution aqueuse peuvent se classer en deux catégories. Les complexes de sphère interne sont formés de cations pouvant perdre tout ou partie de leur sphère d'hydratation et se lier à la particule argileuse sans qu'aucune molécule d'eau ne s'interpose entre l'ion et la surface du minéral. Si le cation conserve sa sphère d'hydratation et qu'une molécule d'eau au moins se place entre le cation et la surface, le complexe est dit de sphère externe. De manière générale, les complexes de sphère externe mettent en jeu des mécanismes électrostatiques et sont souvent moins stables que les complexes de sphère interne, qui eux mettent en jeu des liaisons chimiques de plus forte intensité (Figure 10).

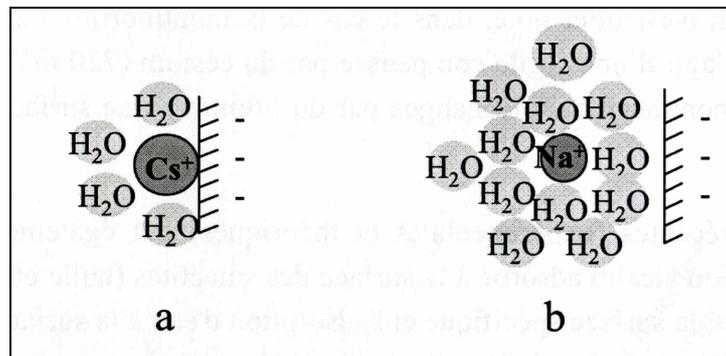


Figure 10 : a) Complexe de sphère interne, b) Complexe de sphère externe

b) Interactions physico-chimiques

Après la présentation des sites potentiels de fixation et la description de la répartition électrique à l'interface solide-liquide, nous allons décrire les différents types d'interaction existant entre les argiles et les espèces présentes en solution.

Interaction avec les molécules d'eau

Les molécules d'eau s'adsorbent à la surface des minéraux argileux par liaisons hydrogènes entre les groupements hydroxyles et les atomes d'oxygène. Du fait de l'intensité de ces liaisons, les molécules d'eau adsorbées sont peu mobiles (Melkior, 1999).

Lorsque ce phénomène d'adsorption de molécule d'eau se produit dans l'espace interfoliaire des minéraux, il caractérise une argile gonflante.

Interaction avec les cations

Les cations sont attirés par la surface des argiles et entrent en compétition pour se fixer sur les sites chargés négativement créés par les substitutions isomorphiques de la structure. Il se crée un mécanisme d'échange entre les espèces en solution se traduisant par l'expulsion de certains cations au profit d'autres envers lesquels les surfaces argileuses présentent plus d'affinités.

Il apparaît que plus le rayon hydraté du cation est petit et plus sa charge est importante, plus il aura de facilité à se fixer à leurs surfaces.

Certaines espèces comme le potassium ou le césium pouvant perdre leur sphère d'hydratation se lient fortement à la structure en formant des complexes de sphère interne. Chez certains minéraux argileux comme l'illite ou la vermiculite, on peut observer un cation ayant perdu la totalité de sa sphère d'hydratation se fixer à deux feuillets différents créant ainsi une jonction entre les deux (Sposito, 1989 ; Cornell, 1993). Ce phénomène entraîne un rapprochement des feuillets qui peut interdire à d'autres cations l'accès à l'espace interfoliaire.

Interaction avec les anions

L'existence de charges négatives de structure chez les minéraux argileux entraîne la création d'un champ électrique qui repousse les anions, également chargés négativement. Une telle distribution des espèces anioniques en solution à proximité de la surface des minéraux met en évidence le phénomène d'exclusion anionique. En conséquence, les anions n'ont pas accès à la totalité de la porosité ni à l'ensemble des sites potentiels de fixation. L'épaisseur de cette couche contrôlant l'exclusion anionique varie en fonction de la force ionique de la solution.

La fixation d'espèces anioniques sur les surfaces argileuses est en général négligée. Cependant, certaines études ont mis en évidence une attraction des anions de la solution au voisinage des sites amphotères de bord de feuillet, chargés positivement en milieu acide (Chang et Sposito, 1994).

c) Modèles de représentation des interactions à l'interface solide-liquide

Les mécanismes régissant la fixation des ions sur les argilites peuvent être décrits à l'aide des modèles d'échange d'ion et/ou de complexation de surface. Cependant, en raison du nombre important de paramètres nécessaires à l'application de ces modèles mécanistiques, plusieurs modèles empiriques ont été adoptés pour décrire les interactions physico-chimiques de surface se produisant pour un système chimique donné. Ces représentations globales consistent à relier par une expression analytique, la concentration en ion fixé à la concentration en ion se trouvant en solution à l'équilibre. Les valeurs des paramètres de ces modèles empiriques sont obtenues dans des conditions opératoires données et ne sont en général valides qu'à une température et pour une gamme de concentrations étudiées.

- Isotherme linéaire

Le modèle le plus utilisé pour décrire le transport diffusionnel couplé à des interactions chimiques admet l'existence d'une relation de proportionnalité entre la concentration en soluté fixé sur la phase solide et la concentration en soluté restant en solution à l'équilibre. Le coefficient de proportionnalité est appelé coefficient de distribution (K_D). Il est défini tel que

$$K_D = \frac{C_{(s)}}{C_{(l)}} \quad (3)$$

K_D : coefficient de distribution ($m^3.kg^{-1}$)

$C_{(s)}$: concentration adsorbée sur le solide ($mol.kg^{-1}$)

$C_{(l)}$: concentration en solution ($mol.m^{-3}$)

L'approche du K_D suppose l'existence d'un nombre de site de fixation illimité.

La notation de K_D est en général utilisée à l'équilibre. Dans le cas d'une rétention à caractère irréversible, ce rapport demeure utilisé mais la notation R_D , rapport de distribution, est préférée (Bazer-Bachi, 2005).

- Isotherme de Freundlich

Le modèle mathématique empirique de Freundlich suppose, comme l'approche du K_D , l'existence d'un nombre de site de fixation illimité. Il consiste à relier la concentration en soluté fixé sur la phase solide et la concentration en soluté restant en solution à l'équilibre à l'aide d'une fonction puissance. Il est défini par :

$$C_{(s)} = K_F C_{(l)}^n \quad (4)$$

K_F : constante de Freundlich ($\text{mol}^{1-n} \cdot \text{m}^{3n} \cdot \text{kg}^{-1}$)

n : constante empirique

Les valeurs de la constante empirique n varient de 0,6 à 3,3 (Langmuir, 1997).

L'isotherme sera concave si $n < 1$ et convexe si $n > 1$.

Quand $n = 1$, on obtient l'expression suivante :

$$K_F = \frac{C_{(s)}}{C_{(l)}} = K_D \quad (5)$$

- Isotherme de Langmuir

Ce modèle mathématique, utilisé à l'origine pour décrire l'adsorption d'une monocouche de gaz sur un solide, considère l'existence d'un nombre de site de fixation limité. Il est défini par :

$$C_{(s)} = N_{\max} \frac{K_L C_{(l)}}{1 + K_L C_{(l)}} \quad (6)$$

K_L : constante de Langmuir ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

N_{\max} : concentration totale en site de fixation ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)

I-2 - La diffusion

I-2.1) Diffusion moléculaire en solution aqueuse

La diffusion moléculaire en solution aqueuse est liée aux mouvements browniens des molécules d'eau à l'échelle microscopique qui tendent à homogénéiser la répartition de toutes les espèces dissoutes en solution (Melkior, 1999).

Provoquée par un gradient de concentration, la diffusion moléculaire obéit à la première loi de Fick dans le cas d'un transport unidirectionnel et à volume constant. Elle établit que

le flux de matière diffusant à travers une surface unité est proportionnel au gradient de concentration.

Dans ce cas, il vient :

$$J = -D_o \frac{dC}{dx} \quad (7)$$

J : flux de matière diffusante ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

D_o : coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce diffusante ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

C : concentration de l'espèce diffusante ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

x : distance de diffusion (m)

Les valeurs du coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau libre peuvent être déduites de l'expression de Nernst-Einstein :

$$D_o = \frac{RT\lambda}{|z|F^2} \quad (8)$$

R : constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : température absolue (K)

λ : conductance équivalente limite de la solution ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

z : valence de l'espèce ionique diffusante (-)

F : constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Les valeurs obtenues avec ce type d'expression ne sont, en toute rigueur, valables qu'à dilution infinie et à l'échelle moléculaire. Lorsqu'un sel diffuse, les anions et les cations constitutifs de ce sel ne se déplacent pas indépendamment les uns les autres mais diffusent conjointement afin de préserver l'électroneutralité de la solution. L'expression du coefficient de diffusion d'un sel, D_{12} , s'écrit (Jost, 1952) :

$$D_{12} = \frac{(|z_1|C_1 + |z_2|C_2)D_1D_2}{|z_1|C_1D_1 + |z_2|C_2D_2} \quad (9)$$

D_1 et D_2 : valeurs des coefficients de diffusion moléculaire de l'anion et du cation

z_1 et z_2 : valences ioniques de l'anion et du cation

C_1 et C_2 : concentrations ioniques de l'anion et du cation

Les variations de température ont une influence sur les phénomènes diffusionnels qui peuvent être estimées en utilisant la loi de Stokes-Einstein :

$$D_o = \frac{RT}{6\pi N\eta r} \quad (10)$$

N : nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

η : viscosité dynamique de la solution ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)

r : rayon hydraté de l'ion (m)

Les conditions physico-chimiques (température, pression, force ionique) appliquées lors de nos travaux ne s'éloignent pas assez des conditions idéales pour engendrer des variations majeures sur les coefficients de diffusion dans l'eau libre. Les valeurs de D_0 obtenues dans l'eau libre constituent donc de bonnes estimations de ce paramètre (Tableau 1).

Espèces diffusantes	$D_0 \times 10^{10} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
Na^+	13,3
K^+	19,6
Mg^{2+}	7,05
Ca^{2+}	7,93
Br^-	20,1
Cl^-	20,3
I^-	20,0
HTO	22,36 (Mills et Lobo, 1989)

Tableau 1 : Valeurs de coefficient de diffusion à dilution infinie à 25 °C (Li et Gregory, 1974)

1-2.2) Diffusion en milieu poreux

La diffusion dans un milieu poreux et hétérogène, tel que l'argilite de Tournemire, est également régie par la première loi de Fick. Cependant, du fait que des interactions entre les espèces diffusantes et les surfaces solides du milieu existent et que la diffusion soit influencée par la géométrie des espaces poreux, on est amené à remplacer le coefficient de diffusion (D_0) par le coefficient de diffusion effectif (D_e) qui permet de prendre en compte l'hétérogénéité de la géométrie des espaces poreux interconnectés et le fait que l'eau n'occupe qu'une fraction du volume total de la roche (Van Brakel et Heertjes, 1974).

$$J = -D_e \frac{\partial C}{\partial x} \quad (11)$$

$$D_e = D_0 \varepsilon_a \frac{\delta}{\tau^2} \quad (12)$$

Avec τ ($\tau \geq 1$) le coefficient de tortuosité, δ ($\delta \leq 1$) le coefficient de constrictivité et ε_a la porosité connectée. La tortuosité correspond à la mesure du chemin moyen de diffusion lorsque la trajectoire de l'espèce diffusante n'est pas rectiligne. La constrictivité quant à elle tient compte de la variation de section de pore (Figure 11). La diffusion en milieu poreux est contingentée par la présence d'un chemin continu pour que l'espèce diffusante puisse se déplacer au sein de la roche. Ce chemin, en milieu saturé, correspond à l'espace poral connecté rempli d'eau. La porosité connectée accessible à la diffusion (ε_a) ne représente donc qu'une partie de la porosité totale de la roche (ε_{tot}):

$$\varepsilon_{\text{tot}} = \varepsilon_a + \varepsilon_{\text{oc}} \quad (13)$$

Avec (ε_{oc}) la porosité dite occluse

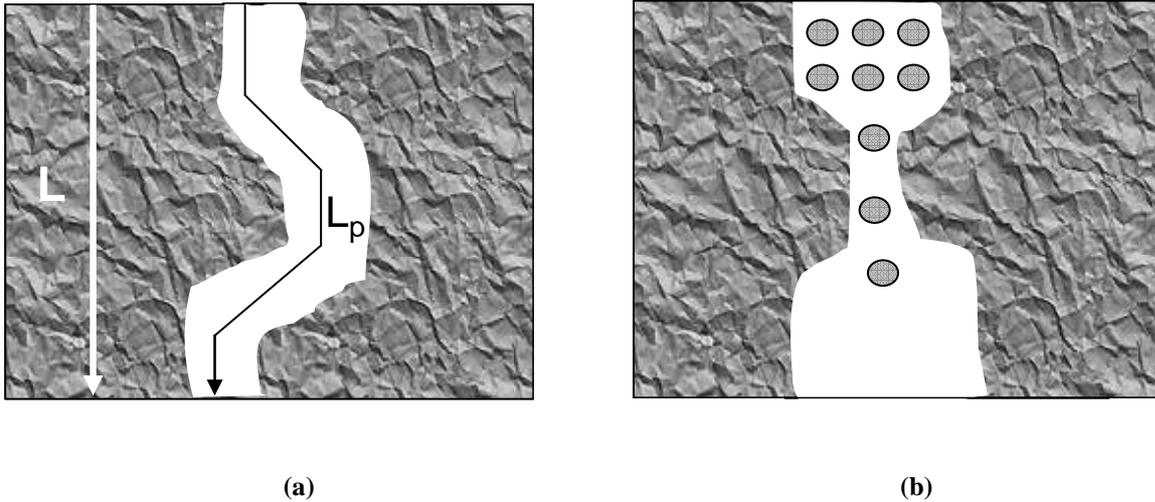


Figure 11 : Représentation schématique de (a) la tortuosité τ ($\tau = \frac{L_p}{L}$), (b) la constrictivité δ

Afin de décrire l'évolution de la concentration d'une espèce dans le temps et dans l'espace, on utilise la deuxième loi de Fick. Si l'on considère un volume élémentaire de milieu poreux (de longueur dx , de surface S et de porosité ε_a), que l'on note $C(x,t)$ la concentration en soluté à l'abscisse x et au temps t , et que l'on suppose le coefficient de diffusion effectif constant, un bilan différentiel sur ce volume entre les temps t et $t + dt$ nous permet d'obtenir l'équation suivante

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{\varepsilon_a} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (14)$$

Et on définit le coefficient de diffusion de pore (D_p) tel que : $D_p = \frac{D_e}{\varepsilon_a}$

1-2.3) Diffusion couplée à des interactions chimiques

Si l'on considère qu'il existe des interactions entre une espèce diffusante et le milieu poreux, il est nécessaire d'introduire un nouveau terme prenant en compte la fixation du soluté à la surface du solide. Cette capacité d'accumulation de la roche est représentée par le facteur capacité (α) défini par

$$\alpha = R \varepsilon_a \quad (15)$$

Avec R le coefficient de retard défini par

$$R = 1 + \frac{\rho}{\varepsilon_a} K_D$$

(Lorsque la sorption est nulle, R vaut 1).

Le facteur capacité de roche peut être injecté dans la seconde loi de Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{\alpha} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (16)$$

Si l'on définit le coefficient de diffusion apparent (D_a) par

$$D_a = \frac{D_e}{\alpha} \quad (17)$$

Il vient alors (Schackelford, 1991)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (18)$$

I-3 - Transfert de l'iode dans les sols et les roches

I-3.1) L'élément iode

I-3.1.1) Chimie de l'iode

En 1811, après avoir attaqué un échantillon d'algue avec de l'acide sulfurique chaud, B. Courtois a constaté l'apparition d'une vapeur violette se condensant sur les parois de la verrerie. C'est en 1813 que Davy et Gay-Lussac identifièrent ce nouvel élément et le nommèrent « iode » d'après le mot grec signifiant violet. Cet élément est classé dans la famille des halogènes. Ses principales caractéristiques physico-chimiques sont répertoriées dans le Tableau 2.

IODE	
Nombre atomique	53
Masse atomique	126,905 g.mol ⁻¹
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵
Point de fusion	113,7 °C
Point d'évaporation	185,2 °C
Rayon covalent	133 pm
Rayon ionique de I ⁻	220 pm

Tableau 2 : Principales caractéristiques physico-chimiques de l'iode (d'après Fréchou, 2000)

L'iode est un élément qui existe sous différents degrés d'oxydation : -1, 0, +1, +3, +5, +7. Le Tableau 3 associe les différents états de valence aux composés iodés les plus courants.

Nombre d'oxydation	Espèce	Nomenclature
-1	HI	acide iodhydrique
	I ⁻	anion iodure
0	I ₂	iode élémentaire
1	HOI	acide hypoïodé
5	HIO ₃	acide iodique
	IO ₃ ⁻	anion iodate
7	HIO ₄	acide périodique
	IO ₄ ⁻	anion periodate

Tableau 3 : Nombres d'oxydations et espèces communes associées (d'après Fréchou, 2000)

Le diagramme potentiel-pH (Figure 12) représente les domaines de stabilité de ces différentes espèces iodées, en milieu aqueux et à 25°C, en fonction du pH et du potentiel redox de la solution.

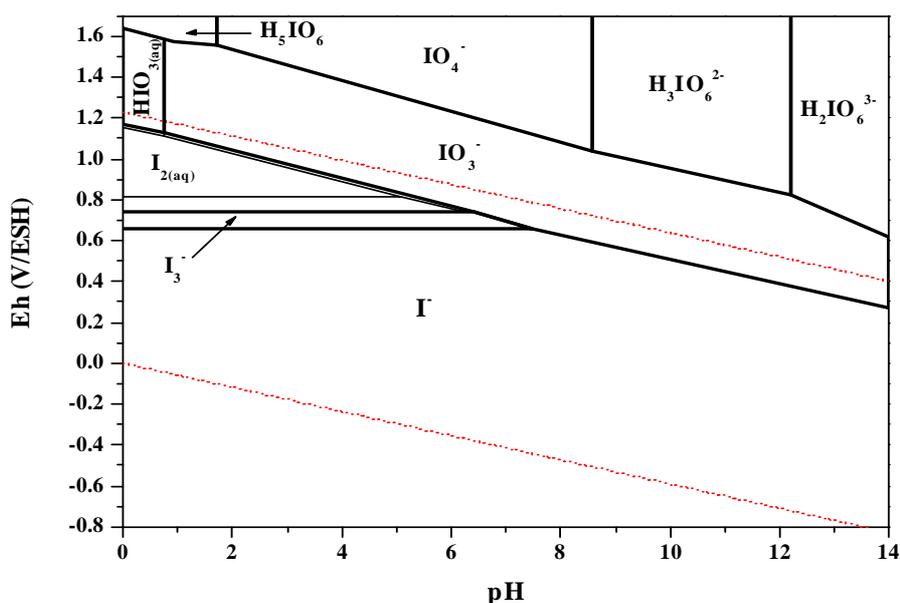


Figure 12 : Diagramme potentiel pH de prédominance des espèces en solution de l'iode, pour $[I]_{\text{total}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (—) et $[I]_{\text{total}} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (- -). Limites du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau (- - -). (Descostes, 2008)

Dans le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau, l'iode se trouve principalement sous trois formes : l'iode élémentaire (I₂), les iodures (I⁻) et les iodates (IO₃⁻).

I-3.1.2) L'iode dans les biotopes

L'iode est le quarante-septième élément le plus abondant de la croûte terrestre. Il existe dans tous les compartiments environnementaux, sous différentes formes chimiques, et dans une large gamme de concentration (Fréchou, 2000).

Dans la nature, on le trouve plus communément sous sa forme moléculaire (I_2) ou sous les formes anioniques iodure (I^-) et iodate (IO_3^-). Dans l'eau de mer, l'iode existe principalement sous forme d'iodure et d'iodate ainsi qu'en très faible quantité sous forme organique localisée essentiellement dans les eaux de surface (Wong, 1991). Dans les eaux souterraines, les iodures sont prépondérants (Liu et von Gunten, 1988). Les conditions redox et les pH prévalant dans une formation argileuse profonde, comme celle de Tournemire par exemple, ne favorisent pas l'oxydation des iodures en iodates ni la formation d'iode moléculaire (Bazer-Bachi, 2005).

L'iode est introduit dans la biosphère par le biais du volcanisme et est remis en circulation par des mécanismes d'érosion et de remobilisation sédimentaire (Edwards et Rey, 1968). Le principal réservoir naturel d'iode est localisé dans l'hydrosphère et plus particulièrement dans les océans où, compte tenu de son temps de résidence, il s'est accumulé au cours des temps géologiques. Ainsi, les teneurs en iode sont plus importantes dans les composantes du milieu marin et ses concentrations dans l'atmosphère et la biosphère diminuent quand la distance à l'océan augmente (Frechou, 2000).

I-3.2) L'iode 129

L'iode possède 33 isotopes radioactifs caractérisés par des nombres de masse compris entre 110 et 142 (Liu et von Gunten, 1988). L'iode 129, de période radioactive de 15,7 millions d'années, est généré par les activités nucléaires et est également produit naturellement dans l'environnement. Les différents modes de production naturelle de l'iode 129 sont la spallation du xénon en haute atmosphère (rayonnement cosmique), les réactions neutroniques et la fission spontanée de l'uranium 238 (Frechou, 2000). A partir de 1945, l'iode 129 a été libéré dans l'atmosphère lors d'essais d'explosion d'engins nucléaires. Il est également produit lors de la fission de l'uranium 235 dans le combustible nucléaire électrogène. Comme tous les produits de fission générés dans le combustible nucléaire, l'iode 129 reste dans le combustible irradié jusqu'à son retraitement. Les principales sources d'iode 129 anthropiques sont localisées dans les effluents liquides et gazeux des usines de retraitement du combustible irradié (Frechou, 2000).

I-3.3) Comportement de l'iode vis à vis des sols et des roches

De nombreux travaux ont été menés dans le but d'étudier le comportement de l'iode notamment pour savoir s'il existait une affinité de cet élément vis à vis de différents sols, minéraux et sédiments. Les données existant dans la littérature indiquent que la rétention de l'iode, lorsqu'elle est mise en évidence, est fortement influencée par différents paramètres comme les teneurs en matière organique et en oxyde de fer et d'aluminium du sol, l'activité des micro-organismes ou encore les valeurs de pH et les conditions redox prévalant dans le milieu étudié.

I-3.3.1) Influence des teneurs en matière organique et en oxyde de fer et d'aluminium d'un sol sur la sorption de l'iode

La matière organique naturelle, provenant essentiellement de la dégradation de la biomasse, du métabolisme des micro-organismes et de l'oxydation des composés organiques, est considérée comme la phase sur laquelle l'iode et ses dérivés anioniques (I^- , IO_3^-) sont susceptibles d'être les plus retenus (Liu et von Gunten, 1988 ; Sheppard, 1995 ; Ashworth *et al.*, 2003). Sheppard et Thibault (1992) observent qu'une grande proportion de l'iode dissout contenue dans les sols est associée à la matière organique naturelle. Les travaux de Johnson (1980) portant sur 213 échantillons de sol, plus ou moins enrichis en matière organique, montrent une bonne corrélation entre la quantité de matière organique et la quantité d'iode fixée (coefficient de régression linéaire $r = 0,70$) (Figure 13).

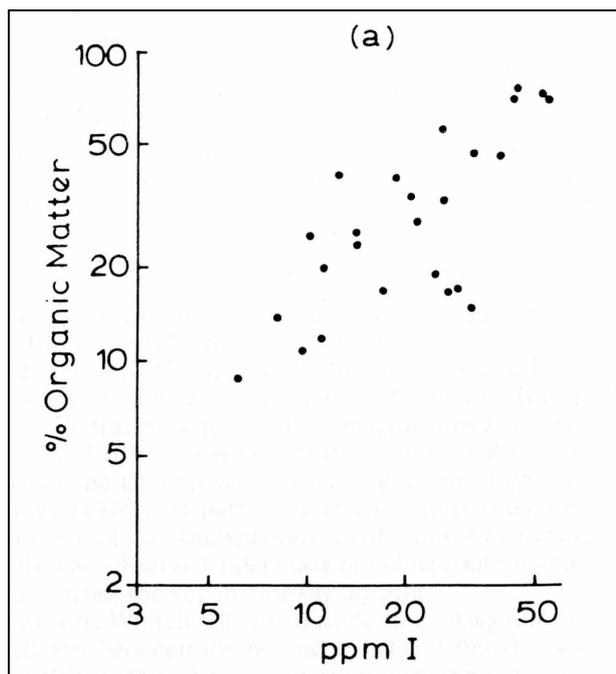


Figure 13 : Relation entre les teneurs totales d'iode et de matière organique d'échantillons de sols (Johnson, 1980)

Plus récemment, une étude de Yoshida *et al.* (1998) portant sur 68 sols japonais présentait également une bonne corrélation entre le K_D mesuré pour les iodures sur les sols frais et les quantités totales de carbone organique, indiquant la contribution de la matière organique dans la rétention des iodures.

Il semble que la sorption des iodures dépende aussi bien de la quantité que de la nature de la matière organique contenue dans le sol. Cette matière organique est une phase principalement composée de macromolécules organiques polyfonctionnelles appelées substances humiques. Ces substances regroupent les acides fulviques, molécules à faible poids moléculaire solubles à tout pH, les acides humiques à haut poids moléculaire, solubles à pH acide ainsi que l'humine, fraction insoluble.

Les substances humiques ont un effet majeur sur les propriétés physiques, chimiques et biologiques d'un sol et jouent un rôle important sur leur réactivité vis à vis des polluants organiques et inorganiques.

Selon Sheppard et Thibault (1992), la proportion d'iode liée à la fraction insoluble (humine) est très faible comparée à celles liées aux fractions solubles, les acides humiques et fulviques.

S'il est encore difficile d'établir un consensus sur les mécanismes d'interaction intervenant entre l'iode et ce type de matière organique, plusieurs études tentent de décrire la nature de ces liaisons. La structure des acides fulviques et humiques comporte des groupements fonctionnels susceptibles d'être mis en jeu dans les associations iode-substances humiques. Plusieurs chemins réactionnels sont proposés comme l'iodination des fonctions phénols (Lee, 1967) et des fonctions amines (Brezonik, 1994). Whitehead (1974) observe que l'iode moléculaire en solution réagit avec les amino-acides et les composés phénoliques du sol. Pour François (1987) la rétention des iodates par les substances humiques s'expliquerait par leur réduction en une espèce électrophile (I_2 ou acide périodique HIO) qui réagirait avec les groupements fonctionnels de la matière organique.

Suite à leurs études sur les substances humiques iodées naturelles par spectroscopie XANES, Schlegel *et al.* (2006) montrent que la majorité de l'iode est liée à la matière

organique par liaison covalente. Les auteurs observent que les liaisons iode-cycle aromatique prédominent. Ces liaisons, de nature assez stable, peuvent cependant permettre une substitution de l'iode par un électrophile plus fort.

Whitehead (1973a) montre que la rétention des iodures par un sol est fortement réduite après avoir appliqué un traitement à l'eau oxygénée (H_2O_2) destiné à éliminer la matière organique naturelle. Ces travaux montrent également une forte diminution de la rétention des iodures à la suite de la suppression des oxydes de fer et d'aluminium par injection d'acide oxalique et d'oxalate d'aluminium. Pour l'auteur, la rétention des iodures est donc liée à la teneur en matière organique du sol mais aussi à celle en oxyde d'aluminium et de fer.

Lors d'une autre étude menée sur des échantillons provenant de 18 sols britanniques différents, Whitehead (1978) montre que la rétention de l'iode est plus sensible à la présence d'oxyde d'aluminium qu'à celle d'oxyde de fer.

Yochida *et al.* (1995) montrent que les ions iodates ont une grande affinité pour les oxydes de fer et d'aluminium.

Les travaux menés par Sheppard *et al.* (1996) sur des échantillons de 7 sols différents montrent également une bonne corrélation entre les valeurs de K_D déterminées pour l'iode et les teneurs en oxyde d'aluminium.

I-3.3.2) Influence des micro-organismes sur la sorption de l'iode

De nombreuses études soulignent l'influence des micro-organismes sur la rétention de l'iode par un sol.

Higgo *et al.* (1991) montrent que les micro-organismes jouent un rôle important dans la sorption des espèces anioniques I^- et IO_3^- . Suite à des expériences menées sur deux types de sol allemand, Bors et Martens (1992) rapportent que les micro-organismes sont impliqués dans la diminution des teneurs en iode des solutions mises à leur contact.

Muramatsu *et al.* (2004) observent une nette diminution des capacités de sorption d'un sol après que sa population microbienne ait été détruite par autoclavage. Yochida *et al.* (1998) montrent qu'entre un sol frais et un sol autoclavé, le R_D moyen calculé pour les iodures passe de 525 ml.g^{-1} à $2,4 \text{ ml.g}^{-1}$ (Figure 14).

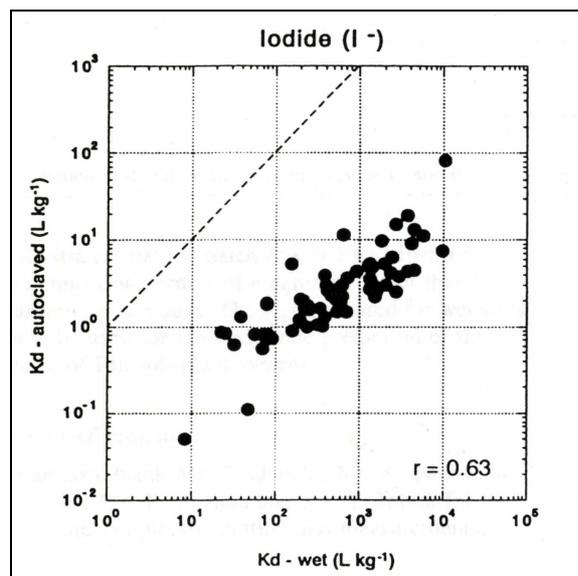


Figure 14 : Comparaison des R_D de sols frais et autoclavés pour les iodures (I^-)
(d'après Yoshida *et al.*, 1998)

D'autres méthodes peuvent être mises en œuvre pour détruire les micro-organismes et ainsi estimer leur influence sur la rétention de l'iode. Ainsi, l'utilisation de substance chimique comme le thymol (Koch *et al.*, 1989), l'irradiation des échantillons de sol (Muramatsu *et al.*, 1990, Devivier, 2003) ou leur exposition à une haute température sont employées. Toutefois, l'irradiation et l'exposition prolongée des échantillons à haute température sont des procédés qui peuvent entraîner l'altération de nombreuses fractions du sol responsables de la rétention de l'iode ce qui rend impossible leur utilisation dans des expériences visant à étudier l'influence des micro-organismes sur la sorption d'espèces iodées.

Inversement, Koch *et al.* (1989) ont étudié l'effet d'une augmentation de la population microbienne, par ajout de glucose (apport nutritionnel), sur la sorption de l'iode. Les résultats montrent qu'un accroissement des teneurs en micro-organismes entraîne une augmentation des quantités d'iode fixée.

Si la contribution des micro-organismes sur la sorption de l'iode est fréquemment observée, les mécanismes mis en jeu ne sont pas clairement établis. Une contribution directe est proposée par Maclean *et al.* (2004) qui considèrent qu'à faible pH des groupes fonctionnels chargés positivement se trouvant à la surface des bactéries sont en mesure de fixer les iodures. La sorption des espèces anioniques de l'iode peut également se produire *via* leurs conversions en iode moléculaire, suite à un processus catalysé par la présence de micro-organismes (Razaq *et al.*, 1987).

Dans le but d'évaluer l'influence qu'exercent les microorganismes sur la rétention de l'iode par l'argilite de Tournemire, Devivier *et al.* (2004) ont réalisés des expériences en réacteur fermé faisant intervenir des échantillons de roche dont la population microbienne avait été détruite par radio-stérilisation et des échantillons de roche « non traités ». Les résultats obtenus à partir des échantillons radio-stérilisés montrent que la valeur du coefficient de distribution K_D déterminés pour les iodures augmente régulièrement entre le 1^{er} et le 8^{ème} jour de l'expérience pour atteindre une valeur palier. Les résultats concernant les échantillons « non traités » montrent quant à eux que les valeurs de K_D augmentent brutalement lors des deux premiers jours pour ensuite progressivement diminuer jusqu'à une valeur palier proche de celle obtenue pour les échantillons radio-stérilisés. Ainsi, il apparaît que les micro-organismes peuvent jouer un rôle sur la rétention des iodures et ce, particulièrement durant les deux premiers jours de contact entre les traceurs et la roche.

Cependant, la radio-stérilisation des échantillons d'argilite pouvant entraîner la modification de certaines propriétés de la roche (Muramatsu *et al.*, 1990), nous avons décidé de réaliser l'ensemble de nos expériences à partir d'échantillons d'argilite non radio-stérilisés.

I-3.3.3) Influence des conditions expérimentales sur la sorption de l'iode

Selon les études, on remarque que la quantité d'ion iodure sorbée diffère selon le protocole utilisé. Les valeurs expérimentales de K_D dépendent fortement des conditions de conservation des échantillons de sol et de roche et sont étroitement liées aux paramètres expérimentaux appliqués tels que le pH, les conditions redox, les concentrations en iode ou encore la présence d'anions compétiteurs en solution.

- Les conditions de température, l'humidité et les teneurs en oxygène qui prévalent lors de la conservation des échantillons solides peuvent modifier les propriétés de sorption des sols et des roches étudiés. La conservation prolongée sous atmosphère sèche et anaérobie va limiter le développement des bactéries et donc la sorption des iodures. La conservation en milieu aérobie entraîne quant à elle l'oxydation de certaines phases solides réactives comme la pyrite ce qui engendre la création de

phases néoformées pour lesquelles les iodures ont une forte affinité (Bazer-Bachi, 2006). La réaction d'oxydation de la pyrite entraîne également une production de protons synonyme d'une acidification du milieu. Cette acidité, tamponnée par la dissolution de minéraux carbonatés comme la calcite ou la dolomite (Descostes et Tevissen, 2004), engendre une modification de la porosité de la matrice argileuse pouvant conduire à une surestimation des capacités de rétention de l'échantillon.

- Whitehead (1973) et Benes (1975) établissent une relation entre le pH et la quantité d'iode sorbée. Liu et von Gunten (1988) constatent que la sorption sur les échantillons de sols est maximale aux pH très acides (2-3) et qu'elle décroît fortement lorsque le pH augmente, jusqu'à devenir pratiquement nulle à partir de pH 7.
La littérature indique qu'à pH acide, les ions iodures chargés négativement peuvent se sorber sur les sites de surface chargés positivement des sols étudiés. Plus le pH augmente, plus le nombre de ces sites d'échange est faible, ce qui entraîne une diminution de la sorption des iodures.
- Le potentiel d'oxydo-réduction ayant une influence sur la spéciation des espèces iodées, il constitue un paramètre à contrôler pour l'étude de la sorption de l'iode. Une augmentation du potentiel redox dans le milieu entraîne l'oxydation des ions iodures (I^-) en ions iodates (IO_3^-). L'iodure est considéré comme l'espèce iodée la plus mobile, les iodates étant plus facilement retenus dans les sols (Fukui *et al.*, 1996). Les iodates apparaissent fortement fixés dans les sols riches en matière organique et en oxyde de fer et d'aluminium. Pour expliquer cette différence d'intensité de rétention existant entre les iodates et les iodures, Kaplan *et al.* (2000) font l'hypothèse que la nature basique plus forte des iodates intensifie les interactions entre l'ion et les sites de surface et qu'elle favorise des liaisons de nature plus forte que celles mises en jeu avec les iodures.
- La concentration initiale en iodure est un paramètre pouvant influencer leur sorption sur les sols et sur les roches. En effet, si Rançon (1987) n'observe aucune influence d'une variation de concentration de 10^{-7} à 10^{-1} M sur les valeurs de K_D déterminés sur des échantillons de sol, Lang *et al.* (1987) rapporte que le K_D obtenu sur des échantillons de sable décroît pour des concentrations allant de 10^{-8} à 10^{-6} M jusqu'à devenir nul à partir de 10^{-5} M à pH 7,3.
La présence d'espèces anioniques pouvant rentrer en compétition avec les iodures pour se fixer sur les sites de rétention peut entraîner une diminution du nombre d'ion iodure sorbé. Ainsi, Sheppard (1995) montre que sur deux échantillons de sols, une augmentation des concentrations en chlorure va ralentir la sorption des iodures présents en solution tout en accélérant la désorption des iodures initialement fixés. Dans le but d'évaluer l'intensité de la rétention de l'iode 125 sur l'illite, Kaplan *et al.* (2000) observe qu'après l'ajout de chlore et de bromure (à une concentration de 10^{-1} mol.L⁻¹) en solution, les pourcentages d'iode 125 relâchés sont respectivement de 45 et 55 %.

I-3.4) Comportement des iodures vis à vis des roches argileuses

I-3.4.1) Sorption des iodures sur les minéraux argileux

Les iodures se trouvant sous forme anionique, leur rétention par les minéraux argileux chargés négativement qui constituent l'argile est donc considérée comme nulle.

Les expériences de sorption réalisées sur différentes phases minérales isolées contenues dans la roche argileuse indiquent que les iodures ont une très faible affinité pour les minéraux carbonatés ainsi que pour la plupart des minéraux argileux comme la montmorillonite, la kaolinite, la vermiculite ou la chlorite (Rançon, 1988 ; Bors *et al.*, 1991 ; Kaplan *et al.*, 2000). Seule la fraction illitique semble présenter une légère capacité à fixer les iodures (Kaplan *et al.*, 2000) (Tableau 4).

Minéral	K_D (mL.g ⁻¹)
Calcite	0,04
Quartz	0,04
Montmorillonite	-0,42
Vermiculite	0,56
Illite	15,14

Tableau 4 : K_D pour les iodures sur diverses phases pures ($[I^-] = 10^{-12}$ mol.L⁻¹ ; pH = 8,3)
(repris d'après Kaplan *et al.*, 2000)

I-3.4.2) Migration des iodures dans les roches argileuses compactes

- Rétention des iodures par les roches argileuses

De par leur nature anionique, les iodures sont généralement considérés comme des traceurs conservatifs lors d'expériences de diffusion en milieu argileux (De Cannière *et al.*, 1996).

Cependant, plusieurs études en réacteur fermé réalisées sur différents échantillons de roche argileuse sous forme pulvérulente indiquent qu'il existe un léger phénomène de rétention des iodures sur l'argilite.

Le Tableau 5 récapitule les valeurs de rapport de distribution (R_D) déterminés à la suite d'expériences de type batch pour différents échantillons d'argilite étudiés.

Matériaux	Références	$[I^-]$ (mol.L ⁻¹)	R_D (mL.g ⁻¹)
Argilite de Tournemire	Devivier (2003)	10^{-5} - 10^{-2}	0,42-0,60
Argile à Opaline (OPA)	Van Loon <i>et al.</i> (2003a)	n.c.	0,04
Argilite du COx	Bazer-Bachi <i>et al.</i> (2006)	7.10^{-7}	0,42

Tableau 5 : Valeurs de rapport de distribution R_D mesurées pour l'¹²⁵I sur divers échantillons de roche argileuse à la suite d'expériences de type batch

Si ces résultats montrent qu'il existe une légère rétention des iodures sur les échantillons d'argile, Bazer-Bachi *et al.* (2006) précisent que l'intensité de ce phénomène est fortement dépendant des conditions expérimentales appliquées.

Mis à part les paramètres de granulométrie et les rapports Eau / Roche mis en jeu durant les expériences, ces auteurs indiquent que la rétention des iodures dépend également des concentrations initiales en iode imposées avec une rétention considérée comme nulle pour des concentrations supérieures à 10^{-5} mol.L⁻¹.

Leurs travaux traduisent également la forte influence des conditions oxydiques ou anoxydiques dans lesquelles les échantillons de roche ont été conservés et dans lesquelles les expériences ont été réalisées. L'oxydation de certaines phases réactives de l'argile peut en effet conduire à la création de phases néoformées, pour lesquels les iodures ont une

grande affinité (oxyde de fer), ainsi qu'à une modification de la porosité par dissolution des phases carbonatées entraînant une surestimation des capacités de fixation des iodures. Enfin, il apparaît que la spéciation de l'iode en solution soit un paramètre à contrôler et ce, afin de ne pas leur attribuer des propriétés de rétention caractérisant *in fine* la sorption d'ions iodates, plus réactifs envers les roches argileuses (Muramatsu *et al.*, 1990).

- Diffusion des iodures dans les roches argileuses compactes

La littérature mentionne l'existence de plusieurs études de diffusion d'ions iodures réalisées à travers différents échantillons d'argilite, et ce dans le but de mieux caractériser les propriétés de transport et de rétention de cette espèce au sein d'une matrice argileuse compacte.

Le Tableau 6 récapitule les valeurs des paramètres diffusifs de porosité accessible (ϵ_a) et de coefficient de diffusion effectif (D_e) déterminées pour les iodures ainsi que pour les traceurs anioniques de références et les traceurs de l'eau utilisés lors de ces divers expériences.

Matériaux	Références	I		Anions de référence		Traceurs de l'eau	
		α (%)	D_e ($m^2.s^{-1}$)	ϵ_a (%)	D_e ($m^2.s^{-1}$)	ϵ_a (%)	D_e ($m^2.s^{-1}$)
Argilite de Tournemire	Motellier <i>et al.</i> (2006)	4,5	7.10^{-13}	2,5-5	$23-30.10^{-13}$	10,6-12,2	$2-2,1.10^{-11}$
Argilite de Tournemire	Savoie <i>et al.</i> (2006a)	14-25	$8-20.10^{-12}$	3-5	$1,9-3,3.10^{-12}$	10-13	$1,7-2,7.10^{-11}$
Argilite du COx	Bazer-Bachi <i>et al.</i> (2006)	6,4-14,7	$2,5-4.10^{-12}$	6,4	$2,9.10^{-12}$	19-24	$2-2,8.10^{-11}$
OPA (Benken)	Van Loon <i>et al.</i> (2003b)	8,3	$6,6.10^{-13}$	4,4	$9,1.10^{-13}$	15	$6,7.10^{-12}$
OPA (Mont Terri)	Van Loon <i>et al.</i> (2003b)	10,5	$4,8.10^{-12}$	7,3	$5,7.10^{-12}$	10	$1,5.10^{-11}$
Boom Clay	De Cannière <i>et al.</i> (1996)	10	$2,4.10^{-11}$	19	$3,2.10^{-11}$	34	$7,48.10^{-11}$

Tableau 6 : Valeurs des paramètres diffusifs (ϵ_a et D_e) calculés pour les iodures, des traceurs anioniques de référence (Br^- , Cl^-) et des traceurs de l'eau (HTO, 2H) sur divers échantillons de roche argileuse à la suite d'expériences de diffusion

Pour chaque étude, on remarque que les valeurs de coefficient de diffusion effectif obtenues pour les espèces anioniques sont systématiquement inférieures à celles déterminées pour les traceurs de l'eau. Ces observations traduisent l'existence d'un phénomène d'exclusion anionique qui va fortement influencer le comportement diffusif des anions au sein des matrices argileuses compactes.

Si l'on compare les résultats relatifs aux expériences de diffusion réalisées sur les échantillons d'OPA, on constate que ce phénomène d'exclusion anionique est plus ou moins intense selon la provenance de l'échantillon. Selon Van Loon *et al.* (2003b), ces différences sont liées au diamètre moyen des pores et à l'intensité de la force ionique de l'eau porale qui prévalent dans la roche. Ainsi, une eau porale de force ionique supérieure, synonyme d'une double couche diffuse moins épaisse, et un diamètre moyen de pore plus important confèrent aux échantillons d'argilite à Opaline du Mont Terri des propriétés d'exclusion anionique moins intenses qu'à ceux provenant du site de Benken.

D'autre part, la plupart de ces études de diffusion permettent, *via* la comparaison des porosités accessibles des iodures à celles des anions conservatifs de référence, de mettre en évidence la rétention des iodures par trois types de roche argileuse. En effet, mis à part les résultats relatifs aux échantillons de Boom Clay, les valeurs de porosité accessible plus

importantes pour les iodures que pour les anions de références sont caractéristiques d'une rétention de cette espèce par la roche.

Cependant, comme pour les résultats obtenus à partir des expériences en réacteur fermé, l'intensité du phénomène de rétention des iodures semble dépendre fortement des paramètres expérimentaux de concentration initiale en iode, de présence d'une espèce anionique supplémentaire en solution, d'état d'oxydation de la roche et de spéciation des iodures et enfin, de la force ionique de la solution.

En outre, si on compare les résultats des études de diffusion menées sur les échantillons d'argilite de Tournemire, on remarque que les paramètres diffusifs des iodures déterminés par Savoye *et al.*, (2006a) par diffusion radiale sont très différents de ceux déterminés par Motellier *et al.*, (2006) par *through diffusion*. Les échantillons d'argilite provenant de forages recoupant le même niveau stratigraphique, il semble peu probable que ces disparités proviennent d'une variabilité des propriétés minéralogiques et pétrophysiques de la roche. Ainsi, ces différences seraient la conséquence d'artefacts expérimentaux intervenant entre les travaux réalisés en cellule de *through diffusion* et ceux menés en cellule de diffusion radiale.

La méthode expérimentale de *through diffusion* permet une détermination précise des coefficients de diffusion effectif une fois le régime permanent de diffusion atteint mais l'estimation des valeurs de porosité est souvent plus délicate.

Les expériences de diffusion radiale permettent quant à elles d'obtenir des valeurs précises de porosité, à partir du moment où l'équilibre des concentrations est atteint par diffusion, alors que les valeurs de coefficients de diffusion effectif déterminées à partir du régime transitoire présentent plus d'incertitude. Par ailleurs, la diffusion radiale permet d'évaluer la réversibilité d'un potentiel phénomène de rétention des iodures sur la roche.

Ainsi, dans le but de tester la réversibilité de la rétention des iodures par l'argilite de Tournemire mise en évidence durant la première phase de leur étude de diffusion radiale (phase d'*in-diffusion*), Savoye *et al.*, (2006a) ont procédé à une phase de rétrodiffusion des traceurs (phase d'*out-diffusion*). Par le biais de cette étude, les auteurs ont montré que seuls les iodures se trouvant dans la porosité accessible aux anions étaient remobilisables, et ce, en attendant jusqu'à trois mois. Ces observations laissent à penser que le phénomène de relargage des iodures relèverait d'un processus à cinétique très lente, voir irréversible.

A la lumière des résultats présentés dans la littérature, s'il apparaît que les iodures peuvent faire l'objet d'une rétention faible mais effective par les roches argileuses étudiées, les mécanismes et les différentes phases mis en jeu dans une telle rétention ne sont toujours pas clairement identifiés.

Si on ne peut exclure une rétention des ions iodures sur la fraction illitique des argiles, les oxydes et les sites de bordure des minéraux argileux, les conditions de pH proches de la neutralité qui prévalent *in situ* et le caractère irréversible de cette fixation laissent à penser que cette rétention est la conséquence de lentes interactions avec la matière organique du milieu.

Selon Tournassat *et al.* (2006), la rétention des iodures par l'argilite du Callovo-Oxfordien serait due à un échange isotopique avec une partie de l'iode naturelle contenue dans la formation.

A la suite de tous ces travaux, plusieurs axes d'étude se sont dégagés pour définir les objectifs de cette thèse.

Tout d'abord, confirmer l'existence d'un phénomène de rétention des ions iodures sur l'argilite de Tournemire à travers différentes expériences de sorption et de diffusion réalisées dans des conditions anoxiques et réductrices conformes à celles existantes dans un milieu argileux induré.

Ensuite, tester la réversibilité de ces potentiels phénomènes de rétention par le biais d'expériences de rétrodiffusion destinées à remobiliser les ions iodures initialement fixés par la roche.

Etudier dans le même temps les influences qu'exercent certains paramètres expérimentaux sur la rétention des iodures par la roche, à savoir :

- (1) évaluer l'effet de la concentration initiale en iode ;
- (2) tester l'influence de l'intensité de la force ionique de la solution, et donc de l'exclusion anionique, sur le comportement diffusif des ions iodures ;
- (3) évaluer les effets qu'entraîne la présence en solution d'une espèce anionique supplémentaire, via l'ajout de bromure.

Enfin, au terme de ces travaux expérimentaux, nous discuterons nos résultats et nous les comparerons à ceux mentionnés dans la littérature dans l'optique d'avancer des hypothèses quant aux mécanismes régissant une potentielle rétention des iodures sur l'argilite de Tournemire ainsi que les différentes phases de la roche y étant associées.

Chapitre II : Protocoles expérimentaux

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes méthodes expérimentales mises en œuvre dans le cadre de notre étude ainsi que les résultats relatifs à chacune des expériences réalisées.

Dans un premier temps, la description du système roche-eau permet de préciser l'origine et les caractéristiques des différents échantillons d'argilite utilisés ainsi que la composition des eaux porales synthétiques mises à leur contact.

Par la suite, la présentation des différentes méthodes d'investigation utilisées et des protocoles expérimentaux leur étant associés permettent de préciser les avantages et les inconvénients de chacune de ces techniques en fonction des objectifs de notre étude.

Enfin, ce chapitre présente les programmes expérimentaux appliqués pour chaque type d'étude menée ainsi que l'ensemble des résultats obtenus.

II-1 - Système Roche-Eau

II-1.1) Echantillons de roches

Lors de cette étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à quatre forages carottés nous ayant fourni l'ensemble des échantillons utilisés pour les différentes expériences présentées dans ce document (Tableau 7). Ces quatre forages, situés très proche les uns des autres, se trouvent au même niveau stratigraphique, le Toarcien supérieur (Figure 15).



Figure 15 : Localisation des forages DF1, DF2, DF3 et TF6

Les forages DF1 et DF2 sont deux forages verticaux descendants de 4 m de profondeur et de 34 mm de diamètre. Ils ont été réalisés à l'air dans la galerie Est, à moins de quatre mètres l'un de l'autre, en 2002.

Le forage DF3 est un forage vertical descendant de 4,60 m de profondeur et de 38 mm de diamètre situé dans la galerie Est. Afin de limiter l'oxydation des carottes, ce forage a été réalisé à l'argon en mars 2006.

Le forage TF6 est un forage subhorizontal légèrement descendant (pente de 5°) de 8,09 m de profondeur et de 86 mm de diamètre situé dans la galerie Est. Ce forage a été réalisé en mars 2006 à l'air.

Afin de limiter l'oxydation de la roche et de ses minéraux sensibles à la teneur en oxygène, les échantillons ont été conservés en conditions anoxiques dès leur sortie du forage.

Les échantillons provenant des forages DF1, DF2 et DF3 ont été conditionnés sous un ciel d'azote en sacs aluminisés thermosoudables et les échantillons provenant du forage TF6 ont été enrésinés dans de la résine EPOXY.

La préparation et la réalisation des expériences ont été effectuées en conditions anoxiques, soit en sac à gants soit en boîte à gants.

Nom forage	Profondeur (m)	Diamètre (mm)	Orientation stratigraphie	Batch	Diffusion Radiale	Through Diffusion
DF1	4,00	34	perpendiculaire		X	
DF2	4,00	34	perpendiculaire		X	
DF3	4,60	38	perpendiculaire	X		
Nom forage	Distance à la paroi (m)	Diamètre (mm)	Orientation stratigraphie	Batch	Diffusion Radiale	Through Diffusion
TF6	8,09	86	parallèle			X

Tableau 7 : Origine des échantillons d'argilite utilisés lors des différentes expériences

On note que pour l'ensemble des expériences de diffusion (i.e. diffusion radiale et through-diffusion), la diffusion est parallèle à l'orientation stratigraphique.

Des mesures pétrophysiques ont été réalisées sur des échantillons encadrant ceux utilisés lors de nos expériences (Tableau 8).

Les teneurs en eau ont été mesurées par pesée avant et après étuvage à 150°C jusqu'à obtention d'une masse stable (> 48 heures).

La masse volumique de la roche a été déterminée par la méthode d'immersion dans le kerdane.

La densité des grains a été mesurée par pycnométrie hélium après que l'échantillon ait été déshydraté par étuvage à 150°C.

La porosité accessible au mercure a été déterminée à l'aide d'un porosimètre Micrometrics Pore Sizer 9310. La pression d'injection maximale du mercure est de $200 \cdot 10^6$ Pa, ce qui correspond à un diamètre de pore minimum accessible de 7,2 nm. Les échantillons utilisés sont préalablement déshydratés par étuvage à 60°C.

A partir de ces données, les valeurs de porosité totale et de degrés de saturation des échantillons ont été déterminées.

	DF1	DF2	DF3	TF6
Teneur en eau pondérale (/masse sèche) (%)	$3,3 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,1$
Masse volumique sèche ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$2,49 \pm 0,01$	$2,49 \pm 0,02$	$2,47 \pm 0,01$	n.d.
Masse volumique des grains ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2,704	2,704	n.d.	n.d.
Porosité accessible au mercure (%)	5,03	4,56	n.d.	n.d.
Porosité totale (%)	$7,9 \pm 0,5$	$7,7 \pm 0,6$	$8,6 \pm 0,5$	n.d.
Degrés de saturation (%)	$98,7 \pm 2$	$95,5 \pm 2$	$93,6 \pm 3$	n.d.

Tableau 8 : Propriétés pétrophysiques des échantillons d'argilite du Toarcien supérieur étudiés

Il apparaît que les échantillons ne sont pas dans le même état de saturation. L'échantillon DF1 semble globalement saturé alors que les échantillons DF2 et DF3 ne semblent pas l'être complètement. Une phase de resaturation de nos échantillons avant de débuter nos expériences apparaît donc être nécessaire.

Lors d'une précédente étude, Savoye *et al.* (2008) ont déterminé la distribution de la taille des pores de plusieurs échantillons d'argilite du Toarcien supérieur, en fonction de leur distance à une fracture, par analyse d'isotherme d'adsorption-désorption d'azote selon la méthode Barrett-Joyner-Halenda (Barrett *et al.*, 1951). Les résultats sont présentés dans la Figure 16.

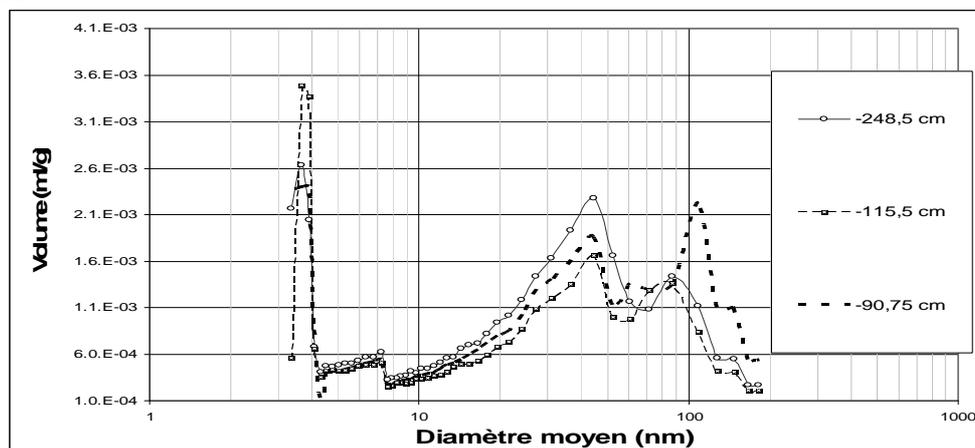


Figure 16 : Distribution du diamètre moyen des pores de l'argilite du Toarcien supérieur (d'après Savoye *et al.*, 2008)

Ces résultats montrent qu'il existe deux familles prédominantes dans la distribution de taille de pore, l'une comprenant les pores ayant un diamètre moyen compris entre 3 et 4 nm (mésoporosité) et l'autre comprenant les pores ayant un diamètre moyen compris entre 40 et 60 nm (macroporosité).

Ces résultats peuvent expliquer les différences observées entre les valeurs de porosité totale et celle de porosité accessible au mercure. En effet, les pores accessibles au mercure (diamètre moyen supérieur à 7,2 nm) ne représentent qu'environ 60% de la porosité totale ce qui suggère qu'une partie importante de la porosité de la matrice argileuse est sous forme de mésoporosité.

II-1.2) Solutions synthétiques

Afin de limiter toutes perturbations de nos échantillons de roche naturelle lors de nos travaux, nous avons utilisé une eau synthétique ayant une composition chimique aussi proche que possible de celle de l'eau porale prévalant au sein de l'argilite (Tableau 9). Pour ce faire, nous nous sommes appuyés sur les conclusions de Savoye *et al.* (2006b) et de Beaucaire *et al.* (2008).

Solution	FI (mol.L ⁻¹)	[Na ⁺] (mmol.L ⁻¹)	[K ⁺] (mmol.L ⁻¹)	[Mg ²⁺] (mmol.L ⁻¹)	[Ca ²⁺] (mmol.L ⁻¹)	[Cl ⁻] (mmol.L ⁻¹)	[HCO ₃ ⁻] (mmol.L ⁻¹)	P _{CO2} (atm)	pH
TRNM 1	0,012	10,5	0,22	0,38	0,09	6,15	3,90	10 ^{-3,4}	8,26
TRNM 2	0,112	110	0,22	0,38	0,09	106	3,90	10 ^{-3,4}	8,22

Tableau 9 : Composition des solutions synthétiques utilisées lors des différentes expériences

Au regard des travaux réalisés par Leroy (2005) sur le transport ionique dans les argilites, il apparaît que l'augmentation d'un ordre de grandeur de la force ionique (de 0,01 mol.L⁻¹ à 0,1 mol.L⁻¹) entraîne une augmentation des valeurs de coefficients de diffusion effectif du chlore 36 au sein de la matrice. Ainsi, dans le cadre de nos expériences visant à étudier l'influence de la force ionique sur le comportement diffusif des iodures au sein de l'argilite de Tournemire, nous avons préparé une solution synthétique TRNM 2 (FI = 0,1 mol.L⁻¹) ayant une force ionique d'un ordre de grandeur supérieur à celle de la solution TRNM 1 (FI = 0,01 mol.L⁻¹). L'accroissement d'un ordre de grandeur de la force ionique a été obtenu suite à un ajustement des teneurs en sodium et chlorure.

La préparation de ces solutions synthétiques a été réalisée par ajout de sels de qualité analytique dans de l'eau déionisée à 18,2 MΩ.cm⁻¹. Le Tableau 10 récapitule les quantités de sel utilisées pour la réalisation d'un litre des différentes solutions synthétiques.

Nom solution	NaCl (g)	KCl (g)	CaCl ₂ (g)	MgCl ₂ (g)	NaHCO ₃ (g)	Na ₂ S ₂ O ₃ (g)
TRNM 1	0,2922	0,0164	0,0125	0,0772	0,336	0,1241
TRNM 2	6,1353	0,0164	0,0125	0,0772	0,336	0,1241

Tableau 10 : Quantités de sels ajoutés pour la préparation d'un litre des différentes solutions synthétiques

Nos travaux ayant pour but d'étudier le comportement diffusif des anions iodures au sein de l'argilite de Tournemire, nous avons utilisé les ions thiosulfates (S₂O₃²⁻) comme tampon redox afin d'éviter toute oxydation des I⁻ en I₂ (Bazer-Bachi *et al.*, 2006 ; Descostes *et al.*, 2008). Les ions thiosulfates ont été injectés de manière à atteindre une concentration de 5.10⁻⁴ mol.L⁻¹.

Pour chaque expérience, les solutions synthétiques ont été dégazées à l'azote (qualité U) avant leur utilisation.

II-2 - Expériences en réacteur fermé de type batch

Afin d'étudier et de quantifier la sorption des ions iodures sur l'argilite de Tournemire, nous avons utilisé la méthode classique des expériences en réacteur fermé de type batch. Par le biais de ces études, nous tenterons de définir les influences (i) des concentrations initiales en iodure, (ii) de la présence d'espèces anioniques supplémentaires en solution et (iii) de la force ionique sur l'affinité entre les iodures et l'argilite de Tournemire. Cette partie présente successivement le principe général de ces études, la préparation des tubes batch, les protocoles de mesure et le programme expérimental.

II-2.1) Principes des expériences en réacteur fermé

Le principe de cette méthode est basé sur la mise en contact d'un échantillon solide sous forme pulvérulente avec une solution.

Le coefficient de distribution K_D (équation 3) nous renseigne sur la répartition d'un soluté entre la phase solide et la phase liquide. Expérimentalement, on calcule le coefficient de distribution selon la formule :

$$K_D = \frac{C_{(s)}}{C_{(l)}} = \frac{A_0 - A}{A} \times \frac{E}{R} \quad (19)$$

K_D : coefficient de distribution ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)

A_0 : activité initiale du radionucléide injecté ($\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$)

A : activité du radionucléide en solution à l'équilibre ($\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$)

E : volume de solution (m^3)

R : masse d'échantillon solide (kg)

Les calculs des barres d'erreur sont précisés en annexe.

II-2.2) Protocole expérimental

II-2.2.1) Préparation et mise à l'équilibre des tubes batch

a) Préparation des tubes batch

Les échantillons d'argilite sélectionnés, conservés jusqu'à présent sous azote dans un sac en polyéthylène aluminisé, ont été introduits en boîte à gant anoxique pour y être concassés grossièrement à l'aide d'un marteau avant d'être broyés plus finement grâce à un broyeur à couteaux. L'échantillon sous forme pulvérulente est ensuite tamisé à une granulométrie inférieure à 100 μm .

Le choix de cette granulométrie est conditionné par le fait qu'une granulométrie moins fine engendre un manque de représentativité des résultats à cause des possibles variations de porosité, de teneur en eau ou de composition minéralogique des échantillons de roche (Descostes et Tevissen, 2004). D'autre part, il est possible que le broyage de la roche en trop fines particules mette en contact l'iode avec des sites d'échange non accessibles dans un échantillon sous forme compacte, entraînant alors une surestimation de la capacité de fixation de la roche par rapport aux conditions *in situ* (Devivier, 2003 ; Descostes et Tevissen, 2004).

b) Phase de mise à l'équilibre

La roche est ensuite mise en équilibre avec les différentes eaux synthétiques (type TRNM 1 ou TRNM 2) dans les tubes de centrifugation munis de joints étanches (Nalgène PC 3118-0085) selon un rapport Eau / Roche de 5 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$.

Dans le cas de nos expériences en réacteur fermé, les solutions synthétiques ont été dégazées avec un mélange gazeux azote- CO_2 à la pression partielle de CO_2 (p_{CO_2}) de $10^{-2,4}$ atm. Ces opérations sont réalisées en boîte à gant anoxique et sous une $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2,4}$ atm afin de se rapprocher des conditions *in situ* (Beaucaire *et al.*, 2008).

Le rapport Eau / Roche de 5 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ a été privilégié car il est suffisamment élevé pour permettre une bonne dispersion des particules en solution afin que la totalité des sites de sorption soit accessible. En revanche, le rapport Eau / Roche doit être choisi aussi faible que possible pour se rapprocher des conditions *in-situ*, tout en permettant l'extraction d'un volume suffisant de solution après centrifugation (Descostes et Tevissen, 2004).

En outre, à la suite d'une étude sur l'influence du rapport Eau / Roche sur la rétention des iodures sur l'argilite de Tournemire, Devivier (2003) a retenu le rapport Eau / Roche intermédiaire de 5 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$, lui paraissant être le meilleur compromis entre une valeur de R_D interprétable et une incertitude liée aux résultats limitée.

Toutes ces opérations sont effectuées par pesée à l'aide d'une balance se trouvant dans la boîte à gants (précision 0,01g).

Les tubes de centrifugation sont ensuite placés dans des récipients étanches (pots « Le Parfait »), afin de garantir des conditions anoxiques, puis mis en agitation dans un turbulatur pour une phase de mise à l'équilibre d'une durée de 48h.

Cette durée d'équilibration est basée sur les travaux réalisés précédemment par Devivier (2003). Elle montrait, en effet, que cette durée est suffisante pour promouvoir les réactions de rétention à la surface des minéraux argileux tout en limitant les phénomènes de dissolution-précipitation pouvant être à l'origine de la formation de phases néoformées. La composition des différents tubes batch au début de la phase d'équilibration est donnée en annexe.

II-2.2.2) Expériences de sorption

A la fin de la période d'équilibration, les tubes batch sont introduits en sac à gant anoxique sous pression partielle de CO₂ de 10^{-2,4} atmosphère, pour procéder à l'ajout des iodures, marqués par de l'iode 125, et pour certaines séries à l'ajout de bromure. Les tubes sont ensuite replacés dans les récipients étanches et mis en agitation pour un temps de contact de 7 jours.

Ce temps de contact a été privilégié car, selon les études menées par Bazer-Bachi (2005), il apparaît que pour des expériences de type batch réalisées en anoxie totale les quantités d'iodure sorbées ne dépendent pas de la durée de l'expérience. Ses travaux semblent indiquer qu'en milieu anoxique la rétention des iodures sur l'argilite du Callovo-Oxfordien est régentée par un processus rapide dont le temps caractéristique est inférieur à 7 jours. De plus, l'auteur fait état d'un lent phénomène d'évaporation de la solution contenue dans les tubes pour des temps de contact eau-roche prolongés pouvant conduire à une sous-estimation des quantités d'iodure sorbées. De la même manière, Devivier (2003) arrive aux mêmes conclusions sur l'argilite de Tournemire.

Une fois cette durée de mise en contact respectée, les tubes sont centrifugés (20000 tr.min⁻¹ durant 20 minutes, centrifugeuse Jouan KR 22i). Les volumes de liquide prélevés dans les tubes batch sont ensuite filtrés à 0,45 µm (filtre Nalgène 194-2545). Pour chaque échantillon, un volume de 2 mL de solution est introduit dans un flacon de scintillation en présence de 18 mL de liquide scintillant (scintillant Ultima Gold AB). La mesure des radiotraceurs est effectuée par scintillation liquide (compteur Packard Tri-carb 3100 TR), les résultats étant corrigés de la décroissance radioactive.

II-2.2.3) Programme expérimental

Dans le but de caractériser les interactions chimiques entre les iodures et l'argilite de Tournemire et de quantifier l'influence de divers paramètres expérimentaux tels que la concentration initiale en iodure, la présence d'espèces anioniques supplémentaires en solution ou la force ionique, nous avons mené simultanément cinq séries d'expériences sur des échantillons provenant du forage DF3.

Les trois premières séries sont constituées de 8 tubes batch répartis en quatre couples de tubes soumis à des concentrations en iodure variant de 10⁻⁵ mol.L⁻¹ à 10⁻² mol.L⁻¹ (Tableau 11). Cette gamme de concentration initiale en iodure sera utilisée pour toutes les expériences visant à étudier l'influence des concentrations en iodure sur leur sorption. Une concentration initiale de 10⁻² mol.L⁻¹ correspond à une eau synthétique ayant une forte teneur en iodure. C'est la concentration maximum que l'on peut utiliser si l'on veut que la solution synthétique obtenue, après ajout des iodures, conserve une force ionique du même ordre que celle prévalant dans l'eau porale de l'argilite de Tournemire (FI = 0,01 mol.L⁻¹). Les résultats déterminés pourront être comparés à ceux déterminés à partir d'expérience de diffusion radiale sur le même matériau par Savoye *et al.* (2006a).

Une concentration initiale de 10^{-5} mol.L⁻¹ correspond à une eau synthétique ayant une faible teneur en iodure. Cette concentration a été sélectionnée car elle reste supérieure d'un ordre de grandeur aux concentrations en iode naturelles lixiviables pouvant se trouver dans l'eau porale de l'argilite de Tournemire ($5 \cdot 10^{-7} < [I^-] [\text{mol.L}^{-1}] < 1 \cdot 10^{-6}$).

Pour la série n°1, la solution synthétique utilisée est la solution de type TRNM 1 (FI = 0,01 mol.L⁻¹) ne contenant pas de bromure.

Pour la série n°2, la solution synthétique utilisée est la solution de type TRNM 1 (FI = 0,01 mol.L⁻¹) contenant des bromures ($[Br^-] = 5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹).

Pour la série n°3, la solution synthétique utilisée est la solution de type TRNM 2 (FI = 0,1 mol.L⁻¹) contenant des bromures ($[Br^-] = 5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹).

Série	Nom tube	Rapport E/R (mL.g ⁻¹)	Solution synthétique	[I ⁻] (mol.L ⁻¹)	[Br ⁻] (mol.L ⁻¹)
Série n°1 (FI) = 0,01 M)	Ba 21	5	TRNM 1	$1 \cdot 10^{-2}$	0
	Ba 22	5	TRNM 1	$1 \cdot 10^{-2}$	0
	Ba 31	5	TRNM 1	$1 \cdot 10^{-3}$	0
	Ba 32	5	TRNM 1	$1 \cdot 10^{-3}$	0
	Ba 41	5	TRNM 1	$1 \cdot 10^{-4}$	0
	Ba 42	5	TRNM 1	$1 \cdot 10^{-4}$	0
	Ba 51	5	TRNM 1	$1 \cdot 10^{-5}$	0
	Ba 52	5	TRNM 1	$1 \cdot 10^{-5}$	0
Série n°2 (FI) = 0,01 M, [Br ⁻] = $5 \cdot 10^{-4}$ M)	Ba (Br) 21	5	TRNM 1	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$
	Ba (Br) 22	5	TRNM 1	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$
	Ba (Br) 31	5	TRNM 1	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
	Ba (Br) 32	5	TRNM 1	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
	Ba (Br) 41	5	TRNM 1	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
	Ba (Br) 42	5	TRNM 1	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
	Ba (Br) 51	5	TRNM 1	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$
	Ba (Br) 52	5	TRNM 1	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Série n°3 (FI) = 0,1 M, [Br ⁻] = $5 \cdot 10^{-4}$ M)	Ba (FI) 21	5	TRNM 2	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$
	Ba (FI) 22	5	TRNM 2	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$
	Ba (FI) 31	5	TRNM 2	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
	Ba (FI) 32	5	TRNM 2	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
	Ba (FI) 41	5	TRNM 2	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
	Ba (FI) 42	5	TRNM 2	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
	Ba (FI) 51	5	TRNM 2	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$
	Ba (FI) 52	5	TRNM 2	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$

Tableau 11 : Expériences de sorption : programme expérimental pour les tubes des séries n° 1, 2 et 3

La série n°4, dédiée à l'acquisition en fin d'expérience des valeurs de pH, est constituée de tubes soumis à des concentrations en iodure variant de 10^{-5} mol.L⁻¹ à 10^{-2} mol.L⁻¹. La solution synthétique utilisée est la solution de type TRNM 1 et elle contient des bromures.

La série n°5, consacrée à l'étude d'une éventuelle rétention du radiotracer sur les tubes de centrifugation, est constituée de quatre tubes ne contenant pas de roche soumis à des concentrations en iodure variant de 10^{-5} mol.L⁻¹ à 10^{-2} mol.L⁻¹. La solution synthétique utilisée est la solution de type TRNM 1 et elle contient des bromures (Tableau 12).

Série	Nom tube	Rapport E/R (mL.g ⁻¹)	Solution synthétique	[I ⁻] (mol.L ⁻¹)	[Br ⁻] (mol.L ⁻¹)
Série n°4 ([FI] = 0,01 M, [Br ⁻] = 5.10 ⁻⁴ M)	Ba (pH) 2	5	TRNM 1	1.10 ⁻²	5.10 ⁻⁴
	Ba (pH) 3	5	TRNM 1	1.10 ⁻³	5.10 ⁻⁴
	Ba (pH) 4	5	TRNM 1	1.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴
	Ba (pH) 5	5	TRNM 1	1.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁴
Série n°5 ([FI] = 0,01 M, [Br ⁻] = 5.10 ⁻⁴ M)	Ba (blanc) 2	Blanc	TRNM 1	1.10 ⁻²	5.10 ⁻⁴
	Ba (blanc) 3	Blanc	TRNM 1	1.10 ⁻³	5.10 ⁻⁴
	Ba (blanc) 4	Blanc	TRNM 1	1.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴
	Ba (blanc) 5	Blanc	TRNM 1	1.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁴

Tableau 12 : Expériences de sorption : programme expérimental pour les tubes des séries n° 4 et 5

II-2.3) Résultats et interprétations des expériences en réacteur fermé

II-2.3.1) Suivi des séries témoins : analyse des expériences « blanc » et « pH »

a) Série n°5

Avant de quantifier l'importance des divers paramètres expérimentaux pouvant influencer une sorption des iodures sur l'argilite de Tournemire, il a été nécessaire de quantifier la rétention du radiotracer sur les parois du tube de centrifugation.

Ainsi, des expériences sur des tubes témoins sans argilite ont été conduites en parallèle des expériences de sorption, respectant les variations de concentration en iodure.

La Figure 17 présente l'état des concentrations relatives en ¹²⁵I pour les quatre tubes témoins étudiés à la fin des expériences de sorption.

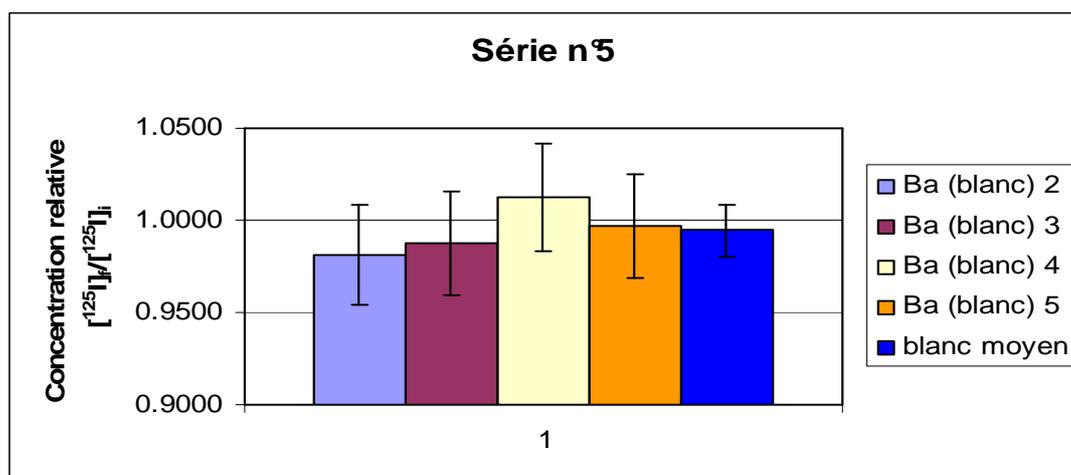


Figure 17 : Concentrations relatives finales en ions ¹²⁵I des tubes de la série n° 5

On remarque que, pour les quatre tubes tests, la concentration relative en ¹²⁵I à la fin des expériences de sorption est comprise entre 0,98 et 1,01.

Ces valeurs, comprises dans les 2 % d'erreur relative inhérente à la méthode de comptage par scintillation liquide, nous indiquent qu'aucune sorption significative des ions ^{125}I ne s'est produit à la surface des tubes. On remarque également qu'aucune évaporation significative de la solution synthétique n'a été remarquée au terme de ces expériences témoins.

b) Série n°4

Suivi des expériences destinées à suivre l'évolution du pH lors des tests de sorption (Tableau 13).

Tubes	pH
Ba (pH) 2	8,26
Ba (pH) 3	8,37
Ba (pH) 4	8,40
Ba (pH) 5	8,45

Tableau 13 : Valeurs finales de pH pour les tubes de la série n° 4

Nous ne relevons pas de variation significative des valeurs de pH suite à ces expériences en réacteur fermé.

II-2.3.2) Suivi des expériences de sorption

a) Série n°1

La Figure 18 présente l'évolution des rapports de distribution R_D calculés pour les différents tubes relatifs à la série n°1 en fonction des concentrations initiales en iode, comprises entre $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

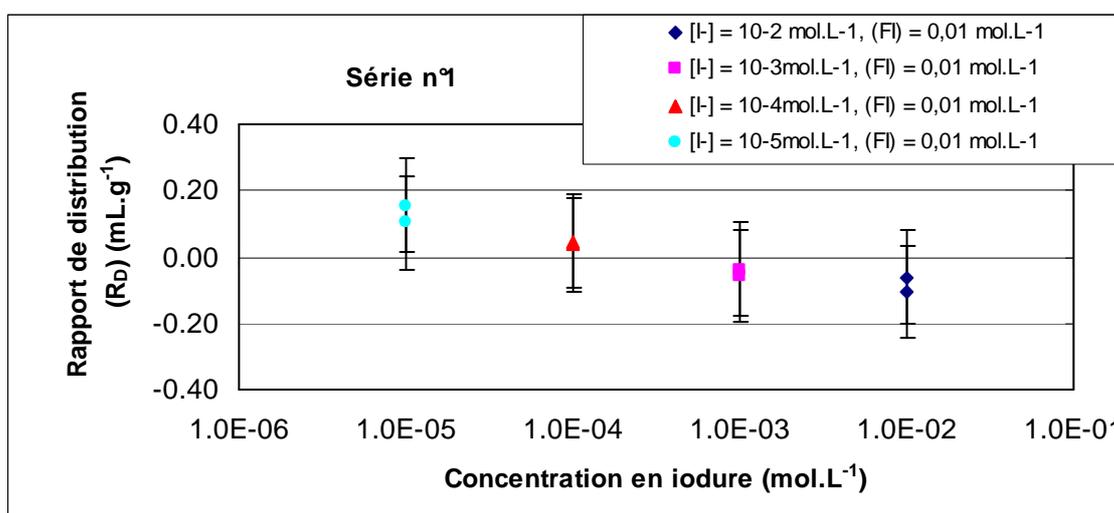


Figure 18 : Influence des concentrations initiales en iode sur le rapport de distribution R_D

Les résultats sont homogènes pour chaque couple. Ces valeurs nous montrent que pour les tubes soumis à des concentrations initiales faibles en iode comprises entre 10^{-5} et $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, il existe un phénomène de rétention de l'iode ^{125}I sur l'argilite de Tournemire avec des valeurs de rapports de distribution R_D comprises entre 0,05 et $0,16 \text{ mL.g}^{-1}$.

Cependant, au regard des barres d'erreur calculées, il apparaît qu'un seul des deux tubes soumis à une concentration en iodure de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ présente un phénomène de rétention significative de l'iode 125 sur l'argilite.

En revanche, pour les tubes soumis à des concentrations initiales plus fortes en iodure, de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, aucun phénomène de sorption n'est mis en évidence (valeurs de R_D négatives).

Toutes les valeurs des rapports de distribution relatives à la série n°1 sont répertoriées dans le Tableau 14.

Série	Nom tube	(E/R) (mL.g ⁻¹)	Solution synthétique	[I] (mol.L ⁻¹)	R _D (mL.g ⁻¹)	R _D moyen (mL.g ⁻¹)
Série n°1 (FI) = 0,01 M)	Ba 21	5	TRNM 1	1.10^{-2}	-0,06	-0,080
	Ba 22	5	TRNM 1	1.10^{-2}	-0,10	
	Ba 31	5	TRNM 1	1.10^{-3}	-0,04	-0,050
	Ba 32	5	TRNM 1	1.10^{-3}	-0,06	
	Ba 41	5	TRNM 1	1.10^{-4}	0,05	0,045
	Ba 42	5	TRNM 1	1.10^{-4}	0,04	
	Ba 51	5	TRNM 1	1.10^{-5}	0,10	0,130
	Ba 52	5	TRNM 1	1.10^{-5}	0,16	

Tableau 14 : Valeurs de R_D de I^{125} déterminées pour les tubes de la série n° 1

Ces résultats semblent mettre en évidence une influence des concentrations initiales en iodure sur la sorption de l'iode 125 sur l'argilite de Tournemire.

b) Série n°2

La Figure 19 présente l'évolution des rapports de distribution R_D calculés pour les différents tubes relatifs à la série n°2 en fonction des concentrations initiales en iodure, comprises entre $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, en présence de bromure ($[Br^-] = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).

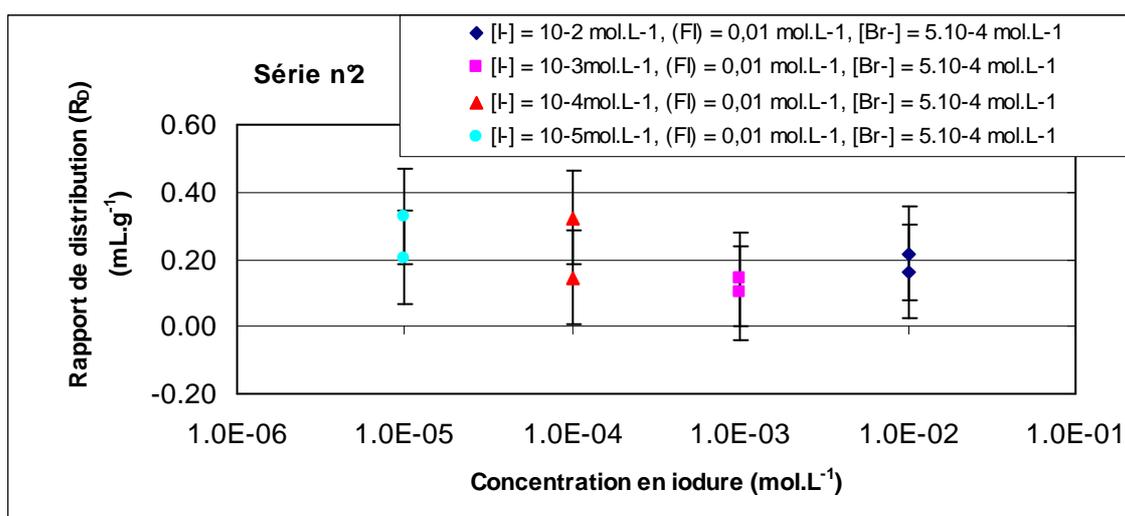


Figure 19 : Influence de la présence d'une espèce anionique supplémentaire (Br^-) en solution sur le rapport de distribution R_D

Les résultats obtenus pour cette série semblent indiquer qu'un phénomène de sorption de l'iode 125 sur l'argilite de Tournemire se produit et ce, quelque soit la concentration initiale en iode étudiée.

Cependant, au regard des valeurs de R_D moyen calculées présentées dans le Tableau 15, il apparaît que l'intensité de sorption dépende des concentrations initiales en iode avec une rétention plus importante pour les tubes soumis à des concentrations en iode faibles ($10^{-5} < [I^-] < 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).

Série	Nom tube	(E/R) (mL.g ⁻¹)	Solution synthétique	[I ⁻] (mol.L ⁻¹)	R _D (mL.g ⁻¹)	R _D moyen (mL.g ⁻¹)
Série n°2 (FI) = 0,01 M, [Br ⁻] = 5.10 ⁻⁴ M)	Ba (Br) 21	5	TRNM 1	1.10 ⁻²	0,16	0,190
	Ba (Br) 22	5	TRNM 1	1.10 ⁻²	0,22	
	Ba (Br) 31	5	TRNM 1	1.10 ⁻³	0,14	0,120
	Ba (Br) 32	5	TRNM 1	1.10 ⁻³	0,10	
	Ba (Br) 41	5	TRNM 1	1.10 ⁻⁴	0,32	0,230
	Ba (Br) 42	5	TRNM 1	1.10 ⁻⁴	0,14	
	Ba (Br) 51	5	TRNM 1	1.10 ⁻⁵	0,20	0,265
	Ba (Br) 52	5	TRNM 1	1.10 ⁻⁵	0,33	

Tableau 15 : Valeurs de R_D de l' $^{125}\text{I}^-$ déterminées pour les tubes de la série n° 2

Pour ces expériences menées avec une eau synthétique de type TRNM 1 et en présence de bromure, les valeurs des rapports de distribution moyens apparaissent plus élevées que pour les expériences de la série n° 1, réalisées avec la même solution synthétique mais en l'absence d'espèce anionique supplémentaire en solution.

c) Série n°3

La Figure 20 présente l'évolution des rapports de distribution R_D calculés pour les différents tubes relatifs à la série n°3 en fonction des concentrations initiales en iode, comprises entre $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, pour une solution synthétique ayant une force ionique dix fois plus élevée que l'eau porale de l'argilite de Tournemire.

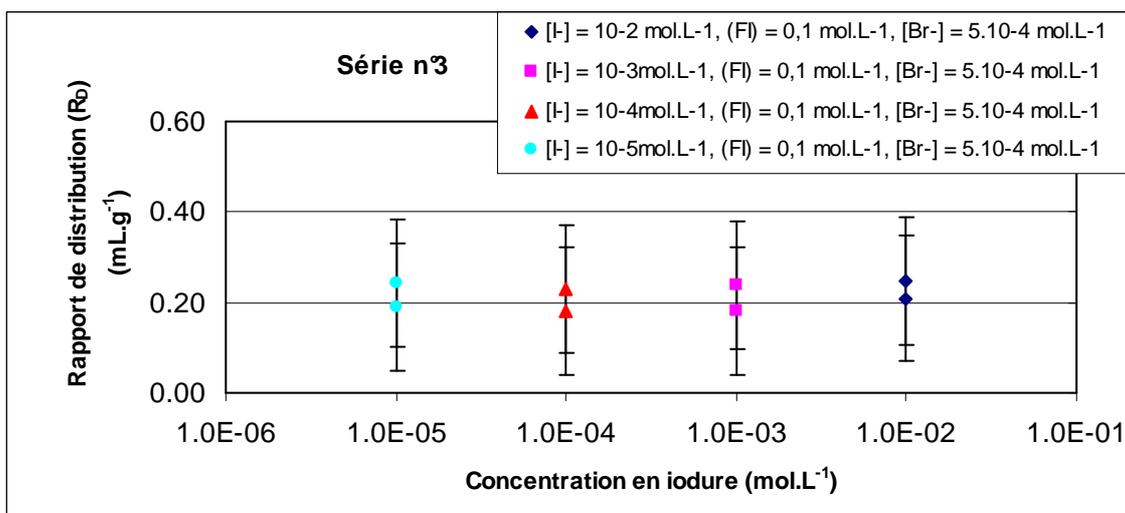


Figure 20 : Influence de la force ionique de la solution sur le rapport de distribution R_D

Les résultats obtenus pour cette série semblent indiquer qu'un phénomène de sorption de l'iode 125 sur l'argilite de Tournemire se produit et ce, quelque soit la concentration initiale en iodure étudiée.

Pour cette série d'expériences de sorption réalisée en présence de bromure et avec une solution synthétique de force ionique élevée (1.10^{-1} mol.L⁻¹), on observe que l'intensité de ces phénomènes de rétention ne semble pas être influencée par les concentrations initiales en iodure comprises entre 10^{-5} et 10^{-2} mol.L⁻¹.

Toutes les valeurs des rapports de distribution relatives à la série n°3 sont répertoriées dans le Tableau 16.

Série	Nom tube	(E/R) (mL.g ⁻¹)	Solution synthétique	[I] (mol.L ⁻¹)	R _D (mL.g ⁻¹)	R _D moyen (mL.g ⁻¹)
Série n°3 (FI) = 0,1 M, [Br ⁻] = 5.10 ⁻⁴ M)	Ba (FI) 21	5	TRNM 2	1.10 ⁻²	0,25	0,230
	Ba (FI) 22	5	TRNM 2	1.10 ⁻²	0,21	
	Ba (FI) 31	5	TRNM 2	1.10 ⁻³	0,18	0,210
	Ba (FI) 32	5	TRNM 2	1.10 ⁻³	0,24	
	Ba (FI) 41	5	TRNM 2	1.10 ⁻⁴	0,18	0,205
	Ba (FI) 42	5	TRNM 2	1.10 ⁻⁴	0,23	
	Ba (FI) 51	5	TRNM 2	1.10 ⁻⁵	0,24	0,215
	Ba (FI) 52	5	TRNM 2	1.10 ⁻⁵	0,19	

Tableau 16 : Valeurs de R_D de l'¹²⁵I déterminées pour les tubes de la série n° 3

Bilan des expériences en réacteur fermé :

Dans le but d'étudier et de quantifier la rétention des ions iodures sur l'argilite de Tournemire, nous avons réalisé trois séries d'expériences en réacteur fermé visant à définir l'influence qu'exercent (1) les concentrations initiales en iodure, (2) la présence d'une espèce anionique supplémentaire en solution et (3) une augmentation de la force ionique de la solution sur cette rétention.

L'ensemble des résultats obtenus indiquent l'existence d'une affinité significative entre l'iode 125 et l'argilite de Tournemire avec des valeurs de rapport de distribution R_D comprises entre 0,04 et 0,33 mL.g⁻¹.

On remarque, dans un premier temps, que les concentrations initiales en iodure ont une influence sur la rétention de l'iode 125 par l'argilite avec des valeurs de R_D supérieures déterminées pour les tubes soumis à de faibles teneurs en iodure ($10^{-5} < [I] [\text{mol.L}^{-1}] < 10^{-4}$) au regard de celles obtenues pour les tubes présentant des concentrations en iodure plus fortes ($10^{-3} < [I] [\text{mol.L}^{-1}] < 10^{-2}$).

Dans un deuxième temps, il apparaît que la présence en solution d'une espèce anionique supplémentaire ne limite pas la rétention de l'iode 125 par l'argilite de Tournemire, avec des valeurs de R_D déterminées pour la série de tubes étudiée en présence de bromures ($[Br^-] = 5.10^{-4}$ mol.L⁻¹) légèrement supérieures à celles obtenues en l'absence de bromure.

Enfin, on remarque qu'une augmentation de la force ionique de la solution synthétique utilisée ($FI = 10^{-1}$ mol.L⁻¹) permet d'obtenir des valeurs de R_D homogènes de l'ordre de 0,21 mL.g⁻¹, et ce pour toute la gamme de concentration initiale en iodure étudiée ($10^{-5} < [I] [\text{mol.L}^{-1}] < 10^{-2}$).

II-3 - Expériences de diffusion radiale

Dans le cadre de notre étude de la rétention des iodures sur l'argilite de Tournemire, nous avons réalisé des expériences de diffusion radiale dans le but d'intégrer une composante transport, et ce, afin d'estimer la représentativité des R_D précédemment déterminés en batch dans des conditions plus proches de celles prévalant *in situ*. De plus, ces expériences comportent une phase de rétrodiffusion permettant d'étudier la réversibilité d'un potentiel phénomène de rétention.

II-3.1) Principe des expériences de diffusion radiale

La méthode utilisée au cours de ces expériences est la diffusion radiale mise au point par Novakowski et Van der Kamp (1996) et adaptée aux argilites par Savoye *et al.* (2006b). Elle consiste à creuser un réservoir cylindrique au cœur de l'échantillon et à suivre l'évolution dans le réservoir des concentrations en radioélément diffusant du réservoir vers la roche (*in diffusion*) ou diffusant de la roche vers le réservoir (*out diffusion*) (Figure 21).

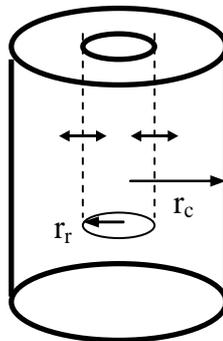


Figure 21 : Représentation schématique de la diffusion radiale

Ces expériences de diffusion radiale ont été réalisées car elles permettent d'adopter une configuration proche du traçage artificiel effectué sur le terrain et de moyenner les hétérogénéités du système considéré.

L'*in diffusion* d'un radioélément conservatif permet de déterminer la porosité accessible aux éléments non retenus (ϵ_a). L'*in diffusion* d'un radioélément présentant une affinité pour la roche permet de déterminer le facteur capacité de roche (α) qui, une fois comparé à (ϵ_a), permet d'accéder au coefficient de distribution (R_D) qui quantifie la rétention de l'élément par la roche.

Les expériences d'*out-diffusion* permettent de vérifier la réversibilité des phénomènes de sorption observés.

II-3.2) Dispositif et protocole expérimental

II-3.2.1) Dispositif expérimental

Une cellule de diffusion radiale est composée d'un échantillon de roche cylindrique, maintenue dans un tube PVC par enrésinement, au centre duquel est foré un réservoir maintenu fermé par une connexion étanche (Figure 22).

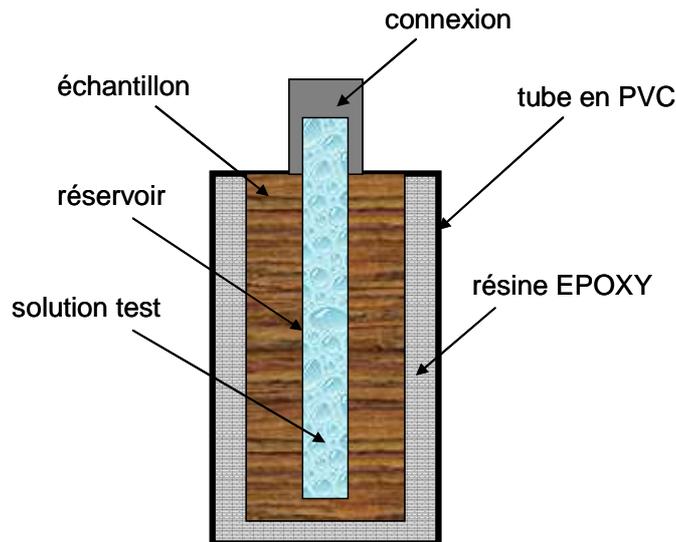


Figure 22 : Représentation schématique d'une cellule de diffusion radiale

Le volume total offert par l'ensemble « réservoir central-volume connexion » nous permet d'introduire une quantité d'eau synthétique suffisamment importante pour, qu'au terme des prélèvements réalisés durant les expériences, la surface de contact entre la roche et la solution soit maintenue constante.

Les contaminations par l'oxygène ainsi que les pertes d'eau par évaporation ont été minimisées à la fois par le bouchon de la connexion et par la résine. La résine permet également de limiter le gonflement mécanique des échantillons.

II-3.2.2) Préparation d'une cellule de diffusion radiale

Les carottes dont sont issus les échantillons destinés aux expériences de diffusion radiale ont été conservées sous vide en sac en polyéthylène aluminisé. Elles proviennent des forages DF1 et DF2.

Les carottes ont été découpées sous forme de cylindre de 10 cm de hauteur à l'aide d'une scie à fil sans utilisation de lubrifiant.

Ensuite une connexion en acier inoxydable, fermée par un bouchon étanche, a été collée au sommet des échantillons à l'aide d'une colle époxy (colle ARALDIT).

Ces ensembles ont été placés dans des tubes en PVC avant d'être enrobés dans de la résine EPOXY. Les cellules sont ensuite transférées en boîte à gant anoxique pour une période de séchage de 48 h.

La dernière étape de préparation, réalisée en boîte à gants anoxique, consiste à percer un réservoir cylindrique le long de l'axe de la carotte. Ce réservoir, de 8 mm de diamètre et de 9,5 cm de profondeur, réalisé à l'aide d'une perceuse HILTI, a été percé dans un plan perpendiculaire à la stratigraphie. Par conséquent, la diffusion des solutés se fera préférentiellement parallèlement à la stratigraphie.

Les réservoirs sont ensuite remplis avec les différentes solutions tests au cours de ces expériences.

II-3.2.3) Déroulement des essais de diffusion radiale

a) Phase de mise à l'équilibre

Dans un premier temps, toutes les cellules ont été soumises à une phase de mise à l'équilibre d'une durée de 70 jours en boîte à gant anoxique afin de s'affranchir de toute perturbation chimique ou osmotique. Cette mise à l'équilibre sert également de phase de resaturation pour les échantillons de roche qui, du fait de leur extraction de leur milieu naturel et de leur conservation, peuvent être désaturés.

Les réservoirs sont remplis avec une solution synthétique de type TRNM 1 ayant une composition chimique aussi proche que possible de celle de l'eau de pore. Toutes les précisions concernant les cellules de diffusion et les volumes de solution introduits sont spécifiés en annexes.

Toutes ces opérations sont effectuées par pesée à l'aide d'une balance se trouvant dans la boîte à gants (précision 0,01g).

Le suivi de l'évolution des concentrations en chlorure dans les réservoirs, grâce à l'analyse des échantillons par chromatographie ionique, nous a permis de déterminer le moment où l'équilibre entre la solution synthétique et l'eau porale était atteint. En parallèle, le suivi des teneurs en sulfate nous a permis d'estimer l'état d'oxydation de nos échantillons de roche.

b) Phase d'in diffusion

A la fin de cette phase de mise à l'équilibre, les cellules ont été transférées sous sorbonne, en sac à gant anoxique, pour le remplissage des réservoirs avec les différentes solutions contenant des iodures marqués par de l'iode-125, et des bromures en prévision des expériences *d'in diffusion*.

Afin d'étudier la diffusion des traceurs du réservoir vers la roche les concentrations en traceur dans les réservoirs ont été suivies en continu grâce à un échantillonnage régulier.

A chaque échantillonnage, un volume de 100 µL de solution prélevé à l'aide d'une pipette a été dilué dans une matrice d'eau distillée d'un volume de 11 mL.

Pour chaque échantillon, un volume de 10 mL de solution est introduit dans un flacon de scintillation en présence de 10 mL de liquide scintillant (scintillant Ultima Gold AB). La mesure de l'¹²⁵I est effectuée par scintillation liquide (compteur Packard Tri-carb 3100 TR), les résultats étant corrigés de la décroissance radioactive.

Le suivi des concentrations en bromure est effectué grâce à l'analyse des échantillons par chromatographie ionique.

Les calculs de barre d'erreur sont précisés en annexe.

c) Phase d'out diffusion

Une fois la phase *d'in diffusion* terminée, les cellules de diffusion radiale sont vidangées en sac à gant anoxique et les solutions marquées contenues dans les réservoirs sont remplacées par des solutions ne contenant pas de traceur. La rétrodiffusion des traceurs, diffusant de la roche vers le réservoir, a été suivie grâce à un échantillonnage régulier des solutions contenues dans les réservoirs.

II-3.2.4) Modélisation des courbes de concentration issues de la diffusion radiale

L'équation correspondant à la diffusion en coordonnées radiales est la suivante (Novakowski et van der Kamp, 1996) :

$$\alpha_E \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_e \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad r_R < r < r_C \quad (20)$$

C : concentration du traceur dans l'eau porale accessible par le traceur E

r : distance radiale depuis le centre du réservoir

r_R : rayon du réservoir

r_C : rayon de l'échantillon

α_E : facteur capacité de roche

D_e : coefficient de diffusion effectif

Pour la phase d'in diffusion ($0 \leq t \leq t_{out}$), les conditions initiales sont définies de la manière suivante :

$$C(r_R, 0) = C_{TW}(0)$$

$$C(r > r_R, 0) = C_{PW}(0)$$

Les conditions aux limites de cette équation sont :

$$C(r_R, t) = C_{TW}(t)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r}(r_C, t) = 0$$

Pour la phase d'out diffusion ($t \geq t_{out}$), les conditions initiales sont définies de la manière suivante :

$$C(r_R, t = t_{out}) = 0$$

$$C(r > r_R, t = t_{out}) = C_{PW}(t = t_{in-end})$$

Les conditions aux limites de cette équation sont :

$$C(r_R, t > t_{out}) = C_{TW}(t > t_{out})$$

$$\frac{\partial C}{\partial r}(r_C, t > t_{out}) = 0$$

Le code utilisé est le code couplé chimie-transport HYTEC, basé sur les éléments finis (Van der Lee *et al.*, 2002, 2003). Les simulations présentées dans cette étude ont été réalisées dans un système tridimensionnel. Le code HYTEC prend en compte une troisième dimension en incorporant la symétrie radiale de l'échantillon dans la résolution de l'équation de transport.

Notre maillage, constitué de 2166 nœuds, correspond à la moitié d'une coupe 2-D de l'échantillon représenté de la base à son sommet (Figure 23).

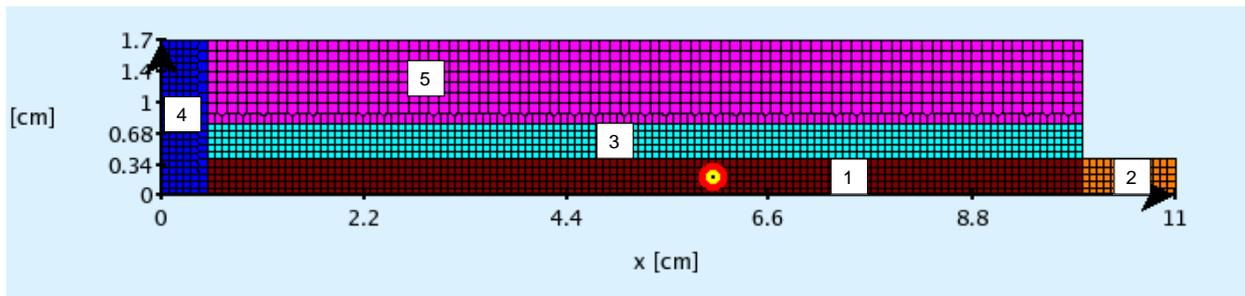


Figure 23 : Maillage correspondant à la moitié d'une coupe 2-D d'une cellule de diffusion radiale

Ce maillage comporte cinq zones distinctes :

- une zone « réservoir 1 » pour laquelle le volume de solution est maintenu constant durant toute l'expérience.
- une zone « réservoir 2 » où le volume de solution, correspondant à la totalité des prélèvements, va varier à chaque échantillonnage.
- les trois autres zones modélisées correspondent à la matrice argileuse (zones 3, 4 et 5). Les paramètres diffusifs appliqués à ces trois zones sont identiques, seul le maillage varie (plus resserré pour les zones proches du réservoir).

Cette approche numérique a été privilégiée au détriment d'une approche analytique pour deux raisons.

Premièrement, seule une approche numérique est capable de prendre en considération l'équation (26), en réalisant dans la même simulation les phases d'*in* et d'*out* diffusion.

De plus, cette approche prend en compte la diminution du volume de solution dans le réservoir, due aux prélèvements successifs, en changeant les conditions limites du système.

Les valeurs des paramètres diffusifs de coefficient de diffusion et de porosité ont été estimées par ajustement de la solution numérique sur les courbes des concentrations.

Les résultats présentent les valeurs des paramètres diffusifs obtenues d'après le meilleur calage visuel ainsi que les valeurs « enveloppes » déterminées par ajustement visuel de la solution numérique sur les barres d'erreur.

II-3.2.5) Programme expérimental

Afin de savoir si le phénomène de rétention des iodures sur l'argilite de Tournemire observé lors des études en réacteur fermé existait également lors d'expérience incorporant la dimension de transport, nous avons réalisé des expériences de diffusion radiale sur des échantillons provenant des forages DF1 et DF2.

Dans l'optique d'étudier l'influence des concentrations initiales en iodure sur une telle affinité, nous avons réparti notre plan d'expérience en quatre couples de deux cellules de diffusion soumis à des concentrations en iodure variant de 10^{-5} mol.L⁻¹ à 10^{-2} mol.L⁻¹.

Afin de mieux comprendre le caractère diffusif des iodures au travers de l'argilite, nous comparerons leur comportement à ceux des bromures ($[Br^-] = 5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹) qui diffuseront simultanément du réservoir vers la roche.

La solution synthétique utilisée est de type TRNM 1 ($FI = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) et elle contient des bromures ($[Br^-] = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) (Tableau 17).

Nom cellule	Solution synthétique	$[I^-]$ (mol.L^{-1})	$[Br^-]$ (mol.L^{-1})
A 1	TRNM 1 ($FI = 10^{-2} \text{ M}$)	1.10^{-2}	5.10^{-4}
A 2	TRNM 1 ($FI = 10^{-2} \text{ M}$)	1.10^{-2}	5.10^{-4}
B 1	TRNM 1 ($FI = 10^{-2} \text{ M}$)	1.10^{-3}	5.10^{-4}
B 2	TRNM 1 ($FI = 10^{-2} \text{ M}$)	1.10^{-3}	5.10^{-4}
C 1	TRNM 1 ($FI = 10^{-2} \text{ M}$)	1.10^{-4}	5.10^{-4}
C 2	TRNM 1 ($FI = 10^{-2} \text{ M}$)	1.10^{-4}	5.10^{-4}
D 1	TRNM 1 ($FI = 10^{-2} \text{ M}$)	1.10^{-5}	5.10^{-4}
D 2	TRNM 1 ($FI = 10^{-2} \text{ M}$)	1.10^{-5}	5.10^{-4}

Tableau 17 : Expériences de diffusion radiale : programme expérimental pour la phase d'*in diffusion*

Dans le but d'évaluer la réversibilité des phénomènes de rétention étudiés lors de la phase d'*in- diffusion*, nous procédons ensuite à une phase d'*out-diffusion* en remplaçant les solutions marquées contenues dans le réservoir par une eau synthétique de type TRNM 1 exempte de tout marqueur (Tableau 18).

Nom cellule	Solution synthétique	$[I^-]$ (mol.L^{-1})	$[Br^-]$ (mol.L^{-1})
A 1 (out)	TRNM 1 ($FI = 10^{-2} \text{ M}$)	0	0
A 2 (out)	TRNM 1 ($FI = 10^{-2} \text{ M}$)	0	0
B 1 (out)	TRNM 1 ($FI = 10^{-2} \text{ M}$)	0	0
B 2 (out)	TRNM 1 ($FI = 10^{-2} \text{ M}$)	0	0
C 1 (out)	TRNM 1 ($FI = 10^{-2} \text{ M}$)	0	0
C 2 (out)	TRNM 1 ($FI = 10^{-2} \text{ M}$)	0	0
D 1 (out)	TRNM 1 ($FI = 10^{-2} \text{ M}$)	0	0
D 2 (out)	TRNM 1 ($FI = 10^{-2} \text{ M}$)	0	0

Tableau 18 : Expériences de diffusion radiale : programme expérimental pour la phase d'*out diffusion*

II-3.3) Résultats et interprétations des expériences de diffusion radiale

II-3.3.1) Suivi de la phase de mise à l'équilibre

La Figure 24 présente l'évolution des concentrations en chlorures et en sulfates pour les 8 cellules de diffusion radiale au cours de la phase de mise à l'équilibre.

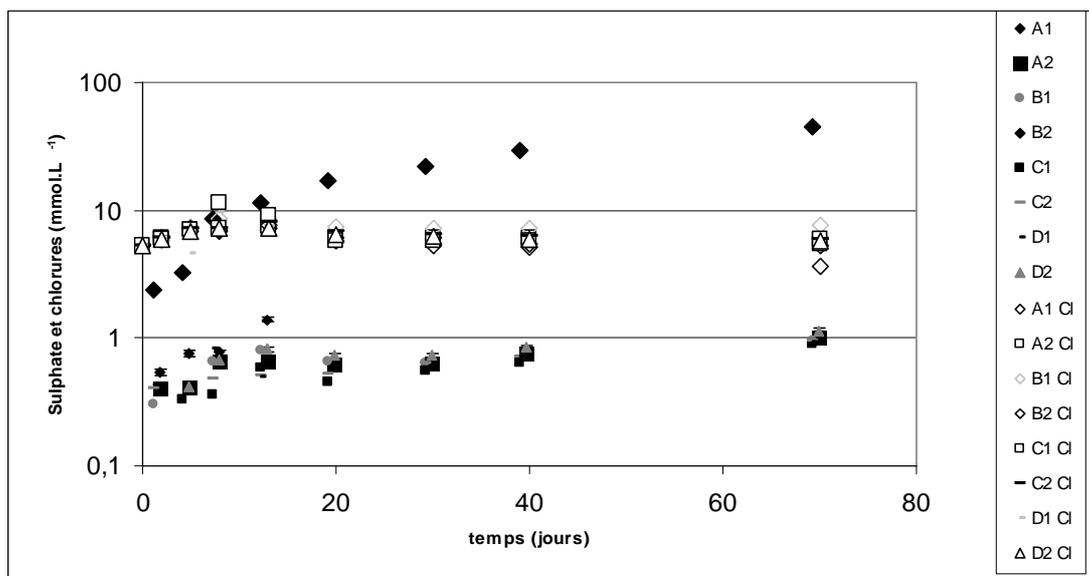


Figure 24 : Evolution des concentrations en sulfate et en chlorure des cellules de diffusion radiale en fonction du temps

Ces résultats nous montrent que, pour toutes les cellules, les concentrations en chlorures atteignent après une période de 70 jours une valeur palier d'environ 7 mmol.L⁻¹. En revanche, dans le même temps, les concentrations en sulfates atteignent une valeur palier de 1 mmol.L⁻¹ pour 7 des 8 cellules. La cellule B 2 ne semble pas avoir atteint l'équilibre et affiche de très fortes teneurs en sulfate en atteignant 45 mmol.L⁻¹. Lors de la réception des carottes, nous avons observé que le sac aluminisé contenant l'échantillon ayant servi à la fabrication de la cellule B 2 était troué. Ce défaut de conditionnement a pu induire une oxydation de la roche et de ses minéraux sensibles à la teneur en oxygène comme la pyrite ce qui a engendré une production massive de sulfates. La cellule B 2, jugée comme défectueuse, ne sera plus prise en compte pour la suite de l'étude.

II-3.3.2) Suivi des phases d'in et d'out diffusion

a) *Comportement des bromures*

La Figure 25 présente l'évolution des concentrations en bromure lors des phases *d'in diffusion* et *d'out diffusion* pour 4 cellules représentatives de notre étude.

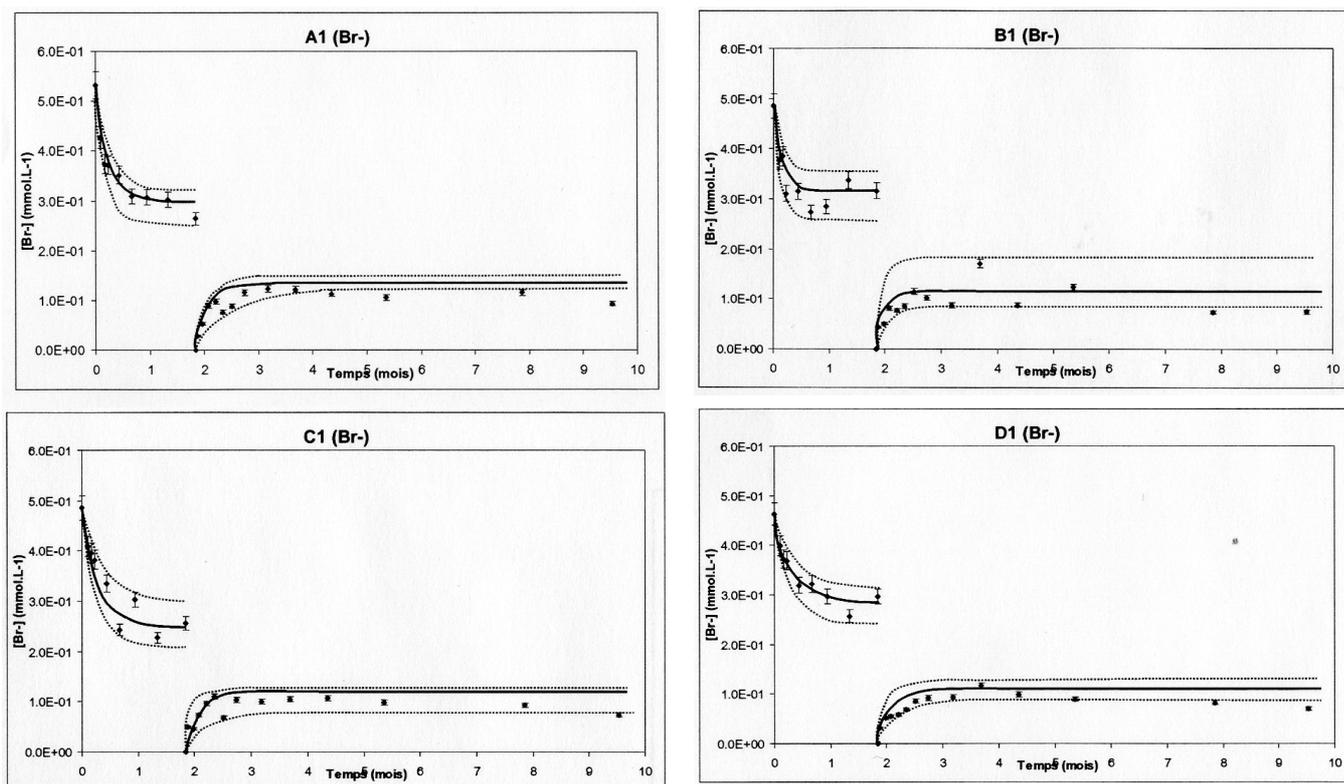


Figure 25 : Evolution des concentrations en bromure des cellules de diffusion radiale A1, B1, C1 et D1, en fonction du temps

Le Tableau 19 présente les valeurs des paramètres de diffusion utilisées pour obtenir les meilleurs ajustements entre les données calculées et les données expérimentales ainsi que les valeurs enveloppes (valeurs entre parenthèses) y étant associées.

Nom cellule	[I ⁻] (mol.L ⁻¹)	[Br ⁻] (mol.L ⁻¹)	In diffusion		Out diffusion	
			ε _a Br in (%)	D _e Br in (10 ⁻¹² m ² .s ⁻¹)	ε _a Br out (%)	D _e Br out (10 ⁻¹² m ² .s ⁻¹)
A 1	1.10 ⁻²	5.10 ⁻⁴	4,8 (4,1-6,8)	5,5 (4,1-8,2)	4,7 (3,8-6,8)	5,5 (1,5-8,2)
A 2	1.10 ⁻²	5.10 ⁻⁴	4,8 (4,3-11)	7,4 (6,2-14,8)	4,9 (2,3-42,0)	7,4 (2,9-60,9)
B 1	1.10 ⁻³	5.10 ⁻⁴	3,2 (2,3-5,5)	6,4 (4,8-11,0)	3,1 (1,8-14,0)	6,4 (3,1-18,2)
C 1	1.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴	5,5 (3,7-8,0)	5,2 (2,8-6,4)	5,7 (2,2-8,0)	5,2 (1,6-21,7)
C 2	1.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴	4,9 (3,9-7,5)	5,4 (1,3-5,6)	5,0 (2,5-7,5)	5,4 (2,5-30,0)
D 1	1.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁴	3,8 (2,8-5,5)	3,4 (2,5-4,9)	4,0 (2,3-5,9)	3,4 (1,8-7,7)
D 2	1.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁴	5,3 (4,7-7,5)	3,7 (1,6-9,0)	5,1 (4,0-7,5)	3,7 (1,4-9,0)

Tableau 19 : Porosités accessibles et coefficients de diffusion effectif calculés pour les bromures lors des phases d'in et d'out diffusion

Les valeurs calculées de coefficient de diffusion (D_e) sont comprises entre $3,4$ et $7,4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les phases d'*in* et d'*out diffusion*. Les porosités accessibles à la diffusion varient entre $3,2$ et $5,5 \%$ pour la phase d'*in diffusion* et entre $3,1$ et $5,7 \%$ pour la phase d'*out diffusion*.

L'ensemble des données obtenues nous montre que pour chaque cellule, les valeurs de porosité accessible et de coefficient de diffusion sont similaires pour les phases d'*in* et d'*out diffusion*. Ces résultats montrent que l'espace poral de l'échantillon n'a pas été modifié et qu'il n'y a pas eu d'altération de la roche lors des différentes phases de l'étude.

On note que le comportement diffusif des bromures ne semble pas être influencé par les valeurs de concentrations initiales en iode.

b) Comportement des iodures

La Figure 26 présente l'évolution des concentrations en iode lors des phases d'*in diffusion* et d'*out diffusion* pour 4 cellules représentatives de notre étude.

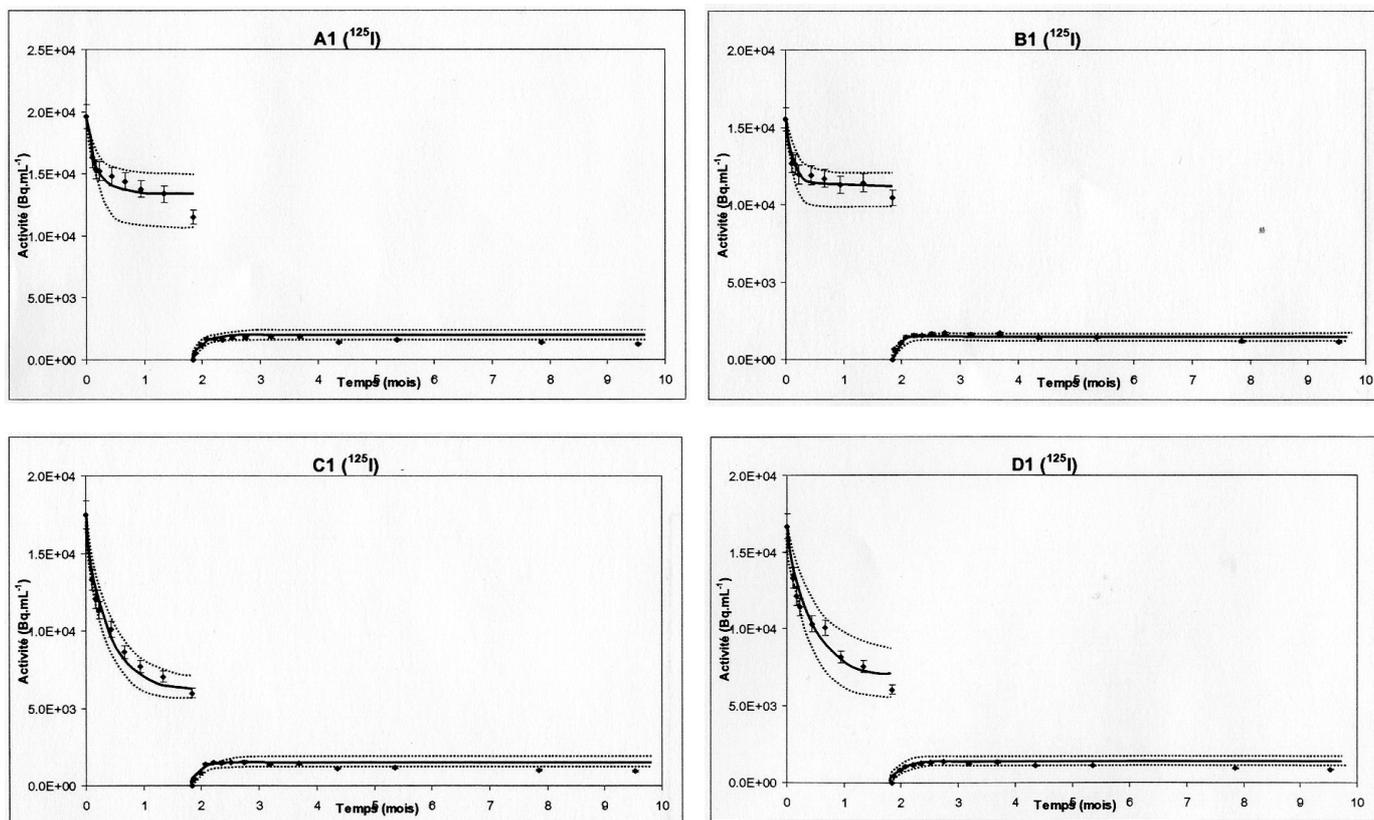


Figure 26 : Evolution des concentrations en iode 125 des cellules de diffusion radiale A1, B1, C1 et D1, en fonction du temps

Les valeurs des paramètres de diffusion utilisées pour obtenir les meilleurs ajustements entre les données calculées et les données expérimentales, ainsi que les valeurs de rapport de distribution qui en sont dérivées, sont précisées dans le Tableau 20.

Nom cellule	[I] (mol.L ⁻¹)	<i>In diffusion</i>				<i>Out diffusion</i>	
		$\alpha_{I \text{ in}}$ (%)	$\epsilon_{a \text{ Br in}}$ (%)	R _D (mL.g ⁻¹)	D _{e I in} (10 ⁻¹² m ² .s ⁻¹)	$\alpha_{I \text{ out}}$ (%)	D _{e I out} (10 ⁻¹² m ² .s ⁻¹)
A 1	1.10 ⁻²	2,8 (1,8-5,0)	4,8 (4,1-6,8)	0	5,0 (3,8-6,5)	0,9 (0,8-1,1)	2,1 (1,9-2,5)
A 2	1.10 ⁻²	4,8 (2,0-5,5)	4,8 (4,3-11)	0	5,8 (3,0-6,8)	0,8 (0,7-0,9)	2,4 (2,4-3,0)
B 1	1.10 ⁻³	2,3 (1,7-3,5)	3,2 (2,3-5,5)	0	6,2 (3,4-9,8)	1,0 (0,9-1,1)	3,0 (2,7-3,3)
C 1	1.10 ⁻⁴	11,0 (8,8-13,0)	5,5 (3,7-8,0)	0,021	5,2 (4,2-6,5)	1,7 (1,4-1,8)	5,1 (4,2-5,4)
C 2	1.10 ⁻⁴	7,0 (5,0-8,5)	4,9 (3,9-7,5)	0,008	7,0 (3,2-10,2)	1,2 (1,1-1,3)	3,6 (3,5-4,5)
D 1	1.10 ⁻⁵	8,5 (5,5-12,0)	3,8 (2,8-5,5)	0,018	4,1 (2,7-5,4)	1,4 (1,3-1,5)	2,8 (2,6-2,8)
D 2	1.10 ⁻⁵	10,0 (8,3-14,5)	5,3 (4,7-7,5)	0,018	6,2 (5,6-8,3)	1,0 (0,9-1,1)	3,0 (2,7-3,3)

Tableau 20 : Facteurs capacité de roche coefficients de diffusion effectif et rapports de distribution calculés pour les iodures lors des phases d'*in* et d'*out diffusion*

Dans un premier temps, si on s'intéresse à la phase d'*in diffusion*, on remarque que le comportement diffusif des iodures varie selon les différentes cellules.

En effet, pour les cellules soumises à des concentrations fortes ($10^{-3} < [I] < 10^{-2}$ mol.L⁻¹), les valeurs calculées de coefficient de diffusion effectif (D_e) sont comprises entre 5,0 et 6,2.10⁻¹² m².s⁻¹ et les facteurs capacité de roche varient entre 2,3 et 4,8 %. Les iodures semblent se comporter comme les bromures, considérés comme non réactifs, ce qui indiquerait qu'aucun phénomène de rétention n'intervient entre le traceur et la roche.

En revanche, pour les cellules soumises à des concentrations plus faibles ($10^{-5} < [I] < 10^{-4}$ mol.L⁻¹), les valeurs calculées de coefficient de diffusion effectif (D_e) sont comprises entre 4,1 et 7,0.10⁻¹² m².s⁻¹ et les facteurs capacité de roche varient entre 7,0 et 11,0 %. Les quantités d'iode diffusant dans la roche apparaissent plus élevées que pour les bromures. Les iodures semblent avoir accès à une porosité apparente plus importante que celle accessible aux anions non retenus ce qui serait caractéristique d'un phénomène de rétention du traceur sur l'argilite. Ainsi, pour ces quatre cellules, il est possible de calculer des valeurs de coefficient de distribution comprises entre 0,008 et 0,021 mL.g⁻¹. Cependant, l'étendue des barres d'erreur associées aux valeurs des facteurs capacité de roche des iodures et à celles des porosités accessibles aux bromures nous empêche de conclure définitivement à une réelle tendance.

Si l'on s'intéresse dans un second temps à la phase d'*out diffusion*, on remarque que, pour toutes les cellules, les facteurs capacité de roche déterminés sont inférieurs à ceux obtenus lors de la phase d'*in diffusion*. Avec des valeurs calculées de coefficient de diffusion (D_e) comprises entre 2,1 et 5,1.10⁻¹² m².s⁻¹ et des facteurs capacité de roche variant entre 0,8 et 1,7 %, il apparaît qu'une partie des iodures ayant diffusé dans la roche lors de la phase d'*in diffusion* n'est plus disponible pour une rétrodiffusion. Un calcul de bilan de masse nous permet de quantifier les proportions d'iode ayant effectivement rétrodiffusé vers le réservoir par rapport aux quantités qui étaient supposées le faire (Tableau 21).

Nom cellule	[I] (mol.L ⁻¹)	[I] ^{out} / [I] [*] (%)
A1	1.10 ⁻²	40 (25-66)
A2	1.10 ⁻²	25 (20-51)
B1	1.10 ⁻³	51 (34-70)
C1	1.10 ⁻⁴	33 (26-37)
C2	1.10 ⁻⁴	30 (26-38)
D1	1.10 ⁻⁵	31 (26-41)
D2	1.10 ⁻⁵	22 (17-26)

Tableau 21 : Pourcentage d'iode disponible pour la rétrodiffusion, avec [I]^{out} la quantité d'iode ayant effectivement rétrodiffusée et [I]^{*} la quantité d'iode qui était supposée rétrodiffuser.

Au regard de ces valeurs, il apparaît que les concentrations initiales en iode ont une influence sur la proportion d'iode remobilisable pour la phase d'*out diffusion*. En effet, les quantités d'iode disponibles pour la rétrodiffusion sont plus importantes pour les cellules soumises à des concentrations initiales en iode fortes ($10^{-3} < [I] < 10^{-2}$ mol.L⁻¹). Parallèlement, les quantités d'iode retenues par l'argilite sont plus importantes, pour les cellules soumises à des concentrations initiales en iode faibles ($10^{-5} < [I] < 10^{-4}$ mol.L⁻¹).

Bilan des expériences de diffusion radiale :

Afin d'estimer la représentativité des rapports de distribution R_D déterminés lors de nos travaux en réacteur fermé, nous avons réalisé des expériences de diffusion radiale nous permettant d'adopter une configuration proche du traçage artificiel effectué sur le terrain et de moyenniser les hétérogénéités du système considéré.

Pour étudier le comportement des iodures au sein de la matrice argileuse de Tournemire, nous avons comparé les paramètres diffusifs obtenus pour les iodures à ceux déterminés pour des anions conservatifs de référence, les bromures.

Les résultats relatifs à la première phase de nos expériences de diffusion radiale (in diffusion) montrent qu'il existe une rétention de l'iode 125 sur l'argilite et que, comme observé lors de nos études batch, ce phénomène est fonction des concentrations initiales en iode appliquées (rétention de l'iode 125 observée uniquement sur les cellules soumises à de faibles teneurs en iode comprises entre 10^{-5} et 10^{-4} mol.L⁻¹).

Les résultats de rétrodiffusion obtenus lors de la deuxième phase de ces expériences (out diffusion) nous montrent qu'en réalité le phénomène de rétention est valable pour l'ensemble de la gamme de concentrations initiales en iode appliquée ($10^{-5} < [I] [mol.L^{-1}] < 10^{-2}$). Au regard de ces résultats, il apparaît également qu'une partie de l'iode 125 ayant diffusé dans la roche ne soit plus disponible pour la phase de rétrodiffusion, conférant ainsi au phénomène de rétention un caractère irréversible ou de relarguage à cinétique très lente.

II-4 - Expérience de through diffusion

Plusieurs séries d'expériences de *through diffusion* ont été réalisées dans le but de compléter les données acquises lors des études en réacteur fermé et de diffusion radiale. Les paramètres de diffusion déterminés lors de ces expériences de *through diffusion* seront comparés à ceux calculés précédemment afin de mieux apprécier la représentativité de ces méthodes expérimentales et de vérifier l'homogénéité des résultats obtenus.

II-4.1) Principe des expériences de through diffusion

Le principe de la méthode de *through diffusion* repose sur l'étude de la migration d'un radioélément à travers une tranche d'échantillon poreux, placé entre un réservoir amont contenant des traceurs et un réservoir aval n'en contenant pas.

Les conditions aux limites de cette méthode imposent que la concentration en radioélément dans le compartiment amont (C_{am}) soit maintenue constante au cours de l'expérience, grâce à des renouvellements réguliers de la solution de traçage, et que la concentration du compartiment aval (C_{av}) reste négligeable devant C_{am} tout au long de l'étude, au moyen de renouvellements périodiques de la solution contenue dans ce réservoir.

Le suivi régulier des concentrations en radiotraceur des réservoirs amont et aval permet d'accéder au flux et à la quantité cumulée de soluté ayant diffusée qui permettent de déterminer les valeurs des paramètres de diffusion.

II-4.2) Dispositif et protocole expérimental

II-4.2.1) Dispositif expérimental

La cellule de type *through diffusion* est composée de deux réservoirs (amont et aval, de volume respectif 160 et 100 mL) en polypropylène, d'un porte échantillon en polypropylène, de deux grilles de maintien en polypropylène et de deux ports de prélèvement (Figure 27).

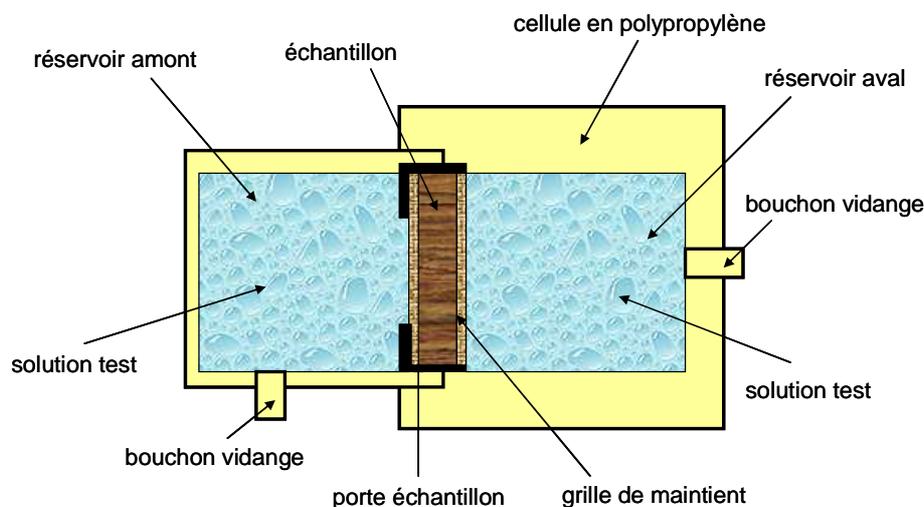


Figure 27 : Représentation schématique d'une cellule de *through diffusion*

L'échantillon, maintenu entre les deux grilles, est assemblé au porte échantillon par collage. L'utilisation de grilles en polypropylène, en lieu et place de frittés métalliques, pour maintenir l'échantillon est rendue possible grâce à la bonne tenue mécanique de l'argilite de Tournemire. En effet, les résultats relatifs aux travaux de *through diffusion* réalisés sur le même matériau par Motellier *et al.* (2006) sur des cellules utilisant soit des grilles soit des frittés montrent que, pour l'argilite de Tournemire, le système de maintien employé n'a aucune influence sur les paramètres diffusifs déterminés.

Deux joints séparent les réservoirs et le porte échantillon. La cellule est maintenue par vissage.

II-4.2.2) Préparation d'une cellule de *through diffusion*

Les carottes dont sont issus les échantillons destinés aux expériences de *through diffusion* ont été conservées en milieu anoxique grâce à leur enrésinement immédiat dès la sortie du forage TF6.

Ces carottes enrésinées ont été découpées en tranches de 10 mm d'épaisseur (à l'aide d'une scie circulaire). Chaque tranche a été ensuite découpée à la scie à fil pour obtenir des échantillons sous forme de disque de 30 mm de diamètre. Ces échantillons ont été sélectionnés de manière à minimiser la présence de fossile ou d'hétérogénéités minéralogiques.

Afin d'éviter toute pollution au cours des essais, les cellules ont été minutieusement nettoyées avant leur utilisation. Toutes les parties en polypropylène ont été plongées dans un mélange eau distillée + HNO₃ (1%) pendant 15 minutes avant d'être rincées à l'eau distillée. Les bouchons et les joints ont été nettoyés à l'éthanol et rincés à l'eau distillée. L'échantillon, maintenu entre les deux grilles de maintien, est collé au porte échantillon à l'aide d'une colle époxy (colle SIKADUR). L'ensemble est ensuite transféré en boîte à gants anoxique pour un temps de séchage de 48 h.

II-4.2.3) Déroulement des essais de diffusion

a) Phase de mise à l'équilibre

Dans l'enceinte de la boîte à gants anoxique, chaque ensemble porte échantillon-échantillon a été pesé avant d'être plongé dans des bains de solution synthétique (type TRNM 1 ou TRNM 2) préalablement dégazée à l'azote (qualité U) pour limiter l'apport en oxygène, pour une phase de mise à l'équilibre commune d'une durée minimum de 4 semaines.

Chaque ensemble a ensuite été pesé, afin de vérifier les volumes d'eau absorbés par la roche. Puis les ensembles ont été incorporés aux cellules, dont les réservoirs ont été remplis d'eau synthétique, pour une phase de mise à l'équilibre individuelle d'une durée minimum de 7 semaines.

Les volumes amont et aval ont été mesurés par pesée lors de leur remplissage. Les compositions chimiques des eaux de cure de mise à l'équilibre ont été suivies par chromatographie ionique pour vérifier que l'équilibre était atteint.

b) Phase de diffusion

A la fin des cures de mise à l'équilibre, les cellules ont été transférées en sorbonne pour le marquage des solutions contenues dans les réservoirs amont. Les compartiments amont et aval sont vidangés de leur solution d'équilibre puis le compartiment amont est rempli avec la solution de marquage, le compartiment aval étant rempli avec une eau synthétique non marquée.

L'évolution des activités dans les compartiments amont et aval est suivie grâce à un échantillonnage périodique. Le volume prélevé dans le réservoir amont est de 1 mL. Dans le but de maintenir constante l'activité initiale injectée dans le compartiment et afin d'éviter de piéger de l'air dans les cavités du réservoir, les volumes prélevés sont renouvelés par la solution de traçage initiale.

Le prélèvement réalisé dans le réservoir aval représente un volume de 10 mL. Afin de maintenir les conditions aux limites, les volumes prélevés sont renouvelés par la solution synthétique non marquée. Lorsque l'activité en radiotracteur devient supérieure à 3% de l'activité initiale injectée dans le compartiment amont, on procède à la vidange totale du réservoir puis, à son remplissage avec l'eau synthétique non marquée.

Toutes les mesures d'activité sont réalisées par scintillation liquide. Toutes les activités considérées sont corrigées de la décroissance radioactive.

Les calculs de barre d'erreur sont précisés en annexe.

II-4.2.4) Résolution mathématique de la *through diffusion*

L'équation correspondant à la diffusion classique dans une dimension est la suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t}(x, t) = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (21)$$

Avec pour conditions aux limites :

$$C(0, t) = C_1, \quad t \geq 0$$

$$C(x_{\max}, t) = C_2 \quad t \geq 0$$

Et comme condition initiale

$$C(x, 0) = f(x), \quad 0 < x < l$$

La solution de cette équation, sous forme d'une série trigonométrique est (Crank, 1956) :

$$C = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_2 \cos n\pi - C_1}{n} \sin \frac{n\pi x}{l} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{l^2}\right) + \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi x}{l} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{l^2}\right) \int_0^l f(x') \sin \frac{n\pi x'}{l} dx', \quad (22)$$

Les conditions aux limites pour notre système sont :

$$C_1 = A_0$$

$$C_2 = 0$$

Et la condition initiale

$$f(x) = 0$$

où A_0 est la radioactivité volumique dans le compartiment amont (Bq.m^{-3}).

On obtient ainsi une solution générale pour l'évolution de la radioactivité A dans le compartiment aval avec un échantillon d'épaisseur e (i.e. $x_{\max} = e$):

$$A(t) = A_0 \left[1 - \frac{x}{e} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi x}{e} \exp\left(\frac{-D_e n^2 \pi^2 t}{\alpha e^2}\right) \right] \quad (23)$$

Le flux aval F_i se calcul par :

$$F_i(t) = -D_e \frac{\partial A}{\partial x}(x, t)|_{x=e} = D_e \frac{A_0}{e} \left[-1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos(n\pi) \exp\left(\frac{-D_e n^2 \pi^2 t}{\alpha e^2}\right) \right] \quad (24)$$

et comme $\cos(n\pi) = (-1)^n$, on obtient :

$$F_i(t) = D_e \frac{A_0}{e} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-D_e n^2 \pi^2 t}{\alpha e^2}\right) \right] \quad (25)$$

II-4.2.5) Programme expérimental

Pour explorer les processus de transfert des iodures au travers de l'argilite de Tournemire, nous avons réalisé trois séries d'expérience de *through diffusion* afin de pouvoir comparer les paramètres de diffusion obtenus avec ceux déterminés précédemment.

A travers ces travaux, nous avons voulu étudier l'influence que certains paramètres expérimentaux comme les concentrations initiales en iodure, la présence d'anion compétiteur ou l'intensité de la force ionique pouvaient avoir sur la sorption des iodures sur l'argilite de Tournemire.

Le comportement diffusif des iodures sera comparé, pour les cellules de la série TD-A à celui de l'anion bromure, considéré comme conservatif.

Les comportements diffusifs de ces deux anions seront à leur tour comparés à celui de l'eau tritiée qui, jouant le rôle de traceur de l'eau, nous permettra d'étudier les phénomènes d'exclusion anionique.

Les trois séries sont chacune constituées de quatre cellules de *through diffusion* soumises à des concentrations en iodures variant de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (Tableau 22).

Pour la série TD-A, la solution synthétique utilisée est la solution de type TRNM 1 ($FI = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) contenant des bromures ($[Br^-] = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).

Pour la série TD-B, la solution synthétique utilisée est la solution de type TRNM 1 ($FI = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) ne contenant pas de bromure.

Pour la série TD-C, la solution synthétique utilisée est la solution de type TRNM 2 ($FI = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) contenant des bromures ($[Br^-] = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).

Série	Nom cellule	Solution synthétique	[I ⁻] (mol.L ⁻¹)	[¹²⁵ I] (Bq.mL ⁻¹)	[Br ⁻] (mol.L ⁻¹)	[HTO] (Bq.mL ⁻¹)
TD-A ($FI = 0,01 \text{ M}$, $[Br^-] = 5.10^{-4} \text{ M}$)	TD 1	TRNM 1	1.10^{-2}	316	5.10^{-4}	43
	TD 2	TRNM 1	1.10^{-3}	316	5.10^{-4}	43
	TD 3	TRNM 1	1.10^{-4}	316	5.10^{-4}	43
	TD 4	TRNM 1	1.10^{-5}	316	5.10^{-4}	43
TD-B ($FI = 0,01 \text{ M}$)	TD 5	TRNM 1	1.10^{-2}	25	0	43
	TD 6	TRNM 1	1.10^{-3}	25	0	43
	TD 7	TRNM 1	1.10^{-4}	25	0	43
	TD 8	TRNM 1	1.10^{-5}	25	0	43
TD-C ($FI = 0,1 \text{ M}$, $[Br^-] = 5.10^{-4} \text{ M}$)	TD 11	TRNM 2	1.10^{-2}	188	5.10^{-4}	41
	TD 12	TRNM 2	1.10^{-3}	188	5.10^{-4}	41
	TD 13	TRNM 2	1.10^{-4}	188	5.10^{-4}	41
	TD 14	TRNM 2	1.10^{-5}	188	5.10^{-4}	41

Tableau 22 : Expériences de *through diffusion* : programme expérimental

II-4.3) Résultats et interprétations des expériences de *through diffusion*

II-4.3.1) Comportement diffusif de l'eau tritiée

Les Figures 28, 29 et 30 présentent respectivement les flux instantanés d'HTO (normée par l'activité volumique injectée dans la cavité amont) pour les série TD-A, TD-B et TD-C.

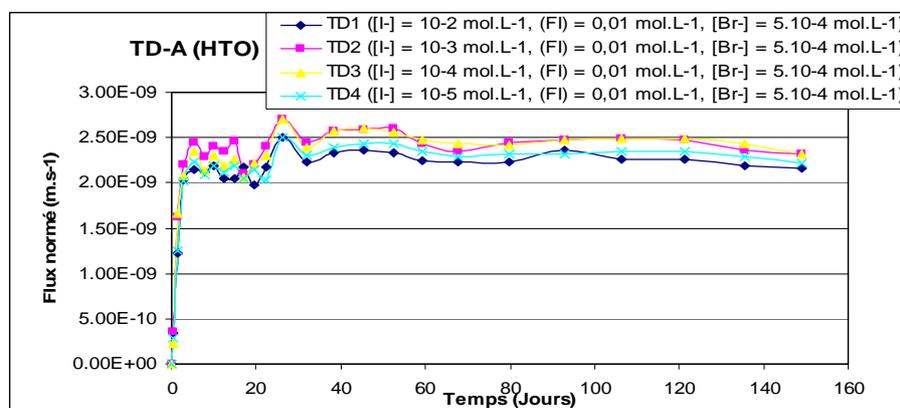


Figure 28 : Flux normé d'HTO en fonction du temps pour les cellules de la série TD-A

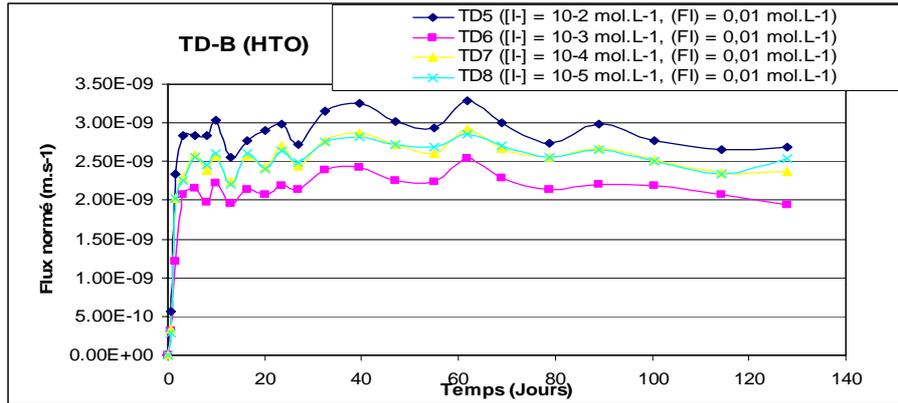


Figure 29 : Flux normé d'HTO en fonction du temps pour les cellules de la série TD-B

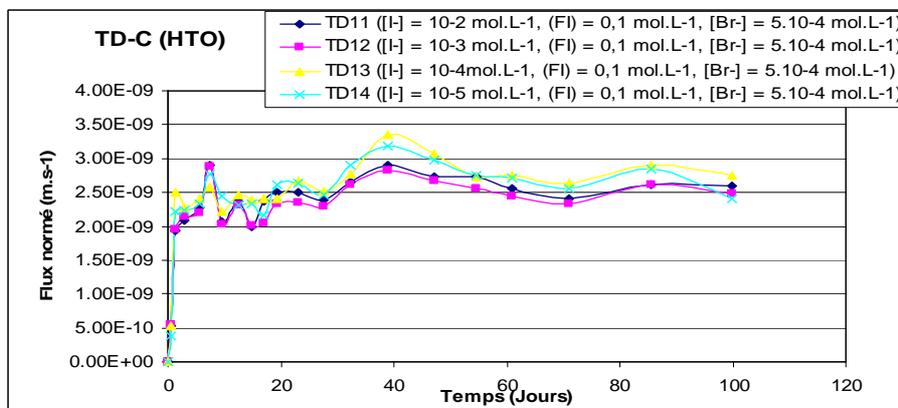


Figure 30 : Flux normé d'HTO en fonction du temps pour les cellules de la série TD-C

On remarque que pour chaque série, les flux d'HTO sont homogènes entre eux. Aucun flux ne présente de retard à la diffusion et les régimes permanents sont rapidement atteints ce qui confirme que les concentrations initiales en iodure n'ont pas d'influence sur le comportement diffusif de l'eau tritiée.

En outre, les plateaux des courbes, représentatifs du régime permanent, sont voisins pour les cellules des séries TD-A et TD-C. Les cellules de la série TD-B présentent des régimes permanents plus bruités en raison d'une quantité de radiotracer moindre mise en jeu.

Les courbes expérimentales de flux normé d'HTO et les courbes modélisées leur étant associées sont présentées dans la Figure 31 pour les cellules TD 1 et TD 4, TD5 et TD 8 ainsi que TD 11 et TD 14.

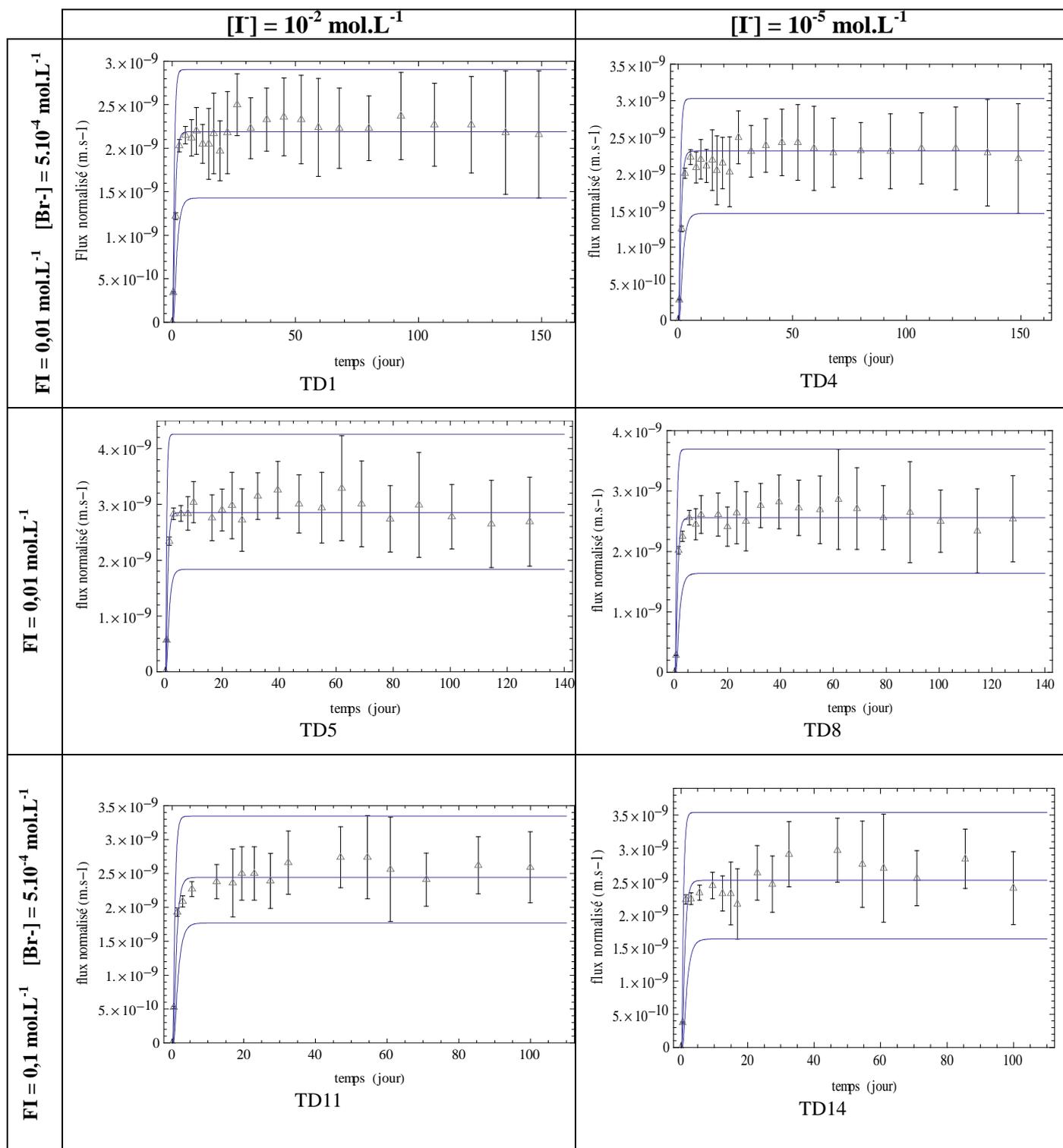


Figure 31 : Evolution des flux normés d'HTO, en fonction du temps, pour les cellules TD 1, TD 4 et TD5 et TD 8, TD 11 et TD 14

Les valeurs des paramètres de diffusion correspondant aux meilleurs ajustements entre les données calculées et les données expérimentales sont précisées dans le Tableau 23.

Série	Cellule	HTO	
		ϵ_a (%)	D_e (m ² .s ⁻¹)
TD-A ((FI) = 0,01 M, [Br-] = 5.10 ⁻⁴ M)	TD 1 ([I] = 10 ⁻² M)	14 % (13-15)	2,3 E-11 (1,5-3,0)
	TD 2 ([I] = 10 ⁻³ M)	15 % (14-16)	2,5 E-11 (1,5-3,2)
	TD 3 ([I] = 10 ⁻⁴ M)	15,4 % (14-18)	2,4 E-11 (1,5-3,2)
	TD 4 ([I] = 10 ⁻⁵ M)	16,1 % (15-16,8)	2,4 E-11 (1,5-3,1)
TD-B ((FI) = 0,01 M)	TD 5 ([I] = 10 ⁻² M)	13 % (11-13,5)	3,0 E-11 (1,9-4,4)
	TD 6 ([I] = 10 ⁻³ M)	14,4 % (13-15)	2,3 E-11 (1,4-3,4)
	TD 7 ([I] = 10 ⁻⁴ M)	14,4 % (13,5-15)	2,6 E-11 (1,7-3,8)
	TD 8 ([I] = 10 ⁻⁵ M)	14,3 % (13,5-15,5)	2,7 E-11 (1,8-4,0)
TD-C ((FI) = 0,1 M, [Br-] = 5.10 ⁻⁴ M)	TD 11 ([I] = 10 ⁻² M)	15,1 % (13-15,7)	2,6 E-11 (1,9-3,6)
	TD 12 ([I] = 10 ⁻³ M)	14,2 % (13,1-14,8)	2,5 E-11 (1,7-3,4)
	TD 13 ([I] = 10 ⁻⁴ M)	15,2 % (13,1-16)	2,7 E-11 (2,0-3,8)
	TD 14 ([I] = 10 ⁻⁵ M)	14,8 % (12,6-15,3)	2,7 E-11 (1,7-3,8)

Tableau 23 : Porosités accessibles et coefficients de diffusion effectif calculés pour l'HTO lors des expériences de *through diffusion*

Les résultats obtenus à partir des flux journaliers présentent des valeurs calculées de porosité, comprises entre 13,0 et 16,1%, et de coefficient de diffusion, comprises entre 2,3 et 3,0.10⁻¹¹ m².s⁻¹, qui confirment l'analyse qualitative des courbes de flux à savoir une bonne homogénéité des comportements diffusifs de l'HTO.

II-4.3.2) Comportement diffusif des bromures

Les courbes expérimentales de flux normé des bromures et les courbes modélisées leur étant associées sont présentées dans la Figure 32, pour les cellules de la série TD-A.

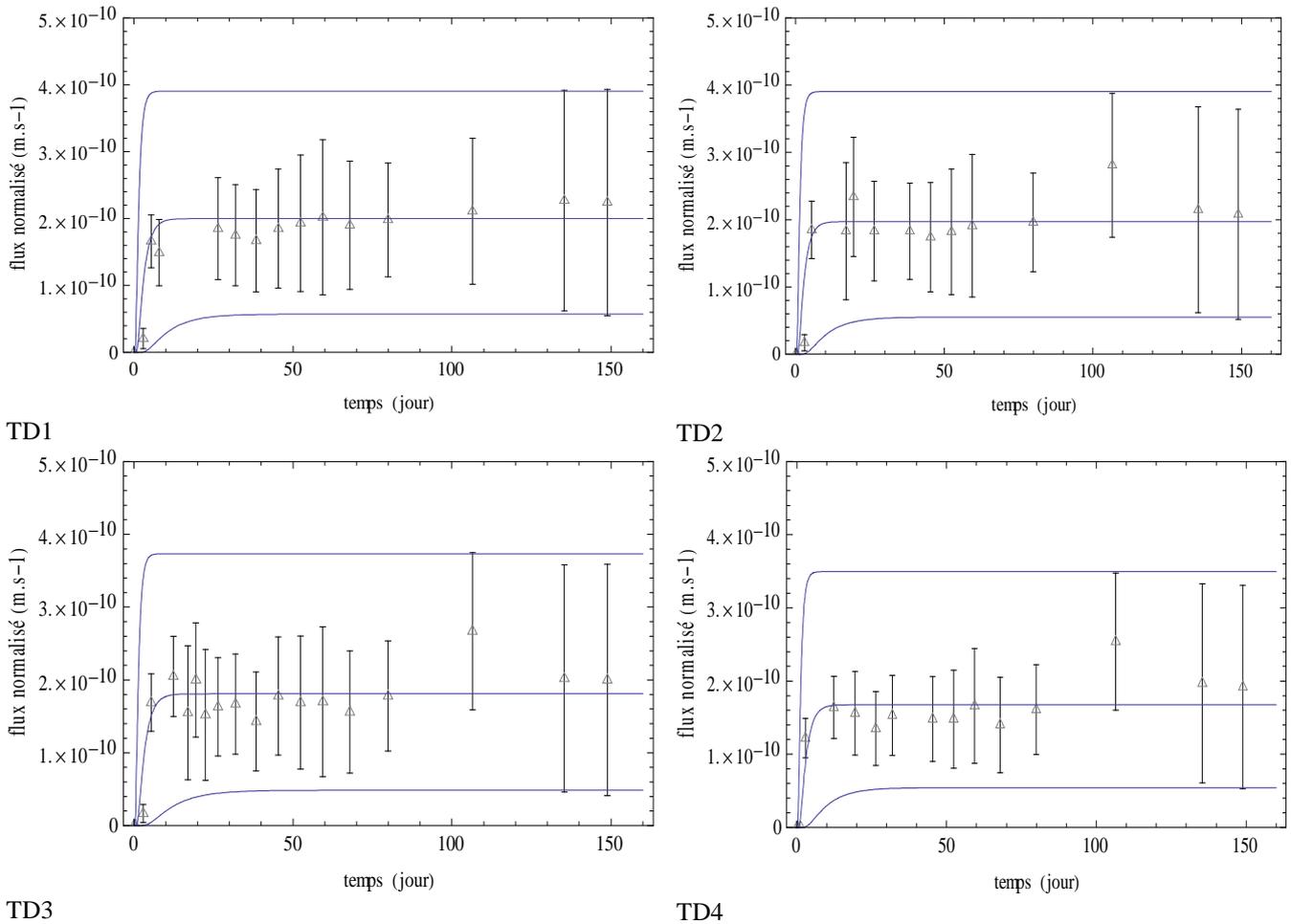


Figure 32 : Evolution des flux normés des bromures, en fonction du temps, pour les cellules de la série TD-A

Les valeurs des paramètres de diffusion correspondant aux meilleurs ajustements entre les données calculées et les données expérimentales sont précisées dans le Tableau 24.

Série	Cellule	Bromure	
		ϵ_a (%)	D_e ($m^2.s^{-1}$)
TD-A ((FI) = 0,01 M, [Br-] = 5.10^{-4} M)	TD 1 ([I] = 10^{-2} M)	3,3 % (3,1-3,4)	2,1 E-12 (0,6-4,1)
	TD 2 ([I] = 10^{-3} M)	3 % (2,9-3,2)	2,1 E-12 (0,6-4,1)
	TD 3 ([I] = 10^{-4} M)	3,2 % (2,8-3,3)	1,9 E-12 (0,5-3,9)
	TD 4 ([I] = 10^{-5} M)	2,8 % (2,6-3)	1,8 E-12 (0,6-3,7)

Tableau 24 : Porosités accessibles et coefficients de diffusion effectif calculés pour les bromures lors des expériences de *through diffusion*

Les valeurs de porosité et de coefficient de diffusion effectif calculées à partir des flux journaliers normés sont respectivement comprises entre 2,8 et 3,3% et $1,8$ et $2,1.10^{-12}$ $m^2.s^{-1}$. Ces valeurs sont systématiquement inférieures à celles de l'eau tritiée, ce qui souligne l'existence du phénomène d'exclusion anionique.

Malheureusement, l'évolution des teneurs en bromure pour les cellules de la série TD-C ($FI = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) n'ont pu être mesurées en raison de la non disponibilité du chromatographe lors des derniers mois de cette thèse.

II-4.3.3) Comportement diffusif des iodures

Les Figures 33, 34 et 35 présentent respectivement les flux instantanés des iodures (normés par l'activité volumique injectée dans la cavité amont) pour les séries TD-A, TD-B et TD-C.

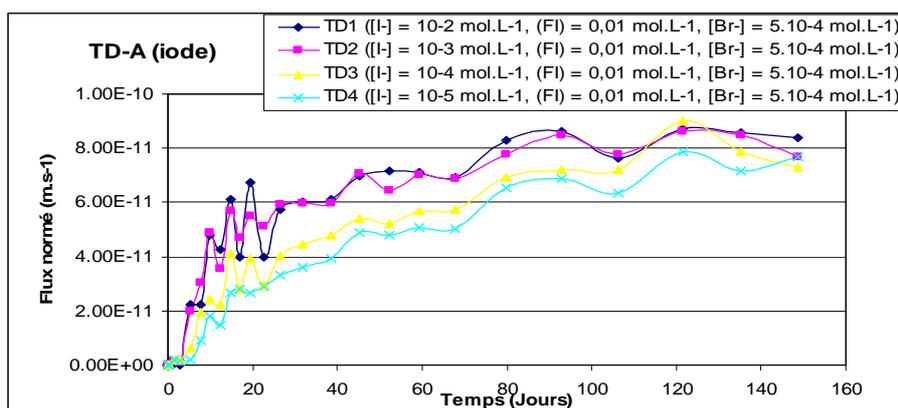


Figure 33 : Flux normé des iodures en fonction du temps pour les cellules de la série TD-A

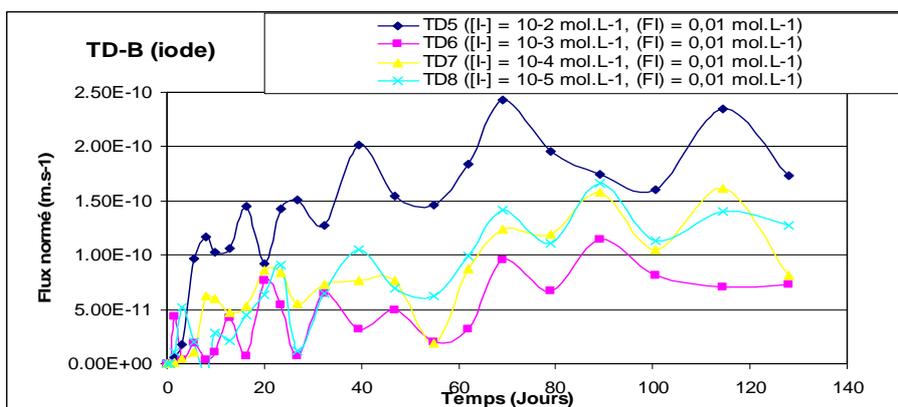


Figure 34 : Flux normé des iodures en fonction du temps pour les cellules de la série TD-B

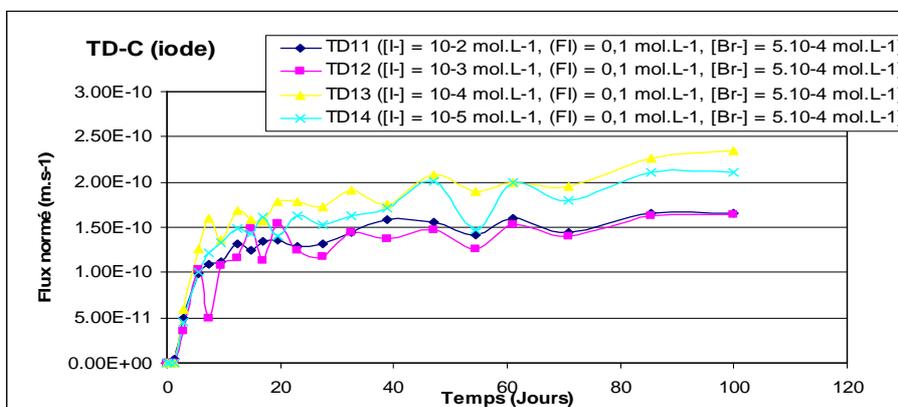


Figure 35 : Flux normé des iodures en fonction du temps pour les cellules de la série TD-C

Pour la série TD-A, on remarque que les cellules TD 3 et TD 4, soumises à des concentrations initiales en iodure faibles ($10^{-5} < [I] < 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), offrent des flux présentant un retard à la diffusion significatif sur ceux des cellules soumises à des concentrations initiales en iodure fortes ($10^{-3} < [I] < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Ce retard semble témoigner d'une rétention de l'iode 125 sur l'argilite de Tournemire plus importante, ce qui semble confirmer la tendance observée à partir des expériences de diffusion radiale.

En outre, les plateaux des courbes, représentatifs du régime permanent, sont très proches pour les quatre cellules.

Pour la série TD-B, les flux d' ^{125}I sont plus bruités en raison de quantité moindre de radiotraceur mise en jeu.

Aucun retard à la diffusion significatif ne peut être mis en évidence.

Les plateaux des courbes, représentatifs du régime permanent, sont plus dispersés que pour les cellules de la série TD-A.

Pour les cellules de la série TD-C, les régimes transitoires et permanents des courbes de flux normés d'iode 125 sont homogènes.

Les courbes expérimentales de flux normé d'iode 125 et les courbes modélisées leur étant associées sont présentés dans la Figure 36.

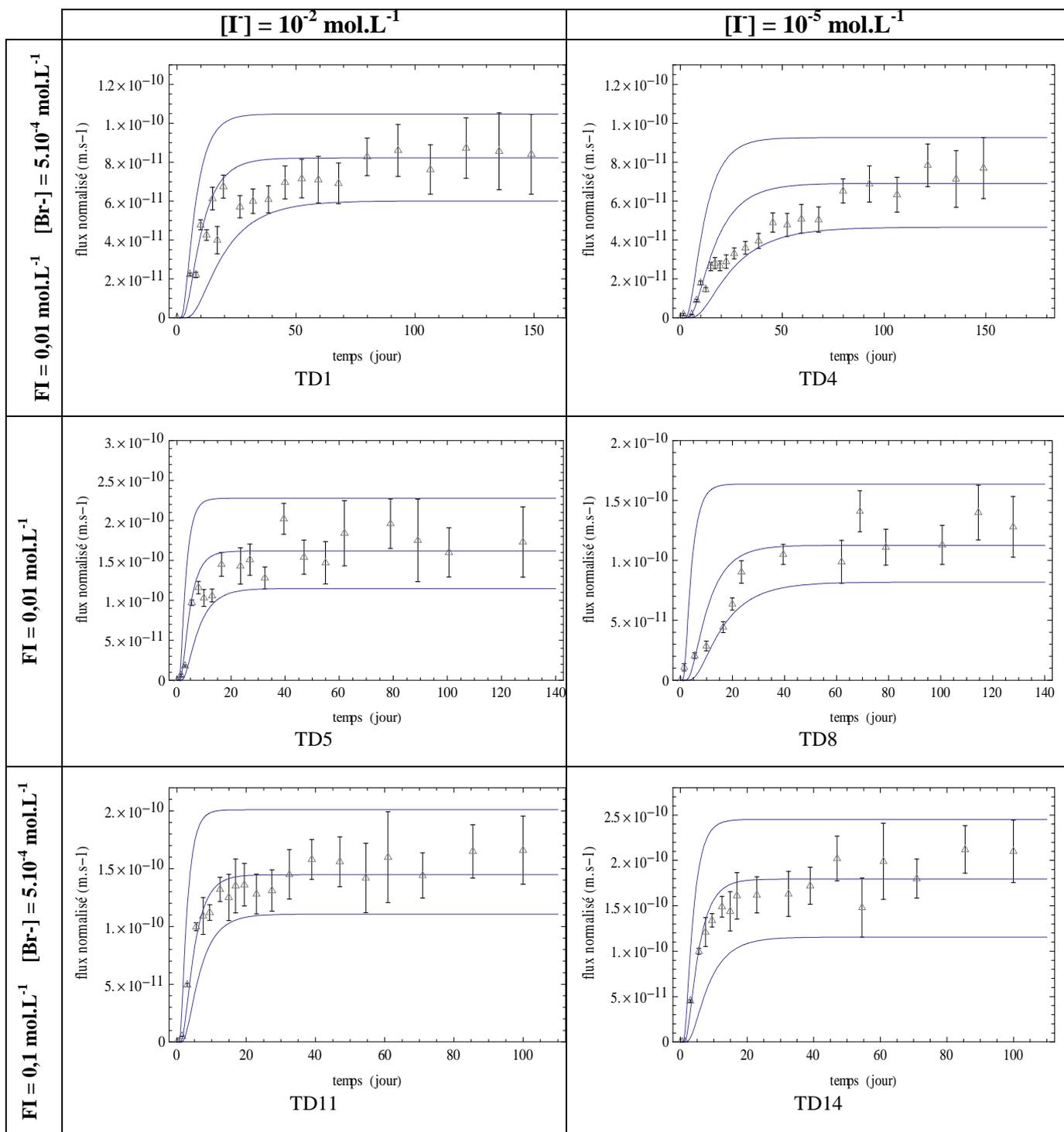


Figure 36 : Evolution des flux normalisés des iodures, en fonction du temps, pour les cellules TD 1, TD4 et TD5 et TD 8, TD 11 et TD 14

Les valeurs des paramètres de diffusion utilisés pour obtenir les meilleurs ajustements entre les données calculées et les données expérimentales sont précisées dans le Tableau 25.

Série	Cellule	Iodure	
		Facteur capacité de roche (%)	D_e ($m^2.s^{-1}$)
TD-A ((FI) = 0,01 M, [Br-] = 5.10^{-4} M)	TD 1 ([I] = 10^{-2} M)	4,7% (4,4-6,5)	8,6 E-13 (6,3-11,0)
	TD 2 ([I] = 10^{-3} M)	4,6 % (4,2-5)	8,0 E-13 (5,8-10,7)
	TD 3 ([I] = 10^{-4} M)	6,1 % (5,1-6,4)	7,2 E-13 (4,9-9,6)
	TD 4 ([I] = 10^{-5} M)	6,7 % (6,2-6,8)	7,0 E-13 (4,7-9,4)
TD-B ((FI) = 0,01 M)	TD 5 ([I] = 10^{-2} M)	4,3 % (4-5)	16,9 E-13 (12,0-23,8)
	TD 6 ([I] = 10^{-3} M)	4,1 % (3-4,4)	7,8 E-13 (4,8-11,2)
	TD 7 ([I] = 10^{-4} M)	4,8 % (4,7-5,5)	9,0 E-13 (5,9-13,7)
	TD 8 ([I] = 10^{-5} M)	6,4 % (3,6-7,2)	12,1 E-13 (8,8-17,6)
TD-C ((FI) = 0,1 M, [Br-] = 5.10^{-4} M)	TD 11 ([I] = 10^{-2} M)	3,8 % (3-3,9)	15,7 E-13 (12,0-21,8)
	TD 12 ([I] = 10^{-3} M)	3,9 % (3,7-4)	15,4 E-13 (10,2-20,2)
	TD 13 ([I] = 10^{-4} M)	4,6 % (4,5-4,7)	19,4 E-13 (14,0-28,6)
	TD 14 ([I] = 10^{-5} M)	5,2 % (4,9-5,3)	19,1 E-13 (12,3-26,1)

Tableau 25 : Facteur capacité de roche et coefficients de diffusion effectif calculés pour les iodures lors des expériences de *through diffusion*

Les valeurs de facteur capacité de roche et de coefficient de diffusion effectif calculées à partir des flux journaliers normés sont respectivement comprises entre 3,8 et 6,7% et $0,7$ et $1,9.10^{-12} m^2.s^{-1}$. Ces valeurs sont systématiquement inférieures à celles de l'eau tritiée, ce qui souligne l'existence du phénomène d'exclusion anionique.

Le Tableau 26 présente la comparaison des paramètres diffusifs des bromures et des iodures relatifs aux cellules de la série TD-A.

Série	Cellule	Bromures		Iodures		R_D ($mL.g^{-1}$)
		ϵ_a (%)	D_e ($m^2.s^{-1}$)	α (%)	D_e ($m^2.s^{-1}$)	
TD-A ((FI) = 0,01 M, [Br-] = 5.10^{-4} M)	TD 1 ([I] = 10^{-2} M)	3,3 % (3,1-3,4)	2,1 E-12 (0,6-4,1)	4,7% (4,4-6,5)	8,6 E-13 (6,3-11,0)	0,005
	TD 2 ([I] = 10^{-3} M)	3,0 % (2,9-3,2)	2,1 E-12 (0,6-4,1)	4,6 % (4,2-5)	8,0 E-13 (5,8-10,7)	0,006
	TD 3 ([I] = 10^{-4} M)	3,2 % (2,8-3,3)	1,9 E-12 (0,5-3,9)	6,1 % (5,1-6,4)	7,2 E-13 (4,9-9,6)	0,011
	TD 4 ([I] = 10^{-5} M)	2,8 % (2,6-3,0)	1,8 E-12 (0,6-3,7)	6,7 % (6,2-6,8)	7,0 E-13 (4,7-9,4)	0,015

Tableau 26 : Rapports de distribution calculés pour les iodures lors des expériences de *through diffusion*

On remarque que, pour chaque cellule de cette série, les iodures ont accès à une porosité apparente plus importante que les bromures. Ainsi, il nous a été possible de déterminer des valeurs de rapport de distribution (R_D) comprises entre 0,005 et 0,015 mL.g⁻¹. Les valeurs de (R_D) calculées sont plus fortes pour les cellules soumises à des concentrations initiales en iodure faibles ($10^{-5} < [I^-] < 10^{-4}$ mol.L⁻¹) que pour les cellules soumises à des concentrations initiales en iodure plus fortes ($10^{-3} < [I^-] < 10^{-2}$ mol.L⁻¹). En outre, la même tendance est observable si on s'intéresse aux facteurs capacité de roche des iodures déterminés pour chaque cellule de chaque série.

Bilan des expériences de through diffusion :

Dans le but de compléter les données acquises lors des études en réacteur fermé et de diffusion radiale, nous avons réalisé trois séries d'expériences de through diffusion visant à caractériser le comportement diffusif des iodures, des bromures et de l'eau tritiée au travers de l'argilite de Tournemire en fonction de différentes conditions expérimentales.

La comparaison des paramètres diffusifs obtenus pour l'HTO à ceux déterminés pour les bromures et les iodures nous a permis, dans un premier temps, de mettre en lumière l'existence d'un phénomène d'exclusion anionique qui limite la porosité accessible pour ces espèces chargées négativement.

Dans un deuxième temps, la comparaison des valeurs de porosité accessible pour les bromures et pour les iodures nous montre l'existence d'une rétention de l'iode 125 sur l'argilite plus ou moins intense selon les concentrations initiales en iodure.

On remarque, dans un troisième temps, que la présence en solution d'une espèce anionique supplémentaire ($[Br^-] = 5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹) ne limite pas la porosité accessible aux iodures et donc ne limite pas leur accès à de potentiels sites de fixation.

Enfin, on observe qu'une augmentation d'un ordre de grandeur de la force ionique de la solution synthétique confère aux anions iodures des propriétés diffusives différentes leur donnant accès à une porosité plus importante.

Chapitre III : Interprétations et discussion

III-1 - Etude de la rétention des ions iodures sur l'argilite de Tournemire : Expériences en réacteur fermé

On a reporté dans la Figure 37 les valeurs de rapport de distribution (R_D) obtenues pour chaque tube étudié lors de nos expériences en réacteur fermé, en fonction des différentes concentrations initiales en iodure appliquées ($10^{-5} < [I^-] \text{ [mol.L}^{-1}] < 10^{-2}$).

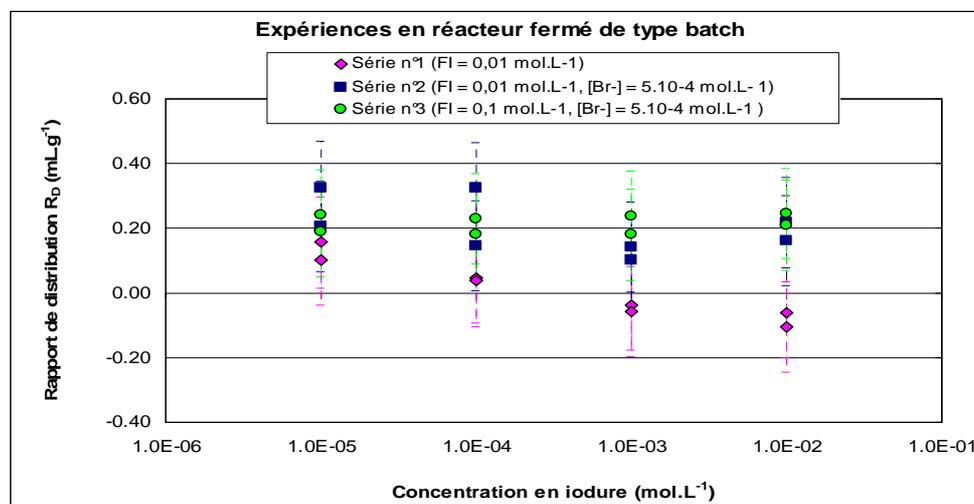


Figure 37 : Ensemble des valeurs de rapport de distribution R_D calculées pour les iodures à partir des expériences en réacteur fermé

Si l'on considère l'ensemble des expériences réalisées on constate, pour certaines conditions expérimentales, l'existence d'une affinité significative entre l'iode 125 et l'argilite de Tournemire.

En effet, seuls les tubes de la série n°1 étant soumis à des concentrations en iodure comprises entre 10^{-4} et 10^{-2} mol.L⁻¹ présentent des valeurs de R_D ne permettant pas de conclure à un phénomène de rétention de l'iode 125. Dans tous les autres cas de figure, les résultats font état d'une légère interaction de l'iode 125 avec la roche avec des valeurs de rapport de distribution comprises entre 0,10 et 0,33 mL.g⁻¹.

On remarque que, selon les conditions expérimentales appliquées, l'intensité de ce phénomène de rétention est variable.

Premièrement, on observe que pour chaque série étudiée les valeurs de R_D les plus fortes sont obtenues pour les tubes étant soumis à de faibles concentrations initiales en iodure, comprises entre 10^{-5} et 10^{-4} mol.L⁻¹ ($0,10 < R_D \text{ [mL.g}^{-1}] < 0,33$).

Ensuite, si l'on compare les résultats relatifs à la série n°2 (où l'eau synthétique utilisée comporte des bromures) à ceux de la série n°1 (où la solution test n'en contient pas) on note que la présence d'une espèce anionique supplémentaire en solution ne limite pas la rétention de l'iode 125 sur l'argilite. Au contraire, les valeurs de rapport de distribution sont supérieures pour les tubes de la série n°2 ($0,10 < R_D \text{ [mL.g}^{-1}] < 0,33$).

Une autre tendance qui se dégage de cette étude en réacteur fermé est l'influence de l'intensité de la force ionique de la solution synthétique utilisée. En effet, si l'on s'intéresse aux résultats de la série n°3, correspondant à une eau synthétique ayant une force ionique d'un ordre de grandeur supérieure à celles utilisée pour les deux autres séries, on remarque que les valeurs de R_D déterminées sont toutes homogènes et font état d'un phénomène de rétention de l'iode 125 sur l'argilite de Tournemire quel que soient les concentrations en iodure mises en jeu ($0,18 < R_D \text{ [mL.g}^{-1}] < 0,25$).

Les paramètres expérimentaux tels que : (1) les concentrations initiales en iodure, (2) la présence d'espèces anioniques supplémentaires en solution et (3) l'intensité de la force ionique, et leurs influences sur le comportement diffusif des iodures et leur affinité pour l'argilite seront discutés plus en détail dans les prochains paragraphes.

Les résultats obtenus suite à cette étude batch visant à quantifier la sorption des ions iodures sur l'argilite de Tournemire expriment une tendance générale à la rétention de l'iode 125 sur la roche. Cependant, les rapports de distribution calculés lors de ces expériences sont légèrement plus faibles que ceux déterminés par Devivier (2003) qui, suite à ses travaux en réacteur fermé sur le même matériau, pour (i) un rapport Eau / Roche identique (5 mL.g^{-1}), (ii) une solution test de même force ionique ($FI = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$), (iii) une même gamme de concentrations en iodure ($10^{-5} < [I^-] \text{ [mol.L}^{-1}] < 10^{-2}$) et (iv) pour un même temps de contact de sept jours, concluait à des valeurs de R_D variant de $0,42$ à $0,60 \text{ mL.g}^{-1}$.

Cette différence d'intensité de sorption peut s'expliquer par le fait que l'auteur de cette étude n'ait pas pris assez de précautions vis-à-vis d'une possible oxydation de la roche lors des étapes de préparation des échantillons pulvérulents en sac à gant. Ainsi, l'apparition de phases néoformées et l'altération de la matrice argileuse pouvant résulter de l'oxydation de phases sensibles aux conditions redox, comme la pyrite par exemple, pourraient expliquer l'obtention de rapports de distribution plus importants. De plus, l'auteur n'ayant pas utilisé de tampon redox dans la solution synthétique, on ne peut exclure une possible oxydation des ions iodures en ions iodates qui, selon Muramatsu *et al.* (1990), sont plus fortement retenus par l'argilite.

Par ailleurs, dans la littérature, des études similaires en réacteur fermé ont été réalisées sur d'autres types d'argilite. Ainsi, les travaux de Bazer-Bachi *et al.* (2006) concernant l'argilite du Callovo-Oxfordien (COx) font état d'une légère rétention des iodures sur la roche avec une valeur de rapport de distribution calculée de $0,42 \text{ mL.g}^{-1}$ pour une concentration en iodure imposée de $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et un rapport Eau / Roche de 5 mL.g^{-1} . Ces résultats, obtenus en conditions anoxiques, sont cohérents avec ceux déterminés lors de notre étude. Les auteurs soulignent également l'influence des concentrations en iodure sur leur rétention sur l'argilite. Pour des concentrations supérieures à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, ils considèrent que la rétention des iodures sur la roche est nulle.

En revanche, Tournassat *et al.* (2006) n'ont pu mettre en évidence aucune rétention des iodures sur l'argilite du Callovo-Oxfordien à partir d'études en réacteur fermé. Cependant, il apparaît que certains paramètres expérimentaux utilisés dans leurs travaux pourraient être optimisés. Ainsi, l'utilisation d'un rapport Eau / Roche de 20 mL.g^{-1} rend difficile la mise en évidence d'une rétention des iodures, avec des quantités de roche trop faible au regard du volume de solution mis en jeu. Il semble également qu'un temps de contact de 2 jours entre la roche et la solution test marquée soit trop court pour mettre en évidence un phénomène de rétention des iodures sur l'argilite. Par ailleurs, les auteurs n'ayant pas mentionné la granulométrie à laquelle leur échantillons de roche ont été tamisés, on peut faire l'hypothèse que l'utilisation d'une poudre d'argilite trop grossière n'ait pas permis aux traceurs d'accéder à la totalité des sites de fixation de la roche en un temps de contact si limité.

Les résultats d'expériences en réacteur fermé mettant en jeu des échantillons d'argile à Opaline (OPA) du Mont Terri sont peu nombreux. Van Loon *et al.* (2003a) font état d'une étude menée par Lauber (2000) pour laquelle la sorption des iodures a été testée sur des échantillons d'OPA, pour des faibles rapports eau / roche dont les auteurs ne mentionnent pas les valeurs. Les rapports de distribution calculés sont de l'ordre de $0,04 \text{ mL.g}^{-1}$. L'auteur décrit le phénomène de rétention comme étant linéaire pour des concentrations en iodures comprises entre 10^{-5} et $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Ces résultats, obtenus suite à des expériences de type batch visant à étudier l'affinité des iodures vis-à-vis d'argilites de différents sites, confirment les observations effectuées lors de nos travaux en réacteur fermé. Ainsi, il apparaît que pour certaines conditions expérimentales, une rétention faible mais effective des iodures sur l'argilite soit clairement établie.

Cependant, les valeurs de rapport de distribution obtenues à partir d'expériences en réacteur fermé doivent en général être interprétées avec prudence. En effet, le fait de travailler avec des échantillons de roche sous forme pulvérulente ne permet pas de se rapprocher des conditions qui prévalent *in situ* et les valeurs de R_D s'en trouvent généralement surestimées (Van Loon *et al.*, 2003a).

Nous comparerons, dans les prochains chapitres, nos valeurs de R_D obtenues en batch avec celles relatives aux expériences mettant en jeu des échantillons d'argilite sous forme compact.

III-2 - Etude de la migration des ions iodures au sein de la matrice argileuse de Tournemire : Expériences de diffusion

Les expériences de diffusion radiale et de *through diffusion* nous ont permis de déterminer des valeurs de coefficient de diffusion effectif (D_e) et de facteur de capacité de roche (α) des iodures, paramètres essentiels à la compréhension du comportement diffusif de ces anions à travers l'argilite de Tournemire. Pour étudier les mécanismes y étant associés, nous avons comparé les valeurs de (D_e) et de (α) relatives aux iodures aux valeurs de coefficient effectif (D_e) et de porosité accessible (ϵ_a) d'un anion conservatif, le bromure, et d'un traceur de l'eau, l'eau tritiée, déterminées lors des mêmes expériences.

III-2.1) Comparaison des valeurs de porosité

La Figure 38 regroupe les valeurs de facteur de capacité de roche (α) déterminées pour les iodures et celles de porosité accessible (ϵ_a) calculées pour les bromures et pour l'HTO lors des expériences de diffusion, en fonction des concentrations initiales en iodure appliquées ($10^{-5} < [I^-] [\text{mol.L}^{-1}] < 10^{-2}$), en y adjoignant les barres d'erreur obtenues à partir des valeurs enveloppes.

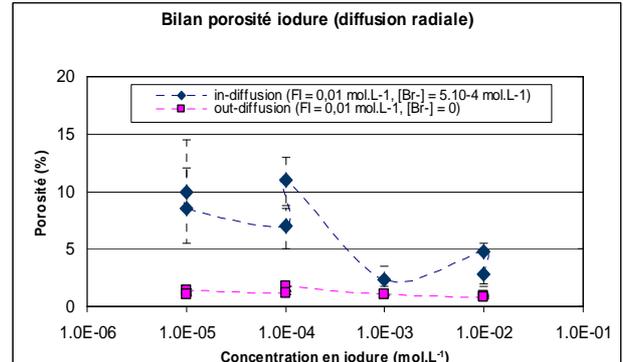
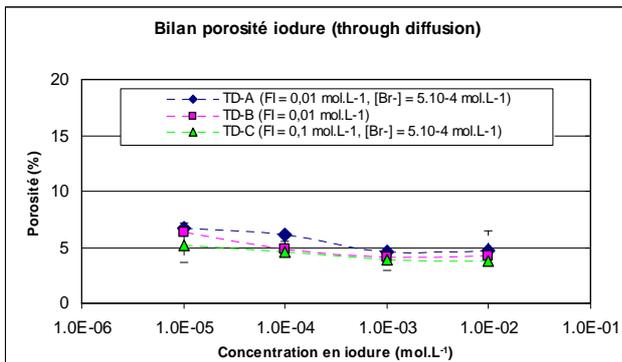
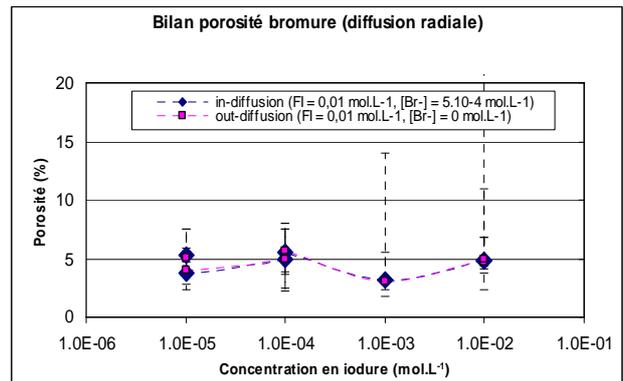
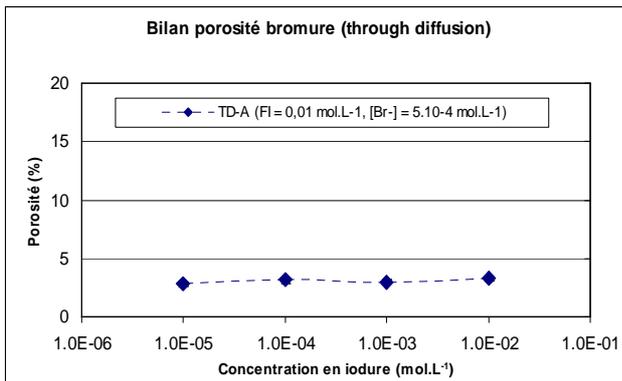
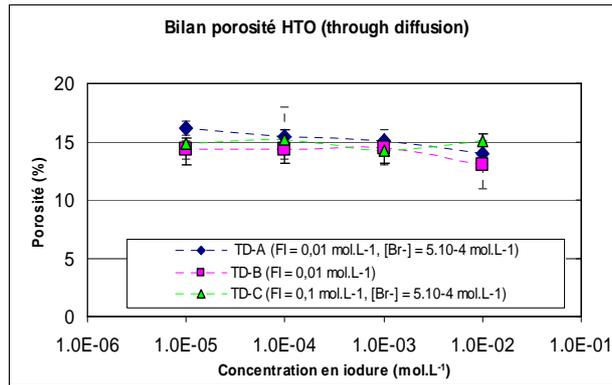


Figure 38 : Ensemble des valeurs de facteur capacité de roche et de porosité accessible à la diffusion calculées pour les différents traceurs étudiés (I⁻, Br⁻, HTO) lors des expériences de diffusion (diffusion radiale et *through diffusion*)

Dans un premier temps, si l'on s'intéresse aux résultats relatifs à la diffusion de l'eau tritiée, on remarque que les porosités accessibles à l'HTO obtenues suite à des expériences de *through diffusion* sont homogènes, avec des valeurs comprises entre 13 et 16 %, et ce quelles que soient les concentrations en iode appliquées. La diffusion de l'eau tritiée apparaît donc comme indépendante des teneurs en iode de la solution.

Ces valeurs de porosité HTO sont légèrement supérieures à celles obtenues par Motellier *et al.* (2006) qui, suite à des expériences de *through diffusion* sur le même matériau, concluaient à des valeurs de porosité accessibles comprises entre de 11 et 12 %.

Nos résultats sont également légèrement supérieurs à ceux déterminés par Savoye *et al.* (2006a) qui, à partir d'expériences de diffusion radiale du deutérium, autre traceur de

l'eau, sur des échantillons d'argilite de Tournemire, concluaient à des valeurs de porosité accessible comprises entre 10 et 13%.

Ces résultats ainsi que des valeurs de porosité accessible au traceur de l'eau HTO, déterminées pour les formations argileuses de l'Opalinus Clay, du Boom Clay et du Callovo-Oxfordien sont répertoriés dans le Tableau 27.

Matériaux	Références	ϵ_a (traceur de l'eau) (%)	ϵ_a (anion) (%)	ϵ_a (anion) / ϵ_a (HTO) (%)
Argilite de Tournemire	Savoie <i>et al.</i> , (2006a)	$10 < \epsilon_a (2H) < 13$	$3,8 < \epsilon_a (Br^-) < 5,0$	$\epsilon_a (Br^-) / \epsilon_a (2H) \approx 0,4$
	Motellier <i>et al.</i> , (2006)	$11 < \epsilon_a (HTO) < 12$	$2,5 < \epsilon_a (36Cl) < 5,0$	$0,2 < \epsilon_a (36Cl) / \epsilon_a (HTO) < 0,4$
	Cette étude	$13 < \epsilon_a (HTO) < 16$	$2,8 < \epsilon_a (Br^-) < 3,3$	$\epsilon_a (Br^-) / \epsilon_a (HTO) \approx 0,2$
	Cette étude		$3,8 < \alpha_{(I^-)} < 6,7$	$0,3 < \alpha_{(I^-)} / \epsilon_a (HTO) < 0,4$
OPA (Benken)	Van Loon <i>et al.</i> , (2004)	$13 < \epsilon_a (HTO) < 15$	$\epsilon_a (36Cl) \approx 5$	$0,3 < \epsilon_a (36Cl) / \epsilon_a (HTO) < 0,4$
OPA (Mont Terri)	Van Loon <i>et al.</i> , (2004)	$15 < \epsilon_a (HTO) < 17$	$\epsilon_a (36Cl) \approx 8$	$\epsilon_a (36Cl) / \epsilon_a (HTO) \approx 0,5$
Boom Clay	De Cannière <i>et al.</i> , (1996)	$\epsilon_a (HTO) \approx 34$	$\epsilon_a (Br^-) \approx 17$	$\epsilon_a (Br^-) / \epsilon_a (HTO) \approx 0,5$
	Aertsens <i>et al.</i> , (2004)	$\epsilon_a (HTO) \approx 37$	$\alpha_{(I^-)} \approx 16$	$\alpha_{(I^-)} / \epsilon_a (HTO) \approx 0,4$
Argilite du COx	Descostes <i>et al.</i> , (2008)	$\epsilon_a (HTO) \approx 17$	$\epsilon_a (36Cl) \approx 7$	$\epsilon_a (36Cl) / \epsilon_a (HTO) \approx 0,4$
	Bazer-Bachi <i>et al.</i> , (2006)	$19 < \epsilon_a (HTO) < 23$	$\epsilon_a (36Cl) \approx 7$	$0,3 < \epsilon_a (36Cl) / \epsilon_a (HTO) < 0,4$

Tableau 27 : Valeurs de porosité accessible à la diffusion de différents traceurs (HTO, 2H , Br^- , ^{36}Cl , I^-) dans les formations argileuses de Tournemire, de Benken, du Mont Terri, du Boom Clay et du Callovo-Oxfordien

Mis à part les résultats relatifs aux travaux menés sur les échantillons d'argile du Boom Clay, il apparaît que les valeurs de porosité accessible aux traceurs de l'eau (HTO, 2H) sont assez proches pour toutes les formations étudiées.

On remarque ensuite que les valeurs de porosité HTO obtenues à partir de nos expériences de *through diffusion* sont supérieures à celles de porosité totale calculées lors de notre caractérisation pétrophysique. Cette différence peut s'expliquer par l'existence de microfissures créées durant les opérations de sciage des échantillons qui, lors de la phase de resaturation, tendraient à augmenter le volume de pore. D'autre part, on remarque que le régime transitoire des courbes expérimentales de flux normé d'HTO, nous servant à déterminer le paramètre de porosité accessible, n'est constitué au maximum que de 3 ou 4

points. Ainsi, les valeurs de porosité accessible à l'HTO obtenues à la suite de nos expériences de *through diffusion* doivent être considérées avec prudence.

III-2.1.1) Effet de l'exclusion anionique

Les valeurs de porosité accessible à l'HTO déterminées lors de nos études de *through diffusion* sont systématiquement supérieures à celles déterminées pour les anions bromure et iodure. Ces résultats indiquent l'existence du phénomène d'exclusion anionique au sein de la matrice argileuse de Tournemire qui va fortement influencer le comportement diffusif des anions.

En effet, le phénomène de répulsion électrostatique entre les anions chargés négativement et les charges négatives permanentes se trouvant à la surface des minéraux argileux (Bolt et de Hann, 1979) engendre une diminution de la porosité accessible aux anions au regard de celle calculée pour une espèce ne portant pas de charge comme l'eau tritiée.

Le phénomène d'exclusion anionique a été largement observé lors de différentes études de diffusion en milieu argileux.

Ainsi, les rapports de porosité accessible à la diffusion des bromures sur celle accessible à un traceur de l'eau comme le deutérium $\varepsilon_a(\text{Br}^-) / \varepsilon_a(\text{2H})$ calculés par Savoye *et al.* (2006a) sur des échantillons d'argilite de Tournemire sont de l'ordre de 0,4 (Tableau 27).

Les expériences de *through diffusion* menées par Motellier *et al.* (2006) sur le même matériau permettent de déterminer des valeurs de $\varepsilon_a(\text{36Cl}^-) / \varepsilon_a(\text{HTO})$ comprises entre 0,2 et 0,4.

Nos expériences de *through diffusion* nous permettent de calculer des valeurs de $\varepsilon_a(\text{Br}^-) / \varepsilon_a(\text{HTO})$ homogènes, égales à 0,2 (Tableau 27).

Les valeurs des rapports $\varepsilon_a(\text{anion}) / \varepsilon_a(\text{traceur de l'eau})$ déterminés pour les différents types de formation argileuse font également état d'un phénomène d'exclusion anionique (Tableau 27).

III-2.1.2) Effet de la force ionique

On remarque que les rapports de facteur capacité de roche des iodures sur la porosité accessible à l'HTO $\alpha_{(I^-)} / \varepsilon_a(\text{HTO})$ sont homogènes pour les trois séries de cellules de *through diffusion* de notre étude, avec des valeurs comprises entre 0,3 et 0,4 (Tableau 27). Cependant, les valeurs de $\alpha_{(I^-)} / \varepsilon_a(\text{HTO})$ de la série TD-C sont plus faibles qu'attendues. En effet, cette série a été testée en présence d'une solution synthétique ayant une force ionique d'un ordre de grandeur supérieur à celles utilisées pour les deux autres séries de cellule de diffusion. Un tel accroissement de la force ionique conduit généralement à un phénomène de « masquage » des charges permanentes négatives se trouvant à la surface des minéraux argileux, ce qui entraîne une diminution de l'épaisseur de la double couche. Il en découle alors un accroissement de la porosité accessible aux anions, synonyme d'une exclusion anionique moins marquée (Van Loon *et al.*, 2003b).

Descostes *et al.* (2008) font état de travaux de *through diffusion* réalisés par Barthès *et al.* (2001) sur des échantillons d'argilite du COx pour différentes valeurs de force ionique. Les auteurs observent un accroissement des valeurs de facteur capacité de roche des iodures $\alpha_{(I^-)}$ en fonction des valeurs de force ioniques appliquées. Les résultats montrent que les $\alpha_{(I^-)}$ augmentent de 15% à 25% lorsque les valeurs de force ionique varient de 0,057 mol.L⁻¹ à 0,138 mol.L⁻¹.

Selon Descostes *et al.* (2008), le phénomène d'exclusion anionique serait également fonction de la composition minéralogique des échantillons étudiés. D'après les auteurs, une augmentation des teneurs en minéraux argileux, porteurs de charges permanentes négatives, entraîne un accroissement simultané de la porosité mais aussi de l'exclusion anionique.

III-2.1.3) Comparaison du comportement diffusif des anions bromure et iodure

Si l'on se réfère aux résultats présentés dans la Figure 38, on remarque que les porosités accessibles aux bromures déterminées lors de nos études de *through diffusion* sont homogènes, et ce quelles que soient les concentrations en iodures appliquées, avec des valeurs comprises entre 2,8% et 3,3%. Ainsi, le comportement diffusif des bromures apparaît comme indépendant des teneurs en iodure de la solution.

Les résultats obtenus suite à nos expériences de diffusion radiale, bien qu'étant légèrement supérieurs ($3,2 < \varepsilon_a (Br^-) < 5,5\%$), viennent confirmer cette observation.

Ces valeurs de $\varepsilon_a (Br^-)$ sont cohérentes avec celles des porosités accessibles calculées pour les anions conservatifs de référence étudiés lors des expériences de diffusion mentionnées dans la littérature (Tableau 27).

Savoie *et al.* (2006a) proposent des valeurs de $\varepsilon_a (Br^-)$ comprises entre 3,8 et 5% sur des échantillons de Tournemire.

Suite à leurs expériences de *through diffusion* sur le même matériau, Motellier *et al.* (2006) calculent des valeurs de $\varepsilon_a (^{36}Cl)$ comprises entre 2,5 et 5 %.

Le Tableau 27 présente ces résultats ainsi que des valeurs de porosité accessible aux anions de référence, déterminées pour différents types de roche argileuse.

On remarque également que les porosités accessibles aux bromures, déterminées lors de nos études de diffusion radiale, sont similaires lors des phases *d'in* et *d'out diffusion*. Ces résultats viennent confirmer le caractère conservatif de ces anions utilisés comme espèce anionique de référence lors de nos travaux.

De plus, l'absence d'évolution de la porosité de la matrice argileuse au cours de l'étude nous montre que la diffusion radiale est une méthode expérimentale bien adaptée à la problématique de la caractérisation du comportement diffusif de traceur à travers de l'argilite de Tournemire.

Les résultats présentés dans la Figure 38 nous montrent que pour certaines expériences de diffusion, les facteurs capacité de roche déterminés pour les iodures $\alpha_{(I-)}$ sont supérieurs aux valeurs de porosité accessible aux anions conservatifs de référence $\varepsilon_a (Br^-)$. Ce phénomène est généralement attribué à une rétention de l'iode 125 sur l'argilite (Van Loon *et al.*, 2003b).

En effet, les ions iodure et bromure ayant des potentiels ioniques ((z/r) , avec z la charge de l'ion et r le rayon ionique) similaires (Li et Gregory, 1974), ils devraient avoir accès à la même porosité. Les différences observées seraient donc dues à une possible rétention des iodures par l'argilite de Tournemire.

Afin de quantifier une telle rétention, le rapport de distribution (R_D) est calculé suivant la relation :

$$R_D = \alpha_{(I^-)} - \varepsilon a_{(anion)} / \rho \quad (26)$$

R_D : rapport de distribution (mL.g^{-1})

$\alpha_{(I^-)}$: facteur capacité de roche des iodures (/)

$\varepsilon a_{(anion)}$: porosité accessible aux anions conservatif (/)

ρ : masse volumique de la roche humide (g.cm^{-3})

Les valeurs de R_D déterminées pour nos études de diffusion, variant de 0,008 à 0,021 mL.g^{-1} pour la diffusion radiale et de 0,005 à 0,015 mL.g^{-1} pour la *through diffusion*, sont présentées dans la Figure 39.

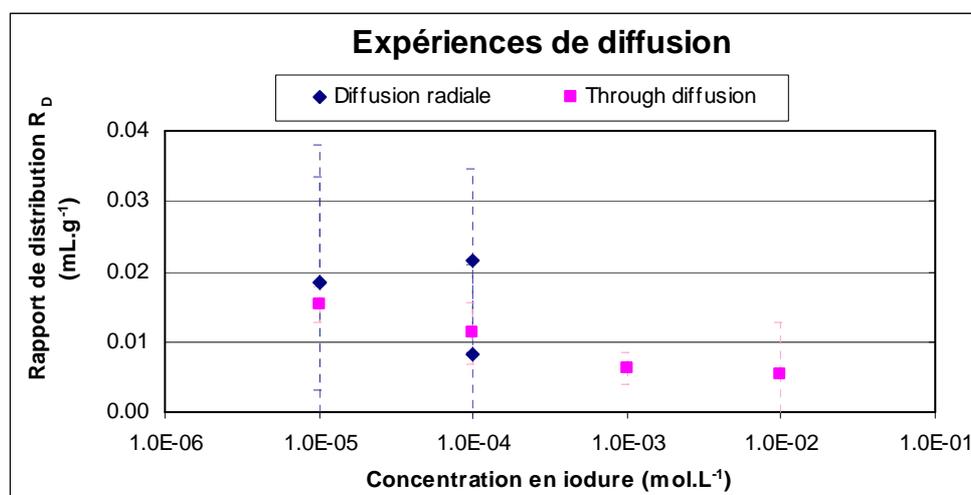


Figure 39 : Valeurs de rapport de distribution R_D calculées pour les iodures à la suite des expériences de diffusion (diffusion radiale (*in-diffusion*) et *through diffusion* (série TD-A)), en fonction des concentrations initiales en iode

Plusieurs études de diffusion des ions iodures à travers différents échantillons d'argile font état d'un phénomène de rétention de ces anions par la roche. Le Tableau 28 présente des valeurs de rapport de distribution des iodures déterminées pour les formations argileuses de Tournemire, du Callovo-Oxfordien et de l'Opalinus Clay, à la suite d'expériences de diffusion.

Matériaux	Références	Méthodes expérimentales	R_D (mL.g^{-1})
Argilite de Tournemire	Cette étude	Diffusion radiale	0,008-0,021
	Cette étude	<i>Through diffusion</i>	0,005-0,015
	Savoie <i>et al.</i> (2006a)	Diffusion radiale	0,035-0,080
OPA (Mont Terri)	Van Loon <i>et al.</i> (2003a)	<i>Through diffusion</i>	0,008-0,020
OPA (Benken)	Van Loon <i>et al.</i> (2003b)	<i>Through diffusion</i>	0,010-0,020
Argilite du COx	Bazer-Bachi <i>et al.</i> (2006)	<i>Through diffusion</i>	0,004-0,150
	Descostes <i>et al.</i> (2008)	<i>Through diffusion</i>	0,087

Tableau 28 : Valeurs de rapport de distribution R_D calculées pour les iodures dans les formations argileuses de Tournemire, du Mont Terri, et du Callovo-Oxfordien

On note que les valeurs de R_D déterminées par Savoye *et al.* (2006a) sont supérieures aux nôtres, bien qu'ayant été obtenues sur le même matériau. Une telle différence peut s'expliquer par le manque de précautions prises par les auteurs vis à vis de l'oxygène durant leurs expériences (pas de tampon redox, travail sous atmosphère non contrôlée). En effet, l'oxydation de certaines phases minérales réactives, comme la pyrite par exemple, peut entraîner la présence de phases néoformées, susceptibles de sorber les iodures (Bazer Bachi *et al.*, 2006).

La réaction d'oxydation de la pyrite peut s'écrire (Descostes *et al.*, 2004) :



Cette réaction entraîne également une production de protons entraînant d'une acidification du milieu. Cette acidité, tamponnée par la dissolution de minéraux carbonatés comme la calcite ou la dolomie (Descostes et Tevissen, 2004), engendre une modification de la porosité de la matrice argileuse pouvant conduire à une surestimation des capacités de rétention de l'échantillon.

Ces observations soulignent l'importance du conditionnement et des manipulations en conditions anoxiques des échantillons de roche destinés à nos expériences.

Les résultats de nos expériences de diffusion radiale présentés dans la Figure 38 montrent que les facteurs capacité de roche déterminés pour les iodures lors de la phase d'*out diffusion* sont systématiquement inférieurs à ceux calculés pour la phase d'*in diffusion*. En termes de bilan de masse, ces résultats nous indiquent qu'une partie des iodures ayant diffusés dans la roche n'est plus disponible pour rétrodiffuser vers le réservoir. L'iode 125 serait donc retenu faiblement mais de manière durable (*i.e* plus de 7 mois) sur l'argilite de Tournemire.

Cependant, ce phénomène de rétention sur les argilites est encore mal expliqué. Nous tenterons dans les prochains paragraphes de décrire les mécanismes pouvant potentiellement intervenir pour contrôler ces interactions, et nous essayerons de définir les différentes phases responsables de cette rétention.

Les valeurs de rapport de distribution R_D déduites de nos expériences de diffusion qui sont présentées dans la Figure 39 nous indiquent que l'intensité de la sorption de l'iode 125 sur l'argilite de Tournemire semble être influencée par plusieurs paramètres expérimentaux, comme observé lors de nos études en réacteur fermé.

Ainsi, on remarque que les valeurs de R_D calculées sont plus importantes pour les cellules soumises à des concentrations initiales en iode faibles ($10^{-5} < [I^-] [\text{mol.L}^{-1}] < 10^{-4}$) que pour les cellules où les teneurs en iodures sont plus élevées ($10^{-3} < [I^-] [\text{mol.L}^{-1}] < 10^{-2}$). Les expériences de *through diffusion* offrent des valeurs de R_D comprises entre 0,005 et 0,006 mL.g^{-1} pour ($10^{-3} < [I^-] [\text{mol.L}^{-1}] < 10^{-2}$) et entre 0,011 et 0,015 mL.g^{-1} pour ($10^{-5} < [I^-] [\text{mol.L}^{-1}] < 10^{-4}$).

Les expériences de diffusion radiale conduisent à des valeurs de R_D comprises entre 0,008 et 0,021 mL.g^{-1} uniquement pour les cellules soumises à de faibles concentrations initiales en iode. Cependant, les observations faites en amont de cette discussion sur le caractère durable de la rétention des iodures mis en évidence lors des expériences de rétrodiffusion, nous ont montré qu'une partie des iodures ayant diffusé dans la roche n'était plus disponible pour la phase de rétrodiffusion et ce, quelles que soient les concentrations en iode appliquées. Il apparaît donc que l'iode 125 a été retenu y compris durant les expériences de diffusion radiale mettant en jeu des concentrations en iode fortes ($10^{-3} < [I^-] [\text{mol.L}^{-1}] < 10^{-2}$).

En revanche, on observe l'influence des concentrations en iodure si l'on s'intéresse aux proportions d'iodure non remobilisables pour la phase d'*out diffusion*. Elles sont en effet plus importantes (40 à 50 % d'iode remobilisable) que dans les cellules à faible teneur en iodure (20 à 30 % d'iode remobilisable), ce qui confirme la plus grande proportion d'iode 125 retenue dans ces cellules.

L'influence des concentrations en iodure sur leur rétention est également observée sur l'argilite du COx par Bazer Bachi *et al.* (2006) qui, suite à des expériences de *through diffusion* réalisées à différentes $[I^-]$, relèvent deux comportements distincts des iodures. Pour une forte teneur en iodure appliqués ($[I^-] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), les iodures se comportent comme le chlore-36, alors que pour des teneurs en iodure plus faibles ($10^{-6} < [I^-] [\text{mol.L}^{-1}] < 10^{-4}$) les iodures présentent des valeurs de facteur capacité de roche plus grandes que la porosité accessible à un anion non retenu. Les auteurs concluent donc que pour des concentrations initiales en iodures supérieures à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, aucun phénomène de rétention n'a lieu alors que pour des concentrations ($10^{-6} < [I^-] [\text{mol.L}^{-1}] < 10^{-4}$), on obtient des valeurs de R_D comprises entre 0,004 et 0,150 mL.g^{-1} .

Si on se réfère aux résultats des séries TD-A et TD-B des expériences de *through diffusion* présentés dans la Figure 38, on remarque que les facteurs capacité de roche des iodures ne sont pas affectés par la présence de bromures dans l'eau synthétique. Avec des valeurs de $\alpha_{(I^-)}$ comprises entre 4,7 % et 6,7 % pour la série TD-A ($[Br^-] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), et 4,3 % et 6,4 % pour la série TD-B, testée sans bromure, il apparaît que la porosité accessible aux iodures et donc leur capacité à atteindre des sites de fixation n'est pas limité par la présence d'une espèce anionique supplémentaire en solution.

Ces résultats ne vont pas dans le sens des observations faites par Kaplan *et al.* (2000) qui montrent que dans des expériences batch sur des échantillons d'illite, l'ajout de bromure en solution ($[Br^-] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) entraîne une désorption d'environ 55 % des quantités d'iode 125 initialement fixées, synonyme d'une compétition anionique pour l'accès aux sites de fixation du matériau.

Suite à des expériences de *through diffusion* sur des échantillons d'argile à Opalines provenant des deux sites suisses du Mont Terri et de Benken, Van Loon *et al.* (2003b) déterminent des valeurs de R_D différentes selon la provenance des échantillons et attribuent ces écarts aux différences de concentration en chlorure des eaux porales artificielles mises en jeu lors de ces travaux (Tableau 28).

Enfin, on remarque que les valeurs de rapport de distribution déterminés lors de nos études de diffusion radiale ($0,008 < R_D [\text{mL.g}^{-1}] < 0,021$) et de *through diffusion* ($0,005 < R_D [\text{mL.g}^{-1}] < 0,015$) sont très inférieures à celles calculées lors de nos expériences en réacteur fermé de type batch ($0,14 < R_D [\text{mL.g}^{-1}] < 0,33$).

Pour les expériences batch, les échantillons de roche se trouvent sous forme pulvérulente alors que pour les expériences de diffusion, ils se trouvent sous forme compacte, plus proche des conditions prévalant *in-situ*. Ainsi, ces fortes valeurs de R_D obtenues en batch peuvent s'expliquer par une plus grande surface de contact rendue accessible par le broyage de la roche (Van Loon *et al.*, 2003a). La décompaction de la roche (De Cannière *et al.*, 1996) et un rapport eau / roche très éloigné des conditions naturelles (Descostes *et al.*, 2008) peuvent également entraîner une diminution d'intensité du phénomène d'exclusion anionique durant ces expériences batch, synonyme d'une plus forte rétention des iodures.

III-2.2) Comparaison des valeurs de coefficient de diffusion effectif

Outre les valeurs de porosité accessible aux bromures et à l'HTO et celles de facteur capacité de roche des iodures, ces expériences de diffusion radiale et de *through diffusion* menées sur des échantillons d'argilite de Tournemire nous ont permis de déterminer des valeurs de coefficient de diffusion effectif (D_e) pour ces trois traceurs au sein de cette roche indurée.

La Figure 40 regroupe ces valeurs de D_e calculée en fonctions des différentes concentrations en iode appliquées.

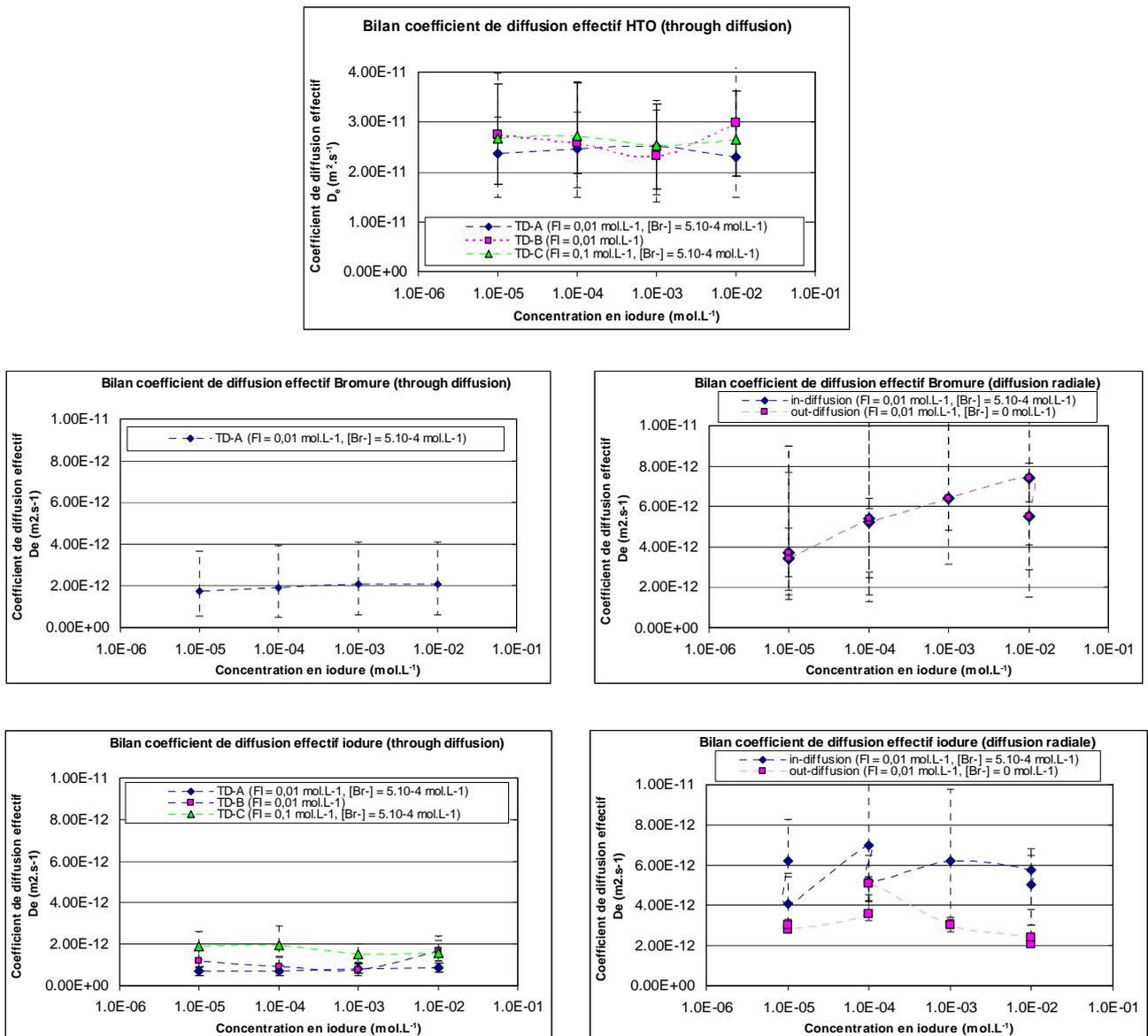


Figure 40 : Ensemble des valeurs de coefficient de diffusion effectif calculées pour les différents traceurs étudiés (I⁻, Br⁻, HTO) lors des expériences de diffusion (diffusion radiale et *through diffusion*)

Dans un premier temps, si on s'intéresse aux résultats relatifs à la diffusion de l'eau tritiée, on remarque que les coefficients de diffusion effectif obtenus suite à des expériences de *through diffusion* sont homogènes, avec des valeurs comprises entre $2,3 \cdot 10^{-11}$ et $3,0 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, et ce quelles que soient les concentrations en iodure des solutions synthétiques. Ces résultats confirment le fait que le comportement diffusif de l'HTO est indépendant des teneurs en iode, comme déjà observé avec les valeurs de porosités HTO homogènes pour toute la gamme de concentration initiale en iodure étudiée ($10^{-5} < [I^-] [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}] < 10^{-2}$), présentées plus en amont dans cette discussion.

Ces valeurs de D_e (HTO) sont légèrement supérieures à celles déterminées par Motellier *et al.* (2006) qui, suite à des expériences de *through diffusion* parallèles à la stratigraphie sur le même matériau, concluaient à des valeurs comprises entre $2,0 \cdot 10^{-11}$ et $2,1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Nos résultats sont également légèrement supérieurs à ceux déterminés par Savoye *et al.* (2006a) qui, suite à des expériences de diffusion radiale parallèles à la stratigraphie du deutérium, traceur naturel de l'eau, sur des échantillons d'argilite de Tournemire présentaient des valeurs de D_e comprises entre $1,7 \cdot 10^{-11}$ et $2,7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ces résultats ainsi que des valeurs de D_e (HTO), déterminées pour les formations argileuses de l'Opalinus Clay, du Boom Clay et du Callovo-Oxfordien sont répertoriés dans le Tableau 29.

Matériaux (orientation stratigraphie)	Références	D_e (traceur de l'eau) ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	D_e (anion) ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	D_e (anion) / D_e (traceur de l'eau) (%)
Argilite de Tournemire (// strati)	Savoye <i>et al.</i> (2006a)	$1,7 < D_e$ (2H) $< 2,7 \cdot 10^{-11}$	$1,9 < D_e$ (Br-) $< 3,2 \cdot 10^{-12}$	0,11-0,12
			$9,4 < D_e$ (I-) $< 15 \cdot 10^{-12}$	0,47-0,74
	Motellier <i>et al.</i> (2006)	$2,0 < D_e$ (HTO) $< 2,1 \cdot 10^{-11}$	$2,4 < D_e$ (36Cl) $< 3,1 \cdot 10^{-12}$	0,12-0,15
			D_e (I-) $\approx 7,0 \cdot 10^{-13}$	0,03
	Cette étude	$2,3 < D_e$ (HTO) $< 3,0 \cdot 10^{-11}$	$1,8 < D_e$ (Br-) $< 2,1 \cdot 10^{-12}$	0,07-0,08
			$7,0 < D_e$ (I-) $< 19 \cdot 10^{-13}$	0,03-0,06
OPA (Benken) (// strati)	Van Loon <i>et al.</i> (2004)	$3,1 < D_e$ (HTO) $< 3,2 \cdot 10^{-11}$	D_e (36Cl) $\approx 3,4 \cdot 10^{-12}$	0,11
OPA (Mont Terri) (// strati)	Van Loon <i>et al.</i> (2004)	D_e (HTO) $\approx 5,4 \cdot 10^{-11}$	D_e (36Cl) $\approx 1,6 \cdot 10^{-11}$	0,30
Boom Clay (⊥ strati)	De Cannière <i>et al.</i> (1996)	D_e (HTO) $\approx 7,5 \cdot 10^{-11}$	D_e (Br-) $\approx 3,2 \cdot 10^{-11}$	0,40
			D_e (I-) $\approx 2,4 \cdot 10^{-11}$	0,30
	Aertsens <i>et al.</i> (2004)	$4,1 < D_e$ (HTO) $< 20 \cdot 10^{-11}$	$1,5 < D_e$ (I-) $< 8,3 \cdot 10^{-11}$	0,36-0,41
Argilite du Cox (⊥ strati)	Descostes <i>et al.</i> (2008)	D_e (HTO) $\approx 2,5 \cdot 10^{-11}$	D_e (36Cl) $\approx 4,9 \cdot 10^{-12}$	0,19
			D_e (I-) $\approx 2,5 \cdot 10^{-12}$	0,10
	Bazer-Bachi <i>et al.</i> (2006)	$2,0 < D_e$ (HTO) $< 2,9 \cdot 10^{-11}$	$2,9 < D_e$ (36Cl) $< 9,1 \cdot 10^{-12}$	0,14-0,30
			$2,5 < D_e$ (I-) $< 7,7 \cdot 10^{-12}$	0,12-0,26

Tableau 29 : Valeurs de coefficient de diffusion effectif de différents traceurs (HTO, ^2H , Br^- , ^{36}Cl , I^-) dans les formations argileuses de Tournemire, de Benken, du Mont Terri, du Boom Clay et du Callovo-Oxfordien

Mis à part les résultats relatifs aux travaux menés sur les échantillons d'argile du Boom Clay, il apparaît que les valeurs de coefficient de diffusion effectif des traceurs de l'eau sont assez proches pour toutes les formations étudiées.

III-2.2.1) Effet de l'exclusion anionique

Les valeurs de D_e calculées pour l'HTO lors de nos études de *through diffusion* sont systématiquement supérieures à celles déterminées pour les anions bromure et iodure. Ces observations confirment les résultats de porosité obtenus parallèlement qui indiquent l'existence du phénomène d'exclusion anionique au sein de la matrice argileuse de Tournemire. Les anions n'ayant pas accès à la totalité de l'espace poral, leur diffusion à travers la roche se trouve retardée par rapport à celle d'une espèce ne portant pas de charge comme l'eau tritiée.

Le rapport des coefficients de diffusion effectif des anions et de l'HTO calculés à partir de nos expériences de *through diffusion* ($0,07 < D_{e(Br^-)} / D_{e(HTO)} < 0,08$) et ($0,03 < D_{e(I^-)} / D_{e(HTO)} < 0,06$), sont très inférieurs aux rapports de coefficient de diffusion dans l'eau libre ($D_{o(Br^-)} / D_{o(HTO)} = 0,88$) et ($D_{o(I^-)} / D_{o(HTO)} = 0,89$), ce qui souligne encore une fois l'intensité de l'exclusion anionique dans nos échantillons d'argilite de Tournemire (Figure 41).

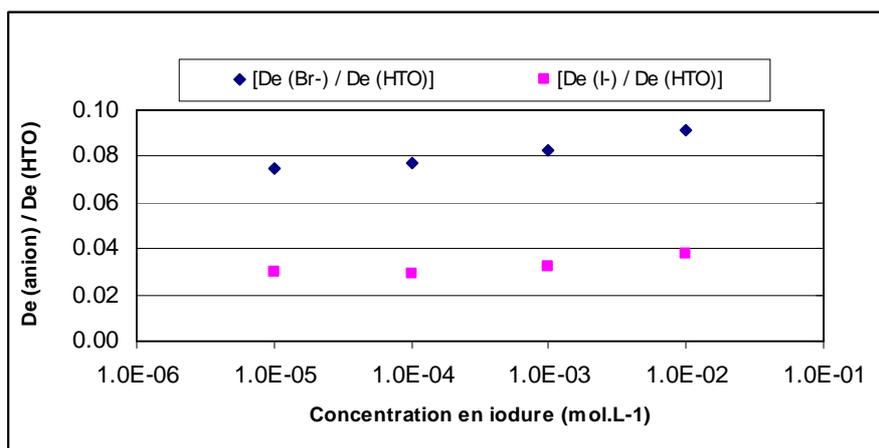


Figure 41 : Valeurs de rapport de coefficient de diffusion effectif des anions (Br^- et I^-) et de l'HTO en fonction des concentrations initiales en iodure

Ce phénomène a largement été observé lors de différentes études de diffusion en milieu argileux. Ainsi, Motellier *et al.* (2006) concluent, à la suite d'expériences de *through diffusion* sur des échantillons d'argilite de Tournemire, à des valeurs de $D_{e(36Cl^-)} / D_{e(HTO)}$ comprises entre 0,12 et 0,15 et à une valeur de $D_{e(I^-)} / D_{e(HTO)}$ de 0,03 (Tableau 29).

Suite à des expériences de diffusion radiale sur le même matériau, Savoye *et al.* (2006a) calculent des valeurs de $D_{e(Br^-)} / D_{e(2H)}$ comprises entre 0,11 et 0,12 cohérentes avec celles de nos études et celles de Motellier *et al.* (2006). En revanche, les auteurs déterminent des valeurs de $D_{e(I^-)} / D_{e(2H)}$, comprises entre 0,47 et 0,74, très supérieures à celles des deux études précédemment citées (Tableau 29).

Les valeurs des rapports $D_{e(anion)} / D_{e(traceur\ de\ l'eau)}$ déterminées pour les différents types de formation argileuse présentés dans le Tableau 29 font également état d'un phénomène d'exclusion anionique.

A la suite des travaux réalisés par Van Loon *et al.* (2004) sur différents échantillons d'OPA, il apparaît que le phénomène d'exclusion anionique est plus marqué pour les échantillons provenant du site de Benken que pour ceux issus du site du Mont Terri. Van Loon *et al.* (2003b) attribuent cette différence à une force ionique plus élevée des solutions synthétiques utilisées pour mimer l'eau porale de l'argilite du Mont Terri, deux fois supérieure à celle des eaux porales de Benken.

Nos valeurs de $D_e \text{ (anion)} / D_e \text{ (HTO)}$, inférieures à celles présentes dans la littérature, semblent témoigner d'un phénomène d'exclusion anionique plus marqué dans la matrice argileuse de Tournemire au regard de ceux prévalant dans les autres matériaux. Cette caractéristique peut être attribuée à des distributions de taille de pore différentes selon les échantillons d'argilite étudiés.

En effet, les mesures de porosité accessible au mercure montrent que les pores ayant un diamètre moyen inférieur à 7,2 nm représentent près de 40 % de la porosité totale de l'argilite de Tournemire alors que cette fraction de pore ne représente que 15 à 20 % de la porosité totale de l'argilite du COx (Descostes *et al.*, 2008).

Afin d'expliquer les valeurs différentes de coefficient de diffusion effectif déterminé par *through diffusion* pour des échantillons d'OPA des sites de Benken et du Mont Terri, Van Loon *et al.* (2003b) mettent en avant la différence de taille de pore existant entre les deux matériaux. Ainsi, avec des pores ayant un diamètre moyen compris entre 2 et 10 nm, les échantillons d'OPA provenant du site de Benken présentent des valeurs de $D_e \text{ (anion)}$ 4 à 5 fois inférieures à celles obtenues à partir des échantillons du Mont Terri, ayant un diamètre moyen de pore compris entre 10 et 50 nm.

Si l'on se réfère aux résultats présentés dans la Figure 41, on remarque que les valeurs de rapport des coefficients de diffusion effectif des anions et de l'HTO calculées lors de nos expériences de *through diffusion* sont plus faibles pour les iodures que pour les bromures. Suite à leurs expériences de *through diffusion* sur le même matériau, Motellier *et al.* (2006) observe également cette tendance avec des valeurs de $D_e \text{ (36Cl-)} / D_e \text{ (HTO)}$ supérieures à celles de $D_e \text{ (I-)} / D_e \text{ (HTO)}$.

Ces observations semblent indiquer que le phénomène d'exclusion anionique est plus intense pour les iodures que pour les anions conservatifs de référence utilisés au cours de ces expériences de diffusion avec des valeurs de $D_e \text{ (I-)}$ inférieures à celles de $D_e \text{ (anion référence)}$.

III-2.2.2) Effet de la force ionique

Les valeurs de coefficient de diffusion effectif des iodures calculés pour les cellules de *through diffusion* de la série TD-C (Figure 40) soulignent la forte influence qu'exerce l'intensité de la force ionique de la solution sur le comportement diffusif des anions au sein de notre matrice argileuse. En effet, un accroissement d'un ordre de grandeur de la force ionique de la solution synthétique nous permet de déterminer, pour cette série, une valeur moyenne de $D_e \text{ (I-)}$ plus de deux fois supérieure à celle des deux autres séries de cellule.

L'augmentation de la force ionique de la solution synthétique entraîne la diminution de l'épaisseur de la double couche diffuse responsable du phénomène d'exclusion anionique. L'épaisseur de la double couche diffuse peut être reliée à la force ionique de la solution par l'équation (Appelo et Postma, 1995) :

$$k^{-1} = \frac{3,09}{\sqrt{FI}} \quad (28)$$

k^{-1} : épaisseur de la double couche diffuse (Å)
FI : force ionique de la solution (mol.L⁻¹)

La relation (34) permet d'estimer la variation d'épaisseur de la double couche diffuse résultant d'une augmentation de la force ionique.

Pour une solution synthétique de force ionique égale à 0,01 mol.L⁻¹ (TRNM 1), la double couche diffuse a une épaisseur d'environ 3,1 nm. Pour une solution synthétique ayant une force ionique dix fois plus élevée, égale à 0,1 mol.L⁻¹ (TRNM 2), l'épaisseur de la double couche diffuse est environ égale à 0,98 nm.

On constate que l'accroissement d'un ordre de grandeur de la force ionique de la solution synthétique conduit à la diminution d'un facteur 1/3 de l'épaisseur de la double couche diffuse présente à l'interface argilite-solution. Ainsi, l'atténuation du phénomène d'exclusion anionique va permettre aux iodures d'avoir accès à un chemin diffusionnel plus important, synonyme d'une diffusion plus rapide à travers la matrice argileuse.

Cependant, les résultats obtenus à la suite des phases d'*in diffusion* de nos expériences de diffusion radiale nous permettent de calculer des valeurs de coefficient de diffusion effectif homogènes pour les iodures et pour les bromures, avec des $D_{e(Br^-)}$ compris entre $3,4 \cdot 10^{-12}$ et $7,4 \cdot 10^{-12}$ m².s⁻¹ et des $D_{e(I^-)}$ compris entre $4,1 \cdot 10^{-12}$ et $7,0 \cdot 10^{-12}$ m².s⁻¹.

Entre les phases d'*in* et d'*out diffusion*, la valeur moyenne de $D_{e(Br^-)}$ reste constante :

$$D_{e(Br^-) \text{ in \& out moyen}} = 5,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

alors que celle de $D_{e(I^-)}$ présente une diminution :

$$D_{e(I^-) \text{ in moyen}} = 5,6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ et } D_{e(I^-) \text{ out moyen}} = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Enfin, il apparaît que les valeurs de D_e calculées pour les bromures et pour les iodures suite aux expériences de diffusion radiale sont plus fortes que celles déterminées lors des expériences de *through diffusion*. Les échantillons d'argilite utilisés lors de nos travaux provenant de deux forages situés très proches l'un de l'autre dans la galerie Est de la station expérimentale de Tournemire et recoupant le même niveau stratigraphique, il paraît peu probable que ces écarts résultent d'une variation latérale des propriétés minéralogiques ou pétrophysiques de la roche.

III-3 - Discussion

Au regard de l'ensemble des résultats présentés lors de cette étude, il apparaît que la description du comportement diffusif des iodures au travers de l'argilite de Tournemire soit régenté par l'interprétation et la compréhension de plusieurs phénomènes et observations relevés tout au long de cette discussion. Trois questions peuvent être alors formulées :

1. Comment expliquer les écarts de valeurs de coefficient de diffusion effectif intervenant entre les expériences de diffusion radiale et celles de *through diffusion* ?
2. Pourquoi les valeurs de D_e déterminées pour les iodures sont elles inférieures à celles des bromures ?
3. Quelle est la nature de ce phénomène de rétention et quels sont les mécanismes mis en jeu ?

III-3.1) Diffusion radiale et through-diffusion

Les différences de valeur de coefficient de diffusion effectif intervenant entre les études de diffusion radiale et de *through diffusion* ne semblent pas provenir d'une variation des caractéristiques minéralogiques et pétrophysiques des échantillons de roche utilisés pour ces deux types d'expérience.

Les valeurs de D_e déterminées à partir d'expérience de *through diffusion* sont considérées comme étant d'une bonne précision, car calculées à partir du régime permanent des courbes de flux normé, au contraire des D_e obtenus à la suite d'expérience de diffusion radiale, calculés à partir du régime transitoire des courbes d'évolution de concentration dans le réservoir central des cellules.

Cependant, malgré ces incertitudes, les coefficients de diffusion effectif déterminés pour les bromures lors des phases d'*in* et d'*out diffusion* sont similaires, preuve de la bonne représentativité des valeurs de D_e obtenues par la méthode expérimentale de la diffusion radiale.

Nous pouvons donc considérer que ces disparités sont la conséquence d'artefacts expérimentaux intervenant entre les travaux réalisés en cellule de diffusion radiale et ceux menés en cellule de *through diffusion*.

Lors de la préparation des cellules de diffusion radiale, on peut faire l'hypothèse que le forage du réservoir central ait entraîné la création d'une zone perturbée dans laquelle les propriétés de la roche se trouvent modifiées. La présence d'une telle zone pariétale au contact du réservoir foré est fréquemment observée au cours des expériences réalisées *in situ* (Tevisse *et al.*, 2004) et elle conduit à une surestimation des coefficients de diffusion des espèces étudiées.

Afin de vérifier notre hypothèse, nous avons introduit, dans notre modélisation du comportement des bromures en diffusion radiale, la présence d'une telle zone perturbée ayant des paramètres diffusifs propres, différents de ceux utilisés pour représenter la matrice saine.

La Figure 42 présente les différents résultats obtenus, en fonction des valeurs de porosité et de coefficient de diffusion effectif appliquées, pour décrire l'évolution de la concentration en bromure dans le réservoir central de la cellule de diffusion radiale D1.

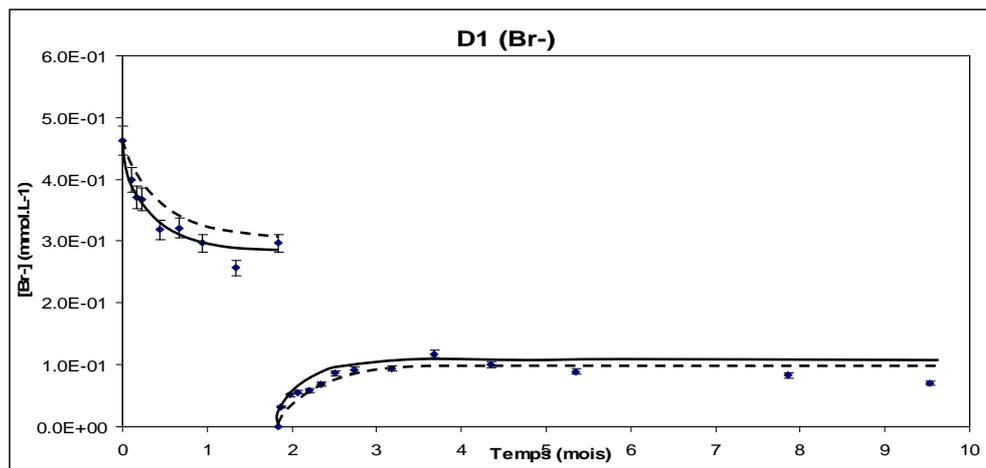


Figure 42 : Effets de la prise en compte d'une zone pariétale dans la modélisation de l'évolution de la concentration en bromure dans le réservoir de la cellule de diffusion radiale D1

On remarque que l'application à l'ensemble de la matrice des valeurs moyennes de ε_a et de D_e calculées pour les bromures des cellules de *through diffusion* de la série TD-A conduit à des résultats différents des valeurs expérimentales déterminées en diffusion radiale (trait hachuré).

Cependant, l'ajustement entre les valeurs expérimentales et les données calculées est très satisfaisant si on applique les paramètres diffusifs de la *through diffusion* ($\varepsilon_{a(Br^-)} \text{ moyen} = 3,1\%$ et $D_{e(Br^-)} \text{ moyen} = 2,0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) à une zone de la matrice argileuse dite « saine » et si on introduit la présence d'une zone dite « perturbée » de 4 mm d'épaisseur ayant des valeurs de ε_a et de D_e supérieures à celle de la matrice saine ($\varepsilon_{a(Br^-)} = 6\%$ et $D_{e(Br^-)} = 3,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (trait plein).

Ainsi, il apparaît que les résultats de coefficient de diffusion effectif à considérer au terme de cette étude soient ceux relatifs aux expériences de *through diffusion*.

III-3.2) Comparaison des coefficients de diffusion effectifs $D_{e(I^-)}$ et $D_{e(Br^-)}$

Les résultats obtenus à partir de nos expériences de *through diffusion* indiquent que les coefficients de diffusion effectif des iodures sont inférieurs à ceux des bromures, avec une valeur moyenne de $D_{e(I^-)} / D_{e(Br^-)}$ égale à 1/3.

Cette différence de comportement vis-à-vis du processus physique de diffusion entre les iodures et les anions conservatifs de référence est également observée sur le même matériau par Motellier *et al.* (2006) ($\frac{1}{4} < D_{e(I^-)} / D_{e(36Cl^-)} < \frac{1}{3}$).

Si on considère que le coefficient de diffusion effectif, déterminé à partir du régime permanent des courbes de flux normé des expériences de *through diffusion*, est indépendant des interactions chimiques pouvant intervenir entre le traceur et la roche, on obtient l'expression suivante :

$$\frac{D_{e(I^-)}}{D_{e(Br^-)}} = \frac{D_{o(I^-)}}{D_{o(Br^-)}} \times \frac{\varepsilon_{a(I^-)}}{\varepsilon_{a(Br^-)}} \times \frac{\delta_{(I^-)} \times \tau_{(Br^-)}^2}{\tau_{(I^-)}^2 \times \delta_{(Br^-)}} = \frac{1}{3} \quad (29)$$

Les coefficients de diffusion moléculaires dans l'eau libre des iodures et des bromures étant considérés comme quasi similaires (Tableau 1), l'équation 35 se réduit à :

$$\frac{D_{e(I^-)}}{D_{e(Br^-)}} = \frac{\varepsilon_{a(I^-)}}{\varepsilon_{a(Br^-)}} \times \frac{\delta_{(I^-)} \times \tau_{(Br^-)}^2}{\tau_{(I^-)}^2 \times \delta_{(Br^-)}} = \frac{1}{3} \quad (30)$$

Les différences de coefficient de diffusion effectif intervenant entre les iodures et les bromures sont donc dues à des paramètres de tortuosité (τ) et de constrictivité (δ) plus contraignants pour le comportement diffusif des iodures. En effet, on peut imaginer que la constrictivité de l'espace poral puisse engendrer la présence de « goulots d'étranglement » qui, associés aux effets de l'exclusion anionique, rendent impossible le passage des iodures tout en permettant celui des bromures qui ont un rayon ionique moins important ($r_{(I^-)} = 220 \text{ pm}$ et $r_{(Br^-)} = 195 \text{ pm}$).

Ce premier cas de figure, qui correspond à une augmentation du chemin diffusif des iodures tout en leur associant une porosité accessible identique à celle des bromures, est envisageable si on considère la présence d'un goulot d'étranglement sur le parcours diffusif des anions (Figure 43).

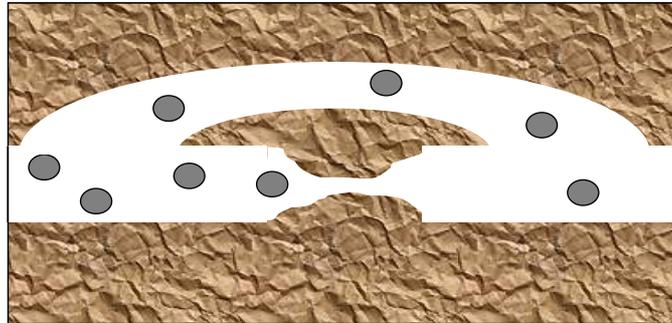


Figure 43 : Effet de la constrictivité avec $\epsilon_a (I^-) = \epsilon_a (Br^-)$

Ainsi, les iodures ne peuvent pas franchir ce goulot d'étranglement et ils doivent donc emprunter un chemin diffusif différent et plus long que celui utilisé par les bromures pour accéder au même espace poral. Les valeurs de coefficient de diffusion effectif des iodures sont donc plus faibles que pour les bromures mais la porosité accessible reste identique pour les deux anions.

On observe pour les cellules de *through diffusion* de la série TD-C, testées en présence d'une eau synthétique de forte force ionique, que les coefficients de diffusion effectifs des iodures sont en moyenne deux fois supérieurs à ceux des deux autres séries, se rapprochant ainsi des valeurs de D_e déterminés pour les bromures. L'augmentation de la force ionique faisant diminuer l'épaisseur de la double couche électrique, on peut supposer que la maille de certains goulots d'étranglement ait été suffisamment élargie pour permettre le passage des iodures.

Si, dans un deuxième temps, on suppose que les iodures et les bromures n'ont pas accès à la même porosité, il faut alors envisager une géométrie de pore qui, du fait de la présence de deux goulots d'étranglement, engendre la présence d'un volume poral rendu inaccessible aux iodures (Figure 44).

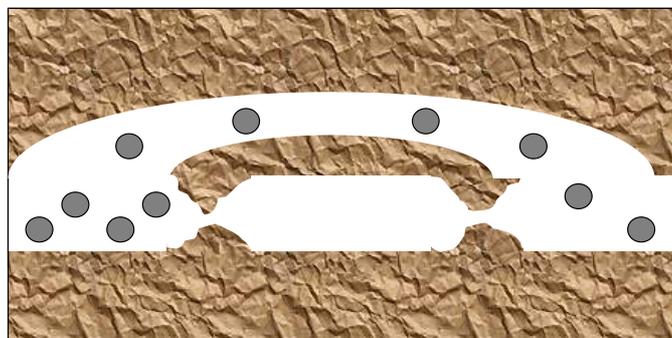


Figure 44 : Effet de la constrictivité avec $\epsilon_a (I^-) < \epsilon_a (Br^-)$

Ainsi, les iodures se trouvent bloqués par ces goulots d'étranglement et aucun autre chemin diffusif ne leur permet d'accéder à cette partie de la porosité.

Ce deuxième cas de figure, qui fait état d'une porosité réellement accessible aux iodures inférieure à la porosité accessible aux bromures, serait alors synonyme d'une rétention des iodures plus importante que supposée jusqu'à présent.

Par ailleurs, notons que cette faible valeur de porosité réellement accessible aux iodures serait cohérente avec celles déterminées par rétrodiffusion des iodures lors des expériences de diffusion radiale ($\alpha_{(I^-) \text{ rétrodiffusion}} \approx 1\%$). Ces observations montrent que seuls les iodures se trouvant dans la porosité accessible seraient susceptibles de rétrodiffuser vers le réservoir, les autres se trouvant retenus par l'argilite.

III-3.3) Test des mécanismes proposés dans la littérature

Les résultats obtenus à partir de nos expériences de sorption en réacteur fermé et de nos expériences de diffusion radiale et de *through diffusion* font état d'un phénomène de rétention faible mais effectif de l'iode 125 sur l'argilite de Tournemire.

Les valeurs de facteur de capacité de roche (α_r) déterminées à la suite des phases d'*out diffusion* des expériences de diffusion radiale nous montrent qu'une partie de l'iode 125 ayant diffusé au sein de la matrice argileuse lors de la phase d'*in diffusion* n'est plus disponible pour rétrodiffuser vers le réservoir. Ces observations nous indiquent qu'une proportion de l'iode 125 est retenue par la roche de manière irréversible, ou avec une cinétique de relargage des traceurs trop lente au regard de la durée de nos expériences.

La littérature fait état de plusieurs mécanismes pouvant être à l'origine d'une telle affinité entre l'iode 125 et les roches argileuses.

Une première hypothèse, initialement proposée par Muramatsu *et al.* (1990), est avancée par Tournassat *et al.* (2006) qui, suite à leur étude sur la mobilité et la rétention de l'iode sur l'argilite du COx, suggèrent que la rétention des iodures serait due à un phénomène d'échange isotopique entre l'iode-125 utilisé comme radiotraceur et une partie de l'iode-127 naturel contenu dans la roche.

Afin de tester cette hypothèse, nous avons implémenté dans le code chimie-transport HYTEC un module de type échange d'ions mimant l'échange isotopique entre l' $^{125}\text{I}^-$ injecté et l' $^{127}\text{I}^-$ présent initialement dans la roche.

Notre modélisation a été réalisée en appliquant un maillage correspondant à la géométrie d'une de nos cellules de *through diffusion*.

Les teneurs totales de $^{127}\text{I}^-$ naturel mesurées par attaque acide sur des échantillons d'argilite de Tournemire sont de l'ordre de $0,75 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Claret, 2008).

Afin d'évaluer les effets de l'échange isotopique sur le comportement diffusif des iodures, nous nous sommes placés dans des conditions favorisant au maximum cet échange en faisant les hypothèses suivantes :

- 1) la totalité de l' $^{127}\text{I}^-$ contenue dans la roche est échangeable avec l' $^{125}\text{I}^-$ injectée ;
- 2) cet échange isotopique est instantané et réversible ;
- 3) la constante de sélectivité entre l' $^{127}\text{I}^-$ et l' $^{125}\text{I}^-$ qui caractérise cet échange est égale à 1, ce qui correspond à l'absence de fractionnement isotopique.

Les résultats montrent que pour les simulations réalisées en présence de faibles concentrations initiales en iodures ($10^{-5} < [\text{I}^-] [\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}] < 10^{-4}$), les valeurs de facteur capacité de roche des iodures obtenues sont très supérieures à celles déterminées au cours de notre travaux de *through diffusion*, témoignant ainsi d'une rétention bien plus importante que celle observée expérimentalement.

En revanche, pour les simulations réalisées en présence de teneur en iodures plus fortes ($10^{-3} < [I^-] [\text{mol.L}^{-1}] < 10^{-2}$), les valeurs de facteur capacité de roche des iodures obtenues sont proches de celles déterminées lors de nos études de *through diffusion*. Ces derniers résultats semblent indiquer qu'un phénomène d'échange isotopique pourrait être à l'origine de la rétention de l'iode 125 par la roche observée lors de nos travaux.

Cependant, cette rétention modélisée est le résultat d'une simulation dont une des hypothèses fortes sous-tend que la totalité de l' $^{127}\text{I}^-$ naturel initialement contenu dans la matrice argileuse soit disponible pour l'échange isotopique avec l' $^{125}\text{I}^-$ utilisé comme radiotraceur. Il apparaît plus probable que les quantités d' $^{127}\text{I}^-$ réellement accessibles pour participer à cet échange ne représentent qu'une faible proportion de la teneur totale d' $^{127}\text{I}^-$ de la roche.

Ainsi, si l'on utilise le chlore et ses isotopes comme analogue, il apparaît que plus de 90 % du chlore total naturellement contenu dans l'argilite de Tournemire n'est pas lixiviable (Patriarche, 2001) et pourrait donc potentiellement faire l'objet d'un échange isotopique avec le chlore-36 utilisé comme radiotraceur durant, par exemple, les travaux de *through diffusion* réalisés sur des échantillons du même matériau par Motellier *et al.* (2006). Cependant, les résultats de cette dernière étude montrent que le $^{36}\text{Cl}^-$ n'est pas du tout retenu par la roche et n'est donc pas l'objet d'un phénomène d'échange isotopique. On peut penser que le $^{35}\text{Cl}^-$ naturel présent dans l'argilite de Tournemire se trouve irréversiblement piégé et ne soit pas accessible pour s'échanger avec le $^{36}\text{Cl}^-$ utilisé comme radiotraceur.

Si l'on fait une analogie entre les proportions de $^{35}\text{Cl}^-$ et d' $^{127}\text{I}^-$ naturels réellement accessibles pour un échange isotopique, on peut penser que les quantités d' $^{125}\text{I}^-$ retenues par la roche et étant attribuables à un tel échange sont très faibles.

Ainsi, il semble que les phénomènes de rétention de l'iode 125 par l'argilite de Tournemire observés lors de nos travaux ne puissent s'expliquer par l'unique mécanisme de l'échange isotopique.

L'hypothèse de l'échange isotopique est également évoquée par Kaplan *et al.* (2000). A la suite de leur travaux destinés à tester l'intensité de la rétention des iodures sur une fraction illitique isolée, les auteurs observent qu'une grande proportion des iodures initialement fixés ($\approx 80\%$) est relarguée après l'ajout en solution d'iode-127 ($[^{127}\text{I}^-] = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$). Aussi, pour expliquer ce phénomène, les auteurs suggèrent que la plupart des iodures seraient faiblement fixés sur l'illite et pourraient ainsi faire l'objet d'un échange isotopique avec l' $^{127}\text{I}^-$.

Cependant, dans le même temps, les auteurs observent qu'une petite fraction des iodures initialement retenue par l'illite reste fixée, et ce malgré l'ajout d' $^{127}\text{I}^-$ en solution. Ils attribuent cette rétention des iodures sur le minéral à un phénomène de sorption fort et indépendant vis-à-vis du mécanisme de l'échange isotopique.

D'autre part, ces auteurs observent que le phénomène de relarguage des iodures initialement fixés sur l'illite se produit également après l'ajout en solution d'anions bromure et chlorure. Selon les résultats proposés, il apparaît que plus la taille de « l'anion compétiteur » est proche de celle des iodures, plus le pourcentage d'iode relargué est important. Ces observations nous montrent d'une part que la fraction d'iode faiblement retenue peut également être échangée avec d'autres espèces anioniques que l' $^{127}\text{I}^-$ et, d'autre part, qu'il existe une fraction d'iode fortement fixée, indépendante vis-à-vis de tout mécanisme d'échange.

Les observations réalisées ci-dessus, faisant état d'une fraction d'iode retenue sur un minéral argileux de manière indépendante vis-à-vis de tout mécanisme d'échange, nous amène à la deuxième hypothèse proposée dans la littérature pour expliquer la rétention de l'iode 125 par les argiles, qui repose sur un phénomène de sorption à caractère irréversible ou à mécanisme de désorption très lent, sur des sites de fixation qui restent à ce jour encore mal identifiés.

Nos études ayant portées sur la roche totale, et non sur des phases isolées de l'argilite de Tournemire, il nous est impossible de définir précisément la ou les phases responsables de la rétention de l'iode 125. Cependant, à la lumière des résultats présentés par Kaplan *et al.* (2000), on peut supposer que les iodures ne présentent qu'une très faible affinité pour les minéraux carbonatés ainsi que pour la plupart des minéraux argileux comme la montmorillonite, la vermiculite ou la chlorite et que seule la fraction illitique contenue dans la roche soit à même de fixer les iodures.

A la suite de leurs travaux portant sur le comportement diffusif des iodures à travers l'argilite du Callovo-Oxfordien, Descostes *et al.* (2008) observent que la rétention des iodures par la roche est irréversible et cinétiquement contrôlée. Selon les auteurs, ces caractéristiques mettent en lumière une interaction forte des iodures avec la matière organique contenue dans la roche. Plusieurs études soulignent la capacité de la matière organique, et plus particulièrement des substances humiques, à fixer les iodures. En effet, la structure des acides fulviques et humiques comporte des groupements fonctionnels susceptibles d'être mis en jeu dans plusieurs mécanismes réactionnels comme l'iodination des fonctions phénols (Lee, 1967) et des fonctions amines (Brezonik, 1994). On suspecte qu'une oxydation des iodures en une espèce électrophile (I_2 ou acide hypoiodéux HOI) puisse être à l'origine de leur rétention par les groupements fonctionnels de la matière organique. Suite à leur étude sur les substances humiques iodées naturelles par spectroscopie XANES, Schlegel *et al.* (2006) montrent que la majorité de l'iode est liée à la matière organique par liaison covalente. Les auteurs observent que les liaisons iode-cycle aromatique, de nature stable, prédominent.

Ainsi, il est possible que la matière organique naturelle présente dans l'argilite de Tournemire (environ 1 %) puisse être une des phases responsables de la rétention à caractère irréversible de l'iode 125 observée au cours de nos travaux.

Les phénomènes de rétention des iodures par les roches argileuses observés au cours des différentes études mentionnées dans la littérature sont en général de faible intensité et difficiles à mettre en évidence car extrêmement sensibles aux conditions expérimentales appliquées. Dès lors, il n'est pas impossible que cette rétention résulte d'artéfacts engendrés par des conditions physico-chimiques expérimentales ne correspondant pas à celles prévalant *in situ*. On sait, par exemple, que l'oxydation des échantillons d'argilite, et des phases réactives qu'ils contiennent peut entraîner d'une part, la créations de phases néoformées capables de fixer les iodures et, d'autre part, la dissolution d'une partie de la matrice argileuse engendrant ainsi une surestimation des quantités d'iode pouvant être réellement retenues par la roche.

Ainsi, durant nos travaux, nous avons tenté de limiter au maximum l'impact de ces biais expérimentaux en travaillant dans des conditions dites « réductrices et anoxiques ». De plus, les phases de mise à l'équilibre imposées à nos échantillons de roche avant nos études de diffusion nous ont permis de suivre les teneurs en sulfate, et ce afin de vérifier qu'aucun phénomène d'oxydation n'était intervenu lors de la conservation des différentes carottes d'argilite de Tournemire dont ils sont issus.

Une autre hypothèse voudrait que la disparition des iodures observée lors de nos études soit en réalité attribuable à une oxydation des iodures (I^-) en iodates (IO_3^-), espèce plus favorablement fixée par les roches argileuses (Kaplan *et al.*, 2000). Une fois encore, les conditions réductrices appliquées durant nos travaux par l'ajout en solution de tampon redox (thiosulfates) nous permettent de nous affranchir, sinon de limiter de telles perturbations.

Un autre paramètre pouvant entraîner une surestimation des quantités d'iode réellement retenues par la roche repose sur le développement de populations bactériennes engendré par les différentes phases de manipulation et de conditionnement des échantillons d'argilite. Si la contribution des microorganismes sur la rétention de l'iode est fréquemment observée (Higgo *et al.*, 1991 ; Bors et Martens, 1992 ; Muramatsu *et al.*, 2004), les mécanismes mis en jeu ne sont pas clairement établis. Une contribution directe est proposée par Maclean *et al.* (2004) qui considèrent qu'à faible pH des groupes fonctionnels chargés positivement se trouvant à la surface des bactéries sont en mesure de fixer les iodures. La rétention des iodures peut également se produire *via* leur conversion en iode moléculaire suite à un processus catalysé par la présence de micro-organismes (Razaq *et al.*, 1987).

Enfin, Glaus *et al.* (2008) ont récemment publié des travaux sur la diffusion des ions iodures au travers d'échantillons d'OPA (site de Benken). Ces auteurs ont pris soin, au préalable des expériences de *through-diffusion*, de purifier par une méthode chromatographique les solutions de traçage d'iode radioactif. Ils montrent ainsi que les valeurs de facteur capacité de roche des iodures ainsi obtenues sont similaires à celles de porosité accessible déterminées pour les chlorures, signifiant ainsi l'absence de rétention des iodures sur l'argile. Ces résultats sont en contradiction avec ceux obtenus par Van Loon *et al.* (2003b) à la suite d'étude de *through diffusion* faisant intervenir des solutions de traçage non purifiées.

A la différence de Glaus *et al.* (2008), nous avons travaillé ici avec une source d'iode radioactif fournie dans une matrice contenant un tampon rédox (thiosulfate de sodium), et ce, pour limiter l'oxydation des iodures en iodate. On peut vraisemblablement imaginer qu'avec ce tampon, notre source soit majoritairement sous forme iodure. Il n'en reste pas moins qu'un contrôle de la spéciation de ces sources doit être envisagé pour les expériences futures.

Par ailleurs, Glaus *et al.* (2008) observent néanmoins des anomalies dans les comportements de l'iode lors des expériences de rétrodiffusion : le flux d'iode apparaît comme étant en effet dix fois plus important que ce qui était prévu sur la base des expériences de *through-diffusion*. Ils expliquent ce phénomène *via* un processus de rétention réversible d'iode sur l'OPA, iode qui se désorberait lors de cette phase de rétrodiffusion. En outre, l'analyse ponctuelle de la spéciation de l'iode dans les échantillons prélevés confirme l'absence d'iodate mais met en évidence l'existence d'une espèce non-identifiée qui peut représenter jusqu'à 10% de l'iode total. La présence d'une telle espèce montre par la même, que le comportement diffusif des ions iodures au travers des argilites est loin d'être compris.

Bilan de la discussion

Dans ce chapitre, nous avons tenté d'interpréter et de discuter les résultats obtenus lors de nos travaux expérimentaux qui visaient, in fine, à étudier le comportement diffusif des iodures à travers l'argilite de Tournemire, afin de déterminer si la migration de ces anions pouvait être retardée par un hypothétique phénomène de rétention sur la roche.

Les résultats des études de through diffusion ont confirmés l'existence d'un phénomène d'exclusion anionique au sein de la matrice argileuse, comme largement observé dans la littérature. Du fait des répulsions électrostatiques intervenant entre les anions et les minéraux argileux chargés négativement, la diffusion des iodures se trouve limité à une « porosité accessible », inférieure à la porosité totale de la roche.

Cependant, les résultats des expériences de sorption et de diffusion indiquent qu'il existe une légère rétention de l'iode 125 sur l'argilite de Tournemire.

Cette rétention, plus intense pour les expériences mettant en jeu des concentrations initiales en iodure faibles ($10^{-5} < [I^-] [\text{mol.L}^{-1}] < 10^{-4}$) au regard de celles réalisées avec des teneurs plus fortes ($10^{-3} < [I^-] [\text{mol.L}^{-1}] < 10^{-2}$), ne semble pas être limitée par la présence d'espèce anionique supplémentaire en solution.

Par ailleurs, les résultats de rétrodiffusion obtenus dans le cadre de nos expériences de diffusion radiale montrent que cette rétention de l'iode 125 serait à caractère irréversible, ou à cinétique de relarguage des anions trop lente au regard de la durée de nos expériences.

Pour expliquer cette rétention, la littérature propose comme première hypothèse un mécanisme d'échange isotopique intervenant entre l'iode-127 naturellement contenu dans la roche et l'iode-125 utilisé comme radiotraceur des iodures. Cependant, on suppose que la proportion d' ^{127}I naturel réellement accessible pour un tel échange isotopique ne puisse pas expliquer, à elle seule, les quantités d'iode 125 retenues observées lors de nos travaux.

La deuxième hypothèse proposée est la sorption irréversible de l'iode 125 sur des sites de fixations encore mal identifiés. Si la fraction illitique ne peut être écartée, on suppose que le rôle joué par la matière organique naturelle contenue dans l'argilite de Tournemire ($\approx 1\%$) est prépondérant dans le phénomène de rétention de l'iode 125.

Enfin, du fait de la grande sensibilité des iodures vis-à-vis des conditions expérimentales, il apparaît que les phénomènes de rétention des iodures par l'argilite de Tournemire pourraient être la conséquence d'artéfacts engendrés par des conditions physico-chimiques appliquées lors de nos travaux. Cependant, les conditions dites « réductrices et anoxiques » imposées au cours de nos études nous ont permis de limiter au maximum l'impact de ces biais expérimentaux liés, par exemple, à l'oxydation de nos échantillons de roche ou à la conversion des ions iodure en ions iodate.

Par ailleurs, les différences de valeurs de coefficient de diffusion effectif, observées entre nos travaux de diffusion radiale et de through diffusion, semblent suggérer qu'une zone perturbée s'est créée lors du forage du réservoir central de nos cellules de diffusion radiale. Cette « zone pariétale », où les propriétés de la roche se trouvent modifiées, entraîne une surestimation des valeurs de coefficient de diffusion effectif au regard de celles déterminées à la suite d'expériences de through diffusion.

Forts de cette observation, nous avons procédé à la comparaison des coefficients de diffusion effectif des iodures et des bromures en nous basant sur les valeurs obtenues par through diffusion. Les résultats indiquent que les iodures sont plus marqués par le phénomène d'exclusion anionique que les bromures. Cette différence de comportement peut s'expliquer par un phénomène d'exclusion stérique des iodures, du fait de leur taille plus importante et des paramètres de tortuosité et de constrictivité de la roche.

Un premier cas de figure, considérant des porosités accessibles identiques pour les iodures et les bromures, nous amène à envisager l'allongement du chemin diffusif emprunté par les iodures pour avoir accès au même espace poral que les bromures.

L'augmentation des valeurs de coefficient de diffusion effectif des iodures, consécutive à l'accroissement de la force ionique des solutions, nous montre que la diminution de la double couche diffuse, responsable de l'exclusion anionique, peut permettre aux iodures de franchir certains « goulots d'étranglement » à l'origine de cette exclusion stérique.

Un deuxième cas de figure, sous-tendant une porosité réellement accessible aux iodures inférieure à celle des bromures, nous amène alors à envisager une géométrie de pore qui, du fait de la présence de deux goulots d'étranglement, engendre la présence d'un volume poral rendu inaccessible aux iodures. Dans ce cas, le fait que la porosité réellement

accessible aux iodures soit inférieure à celle des bromures serait synonyme de valeurs de rapport de distribution R_D , et par là même, d'une rétention des iodures par l'argilite de Tournemire plus importante que supposé jusqu'à présent.

Conclusion générale

S'inscrivant dans le cadre des études sur le stockage des déchets radioactifs en couche géologique profonde, ce travail de thèse avait comme objectif d'approfondir la connaissance du comportement diffusif des ions iodure au sein de l'argilite de Tournemire.

Pour ce faire, nous avons dans un premier temps réalisé une revue de la littérature qui nous a permis de préciser le champ d'investigation de notre étude et d'en préciser les différents objectifs. Nous avons ainsi établi un programme d'étude basé sur le croisement et la comparaison de plusieurs méthodes expérimentales proposées. Les résultats obtenus ont par la suite été analysés, interprétés et comparés à ceux mentionnés dans la littérature. Enfin, dans une dernière partie, nous avons proposé plusieurs hypothèses et mécanismes pouvant expliquer les différentes tendances observées au cours de nos travaux.

Afin de dresser le bilan de cette étude, nous nous proposons, dans un premier temps, de souligner les enseignements tirés au terme de nos études bibliographiques et expérimentales et, dans un deuxième temps, de rappeler les principales hypothèses proposées au cours de notre discussion.

Nous concluons cette étude par la proposition de différentes perspectives de travail qui pourraient contribuer à une meilleure caractérisation du comportement diffusif des ions iodures dans l'argilite de Tournemire.

Etude bibliographique et démarche expérimentale

Au terme de notre étude bibliographique, il est apparu que les iodures ne présentaient qu'une très faible affinité envers les roches argileuses du fait de l'existence de phénomènes de répulsion entre les anions et les charges négatives de structure des minéraux argileux. Par ailleurs, ces interactions électrostatiques seraient à l'origine d'un phénomène d'exclusion anionique des iodures qui limite leur diffusion à une porosité accessible inférieure à la porosité totale de la roche. Cependant, la littérature mentionne également des travaux indiquant que la migration des iodures à travers une matrice argileuse pouvait être retardée par des phénomènes de rétention dont les mécanismes et les phases mis en jeu n'étaient pas clairement définis. Cette revue bibliographique nous a enfin permis d'identifier les paramètres expérimentaux exerçant une influence sur le comportement diffusif des iodures dans une roche argileuse, et par là même, d'établir une méthodologie adaptée à l'étude des différents processus y étant associés.

Notre démarche expérimentale a été, dans un premier temps, de déterminer s'il existait un phénomène de rétention des iodures sur des échantillons d'argilite de Tournemire pulvérulents, par le biais d'expériences en réacteur fermé de type batch.

Dans un deuxième temps, nous avons réalisé des expériences de diffusion radiale au sein d'échantillons solides d'argilites de Tournemire dans le but d'étudier les processus régissant la migration des iodures, et pour évaluer la représentativité des résultats précédemment obtenus en batch, dans des conditions plus proches de la réalité. Afin de déterminer si les iodures étaient retenus par l'argilite, nous avons comparé leurs paramètres diffusifs à ceux d'un anion conservatif de référence, le bromure. Par ailleurs, ces expériences de diffusion radiale comportent une phase de rétrodiffusion permettant d'étudier la réversibilité d'un potentiel phénomène de rétention des iodures sur la roche.

Enfin, dans un troisième temps, nous avons réalisé des expériences de *through diffusion* dans le but de compléter les données acquises précédemment en comparant les paramètres diffusifs des iodures à ceux des bromures et à ceux d'un traceur de l'eau libre, l'eau tritiée (HTO).

Les principaux résultats

Les résultats des expériences de *through diffusion* montrent que les paramètres diffusifs de porosité accessible (ϵ_a) et de coefficient de diffusion effectif (D_e) calculés pour l'HTO sont systématiquement supérieurs à ceux des anions bromure et iodure. Cette observation souligne l'existence d'un phénomène d'exclusion anionique au sein de la matrice argileuse de Tournemire.

Par ailleurs, l'ensemble des résultats obtenus à la suite de nos études indique l'existence d'une affinité faible mais effective entre l'iode 125 et l'argilite de Tournemire. On remarque que la rétention est plus importante pour les expériences mettant en jeu des concentrations initiales en iodure faibles ($10^{-5} < [I^-] [\text{mol.L}^{-1}] < 10^{-4}$) au regard de celles réalisées avec des teneurs en iodure plus fortes ($10^{-3} < [I^-] [\text{mol.L}^{-1}] < 10^{-2}$).

De plus, cette rétention de l'iode 125 sur l'argilite ne semble pas être limitée par la présence en solution d'espèce anionique supplémentaire, sous forme de bromures.

On note également que pour les expériences de *through diffusion* réalisées avec une solution synthétique ayant une force ionique élevée, les coefficients de diffusion effectif des iodures déterminés sont plus importants. Ces résultats confirment l'influence qu'exerce la force ionique sur le phénomène d'exclusion anionique, et par là même, sur le comportement diffusif des iodures. Cependant, ces résultats et ceux obtenus lors de nos expériences en réacteur fermé indiquent que cette diminution de la double couche diffuse, responsable de l'exclusion anionique, ne semble pas augmenter les capacités de rétention de l'iode 125.

Enfin, les résultats de rétrodiffusion obtenus dans le cadre de nos expériences de diffusion radiale montrent qu'une partie de l'iode 125 ayant diffusés dans la roche n'est plus disponible pour rétrodiffuser vers le réservoir. Cette observation semble indiquer que la rétention de l'iode 125 sur l'argilite de Tournemire est un phénomène à caractère irréversible ou à cinétique de relâchement trop lent au regard de la durée de nos expériences.

Questions soulevées et hypothèses proposées

L'analyse et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus à l'issue de nos travaux nous ont amenés à proposer des hypothèses tentant de répondre aux questions soulevées durant cette étude.

Tout d'abord, il apparaît que les opérations de forage des réservoirs centraux de nos cellules de diffusion radiale sont susceptibles d'entraîner la création d'une « zone perturbée » dans laquelle les propriétés de la roche sont modifiées. La présence d'une telle zone pariétale au contact du réservoir pourrait expliquer les différences observées entre les valeurs de coefficient de diffusion effectif obtenues lors de nos expériences de diffusion radiale et celles de *through diffusion* ($D_{e \text{ (Diffusion Radiale)}} > D_{e \text{ (Through Diffusion)}}$).

Par ailleurs, au regard des résultats obtenus à la suite de nos expériences de *through diffusion*, il apparaît que les coefficients de diffusion effectif des bromures sont supérieurs à ceux des iodures. Ces observations semblent indiquer que les iodures seraient plus marqués par le phénomène d'exclusion anionique que les bromures. Une hypothèse pouvant expliquer ce phénomène repose sur le fait que, de par leur taille plus importante, les iodures peuvent se voir interdire l'accès à certains chemins diffusifs, du fait des paramètres de tortuosité et de constrictivité de la roche.

Deux cas de figure extrêmes sont alors à prendre en considération :

Un premier cas de figure, qui considère que la porosité accessible est identique pour les iodures et les bromures, nous amène à envisager les effets d'un goulot d'étranglement sur le parcours diffusif emprunté par les iodures. Pour avoir accès au même espace poral que les bromures, les iodures suivent un chemin diffusif plus long que celui parcouru par les bromures. Les valeurs de coefficient de diffusion effectif des iodures sont donc plus faibles que celles des bromures mais la porosité accessible reste identique pour les deux anions.

En effet, l'augmentation des valeurs de $D_{e(I^-)}$ consécutive à l'accroissement de la force ionique des solutions nous montre que la diminution de la double couche diffuse, responsable de l'exclusion anionique, pourrait permettre aux iodures de franchir certains « goulots d'étranglement » à l'origine de cette potentielle exclusion stérique.

Le deuxième cas de figure, qui sous-tend que les iodures et les bromures n'ont pas accès à la même porosité, nous amène à envisager une géométrie de pore qui, du fait de la présence de deux goulots d'étranglement, engendre la présence d'un volume poral rendu inaccessible aux iodures. Dans ce cas, le fait que la porosité réellement accessible aux iodures soit inférieure à celle des bromures serait synonyme de valeurs de rapport de distribution R_D , et par là même, d'une rétention de l'iode 125 par l'argilite de Tournemire plus importante que supposé jusqu'à présent.

Si une légère rétention de l'iode 125 par l'argilite de Tournemire a été mise en évidence au cours de cette étude, nous n'avons pas été en mesure d'identifier clairement les mécanismes et les phases qui y sont associés.

Au regard des résultats proposés par la littérature, cette rétention pourrait être consécutive à un phénomène d'échange isotopique entre l' $^{125}\text{I}^-$ utilisé comme traceur et l' $^{127}\text{I}^-$ naturellement contenu dans la roche. Cependant, il semble qu'un tel échange isotopique ne puisse pas expliquer, à lui seul, ce phénomène de rétention. Pour que cela soit le cas, il faudrait supposer que tout l'iode-127 naturel soit instantanément accessible à un tel échange.

Un autre mécanisme proposé repose sur un phénomène de sorption irréversible mettant en jeu des interactions fortes entre l'iode et les sites de fixation. Si la fraction illitique ne peut être écartée, on suppose que le rôle joué par la matière organique et les substances humiques contenues dans l'argilite de Tournemire ($\approx 1\%$) est prépondérant dans le phénomène de rétention des iodures.

Enfin, du fait de la grande sensibilité des iodures vis-à-vis des conditions expérimentales, il apparaît que les phénomènes de rétention de l'iode 125 par l'argilite de Tournemire pourraient être la conséquence d'artéfacts engendrés par des conditions physico-chimiques appliquées lors de nos travaux. Cependant, le fait d'avoir travaillé dans des conditions dites « réductrices et anoxiques » nous a permis de limiter au maximum l'impact de biais expérimentaux liés, par exemple, à une oxydation de la roche pouvant être responsable d'une surestimation des propriétés de sorption de l'iode 125 vis-à-vis de la roche. Ces conditions nous ont également permis de nous affranchir d'une potentielle oxydation des ions iodure en ions iodate, objets d'une rétention plus importante sur les roches argileuses.

Perspectives

En définitive, cette étude souligne l'existence d'un léger phénomène de sorption de l'iode 125 sur l'argilite de Tournemire. Si nos travaux ont permis de mettre en évidence les influences qu'exercent le phénomène d'exclusion anionique, ou les concentrations initiales en iodure, sur le comportement diffusif de l'iode 125, il apparaît que des expériences complémentaires nous apporteraient des informations nous permettant de progresser dans la compréhension des mécanismes qui y sont associés.

Ainsi, afin de déterminer le rôle joué par la matière organique dans les processus de rétention de l'iode 125 par l'argilite, il serait nécessaire de procéder à des études de sorption et de diffusion (diffusion radiale & *through diffusion*) sur des échantillons de roches provenant de différents niveaux stratigraphiques, plus ou moins enrichis en matière organique.

Il serait également intéressant de réaliser des expériences de sorption sur différentes phases constitutives de l'argilite de Tournemire afin d'identifier celles étant responsables de la rétention de l'iode 125. Dans cette optique, il serait également judicieux de réaliser des analyses complémentaires (MEB, EXAFS...) sur des échantillons de roche solide.

Enfin, il apparaît primordial de réaliser des expériences de diffusion des iodures *in situ*, dans la station expérimentale de Tournemire, et ce afin de pouvoir évaluer les effets d'échelle pouvant intervenir entre les résultats obtenus au laboratoire et ceux déterminés sur le terrain.

Notons que, pour toutes ces expériences complémentaires, un suivi de la spéciation de l'espèce iodée étudiée nous permettra de lever toute ambiguïté sur l'état redox de l'espèce réellement retenue par la roche.

Table des Figures

Figure 1 : Exemple de l'effet d'une rétention non nulle sur le flux d' ¹²⁹ I traversant le toit de la couche du Callovo-Oxfordien (d'après Altmann, 2008)	5
Figure 2 : Coupe géologique schématique du massif de Tournemire	7
Figure 3 : Colonne stratigraphique simplifiée de la région de Tournemire (Cabrera <i>et al.</i> , 2001).....	8
Figure 4 : Représentation des tétraèdres de silicium	10
Figure 5 : Représentation des octaèdres d'aluminium ou de magnésium	11
Figure 6 : Structure de la kaolinite (d'après Roussel, 2001)	12
Figure 7 : Structure comparée de la smectite et de l'illite (d'après Roussel, 2001)	13
Figure 8 : Structure de la chlorite (d'après Roussel, 2001)	13
Figure 9 : Structure de l'interface électriée pour le modèle à capacité constante (CCM), le modèle de la double couche diffuse (DLM) et le modèle de la triple couche (TLM) (d'après Tiffreau, 1996)	14
Figure 10 : a) Complexe de sphère interne, b) Complexe de sphère externe	15
Figure 11 : Représentation schématique de (a) la tortuosité τ ($\tau = \frac{L_p}{L}$) et (b) la constrictivité δ	20
Figure 12 : Diagramme potentiel pH de prédominance des espèces en solution de l'iode, pour $[I]_{total} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (—) et $[I]_{total} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (---). Limites du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau (---). (Descostes, com. pers.).....	22
Figure 13 : Relation entre les teneurs totales d'iode et de matière organique d'échantillons de sols (Johnson, 1980)	24
Figure 14 : Comparaison des R_D de sols frais et autoclavés pour les iodures (I ⁻)	25
Figure 15 : Localisation des forages DF1, DF2, DF3 et TF6	33
Figure 16 : Distribution du diamètre moyen des pores de l'argilite du Toarcien supérieur (d'après Savoye <i>et al.</i> , 2008)	35
Figure 17 : Concentrations relatives finales en ions ¹²⁵ I des tubes de la série n°5	40
Figure 18 : Influence des concentrations initiales en iodure sur le rapport de distribution R_D	41
Figure 19 : Influence de la présence d'une espèce anionique supplémentaire (Br ⁻) en solution sur le rapport de distribution R_D	42
Figure 20 : Influence de la force ionique de la solution sur le rapport de distribution R_D ..	43
Figure 21 : Représentation schématique de la diffusion radiale.....	45
Figure 22 : Représentation schématique d'une cellule de diffusion radiale	46
Figure 23 : Maillage correspondant à la moitié d'une coupe 2-D d'une cellule de diffusion radiale	49
Figure 24 : Evolution des concentrations en sulfate et en chlorure des cellules de diffusion radiale en fonction du temps	51
Figure 25 : Evolution des concentrations en bromure des cellules de diffusion radiale A1, B1, C1 et D1, en fonction du temps.....	52
Figure 26 : Evolution des concentrations en iode 125 des cellules de diffusion radiale A1, B1, C1 et D1, en fonction du temps.....	53
Figure 27 : Représentation schématique d'une cellule de <i>through diffusion</i>	56
Figure 28 : Flux normé d'HTO en fonction du temps pour les cellules de la série TD-A.....	60
Figure 29 : Flux normé d'HTO en fonction du temps pour les cellules de la série TD-B.....	61
Figure 30 : Flux normé d'HTO en fonction du temps pour les cellules de la série TD-C.....	61
Figure 31 : Evolution des flux normés d'HTO, en fonction du temps, pour les cellules TD 1, TD 4 et TD 5 et TD 8, TD 11 et TD 14.....	62
Figure 32 : Evolution des flux normés des bromures, en fonction du temps, pour les cellules de la série TD-A	64
Figure 33 : Flux normé des iodures en fonction du temps pour les cellules de la série TD-A	65

Figure 34 : Flux normé des iodures en fonction du temps pour les cellules de la série TD-B	65
Figure 35 : Flux normé des iodures en fonction du temps pour les cellules de la série TD-C	65
Figure 36 : Evolution des flux normalisés des iodures, en fonction du temps, pour les cellules	67
Figure 37 : Ensemble des valeurs de rapport de distribution R_D calculées pour les iodures à partir des expériences en réacteur fermé	71
Figure 38 : Ensemble des valeurs de facteur capacité de roche et de porosité accessible à la diffusion calculées pour les différents traceurs étudiés (I^- , Br^- , HTO) lors des expériences de diffusion (diffusion radiale et <i>through diffusion</i>)	74
Figure 39 : Valeurs de rapport de distribution R_D calculées pour les iodures à la suite des expériences de diffusion (diffusion radiale (<i>in-diffusion</i>) et <i>through diffusion</i> (série TD-A)), en fonction des concentrations initiales en iodure	78
Figure 40 : Ensemble des valeurs de coefficient de diffusion effectif calculées pour les différents traceurs étudiés (I^- , Br^- , HTO) lors des expériences de diffusion (diffusion radiale et <i>through diffusion</i>)	81
Figure 41 : Valeurs de rapport de coefficient de diffusion effectif des anions (Br^- et I^-) et de l'HTO en fonction des concentrations initiales en iodure	83
Figure 42 : Effets de la prise en compte d'une zone pariétale dans la modélisation de l'évolution de la concentration en bromure dans le réservoir de la cellule de diffusion radiale D1	86
Figure 43 : Effet de la constrictivité avec $\epsilon_a (I^-) = \epsilon_a (Br^-)$	88
Figure 44 : Effet de la constrictivité avec $\epsilon_a (I^-) < \epsilon_a (Br^-)$	88

Liste des tableaux

Tableau 1 : Valeurs de coefficient de diffusion à dilution infinie à 25 °C (d'après Li et Gregory, 1974)	19
Tableau 2 : Principales caractéristiques physico-chimiques de l'iode (d'après Fréchou, 2000).....	21
Tableau 3 : Nombres d'oxydations et espèces communes associées (d'après Fréchou, 2000)	22
Tableau 4 : K_D pour les iodures sur diverses phases pures ($[I^-] = 10^{-12}$ mol.L ⁻¹ ; pH = 8,3) ..	28
Tableau 5 : Valeurs de rapport de distribution R_D mesurées pour l' ¹²⁵ I sur divers échantillons de roche argileuse à la suite d'expériences de type batch	28
Tableau 6 : Valeurs des paramètres diffusifs (ϵ_a et D_e) calculés pour les iodures, des traceurs anioniques de référence (Br^- , Cl^-) et des traceurs de l'eau (HTO, ² H) sur divers échantillons de roche argileuse à la suite d'expériences de diffusion	29
Tableau 7 : Origine des échantillons d'argilite utilisés lors des différentes expériences...	34
Tableau 8 : Propriétés pétrophysiques des échantillons d'argilite du Toarcien supérieur étudiés	34
Tableau 9 : Composition des solutions synthétiques utilisées lors des différentes expériences.....	35
Tableau 10 : Quantités de sels ajoutés pour la préparation d'un litre des différentes solutions synthétiques.....	36
Tableau 11 : Expériences de sorption : programme expérimental pour les tubes des séries n° 1, 2 et 3	39
Tableau 12 : Expériences de sorption : programme expérimental pour les tubes des séries n° 4 et 5	40
Tableau 13 : Valeurs finales de pH pour les tubes de la série n° 4	41
Tableau 14 : Valeurs de R_D de l' ¹²⁵ I déterminées pour les tubes de la série n° 1	42
Tableau 15 : Valeurs de R_D de l' ¹²⁵ I déterminées pour les tubes de la série n° 2	43
Tableau 16 : Valeurs de R_D de l' ¹²⁵ I déterminées pour les tubes de la série n° 3	44
Tableau 17 : Expériences de diffusion radiale : programme expérimental pour la phase d' <i>in diffusion</i>	50
Tableau 18 : Expériences de diffusion radiale : programme expérimental pour la phase d' <i>out diffusion</i>	50
Tableau 19 : Porosités accessibles et coefficients de diffusion effectif calculés pour les bromures lors des phases d' <i>in</i> et d' <i>out diffusion</i>	52
Tableau 20 : Facteurs capacité de roche coefficients de diffusion effectif et rapports de distribution calculés pour les iodures lors des phases d' <i>in</i> et d' <i>out diffusion</i>	54
Tableau 21 : Pourcentage d'iode disponible pour la rétrodiffusion, avec $[I]^{out}$ la quantité d'iode ayant effectivement rétrodiffusé et $[I]^*$ la quantité d'iode qui était supposée rétrodiffuser.	55
Tableau 22 : Expériences de <i>through diffusion</i> : programme expérimental.....	60
Tableau 23 : Porosités accessibles et coefficients de diffusion effectif calculés pour l'HTO lors des expériences de <i>through diffusion</i>	63
Tableau 24 : Porosités accessibles et coefficients de diffusion effectif calculés pour les bromures lors des expériences de <i>through diffusion</i>	64
Tableau 25 : Facteur capacité de roche et coefficients de diffusion effectif calculés pour les iodures lors des expériences de <i>through diffusion</i>	68
Tableau 26 : Rapports de distribution calculés pour les iodures lors des expériences de <i>through diffusion</i>	68
Tableau 27 : Valeurs de porosité accessible à la diffusion de différents traceurs (HTO, ² H, Br^- , ³⁶ Cl, I^-) dans les formations argileuses de Tournemire, de Benken, du Mont Terri, du Boom Clay et du Callovo-Oxfordien	75
Tableau 28 : Valeurs de rapport de distribution R_D calculées pour les iodures dans les formations argileuses de Tournemire, du Mont Terri, et du Callovo-Oxfordien	78

Tableau 29 : Valeurs de coefficient de diffusion effectif de différents traceurs (HTO, ^2H , Br^- , ^{36}Cl , I^-) dans les formations argileuses de Tournemire, de Benken, du Mont Terri, du Boom Clay et du Callovo-Oxfordien 82

Table des Références

- Aertsens, M., Wemaere, I., Wouters, L., 2004. Spatial variability of transport parameters in the Boom Clay. *Applied Clay Science* 26, 37-45.
- Altinier, M.V., 2006. Etude de la composition isotopique des eaux porales de l'argilite de Tournemire: inter-comparaison des méthodes de mesure et relations avec les paramètres pétrophysiques. Thèse, Université Paris XI, Orsay.
- Altinier, M.V., Savoye, S., Michelot, J.-L., Beaucaire, C., Massault, M., Tessier, D., Waber, H.N., 2007. The isotopic composition of pore-water from Tournemire argillite (France): An inter-comparison study. *Physics and Chemistry of the Earth* 32, 209-218.
- Altmann, S., 2008. 'Geo'chemical research: A key building block for nuclear waste disposal safety cases. *Journal of Contaminant Hydrology* doi:10.1016/j.jconhyd.2008.09.012.
- ANDRA, 2005. Dossier 2005 Argile: Safety evaluation of a geological repository.
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*. 2nd edition.
- Ashworth, D.J., Shaw, G., Butler, A.P., Ciciani, L., 2003. Soil transport and plant uptake of radio-iodine from near-surface groundwater. *Journal of Environmental Radioactivity* 70, 99-114.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., 1951. The determination of pore volume and area distribution in porous substance: I. Computation from nitrogen isotherms. *Journal of Material Chemistry* 76, 373-380.
- Barthès, V., Brouard, C., Berne, P., Rudloff, D., Thoby, D., Yahiaoui, S., Melkior, T., 2001. Rétention de l'iode dans les argilites du Callovo-Oxfordien. Technical Report ANDRA DRP 3CEA 01-003.
- Bazer-Bachi, F., 2005. Etude de l'influence de la rétention chimique sur la diffusion d'espèces anioniques dans les milieux argileux compacts. Thèses INPL, Nancy.
- Bazer-Bachi, F., Tevissen, E., Descostes, M., Grenut, B., Meier, P., Simonnot, M.-O., Sardin, M., 2006. Characterization of iodide retention on Callovo-Oxfordian argillites and its influence on iodide migration. *Physics and Chemistry of the Earth* 31, 517-522.
- Beaucaire, C., Michelot, J.-L., Savoye, S., Cabrera, J., 2008. Groundwater characterisation and modelling of water-rock interaction in an argillaceous formation (Tournemire, France). *Applied Geochemistry* 23, 2182-2197.
- Benes, J., 1975. Investigation of soil-solution systems on the capture of radio-iodine in relation to pH. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 40, 2012-2019.
- Bolt G.H., de Haan, F.A.M., 1979. Anion exclusion in soil. In : Bolt, G.H. (Ed.), *soil chemistry: B. Physico-chemical Models*. Elsevier, Amsterdam, 233-256.
- Bors, J., Erten, H., Martens, R., 1991. Sorption studies of radioiodine on soils with special references to soil microbial biomass. *Radiochimica Acta* 52-53, 317-325.

- Bors, J., Martens, R., 1992. The contribution of microbial biomass to the adsorption of radionuclide en soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 15, 35-49.
- Brezonik, P.L., 1994. *Chemical Kinetics and Process Dynamics in Aquatic Systems*. Lewis, Boca Raton, FL.
- Cabrera, J., Beaucaire, C., Bruno, G., De Windt, L., Genty, A., Ramanbasoa, N., Rejeb, A., Savoye, S., Volant, P., 2001. Le projet Tournemire comme support de l'expertise sur le stockage profond en milieu argileux : synthèse des programmes de recherche. Rapport IRSN / SERGD 01-19.
- Chang, F.C., Sposito, G., 1994. The electrical double layer of a disk-shaped clay mineral particle: effect of particule size. *Journal of Colloid and Interface Science* 163, 19-27.
- Chapman D.L., 1913. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philosophical Magazine* 25(6), 475-481.
- Claret, F., 2008. Communication personnelle.
- Cornell, R.M., 1993. Adsorption of cesium on minerals: a review. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 171(2), 483-500.
- Crank, J., 1956. *The Mathematics of diffusion*. 2nd Edition, Clarendon Press, Oxford.
- De Cannière, P., Moors, H., Lolivier, P., De Preter, P., Put, M., 1996. Laboratory and in situ migration experiments in the Boom Clay. CEC, Nuclear Science and Technology Series. European Commission, Report EUR 16927 EN.
- Descostes, M., Tevissen, E., 2004. Definition of an equilibration protocol for batch experiments on Callovo-Oxfordian argillite. *Physics and Chemistry of the Earth* 29, 79-90.
- Descostes, M., Vitorge, P., Beaucaire, C., 2004. Pyrite dissolution in acidic media. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(22), 4559-4569.
- Descostes, M., Blin, V., Bazer-Bachi, F., Meier, P., Grenut, B., Radwan, J., Schlegel, M., Buschaert, S., Coelho, D., Tevissen, E., 2008. Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France). *Applied Geochemistry* 23, 655-677.
- Descostes, M., 2008. Communication personnelle.
- Devivier, K., 2003. Comportement des ions iodures vis-à-vis de l'argillite de Tournemire. Rapport pour l'obtention du Diplôme de Recherche Technologique de l'Université d'Evry.
- Devivier, K., Devol-Brown, I., Savoye, S., 2004. Study of iodide sorption to the argillite of Tournemire in alkaline media. *Applied Clay Science* 26, 171-179.
- Edwards, R.R., Rey, P., 1968. Terrestrial occurrence and distribution of iodine-129. Department of Chemistry, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh.

- Francois, R., 1987. The influence of humic substances on the geochemistry of iodine in near-shore and hemipelagic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 2417-2427.
- Frechou, C., 2000. Optimisation des protocoles de mesurage de ^{129}I / ^{127}I , établissement d'une méthodologie adaptée aux échantillons de l'environnement. Thèse, Université Paris XI, Orsay.
- Fukui, M., Fukikawa, Y., Satta, N., 1996. Factors affecting interaction of radioiodide and iodate species with soil. *Journal of Environmental Quality* 31 (2), 199-216.
- Glaus, M.A., Müller, W., Van Loon, L.R., 2008. Diffusion of iodide and iodate through Opalinus Clay: Monitoring of the redox state using an anion chromatographic technique. *Applied Geochemistry* 23, 3612-3619.
- Gouy, G., 1910. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Journal de Physique Théorique et Appliqué* 9, 457-468.
- Grim, R.E., 1968. Clay mineralogy. International Series in the Earth and Planetary Sciences, Mc Graw Hill Ed., New York, 596p.
- Higgo, J.J.W., Haigh, D.G., Allen, M.R., Warwick, P., Williams, G.M., 1991. Iodine speciation and diffusion in a sand-groundwater system. Nuclear Science and Technology Topical Report for the Commission of the European Communities, EUR 13277 EN, 33 pp.
- Johnson, C.C., 1980. The geochemistry of iodine and a preliminary investigation into its potential use as a pathfinder element in geochemical exploration. Ph.D. thesis, University College of Wales, Aberystwyth.
- Jost, W., 1952. Diffusion in solid, liquids and gases. Academic Press, New York.
- Kaplan, D.I., Serne, R.J., Parker, K.E., Kutnyakov, I.V., 2000. Iodide sorption to subsurface sediments and illitic minerals. *Environmental Science and Technology* 34, 399-405.
- Koch, J.T., Rachar, D.B., Kay, D.B., 1989. Microbial participation in iodide removal from solution by organic soils. *Canadian Journal of Soil Science* 69, 127-135.
- Lang, H., Wolfrum, C., Moser, H., 1987. Interpretation of sorption-desorption behaviour of radioactive Sr^{2+} , Cs^{+} and I^{-} by means of isotherms. International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, 32.
- Langmuir, D., 1997. Aqueous Environmental Geochemistry. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey 07458.
- Lauber, M., 2000. Unpublished results.
- Lee, C.F., 1967. Kinetics of reactions between chlorine and phenolic compounds. In : Faust, S.D., Hunter, J.V. (Eds.), Principles and Applications of Water Chemistry. Wiley, New York, 54-74.

- Leroy, P., 2005. Transport ionique dans les argiles. Influence de la microstructure et des effets d'interface. Application aux argilites du site de Bure (Meuse / Haute Marne). Thèse, Université d'Aix-Marseille III.
- Li, Y., Gregory, S., 1974. Diffusion of ions in sea water and deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38, 703-714.
- Liu, Y., von Gunten, H.R., 1988. Migration Chemistry and Behaviour of Iodine Relevant to Geological Disposal of Radioactive Wastes. A Literature Review with a Compilation of Sorption Data. *Technischer Bericht 16*, Paul Scherrer Institute, University of Bern, Switzerland.
- MacLean, L.C.W., Martinez, R.E., Fowle, D.A., 2004. Experimental studies of bacteria-iodide adsorption interactions. 212 3-4 (229-238).
- Matray, J.-M., Savoye, S., Lemius, S., Kech, M., 2005. Extension of the desaturated zone around structures excavated in the Tournemire argillite by means of petrophysical measurement coupled to gas test. *Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement. ANDRA. International Meeting, March 2005, Tours (France)*, 559-560.
- Melkior, T., 1999. Etude méthodologique de la diffusion de cations interagissant dans les argiles. Thèse Ecole Centrale Paris.
- Meunier, A., 2003. Argiles. Contemporary Publishing International, Paris: 433p.
- Mills, R.L., Lobo, V.M.M., 1989. Self-diffusion coefficients in electrolyte solutions-a critical examination of data compiled from the literature. Elsevier Publishing Company, Amsterdam.
- Motellier, S., Yahiaoui, S., Thoby, D., Alberto, J.C., Berne, P., 2006. Détermination des paramètres de transport de HTO, I- et Cl- dans l'argilite de Tournemire. Rapport Technique LITEN n° LITEN/DR/2006.
- Muramatsu, Y., Uchida, S., Sriyotha, P., Sriyotha, K., 1990. Some consideration on the sorption and desorption phenomena of iodide and iodate on soil. *Water, Air, and Soil Pollution* 49, 125-138.
- Muramatsu, Y., Yoshida, S., Fehn, U., Amachi, S., Ohmomo, Y., 2004. Studies with natural and anthropogenic iodine isotopes : iodine distribution and cycling in the global environment. *Journal of Environmental Radioactivity* 74, 221-232.
- Novakowski, K.S., Van der Kamp, G., 1996. The radial diffusion method-2. A semianalytical model for the determination of effective coefficients, porosity and adsorption. *Water Resources Research* 32(6), 1823-1830.
- Patriarche, D., 2001. Caractérisation et modélisation des transferts de traceurs naturels dans les argilites de Tournemire. Thèse Ecole de Mines de Paris.
- Put, M.J., De Cannière, P., 1994. Migration behaviour of ¹⁴C labelled bicarbonate, HTO and ¹³¹I in Boom Clay. *Radiochimica Acta* 66/67, 435-438.
- Rançon, D., 1987. Comparative study of radioactive iodine behaviour in soils under various experimental and natural conditions. International Conference on

Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, 35.

- Rançon, D., 1988. Comparative study of radioactive iodine behaviour in soils under various experimental and natural conditions. *Radiochimica Acta* 44-45(1), 187-193.
- Razaq, B., Fahad, A.A., Al-Hadeethi, A.A., Tawfeek, H.A., 1987. The role of microorganisms in radioiodine retention by iraqy calcareous soils. In proceeding of the 8th International Symposium on Soil Biology and Conservation of the Biosphere (J. Szegi, edition), 793-804. Akademiai Kiado, Budapest, Hungary.
- Roussel, T., 2001. Etude expérimentale et modélisation de la propagation d'une onde de concentration alcaline issue d'une matrice cimentière à travers l'argilite du site du laboratoire de Meuse Haute-Marne. Thèse INPL, Nancy.
- Savoye, S., De Windt, L., Beaucaire, C., Bruno, G., Guitard, N., 2001. Are artificial tracers conservative in argillaceous media ? The Tournemire claystone case. In Cidu (ed.), *Water Rock Interaction* 10, 1383-1386.
- Savoye, S., Cabrera, J., Matray, J.-M., 2003. Different hydraulic properties of single fractures in argillaceous medium: the case of the IRSN Tournemire site (France). In: Krasny, J., Hrkal, Z., Bruthans J. (Eds.), *Groundwaters in Fractured Rocks, IHP-VI, series on groundwater, No.7*, 383-384.
- Savoye, S., Michelot, J.-L., Wittebroodt, C., 2006a. Evaluation of the reversibility of iodide uptake by argillaceous rocks by the radial diffusion method. *Radiochimica Acta* 94, 699-704.
- Savoye, S., Michelot, J.-L., Wittebroodt, C., Altinier, M.V., 2006b. Contribution of the diffusive exchange method to the characterization of pore-water in consolidated argillaceous rocks. *Journal of Contaminant Hydrology* 86, 87-104.
- Savoye, S., Michelot, J.-L., Altinier, M.V., Lemius, S., 2008. Isotopic anomalies observed at the vicinity of fractures in porewater of Tournemire shales: Experimental artefacts or local palaeo-circulation? *Physics and Chemistry of the Earth* 33, S87-S94.
- Schackelford, C.D., 1991. Laboratory diffusion testing for waste disposal: A review. *Journal of Contaminant Hydrology* 7, 177-217.
- Schlegel, M.L., Reiller, P., Mercier-Bion, F., Barré, N., Moulin, V., 2006. Molecular environment of iodine in naturally iodinated humic substances: Insight from X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 5536-5551.
- Sheppard, M.I., Thibault, D.H., 1992. Chemical behaviour of iodine in organic and mineral soils. *Applied Geochemistry* 7, 265-272.
- Sheppard, M.I., Thibault, D.H., McMurry, J., Smith, P.A., 1995. Factors affecting the soil sorption of iodine. *Water, Air, and Soil Pollution* 83, 51-67.
- Sheppard, M.I., Hawkins, J.L., Smith, P.A., 1996. Linearity of iodine sorption and sorption capacities for seven soils. *Journal of Environmental Quality* 25, 1261-1267.

- Sposito, G., 1989. Surface reactions in natural aqueous colloidal systems. *Chimia* 43, 169-176.
- Tevissen, E., Soler, J.M., Montarnal, P., Gautschi, A., Van Loon, L.R., 2004. Comparison between in situ and laboratory diffusion studies of HTO and halides in Opalinus Clay from the Mont Terri. *Radiochimica Acta* 92, 781-786.
- Tiffreau, C., 1996. Sorption du mercure(II) à l'interface eau/solide : étude expérimentale et modélisation. Thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Tournassat, C., Gaucher, E.C., Fattahi, M., Grambow, B., 2006. On the mobility and potential retention of iodine in the Callovo-Oxfordian formation. *Physics and Chemistry of the Earth* 32, 539-551.
- Van Brakel, J., Heertjes, P.M., 1974. Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor. *International Journal of Heat and Mass Transfert* 17, 1093-1103.
- Van der Lee, Y., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P., 2002. Presentation and application of the reactive transport with HYTEC. In S. Hassanizadeh (Ed.), *Computational Methods in Water resources*, Number 47 in *Developments in Water Science*, Elsevier, 599-606.
- Van der Lee, Y., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P., 2003. Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computers & Geosciences* 29, 265-275.
- Van Loon, L.R., Soler, J.M., Bradbury, M.H., 2003a. Diffusion of HTO, ³⁶Cl- and ¹²⁵I- in Opalinus Clay samples from Mont Terri, effect of confining pressure. *Journal of Contaminant Hydrology* 61, 73-83.
- Van Loon, L.R., Soler, J.M., Jakob, A., Bradbury, M.H., 2003b. Effect of confining pressure on the diffusion of HTO, ³⁶Cl- and ¹²⁵I- in a layered argillaceous rock (Opalinus Clay): diffusion perpendicular to the fabric. *Applied Geochemistry* 18, 1653-1662.
- Van Loon, L.R., Soler, J.M., Müller, W., Bradbury, M.H., 2004. Anisotropic diffusion in layered argillaceous rocks: A case study with Opalinus Clay. *Environmental Science and Technology* 38, 5721-5728.
- Whitehead, D.C., 1973a. Sorption of iodine by soils as influenced by equilibrium conditions and soil properties. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 24, 547.
- Whitehead, D.C., 1973b. Studies on iodine in British soils. *Journal of Soil Science* 24, 260-270.
- Whitehead, D.C., 1974. The sorption of iodide by soil components. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 25, 73-79.
- Whitehead, D.C., 1978. Iodine in soil profiles in relation to iron and aluminium oxides and organic matter. *Journal of Soil Science* 29, 88.
- Wong, G.T.F., 1991. The marine geochemistry of iodine. *Reviews in aquatic sciences* 4(1), 45-73.

- Yoshida, S., Muramatsu, Y., Uchida, S., 1995. Radioisotopes 44, 837.
- Yoshida, S., Muramatsu, Y., Uchida, S., 1998. Soil-solution distribution coefficient, K_{ds} , of I^- and IO_3^- for 68 Japanese soils. Radiochimica Acta 82, 293-297.

ANNEXES

Annexe 1 : La radioactivité	III
Annexe 2 : La chromatographie ionique	V
Annexe 3 : La scintillation liquide	VII
Annexe 4 : Expériences en réacteur fermé de type batch	IX
Annexe 5 : Expériences de diffusion radiale	XI
Annexe 6 : Expériences de through diffusion	XIII
Annexe 7 : Calculs de barre d'erreur	XVII

Annexe 1 : La radioactivité

Généralités sur la radioactivité

La radioactivité est un phénomène physique naturel au cours duquel des noyaux atomiques dits instables en raison d'un excès soit de proton et/ou de neutron se désintègrent en dégageant de l'énergie sous forme de rayonnement divers, pour se transformer en des noyaux atomiques plus stables.

On distingue trois types de rayonnements : alpha (α), bêta (β) et gamma (γ).

Le rayonnement alpha se traduit par l'émission d'une particule alpha, c'est-à-dire un noyau d'hélium, constitué de 2 protons et de 2 neutrons. Il concerne les noyaux trop chargés en protons et en neutrons. Le rayonnement alpha est très nocif pour la santé mais peu pénétrant. Une feuille de papier suffit à l'arrêter.

Le rayonnement bêta correspond à la transformation dans le noyau, soit d'un neutron en proton (radioactivité β^- , atome trop chargé en neutron) avec émission d'un électron, soit d'un proton en neutron (radioactivité β^+ , atome trop chargé en proton) avec émission d'un positon. Le rayonnement bêta est plus pénétrant que le rayonnement alpha mais moins nocif pour les organismes. Le rayonnement bêta ne parcourt que quelques mètres dans l'air et est arrêté par une feuille d'aluminium.

Le rayonnement gamma, à la différence des deux précédentes, n'est pas lié à la transmutation du noyau. Elle se traduit par l'émission d'un rayonnement électromagnétique comme la lumière visible ou les rayons X, mais plus énergétique. La radioactivité gamma peut se manifester seule ou accompagner la radioactivité alpha ou bêta. Le rayonnement gamma est le plus pénétrant des trois rayonnements. Il peut parcourir des centaines de mètres dans l'air et il est arrêté par une forte épaisseur de béton ou de plomb.

Ces rayonnements, ou l'énergie qui les accompagne, sont susceptible d'entrer en interaction avec la matière qu'ils traversent et de provoquer des changements au niveau de la structure atomique du milieu traversé, essentiellement par le biais de phénomènes d'ionisation (production d'ion par modification du nombre d'électron d'un atome). C'est la raison pour laquelle on parle de rayonnements ionisants.

Mesure de la radioactivité

Un échantillon radioactif est caractérisé par son activité qui représente le nombre de désintégration de noyau radioactif par seconde se produisant en son sein. L'unité correspondant au nombre de désintégration par seconde est le Becquerel, de symbole Bq.

La dose absorbée par la cible est définie comme l'énergie reçue par quantité de masse de la cible, en joule par kilogramme, c'est-à-dire en Grays (Gy).

L'unité qui mesure les effets biologiques des rayonnements sur un organisme exposé, selon sa nature et les organes exposés, est le Sievert (Sv).

La décroissance radioactive

L'activité d'un échantillon radioactif diminue avec le temps du fait de la disparition progressive des noyaux instables qu'il contient. La désintégration radioactive d'un noyau donné est un phénomène aléatoire. On définit pour chaque isotope radioactif une période radioactive ou de demi-vie qui est le temps au bout duquel la moitié des atomes radioactifs initialement présents a disparu par transformation spontanée.

Traceurs radioactifs utilisés au cours de cette étude

Les propriétés chimiques d'un isotope radioactif sont identiques à celles d'un isotope stable, à la seule différence qu'un radio-isotope est instable. Ainsi, il suffit de disposer d'outils appropriés pour suivre à la trace les radio-isotopes utilisés comme traceur de leurs isotopes naturels.

Au cours de cette étude, nous avons utilisé deux types de radio-traceur. L'iode-125 a été utilisé afin de pouvoir suivre l'évolution des ions iodures au sein de la matrice argileuse et l'HTO a été utilisé pour mimer le comportement diffusif de l'eau à travers cette même matrice.

Le tableau Al.1 résume les propriétés de ces deux radio-isotopes.

Radioélément	3_1H	${}^{125}_{53}I$
Période radioactive	12,3 ans	59,9 jours
Radiotoxicité	faible	forte
Emission Bêta	19 kev	
Emission Electron		4 – 23 - 31 kev
Emission Gamma ou X		27 – 31 – 36 kev

Tableau Al.1 : Propriétés des radioéléments utilisés au cours de cette étude

Annexe 2 : La chromatographie ionique

Principe :

La chromatographie ionique ou chromatographie d'échange d'ion est utilisée dans la séparation d'espèces ionisées ou ionisable présente dans une phase liquide. Cette technique fait appel à un partage entre deux phases, l'une stationnaire sur laquelle se produit l'échange d'ion et l'autre, mobile, fournissant les ions à séparer.

La phase stationnaire est échangeuse d'ions. Il s'agit d'un solide comportant des groupements fonctionnels ionisés, fixes, porteurs de charges positives ou négatives, et des ions mobiles de charges opposées assurant l'électroneutralité. Ces derniers, retenus au voisinage des groupements fonctionnels par des forces électrostatique, sont interchangeables, en nombre équivalent, avec ceux de la solution mise en contact avec l'échangeur (phase mobile).

Deux phénomènes existent lors de ces échanges : 1) un état d'équilibre entre l'ion échangeable de la phase stationnaire et l'ion à séparer de la phase mobile et 2) une exclusion des ions de signe opposé à l'ion échangeable.

La séparation et le temps de migration des composés à analyser sont fonction des différences d'affinité de ces composés pour les phases mobiles et stationnaire.

Colonne :

Il s'agit d'une colonne METROSEP A Supp 5 (Metrohm®) optimisée pour la séparation des anions les plus courants. Le matériau utilisé pour réaliser cette colonne est un alcool polyvinylique avec des groupes ammonium quaternaire (diamètre des particules : 5 µm).

Il est toujours conseillé d'utiliser une colonne équipée d'une colonne de garde afin d'éviter la détérioration de la colonne par des contaminants métalliques ou organiques. Lors de l'injection de matrices très chargées en contaminants (organiques ou métalliques), il est recommandé de placer, en amont de la colonne, une pré-colonne.

Détection :

Le principe de la détection conductimétrique est basé sur l'aptitude d'une solution ionique à transporter le courant électrique lorsqu'elle est placée entre deux électrodes de charges différentes. Plus la solution sera riche en ions, plus elle conduira le courant à travers les électrodes, « fermant » ainsi le circuit électrique.

A des concentrations ioniques faibles, la conductivité est directement proportionnelle à la concentration des espèces conductrices de la solution. Elle dépend également de la température : lorsque la température d'une solution électrolytique augmente, le flux de courant augmente aussi. C'est pourquoi le conductimètre prend en compte une compensation de la température.

Suppression chimique :

La suppression chimique peut être définie comme la neutralisation de l'éluant (qui est un sel d'un acide faible ou d'une base faible) par échange ionique et réaction acide-base.

Les éluants utilisés en chromatographie ionique présentent bien souvent les mêmes propriétés conductrices : ceci implique en analyse directe un bruit de fond élevé. L'utilisation d'une membrane de suppression placée entre la colonne de séparation et la cellule du détecteur permet d'atténuer ce problème.

En analyse d'anion, après suppression, l'éluant bicarbonate est transformé en acide carbonique, acide faiblement dissocié, qui produit une très faible acidité dite « résiduelle ». De plus, les espèces analysées passent de la forme de sels (ex : NaCl) à la forme acide forte (HCl), beaucoup plus conductrice, ce qui accroît encore la sensibilité du système. On notera l'absence d'interférence due aux cations de l'échantillon, ceux-ci étant éliminés au niveau du suppresseur.

Annexe 3 : La scintillation liquide

Principe :

La scintillation liquide consiste à mélanger la solution radioactive à mesurer avec un liquide scintillant et à transformer les rayonnements ionisants, consécutifs aux désintégrations radioactives, en lumière, détectable et quantifiable.

Les principaux avantages de la scintillation liquide sont la facilité de préparation des sources radioactives, l'efficacité géométrique de détection 4π et l'absence de barrière physique entre le radionucléide à mesurer et le détecteur, autorisant la détection de rayonnement de faible énergie. La mesure d'activité par scintillation liquide est une des seules méthodes permettant de mesurer l'activité de radionucléide bêta pur, où la désintégration radioactive n'est pas accompagnée de rayonnement gamma détectable par d'autres techniques. C'est également une des seules méthodes de mesure des radionucléides se désintégrant par capture électronique, surtout ceux conduisant à l'émission de rayonnements ionisants de faible énergie.

La scintillation liquide peut également être utilisée comme méthode absolue de mesure d'activité, c'est-à-dire sans faire appel à un étalon.

Les appareils modernes de comptage par scintillation liquide peuvent avoir des limites de détection extrêmement faible autorisant la mesure de microactivités. Une des applications est la datation au carbone 14 et le traçage géologique.

Les principaux inconvénients de cette technique résident dans son rendement énergétique global qui est faible et variable en fonction de la composition de la source scintillante. Cela impose de calculer le rendement de détection pour chaque condition de mesure.

La maîtrise des techniques de mesure d'activité par scintillation liquide passe d'abord par la compréhension des phénomènes physico-chimiques intervenant dans le processus d'émission de lumière, de détection et d'analyse des impulsions. Elle repose ensuite sur la qualité des sources scintillantes, la détermination de leur rendement lumineux, l'étalonnage des détecteurs et l'appréciation de l'incertitude de mesure. Elle suppose enfin l'utilisation d'appareils de mesure fiables et vérifiables.

L'affaiblissement lumineux ou « quenching » :

La mesure de la radioactivité des échantillons peut être sous-estimée à cause de phénomènes d'affaiblissement lumineux, ou quenching.

La présence dans le mélange source-scintillant d'entités chimiques autres (eau, ions, substance organique...) interfèrent sur le transfert d'énergie entre le rayonnement β^- et le liquide de scintillation et entraîne une atténuation des spectres obtenus.

Des courbes de correction de quenching, valables pour un radioélément dans certaines conditions de comptage, devront donc être effectuées.

Annexe 4 : Expériences en réacteur fermé de type batch

Dans le but de compléter le paragraphe traitant de la méthodologie des expériences en réacteur fermé de type batch, cette annexe précise les conditions initiales des différents tubes avant l'équilibration et au début de l'étude de sorption.

Série	Nom tube	Masse tube (g)	Masse roche (g)	Volume solution (mL)	Rapport E/R (mL.g ⁻¹)	Date début d'équilibration
Série n°1 (FI) = 0,01 M)	Ba 21	22,12	1,90	9,16	4,81	04/09/07 13 :00
	Ba 22	22,07	1,96	9,40	4,81	04/09/07 13 :00
	Ba 31	22,03	1,98	9,50	4,80	04/09/07 13 :00
	Ba 32	22,06	1,92	9,16	4,79	04/09/07 13 :00
	Ba 41	22,03	1,95	9,31	4,78	04/09/07 13 :00
	Ba 42	22,10	1,92	9,19	4,77	04/09/07 13 :00
	Ba 51	22,04	1,92	9,19	4,78	04/09/07 13 :00
	Ba 52	22,05	2,12	10,16	4,78	04/09/07 13 :00
Série n°2 (FI) = 0,01 M, [Br-] = 5.10 ⁻⁴ M)	Ba (Br) 21	21,99	1,93	9,21	4,77	04/09/07 13 :00
	Ba (Br) 22	21,99	1,86	8,85	4,76	04/09/07 13 :00
	Ba (Br) 31	22,04	1,88	8,93	4,76	04/09/07 13 :00
	Ba (Br) 32	22,04	1,87	8,89	4,76	04/09/07 13 :00
	Ba (Br) 41	21,99	1,98	9,42	4,76	04/09/07 13 :00
	Ba (Br) 42	22,10	1,95	9,26	4,75	04/09/07 13 :00
	Ba (Br) 51	21,99	1,91	9,09	4,76	04/09/07 13 :00
	Ba (Br) 52	22,02	1,99	9,47	4,75	04/09/07 13 :00
Série n°3 (FI) = 0,1 M, [Br-] = 5.10 ⁻⁴ M)	Ba (FI) 21	22,02	2,01	9,69	4,81	04/09/07 13 :00
	Ba (FI) 22	22,06	1,92	9,21	4,79	04/09/07 13 :00
	Ba (FI) 31	22,05	1,98	9,49	4,79	04/09/07 13 :00
	Ba (FI) 32	22,02	1,85	8,81	4,77	04/09/07 13 :00
	Ba (FI) 41	22,04	1,95	9,33	4,79	04/09/07 13 :00
	Ba (FI) 42	22,02	1,86	8,89	4,78	04/09/07 13 :00
	Ba (FI) 51	22,06	1,71	8,15	4,76	04/09/07 13 :00
	Ba (FI) 52	22,02	1,92	9,18	4,78	04/09/07 13 :00
Série n°4 (FI) = 0,01 M, [Br-] = 5.10 ⁻⁴ M)	Ba (pH) 2	21,97	1,86	8,87	4,76	04/09/07 13 :00
	Ba (pH) 3	22,09	1,92	9,16	4,77	04/09/07 13 :00
	Ba (pH) 4	22,08	1,91	9,11	4,76	04/09/07 13 :00
	Ba (pH) 5	22,05	1,90	9,05	4,76	04/09/07 13 :00
Série n°5 (FI) = 0,01 M, [Br-] = 5.10 ⁻⁴ M)	Ba (blanc) 2	22,04	0	9,89	/	04/09/07 13 :00
	Ba (blanc) 3	21,98	0	9,93	/	04/09/07 13 :00
	Ba (blanc) 4	22,05	0	9,92	/	04/09/07 13 :00
	Ba (blanc) 5	22,00	0	9,92	/	04/09/07 13 :00

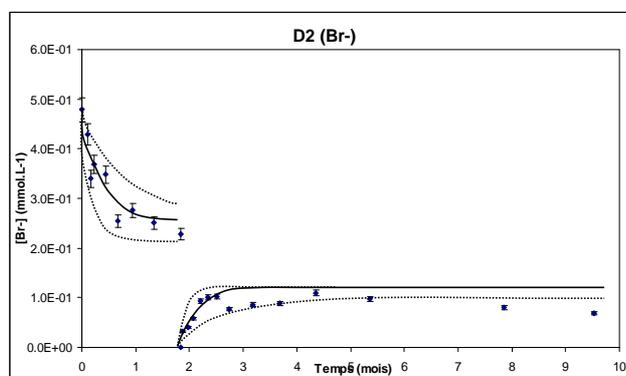
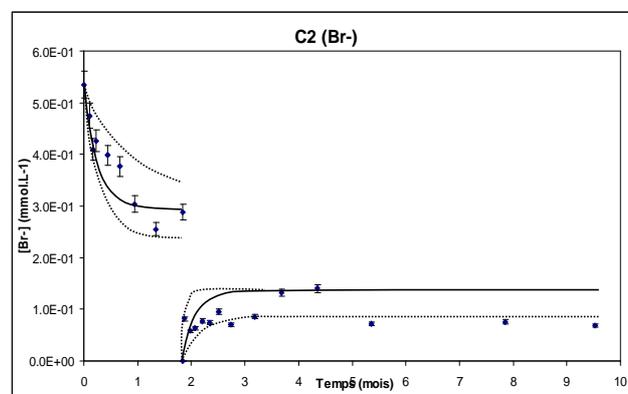
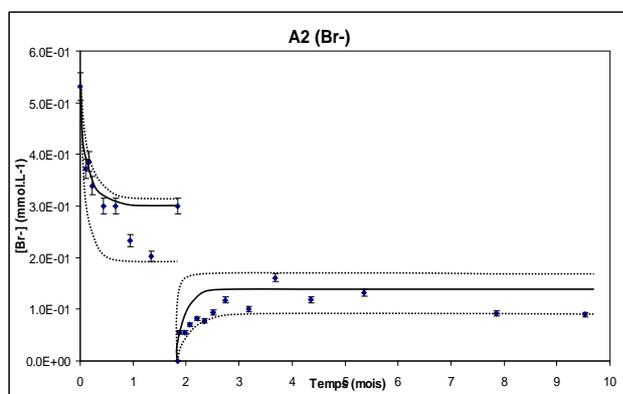
Série	Nom tube	[I] (mol.L ⁻¹)	[Br ⁻] (mol.L ⁻¹)	Rapport E/R (mL.g ⁻¹)	Date début de sorption
Série n°1 ((FI) = 0,01 M)	Ba 21	1.10 ⁻²	0	4,91	06/09/07 14 :00
	Ba 22	1.10 ⁻²	0	4,91	06/09/07 14 :00
	Ba 31	1.10 ⁻³	0	4,90	06/09/07 14 :00
	Ba 32	1.10 ⁻³	0	4,89	06/09/07 14 :00
	Ba 41	1.10 ⁻⁴	0	4,89	06/09/07 14 :00
	Ba 42	1.10 ⁻⁴	0	4,88	06/09/07 14 :00
	Ba 51	1.10 ⁻⁵	0	4,89	06/09/07 14 :00
	Ba 52	1.10 ⁻⁵	0	4,88	06/09/07 14 :00
Série n°2 ((FI) = 0,01 M, [Br ⁻] = 5.10 ⁻⁴ M)	Ba (Br) 21	1.10 ⁻²	5.10 ⁻⁴	4,98	06/09/07 14 :00
	Ba (Br) 22	1.10 ⁻²	5.10 ⁻⁴	4,97	06/09/07 14 :00
	Ba (Br) 31	1.10 ⁻³	5.10 ⁻⁴	4,97	06/09/07 14 :00
	Ba (Br) 32	1.10 ⁻³	5.10 ⁻⁴	4,97	06/09/07 14 :00
	Ba (Br) 41	1.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴	4,97	06/09/07 14 :00
	Ba (Br) 42	1.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴	4,96	06/09/07 14 :00
	Ba (Br) 51	1.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁴	4,97	06/09/07 14 :00
	Ba (Br) 52	1.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁴	4,95	06/09/07 14 :00
Série n°3 ((FI) = 0,1 M, [Br ⁻] = 5.10 ⁻⁴ M)	Ba (FI) 21	1.10 ⁻²	5.10 ⁻⁴	5,01	06/09/07 14 :00
	Ba (FI) 22	1.10 ⁻²	5.10 ⁻⁴	5,00	06/09/07 14 :00
	Ba (FI) 31	1.10 ⁻³	5.10 ⁻⁴	4,99	06/09/07 14 :00
	Ba (FI) 32	1.10 ⁻³	5.10 ⁻⁴	4,99	06/09/07 14 :00
	Ba (FI) 41	1.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴	4,99	06/09/07 14 :00
	Ba (FI) 42	1.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴	4,99	06/09/07 14 :00
	Ba (FI) 51	1.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁴	4,99	06/09/07 14 :00
	Ba (FI) 52	1.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁴	4,98	06/09/07 14 :00
Série n°4 ((FI) = 0,01 M, [Br ⁻] = 5.10 ⁻⁴ M)	Ba (pH) 2	1.10 ⁻²	5.10 ⁻⁴	4,97	06/09/07 14 :00
	Ba (pH) 3	1.10 ⁻³	5.10 ⁻⁴	4,97	06/09/07 14 :00
	Ba (pH) 4	1.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴	4,97	06/09/07 14 :00
	Ba (pH) 5	1.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁴	4,97	06/09/07 14 :00
Série n°5 ((FI) = 0,01 M, [Br ⁻] = 5.10 ⁻⁴ M)	Ba (blanc) 2	1.10 ⁻²	5.10 ⁻⁴	/	06/09/07 14 :00
	Ba (blanc) 3	1.10 ⁻³	5.10 ⁻⁴	/	06/09/07 14 :00
	Ba (blanc) 4	1.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴	/	06/09/07 14 :00
	Ba (blanc) 5	1.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁴	/	06/09/07 14 :00

Annexe 5 : Expériences de diffusion radiale

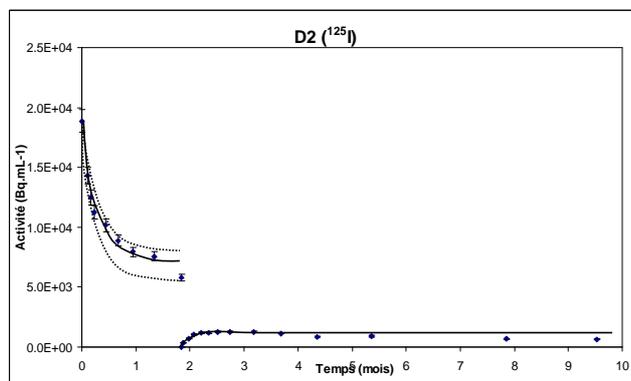
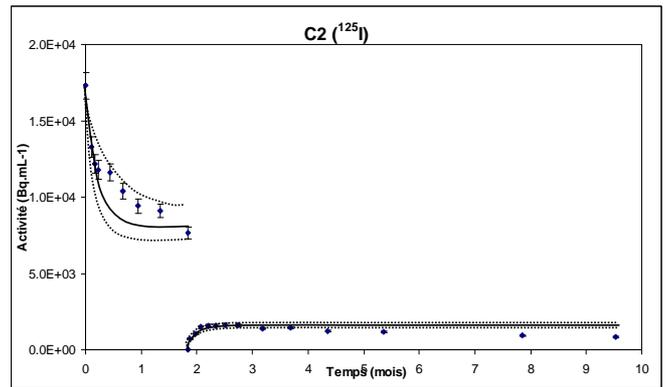
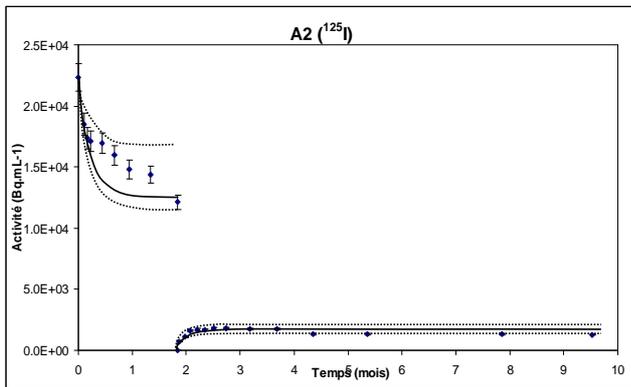
Dans le but de compléter le paragraphe traitant de la méthodologie des expériences de diffusion radiale, cette annexe précise les caractéristiques des échantillons et des cellules au début de la phase d'équilibration.

cellule	échantillon d'argilite			cellule		
	taille (cm)	diamètre (cm)	masse (g)	masse (g)	volume réservoir (mL)	volume total solution (mL)
A1	10,08	3,42	254,15	544,80	5,75	7,71
A2	10,00	3,40	238,56	532,85	5,30	7,55
B1	10,02	3,41	244,05	530,10	5,23	7,09
C1	9,92	3,40	229,02	520,70	5,45	7,57
C2	10,00	3,42	241,01	533,50	5,46	7,83
D1	10,01	3,41	239,41	528,00	5,55	7,75
D2	9,97	3,42	242,28	532,05	5,24	7,11

Les figures ci-dessous présentent l'évolution des concentrations en bromures lors des phases d'in et out diffusion pour les cellules A2, C2 et D2 :



Les figurent ci-dessous présentent l'évolution des concentrations en iodures lors des phases d'in et out diffusion pour les cellules A2, C2 et D2 :

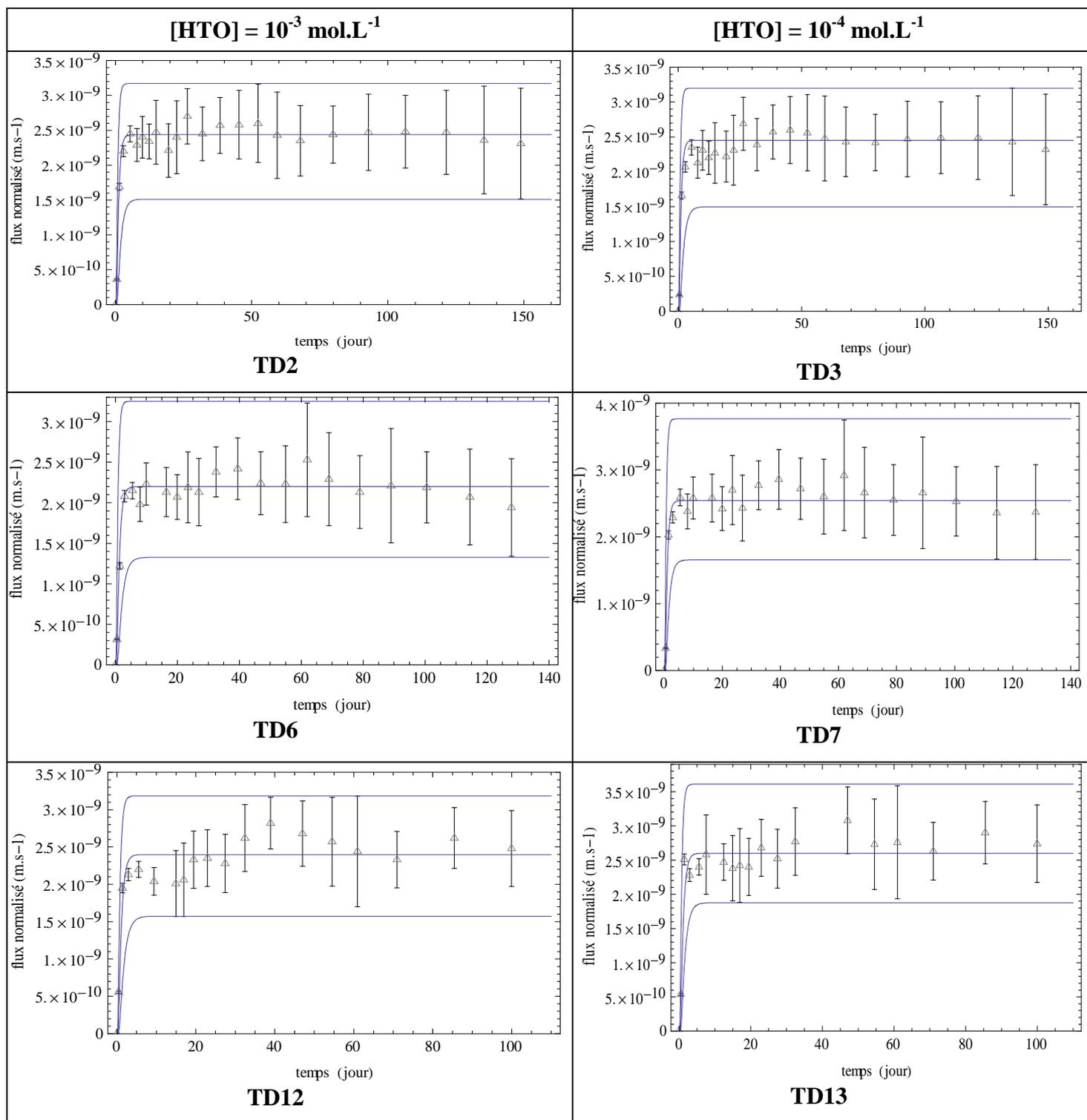


Annexe 6 : Expériences de through diffusion

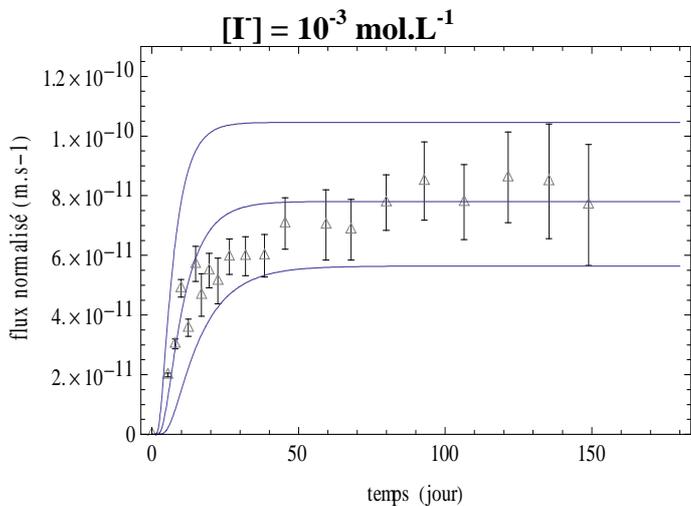
Dans le but de compléter le paragraphe traitant de la méthodologie des expériences de *through diffusion*, cette annexe précise les caractéristiques des échantillons et des cellules au début de la phase d'équilibration.

Série	cellule	Date de mise à l'équilibre	Echantillons			Cellule	
			Épaisseur (cm)	Diamètre (cm)	Masse (g)	V _{amont} (mL)	V _{aval} (mL)
TD A	TD 1	26/10/07	1,05	3,43	26,16	165,2	98,4
	TD 2		1,02	3,46	26,08	164,4	98,7
	TD 3		1,00	3,49	24,99	164,7	103,4
	TD 4		1,02	3,47	25,52	162,7	101,4
TD B	TD 5		1,04	3,49	23,87	164,6	101,8
	TD 6		1,05	3,45	26,31	163,7	101,2
	TD 7		1,01	3,49	25,04	163,9	101,9
	TD 8		1,07	3,48	26,57	166,4	101,7
TD C	TD 11	06/11/07	1,08	3,47	24,34	164,0	105,3
	TD 12		1,05	3,47	23,66	167,8	103,4
	TD 13		1,05	3,47	23,50	165,6	104,8
	TD 14		1,06	3,49	25,74	166,3	104,0

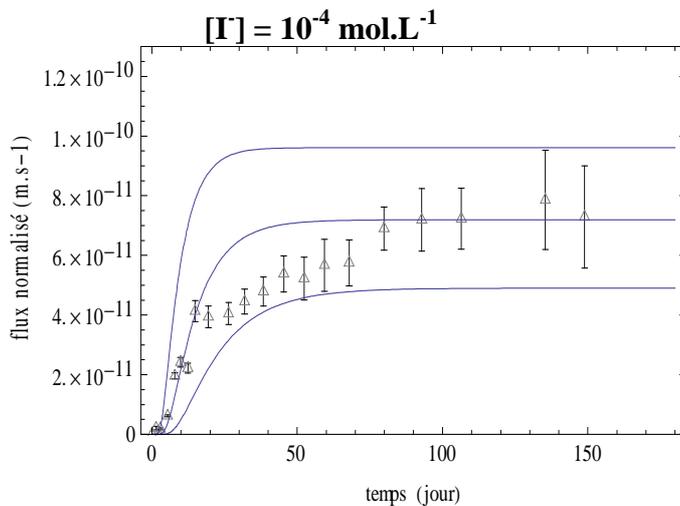
Les courbes expérimentales de flux normé d'HTO et les courbes modélisées leurs étant associées sont présentées ci-dessous :



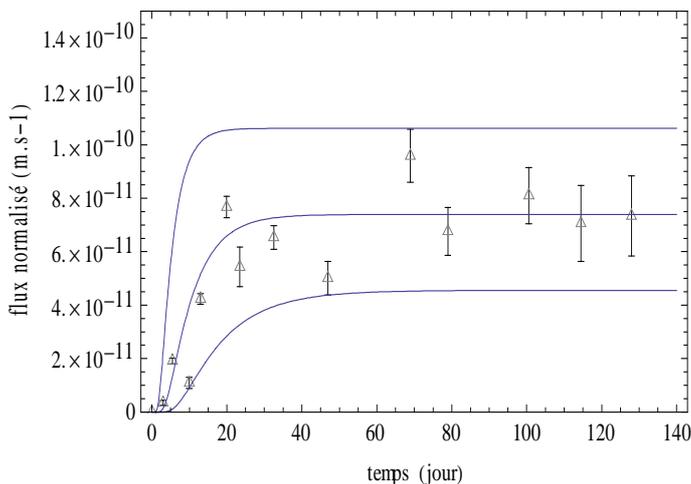
Les courbes expérimentales de flux normé d' ^{125}I et les courbes modélisées leurs étant associées sont présentées ci-dessous :



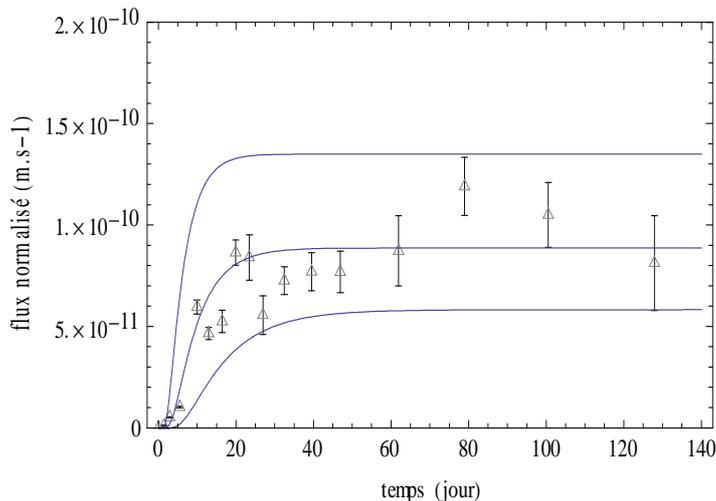
TD2



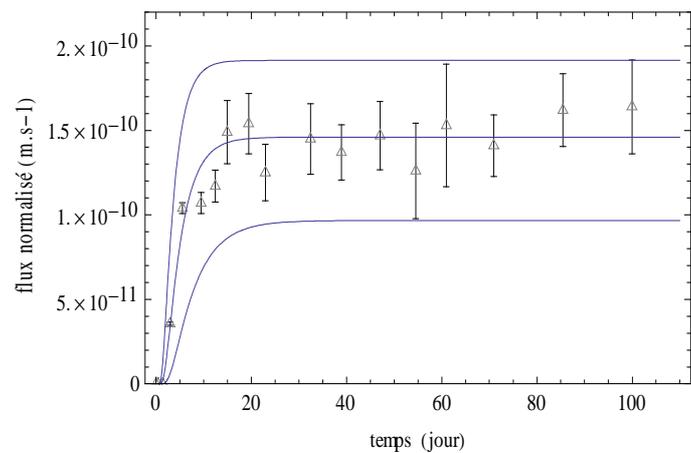
TD3



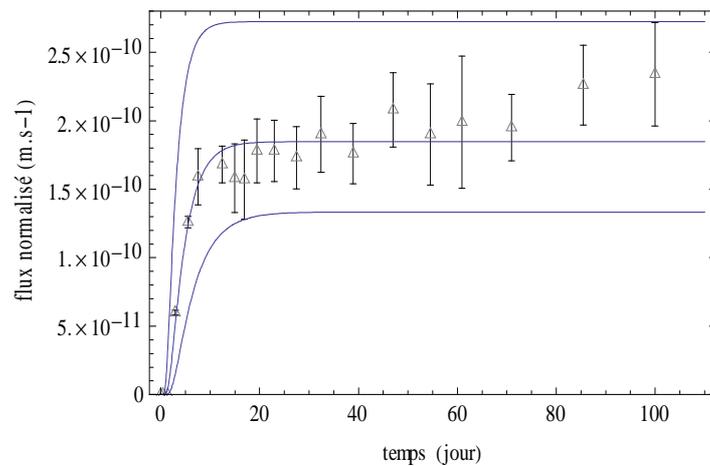
TD6



TD7



TD12



TD13

Annexe 7 : Calculs de barre d'erreur

Les mesures expérimentales effectuées dans le cadre de nos travaux sont possiblement entachées d'erreurs expérimentales liées à l'écart-type des instruments utilisés (balance, pipette, compteur à scintillation liquide...). Il est possible de calculer l'incertitude sur chaque mesure expérimentale.

Généralités

D'après la théorie de la propagation d'erreurs, la variance d'une grandeur A dépendant des variables x_i , s'exprime en fonction des variances respectives des grandeurs x_i selon l'équation :

$$\sigma_A^2 = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_i^2 + 2 \sum_i \sum_j \frac{\partial A}{\partial x_i} \frac{\partial A}{\partial x_j} \sigma_{ij}$$

où : σ_i^2 est l'écart-type de x_i ;

σ_{ij} représente la covariance des variables x_i et x_j

Dans le cas de mesures indépendantes, (pesées toutes indépendantes par exemple), les covariances sont nulles, annulant ainsi le deuxième terme de l'équation.

Calcul de l'incertitude sur la quantité relative de radioélément restant en solution lors d'une expérience de type batch

La quantité relative de radioélément en solution F s'écrit :

$$F = \frac{A}{A_0}$$

où : A_0 est la radioactivité volumique initiale du traceur injecté (Bq.mL⁻¹) ;

A représente la radioactivité volumique du radionucléide en solution mesurée après sorption (Bq.mL⁻¹).

Les valeurs A_0 et A étant mesurées indépendamment, l'écart-type de F s'écrit :

$$\sigma_F^2 = \frac{1}{A_0^2} \left[\sigma_A^2 + \left(\frac{A}{A_0} \right)^2 \sigma_{A_0}^2 \right]$$

Calcul de l'incertitude sur le rapport de distribution R_D déterminé lors d'une expérience de type batch

On rappelle la définition du rapport de distribution R_D :

$$R_D = \frac{C_s}{C} = \frac{A_0 - A}{A} \bullet \frac{E}{R}$$

où : E est le volume de solution (mL) ;
 R est la masse d'échantillon de roche (g)

Les valeurs A_0 , A , E et R sont mesurées indépendamment. L'écart-type de R_D s'écrit :

$$\sigma_{R_D}^2 = \frac{1}{R^2} \left[R_D^2 \sigma_R^2 + \left(\frac{A_0 - A}{A} \right)^2 \sigma_E^2 + \left(\frac{E}{A} \right)^2 \sigma_{A_0}^2 + \left(\frac{A_0 E}{A^2} \right)^2 \sigma_A^2 \right]$$

Calcul de l'incertitude sur les activités volumique déterminées lors des expériences de diffusion radiale

L'activité volumique A (Bq/mL) dans une cellule de diffusion radiale s'écrit :

$$A = \frac{a_t}{V_{cel}}$$

où : a_t représente l'activité dans le réservoir de la cellule (Bq)
 V_{cel} est le volume du réservoir de la cellule (mL)

Cette activité volumique peut se réécrire :

$$A = \left(\frac{V_{H_2O} + V_{prél}}{V_{prél}} \right) \bullet \frac{a_{sci}}{V_{coct}} = \left(\frac{V_{H_2O} \bullet a_{sci}}{V_{prél} \bullet V_{coct}} \right) + \frac{a_{sci}}{V_{coct}}$$

où : V_{H_2O} représente le volume d'eau utilisé comme matrice de conservation de notre prélèvement (mL)
 $V_{prél}$ représente le volume prélevé dans le réservoir de la cellule (mL)
 a_{sci} représente l'activité dans le cocktail « échantillon dilué-liquide scintillant » (Bq)
 V_{coct} représente le volume d'échantillon dilué introduit dans le cocktail (mL)

L'incertitude sur l'activité volumique A s'écrira alors :

$$\sigma_A = \sqrt{\left(\frac{\partial A}{\partial V_{H_2O}} \right)^2 \sigma_{V_{H_2O}}^2 + \left(\frac{\partial A}{\partial a_{sci}} \right)^2 \sigma_{a_{sci}}^2 + \left(\frac{\partial A}{\partial V_{prél}} \right)^2 \sigma_{V_{prél}}^2 + \left(\frac{\partial A}{\partial V_{coct}} \right)^2 \sigma_{V_{coct}}^2}$$

Les différentes dérivées partielles de l'activité volumique A, par rapport aux variables indépendantes s'écrivent :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V_{H2O}}\right)^2 = \left(\frac{a_{sci}}{V_{prél} \cdot V_{coct}}\right)^2$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a_{sci}}\right)^2 = \left(\frac{V_{H2O} + V_{prél}}{V_{prél} \cdot V_{coct}}\right)^2$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V_{prél}}\right)^2 = \left(\frac{V_{H2O} \cdot a_{sci}}{V_{prél}^2 \cdot V_{coct}}\right)^2$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V_{coct}}\right)^2 = \left(\frac{a_{sci} \cdot (V_{H2O} + V_{prél})}{V_{coct} \cdot V_{prél}}\right)^2$$

On en déduit l'incertitude sur l'activité volumique A :

$$\sigma_A = \sqrt{\left(\frac{1}{V_{prél} \cdot V_{coct}}\right)^2 \cdot \left[(a_{sci}^2 \sigma_{V_{H2O}}^2) + (V_{H2O} + V_{prél})^2 \sigma_{a_{sci}}^2 + \left(\frac{V_{H2O} \cdot a_{sci}}{V_{prél}}\right)^2 \sigma_{V_{prél}}^2 + \left(\frac{a_{sci} \cdot (V_{H2O} + V_{prél})}{V_{coct}}\right)^2 \sigma_{V_{coct}}^2 \right]}$$

Calcul de l'incertitude sur le flux instantané normé F_i déterminé lors des expériences de *through diffusion*

Le flux instantané normé F_i entre les instants i et $i-1$ s'écrit :

$$F_i(t_b) = \frac{(A_{av,i} - A_{av,i-1})V_{am}}{[t_i - t_{i-1}]SA_{am}(t_b)}$$

où : V_{am} est le volume du compartiment amont (m^3) ;

S représente la section de l'échantillon (m^2) ;

$A_{am}(t_b)$ représente la moyenne de la radioactivité dans le compartiment amont (Bq) ;

$A_{av,i}$ et $A_{av,i-1}$ représentent les radioactivités cumulées dans le compartiment aval respectivement aux instants i et $i-1$ (Bq) ;

Ce flux peut se réécrire :

$$F_i(t_b) = \frac{2[A_{av,i} - A_{av,i-1}]V_{am}}{[t_i - t_{i-1}]S[A_{am,i} + A_{am,i-1}]}$$

en définissant :

$$A_m(t_b) = \frac{A_{am,i} + A_{am,i-1}}{2}$$

avec $A_{am,i}$ la radioactivité dans le comportement amont à l'instant i (Bq).

Cette écriture présente l'avantage de faire dépendre le flux instantané normé F_i de variables indépendantes. L'incertitude sur le flux F_i s'écrira alors :

$$\sigma_{F_i} = \sqrt{\left(\frac{\partial F_i}{\partial A_{av,i}}\right)^2 \sigma_{A_{av,i}}^2 + \left(\frac{\partial F_i}{\partial A_{av,i-1}}\right)^2 \sigma_{A_{av,i-1}}^2 + \left(\frac{\partial F_i}{\partial V_{am}}\right)^2 \sigma_{V_{am}}^2 + \left(\frac{\partial F_i}{\partial S}\right)^2 \sigma_S^2 + \left(\frac{\partial F_i}{\partial A_{am,i}}\right)^2 \sigma_{A_{am,i}}^2 + \left(\frac{\partial F_i}{\partial A_{am,i-1}}\right)^2 \sigma_{A_{am,i-1}}^2}$$

Les différentes dérivées partielles du flux par rapport aux variables indépendantes s'écrivent :

$$\frac{\partial F_i}{\partial A_{av,i}} = \frac{2V_{am}}{[t_i - t_{i-1}]S[A_{am,i} + A_{am,i-1}]} = \frac{F_i}{[A_{av,i} - A_{av,i-1}]}$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial A_{av,i-1}} = \frac{-2V_{am}}{[t_i - t_{i-1}]S[A_{am,i} + A_{am,i-1}]} = \frac{-F_i}{[A_{av,i} - A_{av,i-1}]}$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial V_{am}} = \frac{2[A_{av,i} - A_{av,i-1}]}{[t_i - t_{i-1}]S[A_{am,i} + A_{am,i-1}]} = \frac{F_i}{V_{am}}$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial S} = \frac{2[A_{av,i} - A_{av,i-1}]V_{am}}{[t_i - t_{i-1}][A_{am,i} + A_{am,i-1}]} \cdot \frac{-1}{S^2} = \frac{-F_i}{S}$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial A_{am,i}} = \frac{2[A_{av,i} - A_{av,i-1}]V_{am}}{[t_i - t_{i-1}]S} \cdot \frac{-1}{[A_{am,i} + A_{am,i-1}]^2} = \frac{-F_i}{A_{am,i} + A_{am,i-1}}$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial A_{am,i-1}} = \frac{2[A_{av,i} - A_{av,i-1}]V_{am}}{[t_i - t_{i-1}]S} \cdot \frac{-1}{[A_{am,i} + A_{am,i-1}]^2} = \frac{-F_i}{A_{am,i} + A_{am,i-1}}$$

On en déduit l'incertitude sur le flux instantané normé :

$$\sigma_{F_i} = F_i \sqrt{\left(\frac{1}{A_{av,i} - A_{av,i-1}}\right)^2 (\sigma_{A_{av,i}}^2 + \sigma_{A_{av,i-1}}^2) + \left(\frac{1}{V_{am}}\right)^2 \sigma_{V_{am}}^2 + \left(\frac{-1}{S}\right)^2 \sigma_S^2 + \left(\frac{1}{[A_{am,i} + A_{am,i-1}]}\right)^2 (\sigma_{A_{am,i}}^2 + \sigma_{A_{am,i-1}}^2)}$$

Résumé

Dans un site potentiel de stockage de déchets radioactifs en milieu géologique profond, l'iode-129 constitue un des éléments les plus pénalisants en terme de sûreté, du fait de sa longue durée de vie et de sa faible affinité vis-à-vis de l'encaissant argileux. L'objectif de ce travail est donc d'étudier le transfert de l'iode à travers l'argilite de Tournemire (Aveyron, France), et ce, afin d'approfondir la connaissance de son comportement diffusif à travers une matrice argileuse indurée. Un programme d'étude, basé sur le croisement de plusieurs méthodes expérimentales (expériences en réacteurs fermés, de diffusion radiale et de through diffusion), a été appliqué pour trois traceurs différents : les iodures, les bromures et l'eau tritiée. Dans un premier temps, la comparaison des paramètres de diffusion de l'eau tritiée, avec ceux relatifs aux deux traceurs anioniques, met en lumière l'existence d'un phénomène d'exclusion anionique qui va limiter l'accès des anions à une « porosité accessible » inférieure à la porosité totale de la roche. Dans un deuxième temps, les résultats de nos expériences de rétention et de diffusion montrent qu'il existe une affinité entre l'iode 125 et l'argilite de Tournemire. Cette rétention de l'iode 125 par la roche semble être à caractère irréversible, ou à cinétique de relargage trop lent au regard de la durée de nos expériences. D'autre part, l'intensité de cette rétention apparaît être fonction de différents paramètres expérimentaux comme les teneurs initiales en iodure ou la force ionique de la solution synthétique utilisée au cours de nos études.

Mots clés: iode, argilite, diffusion, exclusion anionique, rétention.

Abstract

In the framework of an underground radioactive waste disposal, ^{129}I constitutes for the argillaceous media one of the most penalizing elements owing to its very long life and its very low affinity. The objective of this work is to characterize the iodide transfer through the Tournemire argillite (Aveyron, France), in order to study thoroughly the iodide diffusive behaviour through an argillaceous matrix. An experimental methodology, which was based on a multi experimental method approach (batch, radial diffusion and through diffusion experiments), was applied for three different tracers: iodide, bromide, HTO. In the first part of this work, we show that the comparison between the HTO diffusion parameters and the anionic species highlights the existence of an anionic exclusion phenomenon which restricts the access of the anionic species to an accessible porosity inferior to the total rock porosity. In the second part of this work, we demonstrate that our retention and diffusion experiments indicate the existence of a significant affinity between ^{125}I and the Tournemire argillite. The ^{125}I retention appears to be irreversible, or with a kinetically very slow desorption within the duration of our experiments. Moreover, this retention intensity seems to be dependent on different experimental parameters such as the initial concentration of iodide or the ionic strength of the synthetic pore-water solution.

Keywords: iodine, argillite, diffusion, anionic exclusion, retention.