

**IRSN**INSTITUT  
DE RADIOPROTECTION  
ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE*Faire avancer la sûreté nucléaire*

# **Devenir du séléniate dans les sols : Mise en évidence expérimentale et modélisation des phénomènes d'hystérèse de sorption/désorption**

**Nicolas LOFFREDO**

**7 Avril 2011**

**ISRN/IRSN-2011/143**

Laboratoire de Radioécologie et d'Ecotoxicologie  
DEI/SECRE/LRE



---

**THESE**  
Pour obtenir le titre de  
**Docteur en Sciences**  
de L'UNIVERSITE DU SUD (TOULON-VAR)

Discipline : Géochimie

Présentée par  
Nicolas LOFFREDO

---

**Devenir du séléniate dans les sols :  
Mise en évidence expérimentale et modélisation des  
phénomènes d'hystérèse de sorption/désorption**

---

Thèse encadrée par Frédéric COPPIN  
Directeur de thèse : Stéphane MOUNIER  
Date de soutenance : 7 avril 2011

**Composition du jury :**

Pr N. MARMIER  
Pr H.R. PFEIFER  
Dr S. MOUNIER  
Dr Y. THIRY  
Dr F. COPPIN  
Mr D. PEREZ-SANCHEZ  
Dr G. LIMOUSIN

Professeur, Université de Nice  
Professeur, Université de Lausanne  
Maître de conférences, Université du Sud Toulon-Var  
Chercheur ANDRA, Paris  
Chercheur IRSN, Cadarache  
Chercheur CIEMAT, Madrid  
Ingénieur BURGEAP, Avon

Rapporteur  
Rapporteur  
Directeur de thèse  
Examineur  
Tuteur IRSN  
Invité  
Invité





## RESUME

Dans le contexte des futurs stockages des matières nucléaires en couches géologiques profondes, le transfert de sélénium 79 des eaux de nappes vers la biosphère, par le biais de l'irrigation, est un des *scenarii* envisagés par l'ANDRA. Le sol servirait alors d'interface entre la géosphère et la biosphère.

Le modèle actuellement utilisé pour évaluer la mobilité de nombreux éléments dans le sol repose sur une représentation simple de leur distribution entre la quantité adsorbée sur le sol et la quantité restante en solution (modèle Kd), considérée comme instantanée, réversible et linéaire avec la concentration de contamination. Ce modèle présente des lacunes vis-à-vis du sélénium puisque ce dernier peut être présent sous différents états redox qui contrôlent sa mobilité et dont les cinétiques de transformation entre ces états sont peu connues (Se(-II), Se(0), Se(IV) et Se(VI)).

Dans le but d'améliorer les prédictions faites sur la mobilité du sélénium dans un sol, le séléniat (Se(VI)), qui est la forme la plus mobile, a été utilisé pour étudier ses interactions vis-à-vis de deux sols différents (sol B et sol R). Un modèle cinétique, alternatif au modèle Kd, a été développé pour décrire l'évolution des stocks de Se(VI) en solution, en considérant une fraction de sélénium associée au sol de façon réversible (potentiellement mobile) et une fraction stabilisée sur le sol (fixée pseudo-irréversiblement). Ce modèle intègre des cinétiques de stabilisation biotique et abiotique sur le sol, et une cinétique de réduction en solution.

Afin d'acquérir les paramètres des modèles, des expériences en batchs et en réacteurs à flux ouvert avec l'utilisation de sacs à dialyse ont été réalisées. L'acquisition des paramètres a permis de confronter les modèles cinétiques et Kd dans différents *scenarii* réalistes de contamination (chronique ou séquentielle) d'un sol de surface par du  $^{79}\text{Se(VI)}$ .

De plus, les mécanismes de sorption du Se(VI) au sein des deux sols ont été évalués en batch avec l'ajout de compétiteurs spécifiques vis-à-vis de certains sites pouvant sorber ce dernier (acides humique et carbonates de calcium). Ceci a été complété avec l'étude de la sorption du Se(VI) sur des phases pures commerciales (silice, hydroxyde d'aluminium, goethite, bentonite, carbonate de calcium et acides humiques) ou extraites d'un sol (substances humiques), pour différentes concentrations en Se(VI) ( $10^{-8}$ ,  $10^{-6}$  et/ou  $10^{-3}$  mol/L), ainsi qu'avec l'étude sur l'impact de l'ajout de phases pures réactives, dans les sols, sur la sorption du Se(VI).

Il a été montré que le Se(VI) était sorbé sous la forme de complexes de sphères externes (CSE) au sein du sol R pour des concentrations inférieures à  $10^{-6}$  mol/L, tandis que dans le sol B, la majorité était sorbée sous la formes de complexes de sphère internes (CSI). La formation de CSE étant réversibles et instantanées, l'utilisation du modèle Kd était donc suffisante pour décrire la sorption du Se(VI) au sein du sol R, dans les expériences en réacteurs à flux ouvert.

A contrario, pour le sol B, il a été montré que le modèle  $K_d$ , contrairement au modèle cinétique, présentait des lacunes pour décrire la sorption pseudo-irréversible du Se(VI), engendrée par la formation de CSI.

Il a été montré que les mécanismes biotiques étaient majoritaires au sein du sol B, en raison de l'apport de nutriments pour les microorganismes, par l'utilisation de sacs à dialyse en cellulose générée. Cependant les mécanismes abiotiques ont aussi eu lieu au sein du sol B.

Les études sur les phases pures ont montrées que seuls l'hydroxyde d'aluminium (pH 5,2 et 8) et la goethite (pH 5,2) pouvaient sorber le Se(VI) respectivement de manière pseudo-irréversible et réversible (pour  $[Se(VI)] < 10^{-6}$  mol/L).

De plus, il a été montré que l'ajout de certaines phases pures (goethite et hydroxyde d'aluminium) au sein des deux sols, pouvait entraîner une augmentation ou une diminution de la sorption du Se(VI) par rapport à celle attendue (additivité réactionnelle). Les interactions solide/solide directes et/ou indirectes, (la plus connue étant le coating) peuvent être à l'origine de la difficulté d'évaluation, de manière générique, la sorption du Se(VI) au sein du sol, connaissant seulement sa composition élémentaire.

## ABSTRACT

In the context of future storage of nuclear material in deep geological layers, the transfer of selenium-79 from groundwater to biosphere through irrigation is one of the scenarios considered by the ANDRA (National Agency for Radioactive Waste Management). So, the soil would act as an interface between the geosphere and biosphere.

Actually the model adopted to evaluate the element mobility in soil is based on a simple representation of its distribution between the quantity adsorbed on the soil and the amount remaining in the solution (Kd model). Such distribution is considered as instantaneous, reversible and linear with the concentration of contamination. This model has some inadequacies with respect to selenium because this latter can be present in different redox states that control its mobility and whose transformation kinetics among states are poorly known (Se(-II), Se(0), Se(IV) and Se(VI)). In order to improve predictions on the mobility of selenium in soil, selenate (Se(VI)) - which is the most mobile form - has been used to study its interactions with respect to two different soils (soil B and soil R). A kinetic model, alternative to the Kd model, has been developed to describe the evolution of stocks of Se(VI) in solution. This model considers that a fraction of selenium is associated with soil in a reversibly way (potentially mobile) and a portion of it is stabilized in soil (pseudo-irreversibly fixed). This model integrates on one hand, in the soil, kinetics of biotic and abiotic stabilization and on the other hand, in solution, a reduction kinetic.

With the goal of acquiring the parameters of the models, various experiments using dialysis bags have been effectuated, both in batch and with open-flow reactors. The parameter acquisition has allowed kinetic and Kd models to be compared in different realistic scenarios of contamination (chronic or sequential) of a surface soil with  $^{79}\text{Se(VI)}$ . In addition, the sorption mechanisms of Se(VI) have been evaluated in the two soils in batch adding specific competitors (humic acid and calcium carbonates) that can sorb on solid sites such as selenate. This study has been completed with the analysis of the sorption of Se(VI) on pure phases available on the market (silica, aluminum hydroxide, goethite, bentonite, calcium carbonate and humic acids) or extracted from a soil (humic substances). This investigation has been carried out at different concentrations of Se(VI) ( $10^{-8}$ ,  $10^{-6}$  et/ou  $10^{-3}$  mol/L). In addition, some pure reactive phases have been added to the soil in order to study the solid-solid interaction having a role on the sorption of Se(VI).

This study has underlined that in the R-soil Se(VI) was sorbed in the form of outer sphere complexes (OSC) at concentrations lower than  $10^{-6}$  mol/L, whereas in B-soil, the majority were sorbed as inner sphere complexes (ISC). As the formation of OSC is reversible and instantaneous, in experiments with open-flow reactors, the use of Kd model was sufficient to describe the sorption of Se(VI) in R-soil. On the contrary, for soil B, the study has shown that the Kd model, unlike the kinetic model, was inadequate to describe the pseudo-irreversible sorption of Se(VI), caused by the formation of ISC. Due to the supply of nutrients for microorganisms, it has been shown that biotic mechanisms predominated in soil B, due to the utilization of cellulose dialysis bags. However, abiotic mechanisms took places in soil B, too.

The studies on pure phases have shown that only aluminum hydroxide (pH 5.2 and 8) and goethite (pH 5.2) could sorb Se(VI), respectively in a pseudo-irreversible and reversible way (for  $[\text{Se(VI)}] < 10^{-6}$  mol/L).

Moreover, it has been shown that, in both soils, the addition of some pure phases (goethite and aluminum hydroxide), could cause an increase or a decrease of the sorption of Se(VI) with respect to the one expected (additivity reaction).

This study has shown that, knowing only the element composition of the soil, it is not sufficient to evaluate the sorption of selenate without any experimentation.



...Si celui qui pénètre dans l'état de l'énergie réalise qu'il ne s'en distingue point, son énergie divinisée (saivi) assume l'essence de Siva et on la nomme alors « ouverture ». De même que, grâce à la lumière d'une lampe ou aux rayons du soleil, on prend connaissance des diverses portions de l'espace, de même, O Bien-aimée ! C'est grâce à son énergie que l'on peut connaître Siva...

Le Vijnana Bhairava, série IN-8° fascicule 15, traduit et commenté par Lilian Silburn (directrice de recherches au C.N.R.S.) ; Collège de France ; Institut de civilisation indienne 1999

...A mon maître, sans qui rien de cela n'aurait été possible.



# SOMMAIRE

REMERCIEMENTS.....	14
RESUME.....	16
ABSTRACT.....	18
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>20</b>
<b>1 CONTEXTE GENERAL : LA PROBLEMATIQUE DES DECHETS RADIOACTIFS EN FRANCE.....</b>	<b>20</b>
1.1 RAPPEL SUR LA RADIOACTIVITE .....	20
1.2 PRODUCTION ANNUELLE DE DECHETS RADIOACTIFS.....	21
1.3 CLASSIFICATION DES DECHETS RADIOACTIFS ET MODE DE GESTION .....	22
1.4 GENERALITES SUR LE SELENIUM.....	24
1.5 LES TRANSFERTS POTENTIELS DES RADIONUCLEIDES LIES AUX FUTURS CENTRES DE STOCKAGE ...	26
<b>2 PROBLEMATIQUE DE CETTE ETUDE .....</b>	<b>28</b>
2.1 LE MODELE ACTUELLEMENT UTILISE POUR EVALUER LA MOBILITE D'UN ELEMENT DANS LE SOL ...	28
2.2 PROBLEMATIQUE LIE AU SELENIUM ET OBJECTIFS DE CE TRAVAIL .....	29
<b>CHAPITRE I : ETAT DE L'ART .....</b>	<b>32</b>
<b>1 GENERALITES SUR LE SOL .....</b>	<b>32</b>
1.1 LES PHASES MINERALES .....	32
1.2 LES PHASES ORGANIQUES .....	32
1.3 LA MICROBIOLOGIE .....	33
<b>2 INTERACTION DU SELENIUM AVEC LES PHASES CONSTITUANT UN SOL .....</b>	<b>35</b>
2.1 REACTIVITE DES (ALUMINO)SILICATES ET DES CARBONATES .....	35
2.2 REACTIVITE DES OXYDES METALLIQUES .....	35
2.3 REACTIVITE DE LA MATIERE ORGANIQUE .....	37
<b>3 LES MECANISMES D'INTERACTION DU SELENIUM AVEC UN SOL.....</b>	<b>39</b>
3.1 LA NATURE DES COMPLEXES FORMES SUR LE SOLIDE.....	39
3.1.1 Description des complexes formés à la surface des solides et paramètres influants .....	39
3.1.2 Mobilité du sélénium dans les sols en fonction de la nature des complexes formés .....	41
3.2 LES MECANISMES D'OXYDOREDUCTION DU SELENIUM .....	42
3.2.1 Rôle de la solution sur la spéciation du sélénium .....	42
3.2.2 Rôle des phases solides sur la spéciation du sélénium.....	44
3.2.3 Rôle des microorganismes sur la spéciation du sélénium .....	45
3.2.4 Conclusion .....	46
<b>4 PROPOSITION D'UN MODELE ALTERNATIF AU MODELE KD .....</b>	<b>48</b>
4.1 CONCEPTUALISATION DU MODELE .....	48
4.2 DESCRIPTION DES LOIS CINETIQUES DU MODELE CINETIQUE .....	50
4.2.1 Description des lois cinétiques de sorption réversible.....	50

4.2.2 Description des lois cinétiques de sorption pseudo-irréversible .....	51
4.2.3 En résumé.....	54
<b>5 DEMARCHE EXPERIMENTALE MISE EN ŒUVRE .....</b>	<b>55</b>
<b>CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES .....</b>	<b>57</b>
<b>1 MATERIAUX ET METHODES ANALYTIQUES UTILISES .....</b>	<b>57</b>
1.1 CHOIX DES SOLS.....	57
1.2 LES SOLIDES PURS UTILISES .....	58
1.3 LES SOLUTIONS MERES DE SELENITE ET DE SELENATE UTILISEES .....	59
1.4 LES TECHNIQUES ANALYTIQUES UTILISEES DANS CETTE ETUDE .....	59
1.4.1 ICP-AES .....	60
1.4.2 Chromatographie ionique en phase liquide.....	60
1.4.3 Comptage en scintillation liquide .....	61
1.4.4 COTmètre .....	62
1.4.5 HGAAS .....	63
1.4.6 Microscopie électronique à transmission.....	63
1.4.7 spectrofluorimétrie .....	64
<b>2 METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>66</b>
2.1 SYNTHÈSE D'UN TRACEUR DE SELENATE 75 A PARTIR D'UNE SOURCE DE SELENITE 75.....	66
2.2 STÉRILISATION DES SOLS ET VÉRIFICATION DE LA STÉRILITÉ.....	67
2.3 EXPÉRIENCES RÉALISÉES EN BATCH.....	67
2.3.1 Présentation des batchs utilisés dans cette étude .....	67
2.3.2 Préparation des batchs contenant les sacs à dialyse (batchs de type A, B et C) .....	70
2.3.3 Préparation des batchs « classiques » de type D, E et F .....	72
2.3.4 Déroulement des expériences.....	72
2.4 LES EXPÉRIENCES EN RÉACTEURS À FLUX OUVERT.....	76
2.4.1 Description du dispositif .....	76
2.4.2 Préparation des sacs à dialyse pour les expériences en réacteurs à flux ouvert .....	78
2.4.3 Déroulement des expériences.....	78
<b>3 METHODES THÉORIQUES.....</b>	<b>81</b>
3.1 ÉTUDE DE LA SORPTION DU SELENATE AU SEIN DES SOLS DANS LES EXPÉRIENCES EN BATCH DU CHAPITRE III .....	81
3.1.1 Évaluation des cinétiques de sorption du sélénate sur les solides (cas des batchs avec sac à dialyse) : « modèle diffusion + Lee et al (2009) modifié » .....	81
3.1.2 Évaluation de la réversibilité de sorption du sélénate sur les solides.....	85
3.2 ÉVALUATION DES CINÉTIQUES DE SORPTION DU SELENATE AU SEIN DES SOLS À L'AIDE D'EXPÉRIENCES EN RÉACTEURS À FLUX OUVERT DÉCRITES DANS LE CHAPITRE IV .....	85
3.2.1 Description hydrodynamique des réacteurs à flux ouvert.....	85
3.2.2 Couplage entre le modèle cinétique et le modèle hydrodynamique pour l'acquisition des paramètres du modèle cinétique .....	89



<b>CHAPITRE III : MISE EN EVIDENCE DES LACUNES ASSOCIEES AU MODELE KD POUR DECRIRE LA SORPTION DU SELENIATE DANS LES SOLS .....</b>	<b>94</b>
<b>1 INTRODUCTION .....</b>	<b>94</b>
<b>2 UTILISATION DU MODELE KD POUR DECRIRE LES EXPERIENCES DE SORPTION DU SELENIATE SUR LES SOLS : INFLUENCE DES SACS A DIALYSE.....</b>	<b>96</b>
2.1 INFLUENCE DU CONFINEMENT DES SOLS SUR L'ESTIMATION DU KD SORPTION.....	96
2.1.1 Généralités .....	96
2.1.2 Influence du confinement du sol R sur l'estimation du Kd sorption du séléniate.....	97
2.1.3 Influence du confinement du sol B sur l'estimation du Kd sorption du séléniate.....	99
2.2 INFLUENCE DES MICROORGANISMES SUR LA SORPTION DU SELENIATE DANS LES SOLS .....	100
<b>3 EVALUATION DES CINETIQUES DE SORPTION DU SELENIATE AU SEIN DES DEUX SOLS EN FONCTION DE SA CONCENTRATION INITIALE EN SOLUTION : EXPERIENCES EN BATCH.....</b>	<b>103</b>
<b>4 EVALUATION DE LA SORPTION REVERSIBLE ET/OU PSEUDO-IRREVERSIBLE DU SELENIATE SUR LES SOLS .....</b>	<b>106</b>
<b>5 IDENTIFICATION DES SITES DE SORPTION DU SELENIATE DANS LES SOLS A L'AIDE DE COMPETITEURS SPECIFIQUES.....</b>	<b>108</b>
<b>6 CONCLUSION .....</b>	<b>111</b>

<b>CHAPITRE IV : EVALUATION DES CINETIQUES DE SORPTION REVERSIBLES ET PSEUDO-IRREVERSIBLES DU SELENIATE AU SEIN DES SOLS .....</b>	<b>114</b>
<b>1 INTRODUCTION .....</b>	<b>114</b>
<b>2 EVALUATION DE LA SPECIATION DU SELENIUM EN SOLUTION .....</b>	<b>115</b>
2.1 INTRODUCTION.....	115
2.2 EVALUATION DU RENDEMENT DE REDUCTION DU SELENIATE DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE 4 M.....	116
2.3 ACQUISITION DU PARAMETRE $k_r^{solution}$ .....	116
2.4 EVALUATION DE LA SPECIATION DU SELENIATE EN SOLUTION EN PRESENCE DE SOL .....	120
<b>3 ACQUISITION DES PARAMETRES DU MODELE CINETIQUE EN REACTEURS A FLUX OUVERT .....</b>	<b>123</b>
3.1 MODELISATION DES DONNEES DE L'HYDRODYNAMIQUE DES REACTEURS A FLUX OUVERT .....	123
3.2 EVOLUTION DES PARAMETRES PHYSICOCHIMIQUES LORS DE L'INJECTION DU SELENIATE DANS LES EXPERIENCES EN REACTEURS A FLUX OUVERT.....	126
3.2.1 Evolution de la température et de la conductivité dans les réacteurs .....	126
3.2.2 Evolution du pH et de l'absorbance UV dans les réacteurs .....	127
3.2.3 Evolution de la concentration en métaux dissous dans les réacteurs.....	128
3.3 MODELISATION DES DONNEES EXPERIMENTALES EN REACTEURS A FLUX OUVERT ET ACQUISITION DES PARAMETRES CINETIQUES.....	131
3.3.1 Acquisition des paramètres cinétiques et exposition des limites du modèle .....	131
<b>4 CONCLUSION .....</b>	<b>140</b>

<b>CHAPITRE V : IDENTIFICATION DES PHASES PORTEUSES ET DES INTERACTIONS SOLIDES POUVANT AVOIR UN ROLE SUR LA MOBILITE DU SELENATE DANS LE SOL</b>	<b>142</b>
<b>1 INTRODUCTION</b>	<b>142</b>
<b>2 CLASSIFICATION DES PHASES PORTEUSES DU SELENATE</b>	<b>143</b>
2.1 EVALUATION DES CINETIQUES DE SORPTION DU SELENATE SUR CHAQUE PHASE PORTEUSE	143
2.2 EVALUATION DE LA CAPACITE DES PHASES PURES A SORBER LE SELENATE PSEUDO-IRREVERSIBLEMENT	145
<b>3 MISE EN EVIDENCE DES INTERACTIONS SOLIDES AYANT UN ROLE SUR LA SORPTION DU SELENATE</b>	<b>147</b>
<b>4 EVALUATION DE LA REPARTITION DU SELENITE ET DU SELENATE SUR LES FRACTIONS COLLOÏDALES DES SUBSTANCES HUMIQUES</b>	<b>149</b>
4.1 INTRODUCTION	149
4.2 VERIFICATION DE LA QUALITE DES SH AU COURS DES ULTRAFILTRATIONS	150
4.3 DETERMINATION DE LA DISTRIBUTION DU SELENIUM AU SEIN DES DIFFERENTES FRACTIONS DE SH	151
4.4 DETERMINATION DE L'ENVIRONNEMENT DU SELENIUM SORBE SUR LES SH PARTICULAIRES	152
<b>5 CONCLUSION</b>	<b>155</b>
<b>CHAPITRE VI : CONFRONTATION DES MODELES CINETIQUES ET KD POUR DECRIRE LE COMPORTEMENT DU SELENATE DANS UN SCÉNARIO DE CONTAMINATION D'HORIZON SURFACIQUE DE SOL</b>	<b>158</b>
<b>1 PRESENTATION DU SCENARIO DE CONTAMINATION D'UN SOL PAR DU SELENIUM 79 ISSU DES CENTRES DE STOCKAGE PROFOND</b>	<b>158</b>
<b>2 PRESENTATION DES MODELES ET DES PARAMETRES UTILISES POUR LES SIMULATIONS</b>	<b>160</b>
2.1 LES MODELES UTILISES POUR SIMULER LE DEVENIR DU SELENATE 79 DANS LE SOL	160
2.2 PARAMETRES DE SIMULATION	161
<b>3 SIMULATIONS DE L'EVOLUTION DES STOCKS DE SELENATE A L'AIDE DU MODELE KD</b>	<b>163</b>
3.1 ROLE DU SCENARIO DE CONTAMINATION SUR LA SIMULATION DE L'ACTIVITE RADIOACTIVE DANS LE SOL A L'AIDE DU MODELE KD	163
3.2 SIMULATION DE L'ACTIVITE RADIOACTIVE DANS L'EAU A L'AIDE DU MODELE KD	165
<b>4 SIMULATIONS DE L'EVOLUTION DES STOCKS DE SELENATE A L'AIDE DU MODELE CINETIQUE</b>	<b>167</b>
4.1 SIMULATION DE L'ACTIVITE RADIOACTIVE DANS LE SOL A L'AIDE DU MODELE CINETIQUE	167
4.2 SIMULATION DE L'ACTIVITE RADIOACTIVE DANS L'EAU A L'AIDE DU MODELE CINETIQUE	169
<b>5 CONCLUSION</b>	<b>171</b>
<b>CHAPITRE VII : CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES DE L'ETUDE</b>	<b>173</b>
<b>1 RELATION ENTRE LA NATURE DE LA SORPTION DU SELENATE DANS LE SOL ET SA MOBILITE</b>	<b>174</b>

1.1 NATURE DES COMPLEXES FORMES DANS LES SOLS ETUDIES .....	174
1.2 LIEN ENTRE LA NATURE DES COMPLEXES FORMES ET LA DESCRIPTION DE LA MOBILITE DU SELENIATE DANS LES SOLS .....	174
<b>2 ROLE BIOTIQUE ET ABIOTIQUE SUR LA SORPTION DU SELENIATE AU SEIN DES SOLS .....</b>	<b>176</b>
2.1 LES MECANISMES BIOTIQUES DE SORPTION DU SELENIATE DANS LE SOL .....	176
2.2 LES MECANISMES ABIOTIQUES DE SORPTION DU SELENIATE DANS LE SOL.....	176
<b>3 ROLE DES PHASES ORGANIQUES ET MINERALES ET DE LEURS INTERACTIONS SUR LA MOBILITE DU SELENIATE DANS UN SOL.....</b>	<b>178</b>
3.1 IDENTIFICATION DES PHASES PORTEUSES ET ROLE DES INTERACTIONS SOLIDE/SOLIDE SUR LA SORPTION DU SELENIATE.....	178
3.2 EVALUATION DE LA SORPTION DU SELENITE ET DU SELENIATE SUR LES DIFFERENTES FRACTIONS COLLOÏDALES DES SUBSTANCES HUMIQUES .....	179
<b>4 PROPOSITION DU MODELE CINETIQUE POUR DECRIRE LA SORPTION DU SELENIATE DANS UN SOL : ACQUISITION DES PARAMETRES DU MODELE .....</b>	<b>180</b>
<b>5 CONFRONTATION DU MODELE KD ET DU MODELE CINETIQUE DANS LE CONTEXTE D'UNE SIMULATION D'IRRIGATION.....</b>	<b>182</b>
5.1 SIMULATIONS DE SCENARIO A L'AIDE DU MODELE KD.....	182
5.2 SIMULATIONS A L'AIDE DU MODELE CINETIQUE.....	183
<b>6 PERSPECTIVES DE CETTE ETUDE .....</b>	<b>184</b>
6.1 PERSPECTIVES LIEES A L'UTILISATION DE SACS A DIALYSE EN REACTEURS A FLUX OUVERT .....	184
6.2 PERSPECTIVES LIEES AUX MODELES DE SORPTION DANS LES SOLS .....	185
6.3 UTILISATION DU MODELE CINETIQUE POUR DECRIRE LA MOBILITE DU SELENIATE DANS UNE COLONNE DE SOL .....	185
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>188</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>194</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>196</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>201</b>
<b>1 CULTURE GENERALE.....</b>	<b>201</b>
1.1 PRESENTATION DE L'ANDRA .....	201
1.2 PRESENTATION DE L'IRSN .....	201
1.3 LA RADIOACTIVITE.....	202
1.3.1 Les différents types de rayonnement et leurs propriétés.....	202
1.3.2 Unités caractéristiques des éléments radioactifs.....	203
<b>2 METHODES DE CALCULS UTILISEES .....</b>	<b>205</b>
2.1 CALCUL DES ECART-TYPES ET DES COEFFICIENTS DE CORRELATION DANS LES EXPERIENCES DE CETTE ETUDE.....	205
2.2 MODELISATION DE LA CONCENTRATION EN SELENIATE SORBE DANS LE SOL EN FONCTION DE LA QUANTITE DE COMPETITEURS PRESENTE DANS LE SAC A DIALYSE (CHAPITRE III) .....	206

2.3 EVALUATION DU STOCK DE SELENIUM DANS LE SAC A DIALYSE DANS LES EXPERIENCES EN REACTEURS A FLUX CONTINU .....	206
2.4 EVALUATION DU COEFFICIENT DE PARTAGE THEORIQUE DANS LE CAS D'UN MELANGE DE SOLIDES (CHAPITRE V).....	207
<b>3 PROGRAMMATION DE LA SIMULATION DU COMPORTEMENT DU SELENIATE DANS UN SOL AVEC LE MODELE KD ET LE MODELE CINETIQUE (CHAPITRE VI) .....</b>	<b>208</b>
3.1.1 Description de l'interface utilisateur .....	208
3.1.2 Schéma de construction du modèle dans Goldsim.....	209
3.1.3 Définition des stocks.....	211
3.1.4 Définition des flux.....	211
<b>4 SCRIPT D'ACQUISITION DES PARAMETRES CINETIQUES DU MODELE AVEC LE LOGICIEL R.....</b>	<b>213</b>
<b>5 EXPERIENCES COMPLEMENTAIRES .....</b>	<b>218</b>
5.1 OPTIMISATION DU PROTOCOLE D'OXYDATION DU SELENITE EN SELENIATE SELON LA METHODE DE VAN DAEL ET AL (2004).....	218
5.1.1 Protocole expérimental .....	218
5.1.2 Evaluation des pertes et du rendement d'oxydation du sélénite avec le protocole de Van DAEL et al (2004) et le protocole modifié.....	219
5.2 FABRICATION DES REACTEURS A FLUX OUVERT .....	220
5.3 EVALUATION DU FACTEUR CORRECTIF DE CONCENTRATION EN FONCTION DU TEMPS D'OUVERTURE DES FLACONS ET DU VOLUME COLLECTE DANS LES EXPERIENCES EN REACTEURS A FLUX OUVERT ....	221
5.4 EXPERIENCES COMPLEMENTAIRES SUR LES SUBSTANCES HUMIQUES NATURELLES.....	224
5.4.1 Vérification du temps pour atteindre l'état stationnaire de sorption du sélénite et du séléniate sur les SH particulières .....	224
5.4.2 Vérification de la non saturation des SH .....	224
<b>6 DONNEES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>226</b>
6.1 ANALYSES PHYSICOCHIMIQUES (INRA) DES SOLS ET DES SOLIDES PURS .....	226
6.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES .....	250
6.2.1 Conditions expérimentales pour les expériences en batch avec sac à dialyse .....	250
6.2.2 Conditions expérimentales pour les expériences en batch classique .....	251
6.2.3 Conditions expérimentales des expériences en réacteurs à flux ouvert .....	251
6.3 $K_{D_{SORPTION}}$ ET $K_{D_{DESORPTION}}$ EN FONCTION DU TEMPS POUR LES SOLIDES ABSORBANTS DANS LES EXPERIENCES EN BATCH AVEC UTILISATION DE SACS A DIALYSE .....	252
6.4 $K_{D_{SORPTION}}$ EN FONCTION DU TEMPS POUR LES EXPERIENCES COMPLEMENTAIRES (SANS SAC A DIALYSE, AVEC SAC A DIALYSE EN CONDITIONS STERILES ET NON STERILES) .....	253
6.5 $K_{D_{SORPTION}}$ POUR LES SOLS EN PRESENCE OU NON DE PHASES PURES (EXPERIENCES A $10^{-8}$ M) .....	254
6.6 $K_{D_{SORPTION}}$ DES SOLS EN PRESENCE OU NON DE COMPETITEURS (EXPERIENCES A $10^{-8}$ M).....	254
6.7 EXPERIENCES D'EVALUATION DE LA SPECIATION DU SELENIUM EN SOLUTION .....	255
6.7.1 Rendement de réduction du séléniate en sélénite dans l'acide chloridrique 4 M .....	255
6.7.2 Evolution de la spéciation du sélénium en solution .....	255
6.8 TRAÇAGE DES REACTEURS A FLUX OUVERT .....	256
6.9 DONNEES DE CONTAMINATION DANS LES EXPERIENCES EN REACTEURS A FLUX OUVERT.....	257

6.10 EXPERIENCES AVEC LES SUBSTANCES HUMIQUES NATURELLES .....	258
6.10.1 Cinétique de sorption du sélénite et du séléniate sur les substances humiques .....	258
6.10.2 Isothermes de sorption du sélénite et du séléniate sur les substances humiques.....	258

## REMERCIEMENTS

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire de Radioécologie et d'Ecotoxicologie (LRE) du Service d'Étude du Comportement des Radionucléides dans les Écosystèmes (SECRE) à l'IRSN, Cadarache. Je remercie Jacqueline Garnier-Laplace et Rodolphe Gilbin de m'avoir accueilli dans leur équipe et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour effectuer ce travail de thèse.

Je voudrais également remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Je remercie Nicolas Marmier et Hans Rudolf Pfeifer qui ont accepté d'être rapporteurs de ce mémoire, ainsi que Danyl Perez-Sanchez et Guillaume Limousin pour leur présence en tant qu'invité.

Je remercie également mon directeur de thèse Stéphane Mounier, qui malgré son emploi du temps chargé a toujours trouvé des créneaux pour m'aider dans mon travail. Je remercie également Yves Thiry qui a aussi participé à mes comités de pilotage pour apporter son regard critique sur mes résultats.

J'adresse toute ma reconnaissance à mon encadrant IRSN, Frédéric Coppin qui par sa patience à toutes épreuves, m'a permis de dépasser mes limites dans mon travail.

Je remercie aussi Laureline Février, Pascale Henner et Arnaud Martin-Garin qui m'ont apporté leur aide au moment où j'en avais besoin.

Cette thèse fut aussi l'occasion d'une collaboration fructueuse avec le Laboratoire de Modélisation dans l'Environnement (IRSN) dont je tiens à remercier Marie Simon-Cornu (directrice du laboratoire) pour son accueil au sein de son établissement. De même que je remercie Laurent Garcia-Sanchez qui a fortement contribué à la partie modélisation de mon travail.

Je remercie aussi tous les membres du laboratoire qui m'ont aidé de près comme de loin dans mon travail au sein de l'IRSN :

Virginie Camilleri pour sa rapidité dans le rendu des résultats d'analyse à l'ICP-AES. Isabelle Cavalie pour avoir pris le temps de me former sur le FIAS. Magali Floriani qui a passé du temps devant son microscope électronique pour moi et avec qui j'ai passé de très bons moments extra-laboratoire. Marcel Morello pour ses services dans le dosage en scintigraphie liquide. Daniel Orjollet qui a pris la relève de Marcel et avec qui j'ai passé de belles soirées sur les pistes de danse (avec sa Femme Cecile Orjollet). Sylvie Pierrisnard pour les mesures en ILC, COTmètre, sa rigueur d'organisation et son calme.

Un remerciement particulier pour Claudine Van-Crasbeck et Chantal Madoz-Escande avec qui j'ai partagé de nombreuses confidences sur l'art culinaire, olfactif et bien d'autres.

Je remercie également Pierre Hurtevent pour son humour décapant les tapisseries les plus tenaces (d'ailleurs j'aurais besoin de toi pour décoller l'ancienne tapisserie chez moi ;-)). Un remerciement pour Nadine Cauvin avec qui j'ai discuté de tout et de rien durant de lonnnnnnnnnnnnnnnnnngs moments.

Je remercie également les thésards Lillois du laboratoire (Morgan Dutilleul et Antoine Tailliez) qui ont su, à l'aide de « boissons magiques », m'extraire le trop plein de problèmes que j'ai pu accumuler durant ma thèse, contre une forte douleur crânienne (hors horaires de travail bien sur !).

De même que je tiens à remercier les autres thésardes : Starrlight Augustine pour les longues discussions scientifiques avec toi en refaisant le monde et ton extravagance. Simona Al kaddissi pour les discussions sur le Liban, merci pour ces beaux voyages !

Sans oublier les anciennes Thésardes Olivia Darcheville et Stéphanie Bourachot, qui m'ont guidé dans le laboratoire lors de mes débuts au sein de l'IRSN.

Un remerciement spécial pour Wuldroft, la pie que j'ai vu naître en face de ma fenêtre de bureau et que j'ai baptisée ainsi. Merci de m'avoir amusé avec ton pas de danse endiablée.

Enfin je remercie, mes amis, ma famille et ma copine pour avoir été présents chaque jour et pour m'avoir apporté votre soutien qui a beaucoup compté pour moi.

## RESUME

Dans le contexte des futurs stockages des matières nucléaires en couches géologiques profondes, le transfert de sélénium 79 des eaux de nappes vers la biosphère, par le biais de l'irrigation, est un des *scenarii* envisagés par l'ANDRA. Le sol servirait alors d'interface entre la géosphère et la biosphère.

Le modèle actuellement utilisé pour évaluer la mobilité de nombreux éléments dans le sol repose sur une représentation simple de leur distribution entre la quantité adsorbée sur le sol et la quantité restante en solution (modèle Kd), considérée comme instantanée, réversible et linéaire avec la concentration de contamination. Ce modèle présente des lacunes vis-à-vis du sélénium puisque ce dernier peut être présent sous différents états redox qui contrôlent sa mobilité et dont les cinétiques de transformation entre ces états sont peu connues (Se(-II), Se(0), Se(IV) et Se(VI)).

Dans le but d'améliorer les prédictions faites sur la mobilité du sélénium dans un sol, le séléniat (Se(VI)), qui est la forme la plus mobile, a été utilisé pour étudier ses interactions vis-à-vis de deux sols différents (sol B et sol R). Un modèle cinétique, alternatif au modèle Kd, a été développé pour décrire l'évolution des stocks de Se(VI) en solution, en considérant une fraction de sélénium associée au sol de façon réversible (potentiellement mobile) et une fraction stabilisée sur le sol (fixée pseudo-irréversiblement). Ce modèle intègre des cinétiques de stabilisation biotique et abiotique sur le sol, et une cinétique de réduction en solution.

Afin d'acquérir les paramètres des modèles, des expériences en batchs et en réacteurs à flux ouvert avec l'utilisation de sacs à dialyse ont été réalisées. L'acquisition des paramètres a permis de confronter les modèles cinétiques et Kd dans différents scénarii réalistes de contamination (chronique ou séquentielle) d'un sol de surface par du  $^{79}\text{Se(VI)}$ .

De plus, les mécanismes de sorption du Se(VI) au sein des deux sols ont été évalués en batch avec l'ajout de compétiteurs spécifiques vis-à-vis de certains sites pouvant sorber ce dernier (acides humiques et carbonates de calcium). Ceci a été complété avec l'étude de la sorption du Se(VI) sur des phases pures commerciales (silice, hydroxyde d'aluminium, goethite, bentonite, carbonate de calcium et acides humiques) ou extraites d'un sol (substances humiques), pour différentes concentrations en Se(VI) ( $10^{-8}$ ,  $10^{-6}$  et/ou  $10^{-3}$  mol/L), de l'impact de l'ajout de phases pures réactives, dans les sols, sur la sorption du Se(VI).

Il a été montré que le Se(VI) était sorbé sous la forme de complexes de sphères externes (CSE) au sein du sol R pour des concentrations inférieures à  $10^{-6}$  mol/L, tandis que dans le sol B, la majorité était sorbée sous la forme de complexes de sphères internes (CSI). La formation de CSE étant réversible et instantanée, l'utilisation du modèle Kd était donc suffisante pour décrire la sorption du Se(VI) au sein du sol R, dans les expériences en réacteurs à flux ouvert.

A contrario, pour le sol B, il a été montré que le modèle Kd, contrairement au modèle cinétique, présentait des lacunes pour décrire la sorption pseudo-irréversible du Se(VI), engendrée par la formation de CSI.

Il a été montré que les mécanismes biotiques étaient majoritaires au sein du sol B, en raison de l'apport de nutriments pour les microorganismes, par l'utilisation de sacs à dialyse en cellulose régénérée. Cependant les mécanismes abiotiques ont aussi eu lieu au sein du sol B.



Les études sur les phases pures ont montré que seuls l'hydroxyde d'aluminium (pH 5,2 et 8) et la goethite (pH 5,2) pouvaient sorber le Se(VI) respectivement de manière pseudo-irréversible et réversible (pour  $[\text{Se(VI)}] < 10^{-6}$  mol/L).

Enfin, il a été montré que l'ajout de certaines phases pures (goethite et hydroxyde d'aluminium) au sein des deux sols, pouvait entraîner une augmentation ou une diminution de la sorption du Se(VI) par rapport à celle attendue (additivité réactionnelle). Les interactions solide/solide directes et/ou indirectes, (la plus connue étant le coating) peuvent être à l'origine de la difficulté d'évaluation, de manière générique, de la sorption du Se(VI) au sein du sol, connaissant seulement sa composition élémentaire.

## ABSTRACT

In the context of future storage of nuclear material in deep geological layers, the transfer of selenium-79 from groundwater to biosphere through irrigation is one of the scenarios considered by the ANDRA (National Agency for Radioactive Waste Management). So, the soil would act as an interface between the geosphere and biosphere.

Actually the model adopted to evaluate the element mobility in soil is based on a simple representation of its distribution between the quantity adsorbed on the soil and the amount remaining in the solution (KD model). Such distribution is considered as instantaneous, reversible and linear with the concentration of contamination. This model has some inadequacies with respect to selenium because this latter can be present in different redox states that control its mobility and whose transformation kinetics among states are poorly known (Se(-II), Se(0), Se(IV) and Se(VI)). In order to improve predictions on the mobility of selenium in soil, selenate (Se(VI)) - which is the most mobile form - has been used to study its interactions with respect to two different soils (soil B and soil R). A kinetic model, alternative to the Kd model, has been developed to describe the evolution of stocks of Se(VI) in solution. This model considers that a fraction of selenium is associated with soil in a reversibly way (potentially mobile) and a portion of it is stabilized in soil (pseudo-irreversibly fixed). This model integrates on one hand, in the soil, kinetics of biotic and abiotic stabilization and on the other hand, in solution, a reduction kinetic.

With the goal of acquiring the parameters of the models, various experiments using dialysis bags have been effected, both in batch and with open-flow reactors. The parameter acquisition has allowed kinetic and Kd models to be compared in different realistic scenarios of contamination (chronic or sequential) of a surface soil with  $^{79}\text{Se(VI)}$ . In addition, the sorption mechanisms of Se(VI) have been evaluated in the two soils in batch adding specific competitors (humic acid and calcium carbonates) that can sorb on solid sites such as selenate. This study has been completed with the analysis of the sorption of Se(VI) on pure phases available on the market (silica, aluminum hydroxide, goethite, bentonite, calcium carbonate and humic acids) or extracted from a soil (humic substances). This investigation has been carried out at different concentrations of Se(VI) ( $10^{-8}$ ,  $10^{-6}$  et/ou  $10^{-3}$  mol/L). In addition, some pure reactive phases have been added to the soil in order to study the solid-solid interaction having a role on the sorption of Se(VI).

This study has underlined that in the R-soil Se(VI) was sorbed in the form of outer sphere complexes (OSC) at concentrations lower than  $10^{-6}$  mol/L, whereas in B-soil, the majority were sorbed as inner sphere complexes (ISC). As the formation of OSC is reversible and instantaneous, in experiments with open-flow reactors, the use of Kd model was sufficient to describe the sorption of Se(VI) in R-soil. On the contrary, for soil B, the study has shown that the Kd model, unlike the kinetic model, was inadequate to describe the pseudo-irreversible sorption of Se(VI), caused by the formation of ISC. Due to the supply of nutrients for microorganisms, it has been shown that biotic mechanisms predominated in soil B, due to the utilization of cellulose dialysis bags. However, abiotic mechanisms took places in soil B, too.

The studies on pure phases have shown that only aluminum hydroxide (pH 5.2 and 8) and goethite (pH 5.2) could sorb Se(VI), respectively in a pseudo-irreversible and reversible way (for  $[\text{Se(VI)}] < 10^{-6}$  mol/L).

Moreover, it has been shown that, in both soils, the addition of some pure phases (goethite and aluminum hydroxide), could cause an increase or a decrease of the sorption of Se(VI) with respect to the one expected (additivity reaction).

This study has shown that, knowing only the element composition of the soil, it is not sufficient to evaluate the sorption of selenate without any experimentation.

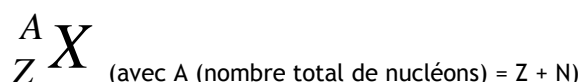


# INTRODUCTION GENERALE

## 1 CONTEXTE GENERAL : LA PROBLEMATIQUE DES DECHETS RADIOACTIFS EN FRANCE

### 1.1 RAPPEL SUR LA RADIOACTIVITE

La matière est constituée d'atomes dont les noyaux (symbolisés par X) contiennent des protons (symbolisés par Z) et des neutrons (symbolisés par N).



Deux atomes sont dits isotopes s'ils ont le même nombre de protons (Z ; aussi appelé numéro atomique). Différents isotopes du même élément se caractérisent par le nombre de nucléons. Un isotope est dit stable, lorsque le nombre de protons et le nombre de neutrons engendrent une cohésion ne nécessitant pas au noyau de libérer de l'énergie pour devenir plus stable. A contrario, lorsque la cohésion n'est plus possible au sein du noyau, l'atome est dit instable ou radioactif. Dans ce dernier cas, le noyau se réarrange et émet une particule énergétique pour se transformer en un noyau fils plus léger et plus stable.

Le noyau fils n'est donc plus un isotope du noyau mère (Z différent) et cela donne lieu à une filiation pour laquelle chaque descendant du noyau mère ne possède pas forcément les mêmes propriétés physico-chimiques entre eux. Par exemple, l'uranium 238 ( ${}^{238}_{92}\text{U}$ ), qui est l'élément le plus rencontré dans l'industrie électronucléaire, peut se transformer en thorium 234 ( ${}^{234}_{90}\text{Th}$ ), en palladium 134 ( ${}^{143}_{91}\text{Pa}$ ), etc. (Figure 1).

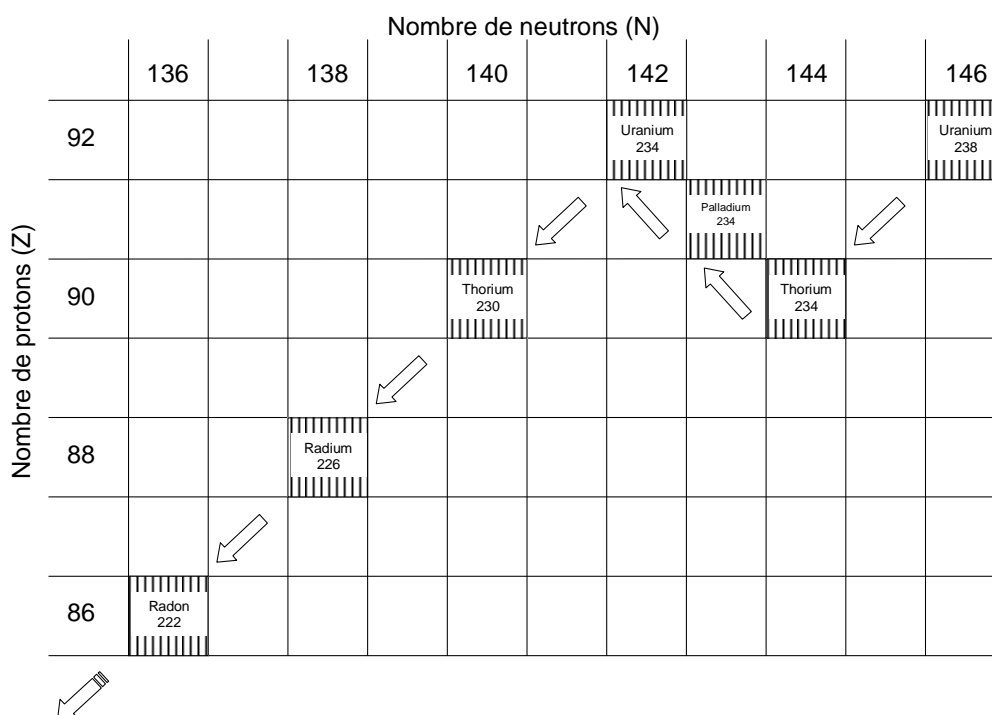


Figure 1 : filiation radioactive de l'uranium 238 jusqu'au radon 222

Chaque noyau radioactif peut être caractérisé (i) par le nombre de particules énergétiques émises par unité de temps (activité ; en becquerel (Bq), nombre de désintégration par seconde), (ii) par sa période radioactive (temps pour lequel la moitié des noyaux initiaux se sont dégradés) et (iii) par le type de particules émises ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc. ; pour plus de détails sur ces particules c.f. annexe 1.3.1).

Les dangers liés aux éléments radioactifs (radionucléides), pour les êtres vivants, peuvent donc être d'ordre chimique ou radiologique. Par exemple, les isotopes d'un élément, ont les mêmes propriétés chimiques et sont métabolisés de la même manière dans l'organisme, induisant potentiellement une toxicité pour l'organisme, en fonction de la concentration. De plus, chaque isotope peut avoir des propriétés radiologiques différentes, telles que l'énergie et la portée de la particule émise, pouvant causer des dommages plus ou moins importants sur les tissus biologiques. C'est pour ces raisons que toutes les précautions sanitaires doivent être prises afin d'éviter la mise en contact d'éléments radioactifs envers les organismes de la biosphère.

## 1.2 PRODUCTION ANNUELLE DE DECHETS RADIOACTIFS

Actuellement, 88 % de la production d'électricité en France est issue des 58 réacteurs nucléaires répartis sur 19 centrales. Ces réacteurs consomment en moyenne 1200 tonnes de combustible radioactif par an, dont environ 1000 tonnes de combustible d'uranium enrichi, 120 tonnes de combustible de type « MOX » (Mélange d'oxydes d' $UO_2$  et de  $PuO_2$ ) et 75 tonnes de combustible à l'uranium de retraitement enrichi. Malgré le retraitement de la majorité du combustible, environ 4 % ne peuvent être recyclés ce qui représente 48 tonnes annuelles (Figure 2).

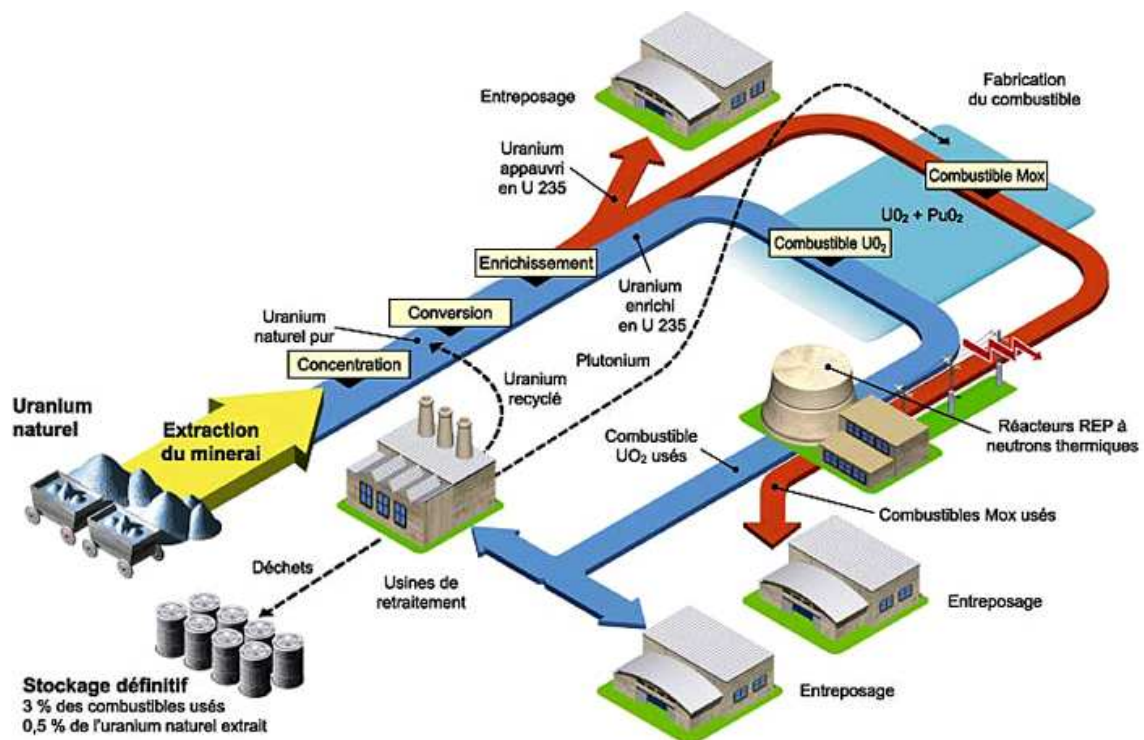


Figure 2 : schéma du devenir des matières nucléaires en France (selon le CEA : Commissariat à l'Energie Atomique)

Outre les déchets produits lors du fonctionnement normal des centrales nucléaires, les domaines tels que la Défense Nationale, les programmes de recherche, certaines industries ainsi que l'utilisation de matières radioactives dans le médical contribuent aussi à la production de déchets en France.

Selon l'ANDRA (Agence nationale pour le retraitement des déchets radioactifs ; présentation en annexe 1.1), chaque année en France, près de 1 153 000 m<sup>3</sup> de déchets radioactifs sont produits, ce qui représente l'équivalent, en volume, de 384 piscines Olympiques. Tout comme le tri sélectif des déchets ménagers, il est nécessaire de classer et de trier ces déchets radioactifs afin d'assurer une meilleure prise en charge, en toute sécurité vis-à-vis de la population.

### 1.3 CLASSIFICATION DES DECHETS RADIOACTIFS ET MODE DE GESTION

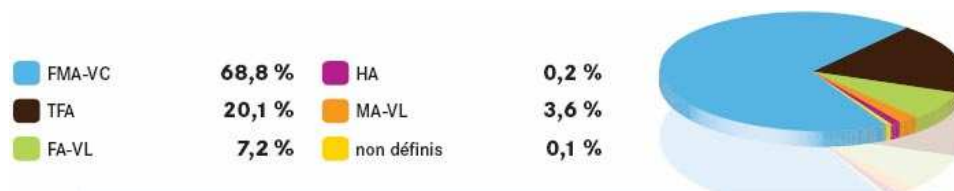
La classification des déchets radioactifs repose sur deux paramètres, l'activité radioactive et la période radioactive (plus de détails en annexe 1.3.2). Selon le critère d'activité, les déchets radioactifs peuvent être classés en quatre catégories i) très faible activité (TFA ; < 100 Bq/g), ii) faible activité (FA ; de 100 à 100 000 Bq/g), iii) moyenne activité (MA ; de 100 000 à 1 000 000 Bq/g) et iv) haute activité (HA ; > 1 000 000 Bq/g). En ce qui concerne la période, les déchets radioactifs sont classés en trois catégories i) vie très courte (VTC ; période radioactive inférieure à 100 jours), ii) vie courte (VC ; période radioactive entre 100 jours et 31 ans) et iii) vie longue (VL ; période radioactive supérieure à 31 ans).

Selon ces deux critères, les déchets radioactifs sont classés en six grandes « familles » de modes de gestion différents, schématisées sur la Figure 3.

Activité	Période		
	Très courte durée de vie < 100 jours	Courte durée de vie ≤ 31 ans	Longue durée de vie > 31 ans
Très faible activité		Stockage dédié en surface. Filières de recyclage	
Faible activité			Stockage dédié en subsurface à l'étude
Moyenne activité	Gestion par décroissance radioactive	Stockage de surface (Centre de stockage de l'Aube) sauf certains déchets tritiés et certaines sources scellées	Filières à l'étude dans le cadre de l'article 3 de la loi de programme du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et des déchets radioactifs
Haute activité		Filières à l'étude dans le cadre de l'article 3 de la loi de programme du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et des déchets radioactifs	

Figure 3 : schéma de classification des déchets radioactifs en France selon leur mode de gestion

Les déchets VC et VTC sont stockés en décroissance radioactive, jusqu'à ce que leur activité soit en dessous du bruit de fond naturel et représentent près de 90 % du volume annuel (Figure 4).



**Figure 4** : répartition du volume par type de déchets radioactifs en France (ANDRA fin 2007)

En ce qui concerne les déchets à vie longue, ils représentent environ 10 % du volume annuel et seront probablement destinés à être stockés en profondeur (500 m), dans des formations géologiques, selon l'article 3 de la loi du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et des déchets radioactifs.

La mise en service de ces centres de stockages profonds est prévu pour 2019 concernant les FA-VL et en 2025 concernant les MA et HA-VL. Dans l'attente, de nombreuses études de faisabilité s'échelonnent sur différents niveaux techniques de réalisation, allant de la stabilité géologique environnant potentiellement les centres de stockage, jusqu'à la résistance des matériaux de confinement à la corrosion (ANDRA, 2005).

En complément à ces études techniques, des études de risques liées à l'exposition des organismes à une éventuelle contamination sont aussi réalisées. Dans ce sens, selon le rapport sur les callovo-oxfordiens de l'ANDRA (2005), 3 éléments majeurs (iode :  $^{129}\text{I}$ , chlore :  $^{36}\text{Cl}$  et sélénium :  $^{79}\text{Se}$ ), issus de ces futurs stockages, sont considérés comme étant mobiles. Ceux-ci peuvent, en effet, se retrouver en contact avec la biosphère, en cas de fuite dans les eaux de nappe phréatique et pompage de ces eaux pour irriguer les champs ou pour la consommation comme eau potable.

C'est dans ce contexte que l'élément étudié dans cette étude a été le Se.

## 1.4 GENERALITES SUR LE SELENIUM

Le Se fut découvert en 1887 par J. Berzelius lors de l'étude de la méthode de préparation d'acide sulfurique à partir de roche soufrée. Les propriétés chimiques de ce nouvel élément se sont avérées ressembler à celles du tellure, de ce fait Berzelius lui donna le nom de « sélénium » du mot grec *selene*, la lune (le tellure étant dérivé de *tellus*, la terre). Le Se, de numéro atomique 34, est situé entre le soufre et le tellure dans le groupe 16 (ou VI A) et entre l'arsenic et le brome dans la 4<sup>ème</sup> période du tableau périodique des éléments (Figure 5).

1 H Hydrogène																	2 He Hélium
3 Li Lithium	4 Be Béryllium											5 B Bore	6 C Carbone	7 N Azote	8 O Oxygène	9 F Fluor	10 Ne Néon
11 Na Sodium	12 Mg Magnésium											13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Soufre	17 Cl Chlore	18 Ar Argon
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titane	23 V Vanadium	24 Cr Chrome	25 Mn Manganèse	26 Fe Fer	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Cuivre	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium	35 Br Brome	36 Kr Krypton
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdène	43 Tc Technétium	44 Ru Ruthénium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Argent	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Etain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode	54 Xe Xénon
55 Cs Césium	56 Ba Baryum	57-71 La Lanthane	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantale	74 W Tungstène	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platine	79 Au Or	80 Hg Mercure	81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astate	86 Rn Radon
87 Fr Francium	88 Ra Radium																
89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Américium	96 Cm Curium	97 Bk Berkélium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendélévium	102 No Nobélium	103 Lw Lawrencium			

Figure 5 : tableau périodique des éléments de Mendeleiev et emplacement du sélénium dans le groupe VI

Le Se est un oligoélément essentiel dans le corps humain, pour le bon fonctionnement de certaines enzymes (Johnson et al., 2000), toutefois la gamme entre carence et toxicité étant mince, il peut à forte dose entrainer des sélénoses toxiques (Barceloux, 1999).

A l'état naturel, il existe 6 isotopes stables, dont l'isotope majoritaire est le <sup>80</sup>Se (masse atomique molaire : 80 g/mol) et deux isotopes radioactifs les plus abondants d'origine anthropique, le <sup>79</sup>Se et le <sup>75</sup>Se. Les proportions de chacun d'entre eux au sein de la croûte terrestre sont référencées dans le Tableau 1. Les teneurs dans les sols sont comprises entre 0,1 et 100 µg/g<sub>sol</sub> suivant les régions (Séby et al., 1997), alors que dans les eaux de surface elles sont comprises entre 0,1 et 400 µg/L (Bujdos et al., 2005).



**Tableau 1 : proportion relative des isotopes du sélénium dans la croûte terrestre**

Isotope	Masse atomique (g/mol)	Abondance isotopique dans la croûte terrestre (%)		Période radioactive
<sup>74</sup> Se	73,922	0,9	stable	
<sup>75</sup> Se	74,923	0,0	radioactif	119,78 jours
<sup>76</sup> Se	75,919	9,4	stable	
<sup>77</sup> Se	76,920	7,6	stable	
<sup>78</sup> Se	77,917	23,8	stable	
<sup>79</sup> Se	78,960	0,0	radioactif	3,56.10 <sup>5</sup> ans
<sup>80</sup> Se	79,917	49,6	stable	
<sup>82</sup> Se	81,917	8,7	stable	

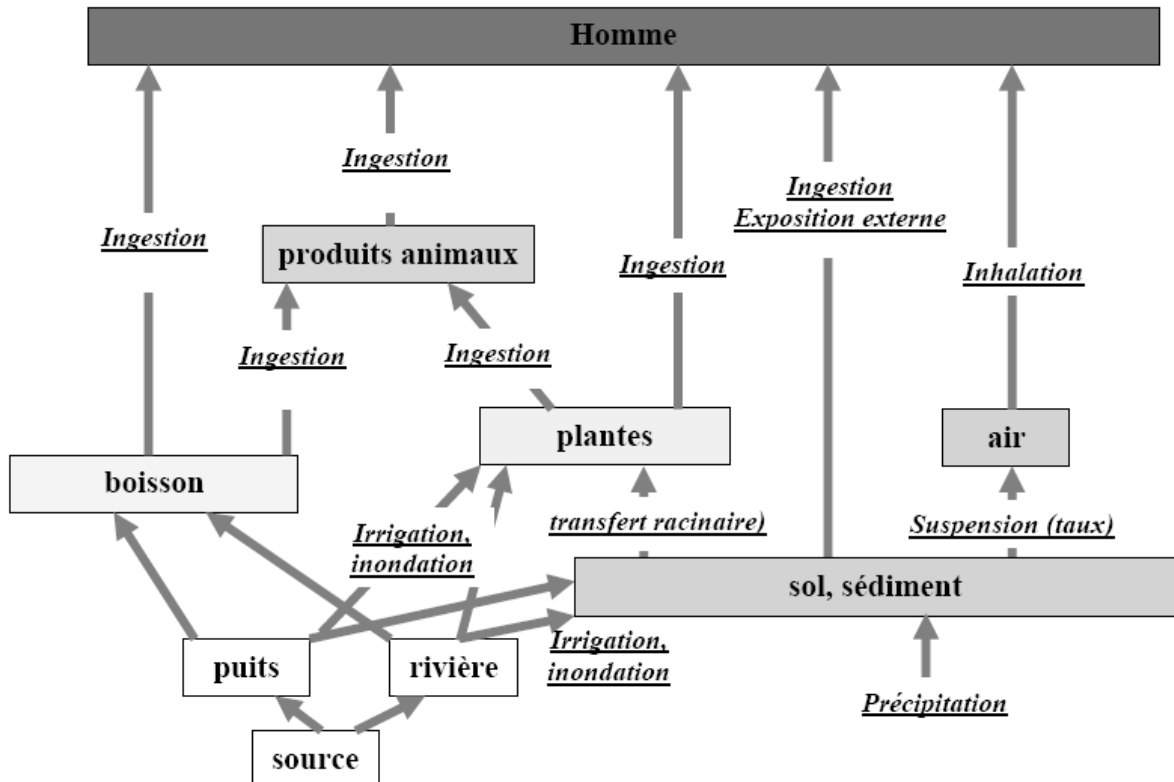
Outre l'existence des différents isotopes dans l'environnement, le Se peut être présent sous différents états redox : séléniure (Se(-II)), sélénium élémentaire (Se(0)), sélénite (Se(IV)) et séléniat (Se(VI)). Le Se natif (naturellement présent dans la croûte terrestre) est généralement retrouvé dans les horizons de surface (Levesque, 1974; Tokunaga et al., 1991; Wang and Gao, 2001) probablement sous les formes réduites Se(0) et Se(-II) (Kulp and Pratt, 2004). Cette fraction réduite du Se est relativement peu mobile car insoluble dans l'eau (Séby et al., 1998) et très stable, puisque certains horizons de sols dans lesquels ces formes ont été retrouvées datent du crétacé (entre -145 et -65 million d'années) (Kulp and Pratt, 2004). Il existe cependant des formes volatiles du Se(-II) (H<sub>2</sub>Se, DMSe, M<sub>2</sub>Se, etc. (Séby et al., 1998)), mais elles sont très minoritaires (< 4 % de volatilisation dans un sol contaminé en Se(IV) (Ashworth and Shaw, 2006; Chabroulet, 2007; Haudin et al., 2007)).

Les formes oxydées (Se(IV) et Se(VI)), qui sont généralement retrouvées sous la forme d'oxyanions (respectivement SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), sont relativement solubles dans l'eau (Ashworth and Shaw, 2006; Wang and Gao, 2001). Cependant, ces espèces peuvent interagir avec certaines phases potentiellement présentes dans un sol pour s'y sorber plus ou moins fortement, suivant la nature des complexes formés. En effet, certains auteurs ont montré que ces espèces pouvaient former deux types de liaisons à la surface des solides : les complexes de sphères internes (CSI) et les complexes de sphères externes (CSE) (Duc et al., 2003; Peak, 2006). Les CSI sont des liaisons covalentes et sont en général beaucoup plus fortes que les CSE qui sont des liaisons électrostatiques.

Par conséquent, en raison de leur solubilité potentielle et dans le contexte du stockage des matières nucléaires en couches géologiques profondes, les formes oxydées (Se(IV) et Se(VI)) ont été référencées par l'ANDRA (2005) comme étant les formes majoritaires, pouvant, en cas de fuite, être présentes dans les eaux de nappes phréatiques avoisinantes. Afin d'identifier les risques d'exposition, par le <sup>79</sup>Se, des organismes de la biosphère, il est donc nécessaire d'identifier les transferts potentiels de ce radionucléide, depuis les futurs centres de stockage jusqu'à la biosphère.

## 1.5 LES TRANSFERTS POTENTIELS DES RADIONUCLÉIDES LIÉS AUX FUTURS CENTRES DE STOCKAGE

En cas de contamination de la nappe phréatique, comme cela a été exposé précédemment, les formes Se(IV) et Se(VI) peuvent être remobilisées dans la biosphère, par pompage des eaux de nappe, pour l'irrigation des champs. Par conséquent, cette source de contamination peut toucher différents compartiments de la biosphère jusqu'à l'Homme, comme l'illustre le schéma de la Figure 6.



**Figure 6** : schéma représentant les voies de mobilité des radionucléides potentiellement présents dans les eaux de nappe phréatique (source) dans le contexte du stockage en couches géologiques profondes (ANDRA, 2005)

En termes de risque d'exposition aux radionucléides, le sol est un compartiment important, qui (i) contrôle le transfert de ces éléments au sein des autres compartiments de la biosphère, (ii) contrôle le temps d'exposition externe des organismes de la biosphère et (iii) est le compartiment le plus accumulateur (avec les sédiments aquatiques). En effet, si la cinétique d'interaction du Se avec le sol est petite par rapport à la cinétique de migration de l'eau contaminée dans le sol, alors il est considéré comme mobile et se retrouvera dans les eaux de nappe phréatique. A contrario, si la cinétique d'interaction avec le sol est grande devant la cinétique de migration de l'eau contaminée dans le sol, la migration du Se sera ralentie ou stoppée, suivant la nature des interactions (CSE et/ou CSI). Cela peut donc engendrer une accumulation dans le sol et un risque d'exposition.

Outre les expositions externes, les formes mobiles (Se(IV) et Se(VI)), plus biodisponibles de part leur labilité, peuvent être ingérées par les plantes (Terry et al., 2000). En l'internalisant, la plante qui est consommée par les animaux, assure un passage et une accumulation potentielle du <sup>79</sup>Se dans la chaîne trophique, induisant un risque radiochimiotoxique. Par conséquent, l'évaluation du risque d'exposition et d'ingestion du Se par les organismes de

la biosphère nécessite, entre autre, une connaissance approfondie du devenir des différentes formes du Se au sein des horizons de surface du sol, qui est un maillon important en termes de transferts dans la biosphère.

## 2 PROBLEMATIQUE DE CETTE ETUDE

### 2.1 LE MODELE ACTUELLEMENT UTILISE POUR EVALUER LA MOBILITE D'UN ELEMENT DANS LE SOL

Actuellement, l'outil utilisé et préconisé par l'AIEA (Agence Internationale de l'Energie Atomique), permettant d'évaluer la mobilité d'un élément dans le sol est un modèle qui intègre un couplage entre un module hydrodynamique, lié à la mobilité de la solution qui percole dans le sol et un module chimique (Équation 2) lié à la sorption de l'élément dans le sol (AIEA, 2010; Baes III and Sharp, 1983; Roussel-Debet and Colle, 2005). Une constante de lessivage est ainsi calculée ( $\lambda$ , temps<sup>-1</sup>; Équation 1) et permet de déterminer le temps moyen de résidence de l'élément dans une hauteur de sol donnée (Baes III and Sharp, 1983; Kirchner, 1997; Toso and Velasco, 2001).

*Équation 1 : constante de lessivage*

$$\lambda = \frac{V_w}{h(\theta + \rho Kd)}$$

$V_w$  : vitesse de la solution (L.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>)

$\theta$  : degré de saturation en eau du sol (L.m<sup>-3</sup>)

$\rho$  : densité de sol (kg.dm<sup>-3</sup>)

$h$  : profondeur du sol (m)

*Équation 2 : coefficient de partage*

$$Kd = \frac{q_{solide}}{C_{solution}}$$

$q_{solide}$  : quantité sorbée sur le solide (mol.kg<sup>-1</sup>)

$C_{solution}$  : concentration de l'élément en solution (mol.L<sup>-1</sup>)

Ce modèle présente cependant des limites en raison de simplifications associées au module chimique (ou modèle)  $Kd$  exposé à l'Équation 2. En effet, la sorption de l'élément dans le sol doit être instantanée, totalement réversible et linéaire avec la concentration de la solution de contamination. Une sorption instantanée implique une cinétique de sorption très rapide par rapport au pas de temps de calcul considéré pour évaluer la mobilité de l'élément dans le sol, tandis qu'une linéarité de sorption implique que le solide n'est jamais saturé, quelle que soit la concentration de l'élément en solution. De plus, une sorption totalement réversible d'un élément dans un sol signifie que l'élément, sorbé à la surface du sol, peut facilement se désorber suite à un lessivage par une eau non contaminée (ex. eau de pluie). A contrario, une fraction sorbée de manière irréversible n'est pas sensible à ce type de lessivage.

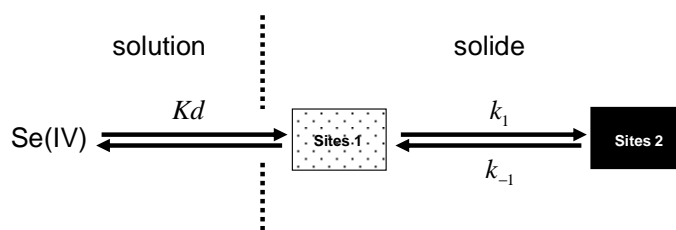
L'irréversibilité est cependant très relative à l'échelle de temps considéré (Limousin et al., 2007). En effet, dans le cas où la cinétique de sorption d'un élément sur un solide est très grande par rapport à sa cinétique de désorption, l'élément ne serait pas sensible au lessivage sur une courte échelle d'observation et devrait être considéré comme irréversiblement sorbé. Néanmoins, sur le très long terme et en raison d'une cinétique lente de désorption, la quantité désorbée ne pourrait être négligeable, impliquant que l'élément n'est pas irréversiblement sorbé. Par conséquent, il serait plus juste de parler de pseudo-irréversibilité lorsque les phénomènes cinétiques de sorption sont très rapides par rapport aux cinétiques de désorption au sein du solide.

## 2.2 PROBLEMATIQUE LIE AU SELENIUM ET OBJECTIFS DE CE TRAVAIL

Dans le cas du Se, il a été montré que les formes réduites (Se(-II) et Se(0)) étaient généralement fixées dans le sol et par conséquent, ne sont pas sensibles au lessivage par une eau de pluie et ne sont donc pas mobiles suivant l'échelle de temps d'observation considérée. Tandis que les espèces redox Se(IV) et Se(VI) sont solubles, mais peuvent former des CSE et des CSI, ayant un rôle certain par rapport à la sorption de manière réversible ou pseudo-irréversible dans le sol. En effet, certains auteurs (Ladeira and Ciminelli, 2004), associent la formation de CSE à une sorption rapide et totalement réversible et par conséquent sensible au lessivage, tandis que la formation de CSI serait liée à une sorption beaucoup moins réversible et donc moins sensible au lessivage. Il est donc possible d'émettre l'hypothèse que la formation de CSI puisse engendrer une sorption de manière pseudo-irréversible. Dans ce sens, cela engendrerait un biais sur l'évaluation de la mobilité du Se au sein d'un sol, avec l'utilisation du modèle  $K_d$  et en cas de contamination suivie d'un lessivage, puisque l'hypothèse de réversibilité n'est pas tout le temps vérifiée.

Dans le cas du Se(IV), un modèle alternatif au modèle  $K_d$  (modèle EK), en cours de finalisation au laboratoire, a été proposé pour décrire sa mobilité dans les sols, en tenant compte, tout comme dans les études de Lee et al (2009) et de Van Genuchten et Wagenet (1975), d'une fraction sorbée instantanément et réversiblement et d'une fraction cinétiquement contrôlée (Figure 7). Le modèle EK a été adapté pour le Se(IV) à partir des études de Van Genuchten et Wagenet (1989). Contrairement au modèle  $K_d$ , ce modèle permet en plus de décrire une sorption pseudo-irréversible et non instantanée. En effet, selon la valeur du paramètre  $k_1$  par rapport au temps d'observation, les sites 2 peuvent être considérés comme des sites sur lesquels le Se est sorbé pseudo-irréversiblement.

En raison des nombreuses études qui existent déjà sur le Se(IV) (Duc et al., 2006; Hiemstra et al., 2007; Neal et al., 1987a; Neal et al., 1987b; Sharmasarkar and Vance, 2002; Sposito et al., 1988), cette étude se focalisera sur le Se(VI).



**Figure 7** : schéma du modèle EK ;  $K_d$  (L/kg) correspond au coefficient de partage entre les sites 1 du solide absorbant et la solution ;  $k_1$  et  $k_{-1}$  ( $h^{-1}$ ) correspondent aux paramètres cinétiques d'ordre 1 décrivant la sorption et la désorption impliquant les sites 2 du solide

Par conséquent, l'utilisation du modèle  $K_d$ , pour décrire la mobilité d'un élément dans le sol, nécessite de vérifier les hypothèses qui lui sont associées. Dans le cas où ces hypothèses n'étaient pas vérifiées, un modèle alternatif, qui en tient compte, doit être utilisé. Dans ce sens, l'objectif de cette étude a donc été de proposer une méthodologie expérimentale permettant de vérifier les hypothèses associées au modèle  $K_d$  vis-à-vis de la sorption du Se(VI) sur deux sols différents. De plus, une revue bibliographique sur son comportement dans le sol et les phases

organiques et minérales, pouvant potentiellement se trouver dans un sol, a été effectuée. Ceci a permis d'identifier les mécanismes de sorption (induisant ou pas une sorption pseudo-irréversible) ainsi que la nature des complexes formées entre le Se(VI) et le sol (CSE et CSI), afin de proposer un modèle alternatif au modèle Kd et au besoin, au modèle EK, qui soit cohérent avec les observations de la littérature.

Suite à la revue bibliographique (chapitre I) et la présentation des matériaux et méthodes utilisés (chapitre II), les résultats et discussions sont divisés en 4 chapitres :

- mise en évidence des lacunes du modèle Kd pour décrire la sorption du Se(VI) dans les sols et évaluation des différents mécanismes de sorption du séléniate (chapitre III)
- acquisition des paramètres du modèle alternatif proposé (chapitre VI)
- identification des phases réactives d'un sol vis-à-vis du séléniate par analogie avec le comportement du séléniate avec des phases pures (chapitre V),
- confrontation du modèle Kd et du modèle alternatif pour décrire le comportement du séléniate sur un scénario proposé par l'ANDRA (chapitre VI)

Enfin un dernier chapitre conclue ce travail et en présente les perspectives.



# CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

## 1 GENERALITES SUR LE SOL

L'horizon surfacique du sol est composé de phases minérales (90 à 99 % en masse) et de phases organiques (0,2 à 10 % en masse) dont les proportions et la nature varient fortement d'un milieu à un autre (Brady, 1990), ainsi qu'avec la présence et la nature des microorganismes.

### 1.1 LES PHASES MINERALES

Il existe trois catégories majoritaires dans le sol : les silicates, les oxydes métalliques (au sens large) et les carbonates. Les silicates sont des oxydes de silice qui ont des structures très diverses (unités isolées : ex. olivine ; chaîne : ex. pyroxène ; feuillet : ex. smectite) et sont souvent associés à des cations métalliques tels que l'aluminium, le fer ou le magnésium (Sposito, 1989). Les oxydes, oxyhydroxydes et hydroxydes les plus importants et très abondants dans les sols sont la gibbsite (oxyde d'aluminium), la goethite et l'hémathite (oxydes de fer) ainsi que la birnessite et la lithiophorite (oxydes de manganèse). Les carbonates les plus abondants sont les carbonates de calcium (calcite) et les carbonates de magnésium (dolomite). Ceux-ci peuvent coprécipiter avec d'autres métaux (exemple : calcite magnésienne) ou former un revêtement sur d'autres minéraux (coating) en changeant ainsi leurs propriétés de surfaces (Sposito, 1989).

En fonction de la composition des sols en ses différentes phases décrites ci-dessus, les propriétés de surfaces peuvent fortement varier suivant le pH et le potentiel redox. En effet, les groupements hydroxyles associés aux cations métalliques leur confèrent une charge négative au dessus d'une valeur de pH nommée  $pH_{ZPC}$  (ZPC : Zero Point Charge) et une charge globalement positive en dessous (Taubaso et al (2004) ; la charge étant nulle pour  $pH = pH_{ZPC}$ ). Par conséquent, le Se(VI) et le Se(IV), qui sont sous la forme d'oxyanion, auront une meilleure affinité envers un sol dont le pH du milieu est inférieur au  $pH_{ZPC}$ .

### 1.2 LES PHASES ORGANIQUES

En ce qui concerne la matière organique ou phase organique du sol, elle correspond à tout ce qui est constitué de carbone organique, qu'il soit vivant ou non vivant (insectes, plantes, humus, microorganismes...) (Pansu and Gautheyrou, 2003). L'humus est un terme plus précis qui regroupe l'ensemble de la matière organique non vivante du sol (en dehors de fragments grossiers), soit en moyenne 2 à 8 % en masse de matière organique issue de la dégradation du vivant (animaux, végétaux, et bactéries) (Pansu and Gautheyrou, 2003). L'humus peut être classé en deux catégories, les substances humiques et les substances non humiques. Les substances non humiques correspondent à la fraction de matière organique dont les caractéristiques bio-physicochimiques sont reconnaissables (exemple : les hydrates de carbone, les protéines, les acides aminés, les lipides, etc.). Les substances humiques sont issues de la transformation chimique ou biologique (altération, polymérisation, etc) de la matière organique du sol. Ces dernières peuvent être plus ou moins solubles en solution aqueuse, ce qui permet de les sous classer en trois catégories suivant leur capacité de solubilisation à différents pH. Le diagramme de la Figure 8, expose la



synthèse des différentes catégories de la matière organique du sol. En raison de cette solubilisation potentielle, les substances humiques peuvent être une source de transport colloïdal vis-à-vis des éléments sorbés dessus.

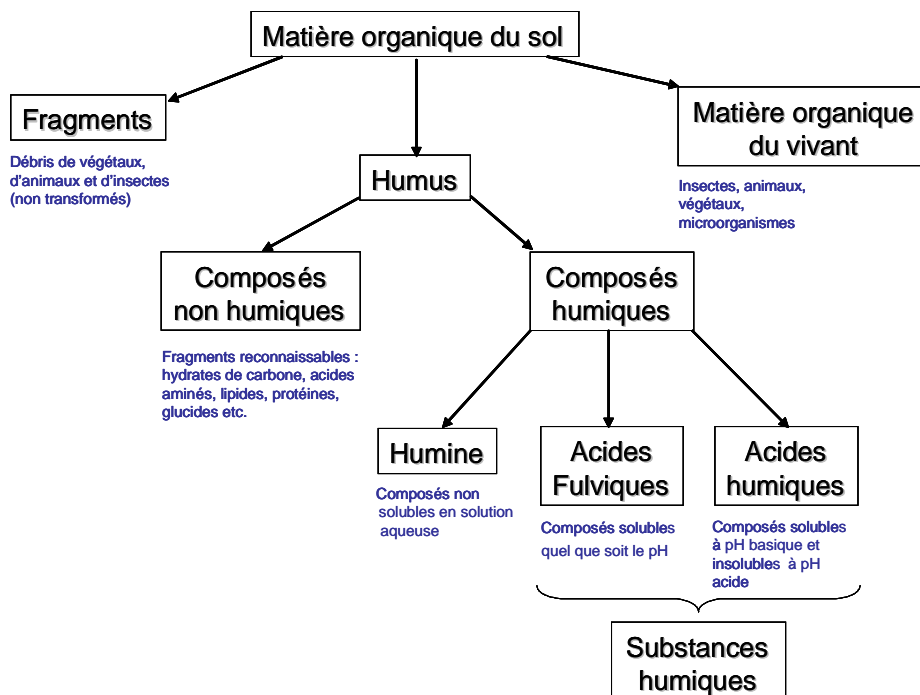


Figure 8 : diagramme des différentes catégories de matière organique dans un sol (Pansu and Gautheyrou, 2003)

### 1.3 LA MICROBIOLOGIE

Pour croître et construire ses composants organiques, la plupart des microorganismes ont besoin principalement d'énergie et de carbone. Il est donc possible de classer ces microorganismes en fonction de leur source énergétique et/ou de carbone. La source d'énergie peut être soit lumineuse (phototrophie), soit chimique (chimiotrophie). Dans ce dernier cas beaucoup plus général pour les microorganismes du sol, l'énergie est obtenue par des réactions d'oxydo-réduction mettant très généralement en jeu des composés organiques (chimio-organotrophie) ou plus rarement exclusivement des composés minéraux (chimio-lithotrophie). Concernant les sources de carbone de constitution, certains microorganismes sont capables d'utiliser directement le carbone inorganique sous ses formes  $\text{CO}_2$  ou  $\text{HCO}_3^-$  (atmosphérique ou dissous) pour fabriquer leurs composés organiques de constitution ; ils sont dit autotrophes.

Les processus chimio-organotrophiques reposent sur des réactions redox entre la matière organique réductrice et des accepteurs électroniques, privilégiant l'utilisation des accepteurs les plus oxydants. L'utilisation de ces accepteurs oxydants interviendrait donc théoriquement avec l'utilisation séquentielle des accepteurs terminaux d'électrons suivant :  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$  (du plus oxydant au plus réducteur) (Sposito, 1989). Les réactions de cette séquence peuvent être simultanées et dépendent de différents processus ainsi que de la biodiversité fonctionnelle des microorganismes. La plupart des réactions d'oxydo-réduction ne se font pas entre les couples oxydant/réducteur évoqués (par exemple  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ), mais entre un couple oxydant/réducteur minéral et le couple matière organique/ $\text{CO}_2$ . Il n'y a donc pas de « sens » interdit ou obligatoire mais presque toutes les réactions sont thermodynamiquement possibles quel que soit le niveau d' $\text{O}_2$ .

En résumé, le sol est un milieu complexe, composé de différentes phases minérales et organiques et dans lequel de nombreux mécanismes, pouvant avoir un rôle sur la mobilité du Se, s'opèrent. Afin d'étudier les interactions entre le Se(VI) et ces différentes phases, celles-ci seront présentées dans le paragraphe suivant en fonction de leur affinité envers le Se(VI).

## **2 INTERACTION DU SELENIUM AVEC LES PHASES CONSTITUANT UN SOL**

### **2.1 REACTIVITE DES (ALUMINO)SILICATES ET DES CARBONATES**

Parmi les différentes phases potentiellement présentes dans un sol et présentées dans le paragraphe précédent (silicates, carbonates, oxydes métalliques et matière organique), la présence de carbonates devrait augmenter la quantité de Se(VI) sorbée dans un sol. En effet, Wijnja et Schulthess (2000a) ont montré que l'adsorption de Se(VI) sur un oxyde d'aluminium coaté par de la calcite, augmentait avec la quantité de carbonates dans le milieu, jusqu'à un seuil pour lequel l'adsorption diminuait. Par conséquent, les carbonates améliorent l'adsorption du Se(VI), mais ne sont pas des phases porteuses au sens strict puisque l'adsorption du Se(VI) n'est pas linéaire avec la quantité de carbonates présente dans le milieu.

De même que les silicates ne sont pas des phases potentiellement porteuses envers le Se(VI) selon Dhillon et Dhillon (1999), car ces auteurs ont montré qu'il y avait une augmentation de l'adsorption du Se(VI) avec la diminution du ratio  $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$  dans le sol ( $\text{R}_2\text{O}_3$  représente les sesquioxydes métalliques). A contrario, concernant les aluminosilicates, selon Dhillon et Dhillon (1999), les kaolinites sorbent plus d'éléments anioniques que les smectites (type montmorillonite) en raison du plus grand nombre de groupements OH en leur surface. De plus, Goldberg et Glaubig (1988) ont montré que le Se(VI) n'avait aucune affinité envers la montmorillonite quel que soit le pH dans la gamme de 2 à 12 alors que Bar-yosef et Meek (1987) ont montré qu'il était possible que le Se(VI) puisse se sorber sur ce type d'argile dans la même gamme de pH. Les différences de réactivité concernant les argiles dépendent certainement du degré de substitution métallique faisant augmenter la charge nette positive. En effet Charlet et al (2007) ont montré qu'avec un ajout croissant de fer dans une solution contenant de la montmorillonite, la quantité de Se(IV) adsorbée augmentait considérablement en raison de la formation de complexes ternaires Argile-fer-Se(IV). Le Se(VI), pourrait être influencé, de la même manière que le Se(IV), par leur présence au sein des argiles.

### **2.2 REACTIVITE DES OXYDES METALLIQUES**

Les oxydes de fer et d'aluminium font partie des phases les plus réactives. Quelques auteurs ont mené des études sur la réactivité fer/Se (Duc et al., 2003; Lo and Chen, 1997; Martinez et al., 2006; Rovira et al., 2008; Wijnja and Schulthess, 2002; Zhang et al., 2005) dont les formes les plus étudiées (et les plus couramment rencontrées dans l'environnement), sont la goéthite (oxyde de fer III ;  $\text{FeO}(\text{OH})$ ), l'hématite (oxyde de fer III ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la magnétite (oxyde de fer II et III ;  $\text{Fe}^{(II)}\text{OFe}^{(III)}_2\text{O}_3$ ) et le fer élémentaire ( $\text{Fe}(0)$ ) (Tableau 2).

Dans le but de comparer la réactivité des solides entre eux, il a été nécessaire de normaliser les valeurs de Kd par rapport à la surface spécifique des solides. La détermination de Kd a été effectuée pour un pH = 4, lorsque cela était possible, ceci pour deux raisons. i) dans certains articles, le Kd n'a pu être déterminé que pour cette valeur de pH ((Lo and Chen, 1997; Martinez et al., 2006; Rovira et al., 2008) ; ligne n° 4, 8, 9 et 14 du Tableau 2) ce qui a permis par exemple d'avoir la valeur de Kd pour la magnétite, puisqu'aucune autre étude n'existe pour d'autre valeur de pH. ii) A pH = 4, la réactivité est maximale chez certains solides ((Duc et al., 2003; Schulthess and Hu, 2001) ; ligne n° 7 et 16). Il est cependant nécessaire d'être très critique sur cette classification en raison du rôle

important du pH sur la charge de surface des solides. Par exemple à pH = 4, les oxydes de manganèse ne peuvent sorber le Se(VI) en raison de leurs faibles  $pH_{ZNPC}$ , ce qui leur confère une charge de surface globalement négative au dessus de pH = 1,5 (Balistrieri and Chao, 1990).

**Tableau 2 : valeurs de Kd entre le Se(VI) et les oxydes recensés dans la littérature (comparaison avec le Se(IV))**

Ligne n°	Phases pures	Surface spécifique du solide (m <sup>2</sup> /g)	Matrice de fond	pH	[Se] <sub>i</sub> (M)	Kd Se(IV) (L/m <sup>2</sup> )	% Se(IV) adsorbé	Kd Se(VI) (L/m <sup>2</sup> )	% Se(VI) adsorbé	Auteur	
1	PHOSPHO-CALCITE	Hydroxyapatite	70	NaNO <sub>3</sub> 0,01 à 0,1 M	2 à 12	4.10 <sup>-4</sup>	10 <sup>2</sup> (pH8)	-	pas de sorption	(Duc et al., 2003) *	
2		Fluorapatite	0,13		2 à 12	4.10 <sup>-4</sup>	7,5.10 <sup>-3</sup> (pH5)	-			
3	FER	Goethite	20	NaCl 0,1 M	4	4.10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-1</sup>	-	-	(Rovira et al., 2008) ***	
4			2,01		4	4.10 <sup>-4</sup>	9,6.10 <sup>-2</sup>	49	2,5.10 <sup>-3</sup>		2
5		76	NaCl 0,01 M	6,5	2.10 <sup>-4</sup>	-	-	1,5.10 <sup>-3</sup>	50	(Wijnja and Schulthess, 2002) ***	
6						NaCl 0,01 M + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 2.10 <sup>-4</sup> M	-	-	4,5.10 <sup>-3</sup>		75
7		Hématite	8,4	NaNO <sub>3</sub> 0,01 à 0,1 M	4	4.10 <sup>-4</sup>	3,6.10 <sup>-1</sup>	-	8,3.10 <sup>-3</sup>	-	(Duc et al., 2003) *
8			0,38	NaCl 0,1 M	4	4.10 <sup>-4</sup>	1,5.10 <sup>-1</sup>	22	1,6.10 <sup>-2</sup>	3	(Rovira et al., 2008) ***
9		Magnétite	0,89	eau UHQ	4	4.10 <sup>-4</sup>	7,9.10 <sup>-3</sup>	4	10 <sup>-2</sup>	4	(Martinez et al., 2006) ***
10		Fe(0) (système ouvert)	1,63	Cl <sup>-</sup> 0,01 M	libre (entre 5,9 et 9,5)	1,3.10 <sup>-5</sup>	-	-	2,7	93	(Zhang et al., 2005) ***
11				SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 0,01 M			-	-	8,1.10 <sup>-2</sup>	100	
12				Cl <sup>-</sup> 0,01 M			-	-	2,6.10 <sup>-1</sup>	97	
13	Fe(0) (système fermé)		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 0,01 M			-	-	10 <sup>-2</sup>	56		
14	Oxyde de fer coaté sur des grains de sable	-	0,0001-0,01N de NaNO <sub>3</sub> ou Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4	1,7.10 <sup>-3</sup>	-	99	-	83	(Lo and Chen, 1997) ***	
15				6,5		-	88	-	82		
16	ALUMINIUM	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (surface bayerite H <sub>2</sub> AlO <sub>3</sub> )	100	NaCl 0,1 M	4	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>2</sup>	79	3.10 <sup>-3</sup>	93	(Schulthess and Hu, 2001) *
17			100	NaCl 0,01 M	6,9	10 <sup>-3</sup>	-	-	6,2.10 <sup>-4</sup>	52	(Wijnja and Schulthess, 2000a) *
18		NaCl 0,01 M + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 10 <sup>-3</sup> M	-	-			1,9.10 <sup>-2</sup>	97			
19		Oxyde d'aluminium coaté sur des grains de sable	0,2	NaCl 0,1 M	4,9	1,7.10 <sup>-3</sup>	-	-	1,1.10 <sup>-1</sup>	69	(Kuan et al., 1998) ***
20	6,5				-		-	4,5.10 <sup>-2</sup>	47		
21	MANGANESE	dioxyde de manganèse	290	KCl 0,1 M	4 à 11	7,1.10 <sup>-7</sup>	-	100 % de pH 4 à 6	pas de sorption	(Balistrieri and Chao, 1990) **	

\* valeurs estimées graphiquement ; \*\* valeurs données par l'auteur ; \*\*\* valeurs recalculées

Par ordre de réactivité relative vis-à-vis du Se(VI), le Fe(0) est 15 fois plus absorbant que l'hématite, 25 fois plus que la magnétite et 100 fois plus que la goethite. Les oxydes d'aluminium, tels que la bayerite (Al(OH)<sub>3</sub>), sont tout aussi réactifs que certains oxydes de fer (réactivité comparable à la goethite) mais moins d'études leur sont consacrées par rapport à ceux-ci (Kuan et al., 1998; Schulthess and Hu, 2001; Wijnja and Schulthess, 2000a).

En comparant la réactivité des différents solides, présentés dans le tableau ci-dessus, vis-à-vis du Se(IV) et vis-à-vis du Se(VI), il est possible de constater une meilleure affinité du Se(IV) envers ceux-ci, ce qui en cas de réduction du Se(VI) en Se(IV), aurait un rôle sur sa mobilité dans le sol. En effet, la goéthite est 40 fois plus absorbant envers le Se(IV) qu'envers le Se(VI), la bayerite 10 fois plus, l'hématite 9 fois plus et la magnétite 1,3 fois moins. La réactivité d'un solide est donc très dépendante de l'état d'oxydation du Se ainsi que de la nature du solide (Figure 9). Tout ceci signifie donc que le Se(VI) serait plus mobile que le Se(IV).

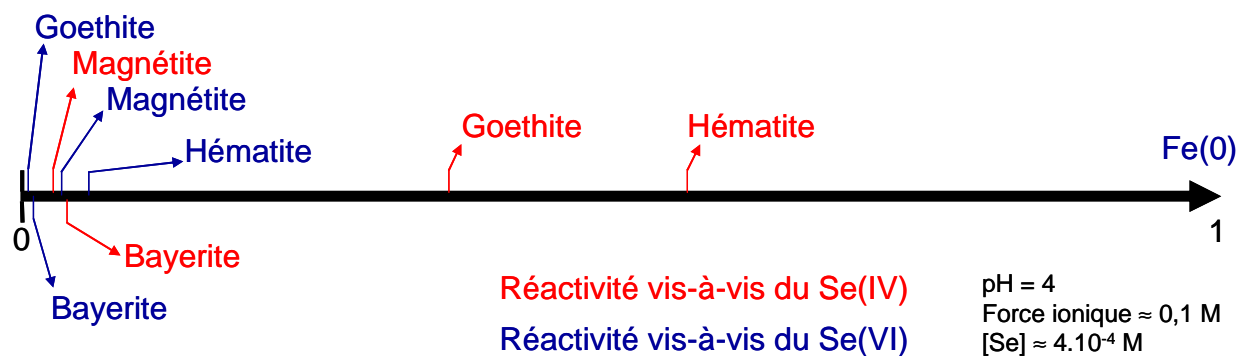


Figure 9 : échelle des réactivités de sorption relatives, par rapport au  $K_d$ , des minéraux métalliques vis-à-vis du Se (Se(IV) et Se(VI))

## 2.3 REACTIVITE DE LA MATIERE ORGANIQUE

En ce qui concerne la matière organique, les seules expériences effectuées vis-à-vis du Se(VI), concernent la matière organique soluble naturelle telle que les substances humiques (SH) ou des molécules purifiées de faible poids moléculaire (Bruggeman et al., 2007; Kamei-Ishikawa et al., 2007). Ces études montrent que le Se(VI) ne présente aucune affinité envers les SH, même après 3 mois de mise en contact. Selon ces auteurs, les SH utilisés qui n'ont pas été purifiées, contiennent une fraction minérale sur laquelle le Se(VI) pourrait se fixer. Le recouvrement de ces impuretés minérales par la matière organique en excès (recouvrement des minéraux par les SH), entraîne une compétition entre cette matière organique et le Se(VI) vis-à-vis des minéraux sans recouvrement, ce qui engendre l'absence de sorption du Se(VI). Neal et Sposito (1991) ont pourtant montré que l'ajout de matière organique sous forme de dextrose dans un sol sédimentaire de la vallée de San Joaquin (USA), avait pour effet de diminuer la quantité de Se(VI) libre et d'augmenter la quantité de Se-organique. Il est possible que la qualité de la matière organique ait un rôle important sur sa réactivité vis-à-vis du Se(VI) (Coppin et al., 2006).

De plus la présence de matière organique dans un sol favoriserait le développement de la flore microbienne, ayant un effet potentiel sur l'immobilisation du Se (Øgaard et al., 2006). En ce qui concerne le Se(VI), les données insuffisantes de la littérature ne permettent pas de calculer une valeur de  $K_d$  pouvant être comparée avec les valeurs des phases minérales (absence d'information sur les surfaces spécifiques), néanmoins quelques auteurs ont montré que la matière organique (sous la forme humifiée) est une phase relativement réactive envers celui-ci (Chabroullet, 2007; Coppin et al., 2009; Coppin et al., 2006).

Par conséquent, la présence de matière organique dans un sol peut induire des effets antagonistes par rapport à la mobilité du Se(IV) et du Se(VI). Le coating, pouvant potentiellement masquer les sites solides, disponibles vis-à-vis du Se(IV) et du Se(VI), peut probablement induire une augmentation de la mobilité de ces formes du Se dans un

sol. De plus, bien que le Se(IV) puisse avoir une affinité envers la matière organique (ex. complexes ternaires), cette dernière peut se solubiliser en fonction du pH (Eyheraguibel, 2004), impliquant la mobilité de l'élément sorbé dessus.

A contrario, la mobilité de ces formes du Se peut certainement diminuer en fonction de la qualité de la flore microbienne. Par conséquent les mécanismes géochimiques, induits par la présence de matière organique, iraient en faveur d'une augmentation de la mobilité du Se(IV) et du Se(VI) dans le sol, tandis que les mécanismes biotiques iraient en faveur d'une diminution de la mobilité.

En résumé, l'ensemble de ces études ont permis de classer les différentes phases en fonction de leur importance vis-à-vis de la sorption du Se(VI) (et en cas de réduction, du Se(IV)) et ont montré que les phases, potentiellement présentes dans un sol, les plus sorbantes, étaient les oxydes de fer et d'aluminium. Cependant, afin de faire le lien entre cette réactivité et la sorption pseudo-irréversible du Se(VI), les mécanismes qui jouent un rôle sur cette dernière sont présentés dans le paragraphe suivant.

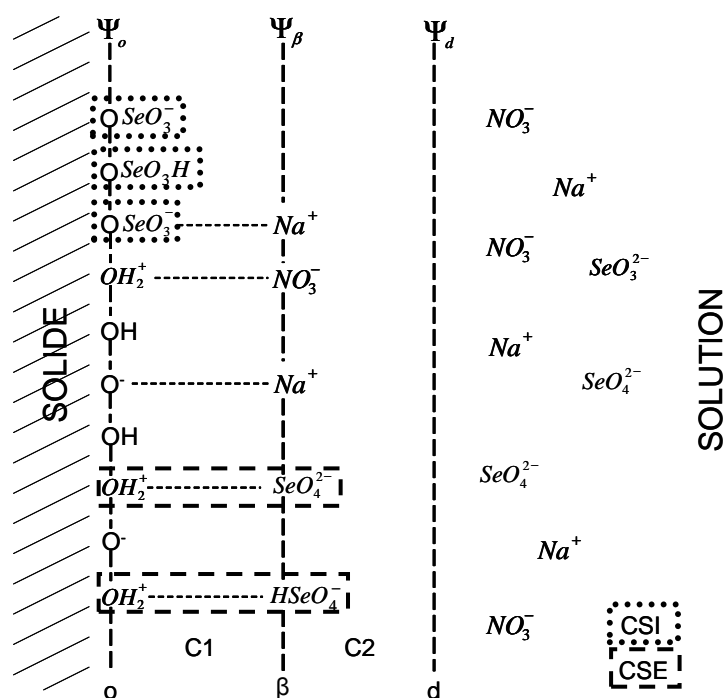
## 3 LES MECANISMES D'INTERACTION DU SELENIUM AVEC UN SOL

### 3.1 LA NATURE DES COMPLEXES FORMES SUR LE SOLIDE

#### 3.1.1 DESCRIPTION DES COMPLEXES FORMES A LA SURFACE DES SOLIDES ET PARAMETRES INFLUANTS

Comme cela a été présenté dans l'introduction, le Se(VI) peut former des CSE et des CSI à la surface des solides, ayant un rôle sur la sensibilité du Se sorbé vis-à-vis d'un lessivage. La différence entre les CSE et les CSI peut s'expliquer par le modèle triple couche qui permet d'avoir une représentation mécanistique du phénomène d'adsorption sur un solide (Hayes et al., 1987). Trois zones ou couches peuvent être différenciées à l'interface entre le solide et la solution (Figure 10)

- La couche o : surface du solide
- la couche  $\beta$  : distant de la surface du solide en fonction de la capacitance C1 (quantité de charge électrique stockée pour le potentiel électrique  $\Psi_\beta - \Psi_o$ )
- la couche d : distant de la couche  $\beta$  en fonction de la capacitance C2 (quantité de charge électrique stockée pour le potentiel électrique  $\Psi_d - \Psi_\beta$ ) et correspond à la limite d'interaction entre le solide et les éléments libres en solution



**Figure 10** : représentation schématique de l'adsorption du Se(IV) sur un solide en présence de l'électrolyte de fond  $\text{NaNO}_3$  : modèle triple couche selon Hayes et al (1987) ; CSI et CSE : complexes de sphères internes et complexes de sphères externes ;  $\Psi$  : potentiel électrique (V)

Comme cela a été montré dans l'introduction, le Se(VI) peut à la fois former des CSI et des CSE mais la proportion entre ces deux types de complexes varie en fonction du pH (Peak and Sparks, 2002; Wijnja and Schulthess, 2000b),

de la force ionique (Peak and Sparks, 2002; Su and Suarez, 2000), de la nature du solide (Peak and Sparks, 2002) et de l'état d'assèchement du solide (Manceau and Charlet, 1994; Su and Suarez, 2000; Wijnja and Schulthess, 2000b).

L'augmentation de la charge positive de surface du solide qui est induite par la baisse du pH, favoriserait la formation de CSI. En effet, cette augmentation, traduit par l'augmentation de la capacitance  $C_1$  ( $C_1 = \frac{Q}{\Psi_\beta - \Psi_o}$

avec Q : quantité de charges à la surface du solide), implique une diminution de la distance entre les couches o et B (James and Parks, 1982; Sahai and Sverjensky, 1997), augmentant les échanges entre le groupement  $\text{OH}_2^{1/2+}$  (à la surface du solide) et le ligand (Wijnja and Schulthess, 2000b) ce qui favoriserait la formation de CSI. L'effet du pH sur les interactions entre le Se(VI) et le solide n'est pas identique pour tous les solides puisque, suivant les valeurs de  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ , la charge de surface peut être négative, ce qui est en défaveur d'une sorption d'anion ou d'oxyanions (Balistreri and Chao, 1990).

La force ionique a aussi son importance sur le type de complexe formé. Lorsqu'elle augmente, la quantité relative de CSI formée entre le Se(VI) et la goethite augmente au détriment de la quantité de CSE (Peak and Sparks, 2002; Su and Suarez, 2000). Les CSI sont localisés dans la couche o, ce qui les rend indépendants de l'influence de l'électrolyte de fond, à condition que celui-ci ne puisse former que des CSE, contrairement aux CSE pour lesquels il y a compétition entre les anions de l'électrolyte et le Se(VI) situés sur les sites électrostatiques (couche B). La proportion CSI/CSE augmente donc avec l'élévation de la force ionique.

Pour illustrer le rôle des protons et de la force ionique sur la sorption du Se(VI) à la surface d'un solide, une expérience de « sorption edge » du Se(VI) sur de la goethite est présentée à la Figure 11. Ces deux paramètres (pH et force ionique) influencent très fortement la formation de CSE. Selon Coppin et al (2002), le pH a un effet majeur sur la sorption sous la forme de CSI.

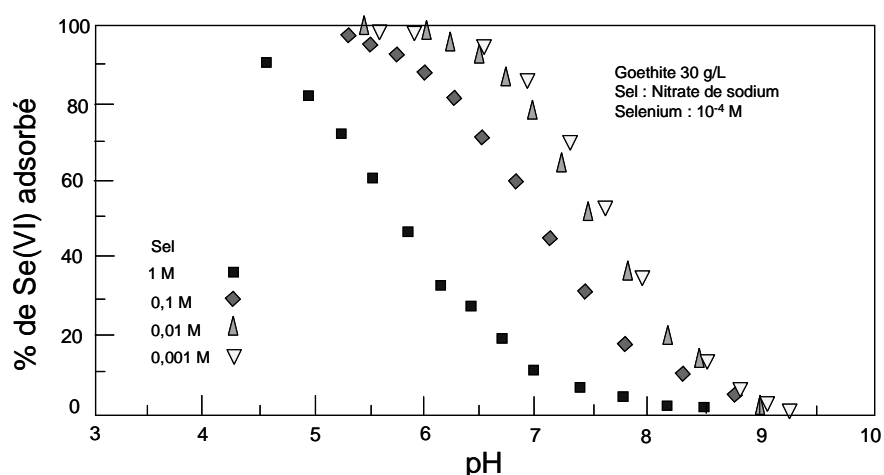


Figure 11 : pourcentage de Se(VI) ( $1.10^{-4}$  M) adsorbé sur de la goethite (30 g/L) en fonction du pH et de la force ionique ( $\text{NaNO}_3$ ) (Hayes et al., 1987)

Concernant le rôle de l'état d'assèchement du solide, celui-ci entraîne la perte de la sphère d'hydratation et engendre la formation de CSI (Parfitt and Russell, 1977; Wijnja and Schulthess, 2000b). Par conséquent, dans le but



d'éviter le changement de type de complexes par cette voie, il sera nécessaire de rester dans des conditions humides.

### **3.1.2 MOBILITE DU SELENIUM DANS LES SOLS EN FONCTION DE LA NATURE DES COMPLEXES FORMES**

Il a été montré dans l'introduction que le Se(VI) est généralement présent dans la fraction soluble et peut être l'espèce majoritaire de cette fraction dans certains types de sols (ex. sol calcaire ; (Kulp and Pratt, 2004)). Dans d'autres sols en revanche (sol argileux), une fraction non négligeable peut y être fixée et résister à l'extraction par une solution aqueuse (environ 40 % du Se total) (Wang and Chen, 2003). Ceci montre, par analogie avec une eau de pluie, que le Se(VI) peut être non lessivable. Ces différences observées, entre le sol de Kulp et Pratt (2004) et de Wang et Chen (2003), peuvent être dues à la nature du complexe formé entre le Se(VI) et le sol. En effet, les sols argileux utilisés par Wang et Chen (2003) contiennent beaucoup d'oxydes de fer (maximum 20 % en masse) par rapport aux sols calcaires de Kulp et Pratt (2004) (5 à 7 % en masse).

Les oxydes de fer jouent un rôle dans la nature des complexes formées avec le Se(VI), puisque Duc et al (2003), pour des valeurs de pH inférieures à 6, montrent une prédominance du taux de CSI entre le Se(VI) et la goethite alors que Wijnja et Schulthess (2000b) montrent que pour les valeurs supérieures à 6, se sont les CSE qui dominent. Par contre, le Se(VI) formerait seulement des CSI sur l'hématite (Duc et al., 2003) alors qu'il forme un mélange entre CSI/CSE sur de la goethite et sur un oxyhydroxyde de fer dans les mêmes conditions (pH = 3,5 ; I = 0,1 M ; (Peak and Sparks, 2002)). Par conséquent, la présence d'oxyde de fer dans le sol, à pH = 4,2, utilisé par Wang et Chen (2003), irait en faveur de la formation de CSI avec le Se(VI) ce qui engendrerait une diminution de la sensibilité au lessivage, comme le montrent les auteurs. A contrario, Wijnja et Schulthess (1999) montrent que les carbonates, qui peuvent se sorber sur des oxydes métalliques (ex.  $Al_2O_3$ ), engendrent une augmentation de la charge de surface et favoriseraient la formation de CSE pour des pH allant de 6 à 8. Ceci irait donc dans le sens des observations faites par Kulp et Pratt (2004).

Outre le rôle de la présence d'oxydes métalliques sur la nature du complexe formé, Wang et Gao (2001), qui ont référencé les teneurs en Se dans le sol du territoire Chinois, ont montré que les zones de sécheresses contiennent du Se dans le sol, sous la forme Se(VI) majoritairement. Il est donc possible que l'apport du Se(VI) par les eaux de ruissèlement, suivi par l'assèchement des sols, dû à l'évaporation des eaux interstitielles, entraîne une accumulation sous la forme Se(VI), en raison de la formation de CSI.

En résumé, le Se(VI), qui est réputé pour être mobile, peut probablement être non sensible au lessivage s'il forme des CSI à la surface d'un solide. Par conséquent, ceci peut aussi s'appliquer dans le cas où le Se(VI) serait réduit en Se(IV) puisque, selon Séby et al (1998), le Se(IV) formait majoritairement des CSI à la surface des solides.

Une autre source de diminution de la mobilité du Se(VI) serait la réduction en Se(0) et/ou Se(-II), qui sont présentés comme étant très stables dans les sols de par leur insolubilité (Olegario et al., 2009; Wen et al., 2006). Certains auteurs ont en effet montré qu'ils pouvaient respectivement être présents sous la forme de précipités sur de la matière organique d'un sol et sur du Fe(0) (Figure 12).

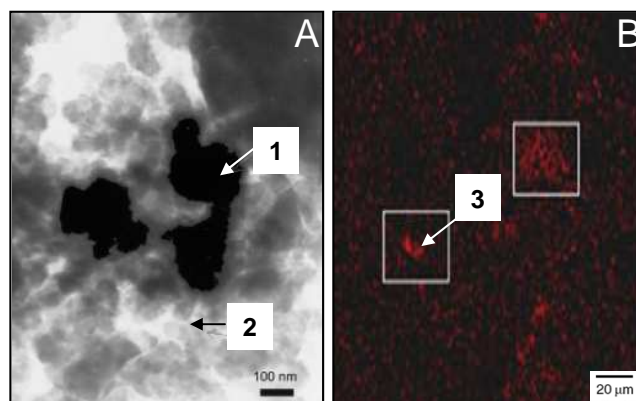


Figure 12 : image en microscopie électronique avec sonde EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) A) à transmission et B) à balayage respectivement de la matière organique d'un sol contenant des précipités de  $Se(0)$  (Wen et al., 2006) et du  $Fe(0)$  sur lequel un précipité de  $Se(-II)$  est présent (qualification par XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) ; Olegario et al (2009) ; 1) précipité de  $Se(0)$  ; 2) matière organique ; 3) précipité de  $Se(-II)$

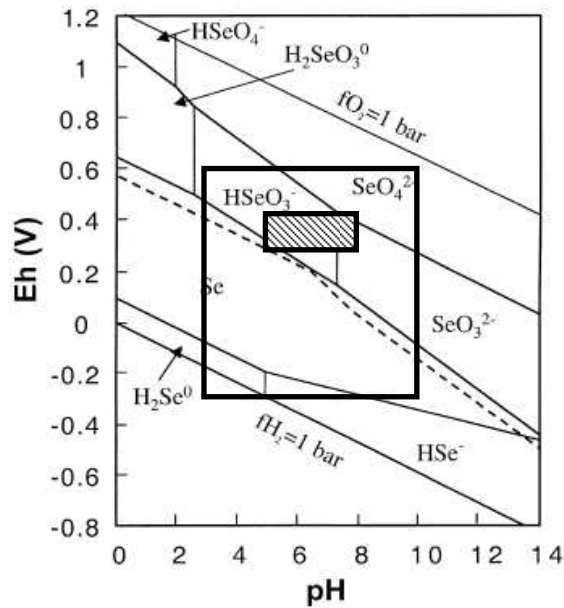
Par conséquent, les mécanismes qui ont un rôle sur la réduction du  $Se(VI)$  au sein du sol, contribuent à la diminution de sa mobilité dans le sol. Dans le paragraphe suivant, les mécanismes d'oxydoréduction du Se sont donc présentés.

## 3.2 LES MECANISMES D'OXYDORÉDUCTION DU SELENIUM

### 3.2.1 ROLE DE LA SOLUTION SUR LA SPECIATION DU SELENIUM

Dans l'environnement, les solutions issues des sols ont un potentiel compris entre 0,1 V et 0,4 V en moyenne (Chen et al., 1999; Masscheleyn and Patrick Jr, 1993), tandis que la gamme moyenne de pH peut être comprise entre 5 et 8 suivant les sols (Brady, 1990). Cependant, des valeurs extrêmes ont aussi été mesurées, avec des pH pouvant être compris entre 3 et 10 (Sposito, 1989) et des potentiels redox compris entre -0,3 et 0,6 V (Sposito, 1989).

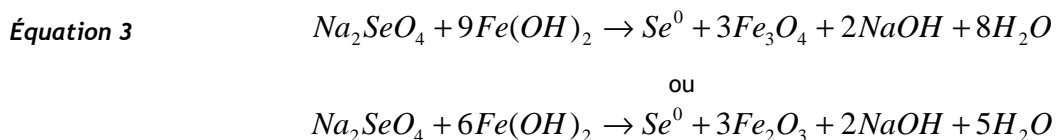
En solution, la spéciation du Se dépend essentiellement du pH, du potentiel redox eH (Masscheleyn and Patrick Jr, 1993), ainsi que des espèces métalliques dissoutes (Basu et al., 2007; Reddy et al., 1995). Le diagramme Eh-pH, en milieu aqueux du Se à une concentration de  $10^{-6}$  M est présenté à la Figure 13.



**Figure 13** : diagramme Eh-pH du Se ( $[C] = 10^{-6} M$ ) ; cadre hachuré : gamme des Eh-pH moyens des solutions de sols ; cadre non hachuré : gamme des Eh-pH recensés dans les solutions de sols environnementaux

Bien que la Figure 13 montre que la forme majoritaire serait le Se(0), lorsque la valeur de Eh est inférieure à 0,1 V dans la gamme de pH des sols environnementaux, l'ANDRA expose, dans son scénario de contamination des horizons de surface, que les formes majoritaires dans les eaux d'irrigation seraient le Se(IV) et le Se(VI). Il est cependant nécessaire de considérer les cinétiques de réduction du Se(IV) ou du Se(VI) en solution, puisque si elles sont plus lentes par rapport au temps de séjour du Se dans la nappe phréatique, alors les espèces majoritaires, qui arrivent en contact avec le sol de surface, pourraient, en effet, être le Se(IV) et le Se(VI). A contrario, si les cinétiques de réduction sont très rapides par rapport au temps de séjour du Se dans la nappe, alors la forme majoritaire serait le Se(0). Dans ce dernier cas, cela impliquerait une sorption pseudo-irréversible du Se au sein des couches profondes et aucune contamination de la biosphère.

Concernant le rôle des espèces en solution, Murphy et al (1988) ont montré que la présence de Fe(II) ( $Fe(OH)_2$ ) en solution peut engendrer la réduction du Se(VI) ( $Na_2SeO_4$ ) sous la forme Se(0). Ils proposent les réactions redox suivantes (Équation 3).



Selon Brady (1990) et Sposito (1989), les éléments les plus fréquemment rencontrés dans un sol sont le Fer (Fe), l'aluminium (Al), le silicium (Si), le manganèse (Mn) et le magnésium (Mg). Les valeurs de potentiels des demi-réactions redox issues de l'Handbook de physique-chimie (2001-2002), exposées dans Tableau 3, permettent de renseigner sur les réactions possibles entre le Se et ces différentes espèces, potentiellement présentes dans une solution de sol. En effet, en considérant deux couples redox  $ox_1/red_1$  et  $ox_2/red_2$ , si le potentiel redox  $E^\circ_1$  est supérieur au potentiel redox  $E^\circ_2$ , alors la réaction redox s'effectue entre  $ox_1$  et  $red_2$  pour donner  $ox_2$  et  $red_1$ . Par exemple, en considérant le couple  $SeO_4^{2-}/H_2SeO_3$  ( $E^\circ = 1,151 V$ ) et le couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ( $E^\circ = 0,771 V$ ), le  $SeO_4^{2-}$

peut être réduit en  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  par le  $\text{Fe}^{2+}$  qui donne du  $\text{Fe}^{3+}$ . Par conséquent le Se(VI) (ou  $\text{SeO}_4^{2-}$ ) peut être seulement réduit en solution par les espèces  $\text{Fe}^{2+}$ , et le  $\text{Mn}^{6+}$ , qui sont les seules espèces solubles présentées dans le Tableau 3.

A contrario, de nombreuses espèces solides, métalliques ou non, telles que le Fe, l'Al, le Mn, le Mg et le Si peuvent réduire le Se(VI), le Se(IV) ainsi que le Se(0) jusqu'au Se(-II). Néanmoins, ce système simple de réaction est difficile à appliquer dans le cas d'un sol, en raison des nombreux mécanismes qui sont présentés dans le paragraphe suivant, qui existent au sein de ces phases et qui peuvent avoir un rôle sur la spéciation du Se.

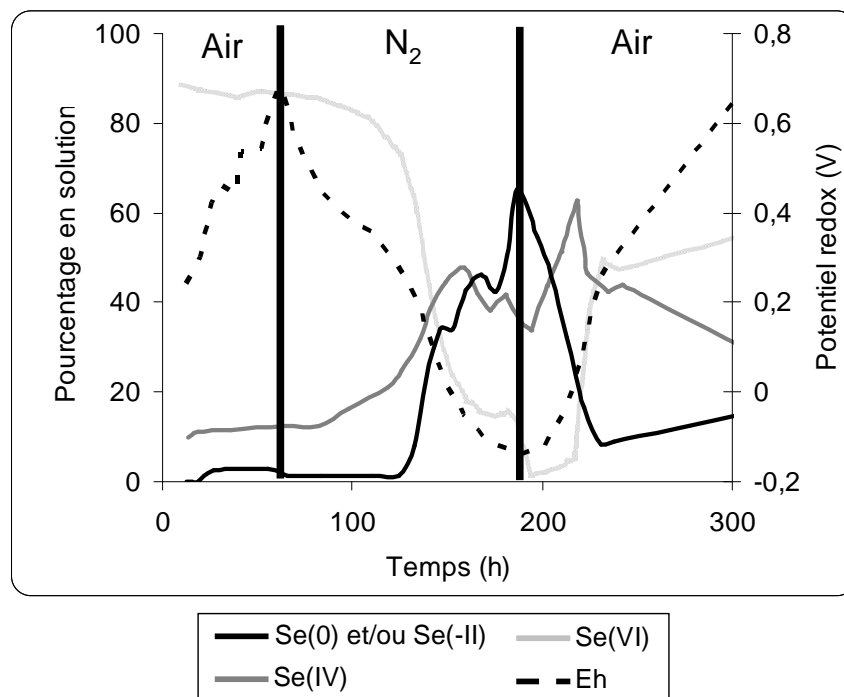
**Tableau 3** : valeurs de potentiels des demi-réactions redox (Handbook, 2001-2002) des espèces majoritaires dans les horizons surfaciques de sols

Réactions chimiques	E° (V)	Réactions chimiques	E° (V)
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,151	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
$\text{SiO}_2(\text{quartz}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,857	$\text{SiO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Si} + \text{H}_2\text{O}$	-0,8
$\text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771	$\text{Se} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se}^{2-}$	-0,924
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,74	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,185
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,6	$\text{SiF}_6^{2-} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Si} + 6\text{F}^-$	-1,24
$\text{MnO}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,595	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1,56
$\text{MnO}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	0,558	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	0,16	$\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Si} + 6\text{OH}^-$	-1,697
$\text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,15	$\text{AlF}_6^{3-} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,069
$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	0,05	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2,31
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,037	$\text{Al}(\text{OH})_4^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,328
$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se}$	-0,082	$\text{H}_2\text{AlO}_3^+ + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,33
$\text{SeO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0,366	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,372
$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se}(\text{aq})$	-0,399	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2,69
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,447	$\text{Mg}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,7

### 3.2.2 ROLE DES PHASES SOLIDES SUR LA SPECIATION DU SELENIUM

Zhang et al (2005), montrent que la réduction du Se(VI) ( $[\text{Se}(\text{VI})] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ; pH entre 5,9 et 9,5), en présence de Fe(0), s'effectue en deux étapes, (i) sorption rapide du Se(VI) (environ 100 % en moins de 2 h) et (ii) réduction du Se(VI) en Se(IV) qui s'associe avec le  $\text{Fe}(\text{OH})^+$ , produit lors du mécanisme de réduction. La nature du complexe formé entre le Se(IV) et l'hydroxyde de fer étant de type CSI (Hiemstra et al., 2007), cela signifie, dans ce cas, que le processus de réduction/sorption du Se(VI) par le Fe(0), engendrerait une perte de mobilité de ce dernier.

Concernant le manganèse, Jayaweera et Biggar (1996), montrent une diminution brutale du Se(VI) en solution (près de 100 % en 150 h) dans une suspension de sol pour laquelle un flux continu d'une solution saturée en azote circule, permettant de diminuer le potentiel redox de la solution. Cette diminution brutale du Se(VI) serait due, selon les auteurs, à la réduction du Se(VI) en Se(0) et/ou Se(-II) ou à la formation de précipités de  $\text{MnSeO}_3$ . Selon ces mêmes auteurs, cette réduction du Se(VI), n'est pas totalement irréversible à l'échelle de temps de l'expérience, puisque lors de l'injection d'air, après l'étape d'injection d'azote, la quantité de Se(VI) en solution augmente avec le potentiel redox, mais les mécanismes d'oxydation semblent cependant être plus lents que les mécanismes de réduction (Figure 14).



**Figure 14** : spéciation du Se dans une suspension de sol et dans différentes conditions redox (Jayaweera and Biggar, 1996)

La complexité des mécanismes d'oxydoréduction, engendrés dans un sol, rend difficile l'évaluation de la spéciation du Se de manière générique. Par exemple, selon Charlet et al (2007), dans un système comportant du fer, de la montmorillonite (argile) et du Se(IV), la réduction du Se(IV) en Se(0) peut se produire seulement avant l'étape de formation du complexe ternaire montmorillonite-fer-Se(IV). En cas de formation du complexe, cela empêcherait les transferts électroniques entre le Fe(II) et le Se(IV), servant à la réduction en Se(0). Selon Struyk et Sposito (2001), ces transferts sont, en effet possibles, seulement dans le cas de la formation de CSE, expliquant pourquoi le complexe ternaire entre le Se, le fer et l'argile, qui est de type CSI, ne permet pas les transferts d'électrons. Il est alors possible de transposer cette observation pour le Se(VI) où la formation de CSI empêcherait sa réduction, ce qui va dans le sens des observations effectuées par Wang et Gao (2001) où l'espèce majoritaire est le Se(VI) dans les zones de sécheresse (qui engendrent la formation de CSI).

Au vu des ces observations, le potentiel redox n'est pas le seul paramètre qui gère la spéciation du Se. En effet, l'ordre des réactions a une importance capitale, en particulier la formation de CSI qui empêche la réaction d'oxydoréduction. Il est donc important de connaître les cinétiques de l'ensemble de ces mécanismes dans le but de connaître la prépondérance de chacun des mécanismes au sein d'un sol.

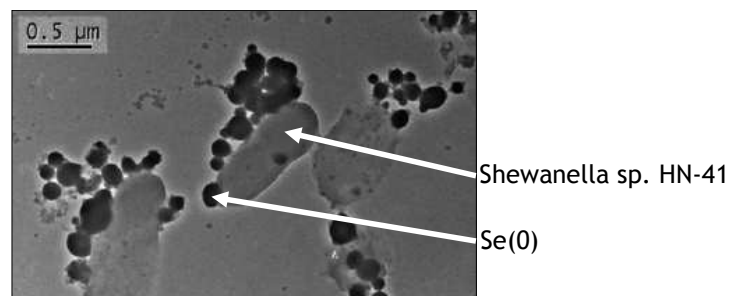
### 3.2.3 ROLE DES MICROORGANISMES SUR LA SPECIATION DU SELENIUM

En général, les processus de respiration bactérien engendrent une réduction du métal dont elles se servent comme accepteur d'électron terminal, cependant, bien que ce phénomène soit rare, quelques études ont montré que le Se(0) pouvait être oxydé en Se(IV) (Oremland et al., 1999; Sarathchandra and Watkinson, 1981).

A contrario, la réduction bactérienne directe du Se(VI) fait partie du processus majeur d'immobilisation du Se dans un environnement microbien important de type sédimentaire et saturé en eau (Siddique et al., 2006; Zhang and

Moore, 1996). Siddique et al (2006) dénombrent une dizaine de bactéries pouvant réduire le Se(VI) en Se(IV) et une quinzaine pouvant réduire le Se(IV) en Se(0). Cette réduction potentielle ne semble cependant effective qu'en cas de conditions nutritives favorables pour le développement de ce type microbien. En effet, Darcheville et al (2007) ont montré qu'il y avait peu de différences entre la condition stérile et la condition non stérile, sur la rétention du Se(IV), au sein du sol étudié (en conditions oxydantes). Cependant, lors d'un apport nutritif pour la microflore (ex. cellulose et glucose), la quantité de Se adsorbée augmente de près de 30 % dans leurs expériences. La sorption du Se(IV) dans un sol et par analogie, du Se(VI), augmente donc considérablement avec l'activité microbienne.

De plus, il semblerait que la réduction en Se(0), par les microorganismes, puisse, dans certains cas, ne pas être dépendante de sites de sorption sur le solide. En effet, Lee et al (2007) ont observé des images de *Shewanella sp. HN-41*, qui est une bactérie potentiellement présente dans un sol, avec autour d'elle des petites « perles » de Se(0), suite à la réduction du Se(IV). En fonction de la taille de ces perles et de la porosité du sol, cela peut engendrer une perte de mobilité du Se qui forme des agrégats retenus dans les micro-aspérités du sol. Ces mécanismes n'étant pas dépendants de sites de surface de sol, cette rétention physique du Se serait donc linéaire avec la concentration en Se dans la solution.



**Figure 15** : image de *Shewanella sp. HN-41* en présence de "perles" de Se(0) prise à l'aide d'un microscope électronique à balayage (Lee et al., 2007)

Concernant les interactions indirectes des microorganismes, celles-ci sont difficilement mesurables. L'activité microbienne réduit les composés du plus oxydant au plus réducteur lors de la respiration bactérienne (Pansu and Gautheyrou, 2003). L'oxygène étant le composé le plus oxydant du sol, lorsqu'il se raréfie d'autres oxydants prennent le relais (les nitrates, les oxydes de fer, de manganèse, etc). La raréfaction successive de ces oxydants entraîne une diminution du potentiel redox, ce qui provoque, en théorie, l'augmentation de la réduction du Se avec la profondeur du sol (Sposito, 1989; Stolz and Oremland, 1999).

### 3.2.4 CONCLUSION

Par définition, le modèle  $K_d$  représente la quantité de Se sorbé sur le solide en fonction de la quantité restée en solution. Cependant, dans le cadre de la modélisation de la mobilité du Se dans un sol, les hypothèses qui lui sont associées engendrent de nombreuses simplifications (sorption instantanée, réversible et linéaire), qui, comme le montre le schéma de la Figure 16, peuvent ne pas être vérifiées.

Cette lacune par rapport à (i) les cinétiques de sorption réversibles et pseudo-irréversibles et (ii) la notion de saturation, nécessite de proposer un modèle alternatif au modèle  $K_d$ , qui pourra être utilisé dans le cas où les hypothèses qui lui sont associées ne puissent pas être négligées (Figure 16).

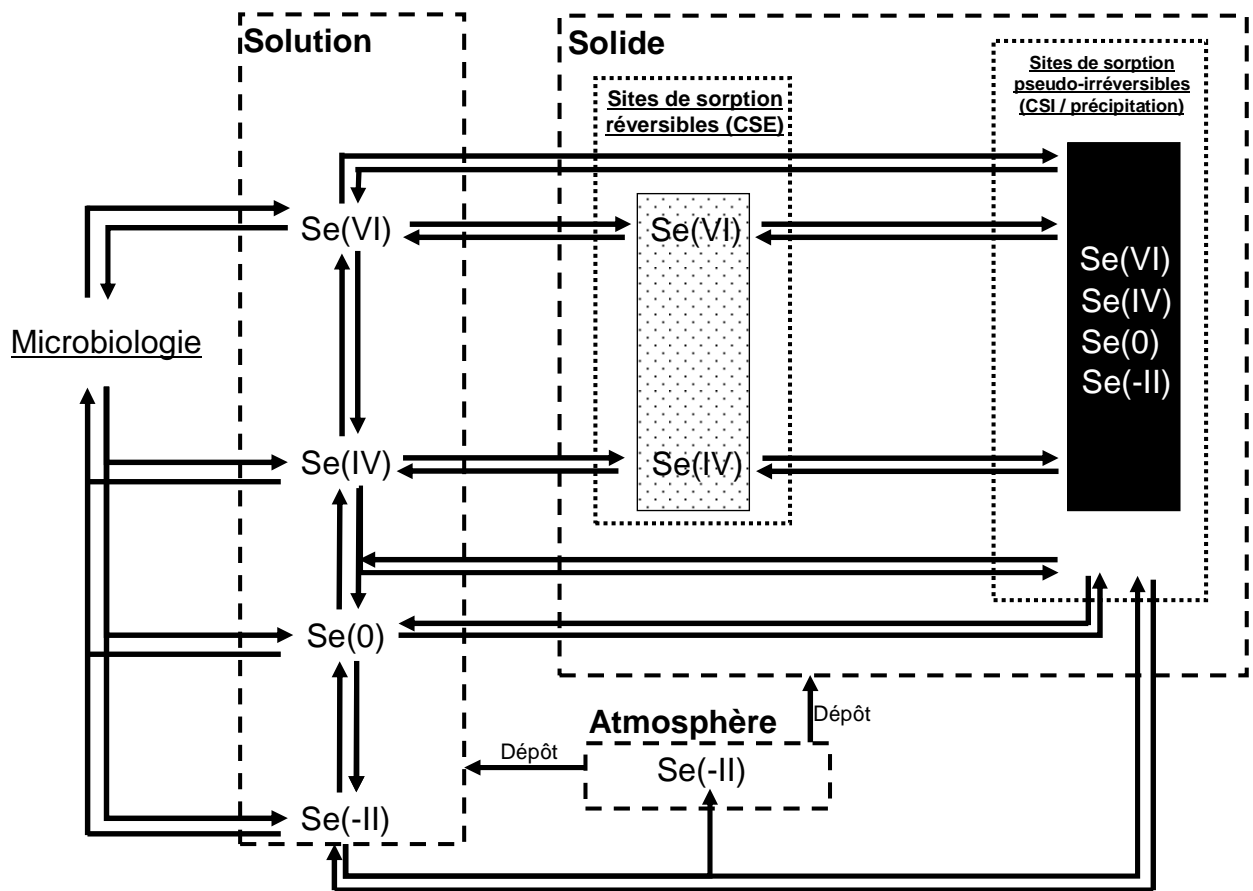


Figure 16 : schéma récapitulatif du devenir du Se dans un système sol/solution/atmosphère

## 4 PROPOSITION D'UN MODELE ALTERNATIF AU MODELE KD

### 4.1 CONCEPTUALISATION DU MODELE

En toute rigueur, le modèle alternatif devrait appréhender la description de chaque voie exposée à la Figure 16. Cependant, dans le but de le rendre fonctionnel, il a été nécessaire de le simplifier. Certains auteurs comme Fujita et al (2005), ont proposé un schéma simplifié du cycle du Se dans un système sédimentaire, en conceptualisant les différentes constantes cinétiques des réactions redox, sans préjuger des mécanismes ayant un rôle sur ces réactions. L'inconvénient, par rapport à ce concept, est qu'il n'est pas compatible avec les démarches expérimentales, qui sont difficiles à mettre en place pour évaluer les cinétiques de réactions redox du Se.

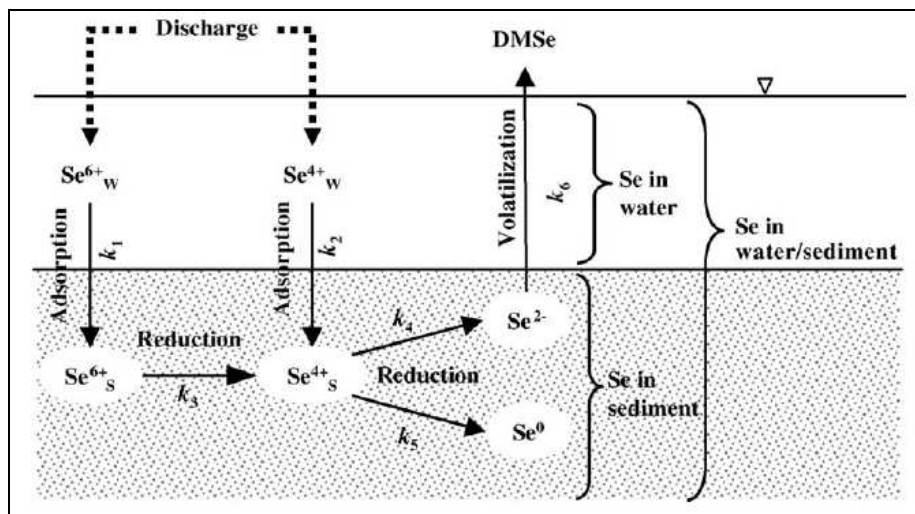


Figure 17 : modèle conceptuel du cycle du Se dans un système eau/sédiment où  $k_i$  représente les paramètres cinétiques (Fujita et al., 2005)

En effet, les méthodes employées pour l'évaluation de la spéciation du Se sur le solide (spectroscopie de surface, polarographie sur extraction liquide etc. ; Charlet et al (2007) , Manceau et Charlet (1994), Séby et al (1997)), nécessitent d'employer des concentrations relativement importantes en Se (pouvant atteindre 0,25 M) par rapport à la limite de détection des appareils de mesure, ce qui n'est pas compatible avec l'étude dans le domaine de l'ultratrace, qui fait partie du contexte des futurs centres de stockage.

D'autres auteurs comme Van Genuchten et Wagenet (1989) et Lee et al (2009) ont proposé un modèle de sorption encore plus simplifié, qui ne préjuge, tout comme le modèle EK pour le Se(IV), ni de la spéciation, ni des mécanismes engendrant la sorption pseudo-irréversible. Ce modèle, permet de décrire un système avec (i) une sorption instantanée et (ii) une sorption cinétiquement contrôlée (Figure 18). Selon Lee et al (2009), la description de la sorption instantanée (à l'aide d'un paramètre  $f$ ) peut être assimilée à la fraction sorbée de manière totalement réversible (sites 1), tandis que la description cinétique (à l'aide d'un paramètre  $\alpha$ ) peut être assimilée à la fraction sorbée de manière pseudo-irréversible (sites 2). Ce modèle, reprend bien, les trois compartiments dans lesquels le Se peut être présent (solution, sites de sorption réversibles et sites de sorption pseudo-irréversibles), de même que l'aspect cinétique  $y$  est abordé à l'aide du paramètre  $\alpha$ . Cependant, la notion de linéarité de sorption reste toujours une hypothèse, comme pour le modèle  $K_d$ .



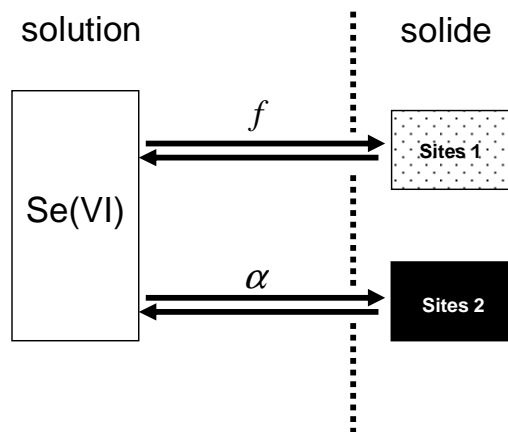


Figure 18 : schéma conceptuel du modèle de Lee et al (2009) appliqué au Se(VI) ;  $\alpha$  et  $f$  : respectivement les paramètres cinétique et de sorption instantanée du modèle

Par conséquent, la notion de seuil de saturation a été intégrée dans le modèle proposé dans cette étude (Figure 19). De plus, dans les paragraphes précédents, il a été suggéré que la sorption pseudo-irréversible, engendrée par les microorganismes, pouvait être linéaire avec la concentration, contrairement aux mécanismes de sorption pseudo-irréversible sur le solide pour lesquels la notion de saturation doit être intégrée. Il a donc été choisi de distinguer les mécanismes de sorption pseudo-irréversibles engendrés par les microorganismes des mécanismes engendrés par le solide et la solution.

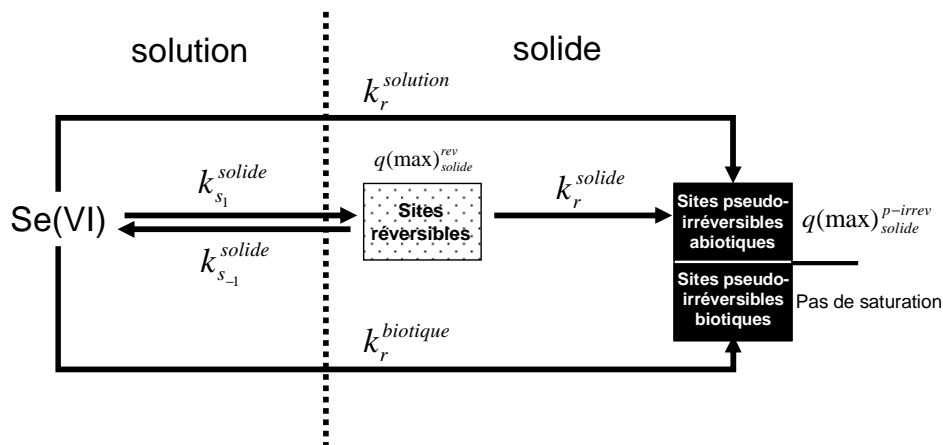


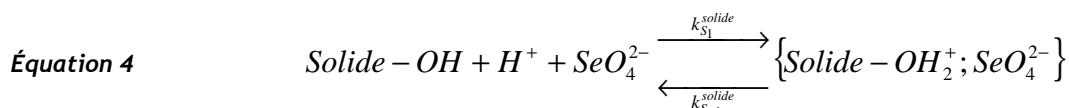
Figure 19 : schéma du modèle cinétique proposé dans cette étude ;  $k_{S_1}^{solide}$ ,  $k_{S_{-1}}^{solide}$ ,  $k_r^{solide}$ ,  $k_r^{solution}$  et  $k_r^{biotique}$  : paramètres cinétiques ;  $q(\max)_{solide}^{rev}$  et  $q(\max)_{solide}^{p-irrev}$  : concentration maximale sorbable respectivement sur les sites réversibles et sur les sites pseudo-irréversibles abiotiques

Contrairement au modèle de Lee et al (2009), la sorption sur des sites réversibles peut être gouvernée par une cinétique dépendante des paramètres  $k_{S_1}^{solide}$  et  $k_{S_{-1}}^{solide}$ . Ce choix a été fait afin d'être beaucoup plus descriptif, puisqu'à l'aide du modèle alternatif, il est possible de décrire une sorption réversible cinétiquement dépendante, mais aussi une sorption réversible instantanée, lorsque ces deux paramètres sont très grands par rapport au pas de temps de calcul. Concernant les mécanismes de sorption pseudo-irréversibles, ceux-ci peuvent aussi être décrits, sans préjuger des mécanismes sous-jacents (réduction, précipitation et formation de CSI), à l'aide de cinétiques dont les paramètres sont  $k_r^{solide}$ ,  $k_r^{solution}$  et  $k_r^{biotique}$ . L'ensemble des mécanismes sous-jacents ainsi que des simplifications faites par rapport à ces mécanismes sont présentés dans le paragraphe suivant.

## 4.2 DESCRIPTION DES LOIS CINETIQUES DU MODELE CINETIQUE

### 4.2.1 DESCRIPTION DES LOIS CINETIQUES DE SORPTION REVERSIBLE

Comme cela a été montré précédemment, la sorption du Se(VI) sous la forme de CSE est réversible. Selon Zhang et Spark (1990), la sorption du Se(VI) à la surface du solide et sous la forme de CSE, peut être décrite par l'Équation 4.



Solide-OH : site de sorption sur le solide

H<sup>+</sup> : proton en solution

{Solide-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>; SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>} : complexe formé (CSE) entre le Se(VI) et le solide

C'est une cinétique d'ordre 3, puisque la réaction de sorption dépend de la concentration de trois réactifs (solide-OH, H<sup>+</sup> et SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Cependant, comme cela a été présenté dans le paragraphe 3.1, le nombre de sites disponibles pour le Se(VI) est directement lié au pH de la solution qui permet la formation de groupements OH<sub>2</sub><sup>+</sup> sur lesquels le Se(VI) peut se sorber. Par conséquent, le groupement Solide-OH et le H<sup>+</sup> seront considérés comme une seule entité Solide-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> dans cette étude. De plus, lorsque l'état de saturation des CSE n'est pas atteint, la quantité de Solide-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> est grande par rapport à la quantité de Se(VI) en solution. Par conséquent, la variation de quantité de Solide-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> reste faible devant la variation de Se(VI) en solution, permettant de considérer la quantité de Solide-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> comme étant constante durant la sorption du Se(VI). La réaction de sorption est donc simplifiée en une réaction cinétique d'ordre pseudo 1, ne dépendant plus que de la concentration en Se(VI) en solution et d'une constante cinétique  $k_{S1}^{\text{solide}}$ , comme cela a été présenté par Özacar (2003) dans le cas de la sorption du phosphore sur de l'alumine.

Cependant, dans le but d'intégrer la notion de saturation du solide, un coefficient de saturation  $\theta_{\text{rev}}$ , défini comme étant le ratio entre la quantité sorbée sur le solide à l'instant t ( $q_{\text{rev}}(t)$ ) et la quantité maximum sorbable ( $q_{\text{rev}}(\text{max})$ ), a été pris en compte (Équation 6). Ceci permet de définir la loi cinétique de disparition du Se(VI) en solution, induite par les mécanismes de sorption réversible (Équation 5).

$$\text{Équation 5} \quad -\frac{\partial[\text{SeO}_4^{2-}]}{dt} = k_{S1}^{\text{solide}} (1 - \theta_{\text{rev}}) [\text{SeO}_4^{2-}]_0 - k_{S-1}^{\text{solide}} \frac{q_{\text{rev}}(t) \times m_s}{V}$$

$q_{\text{rev}}(t)$  : concentration en Se(VI) sorbé réversiblement (mol/kg)

$m_s$  : masse de solide (kg)

V : volume de solution (L)

$k_{S1}^{\text{solide}}$  et  $k_{S-1}^{\text{solide}}$  : constantes cinétiques (h<sup>-1</sup>)

[SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>0</sub> : concentration initiale en solution (M)

$\theta_{\text{rev}}$  : coefficient de saturation des sites réversibles

Équation 6

$$\theta_{rev} = \frac{q_{rev}(t)}{q_{rev}(\max)}$$

#### 4.2.2 DESCRIPTION DES LOIS CINÉTIQUES DE SORPTION PSEUDO-IRREVERSIBLE

Comme cela a été présenté dans le paragraphe 4.1, le Se(VI) peut suivre différents mécanismes de sorption pseudo-irréversible (formation de CSI, réduction et/ou précipitation), induits par le solide, par la solution et/ou par les microorganismes. En toute rigueur il serait nécessaire d'exprimer les lois cinétiques de chacun de ces mécanismes de sorption pseudo-irréversible, cependant, il a été montré qu'il n'était pas possible de les distinguer expérimentalement. Par conséquent, il a été choisi d'agréger ces mécanismes en ne considérant que la résultante sur la sorption pseudo-irréversible. Dans ce paragraphe, les lois cinétiques sont donc décrites pour un état initial réversible qui tend à se stabiliser vers une forme pseudo-irréversiblement sorbée et non sensible au lessivage.

##### 4.2.2.1 Cinétique de sorption pseudo-irréversible par le solide

Sur le solide, la sorption pseudo-irréversible du Se(VI), initialement sorbé sous la forme de CSE, dépend de la quantité d'élément sorbée (Figure 20).

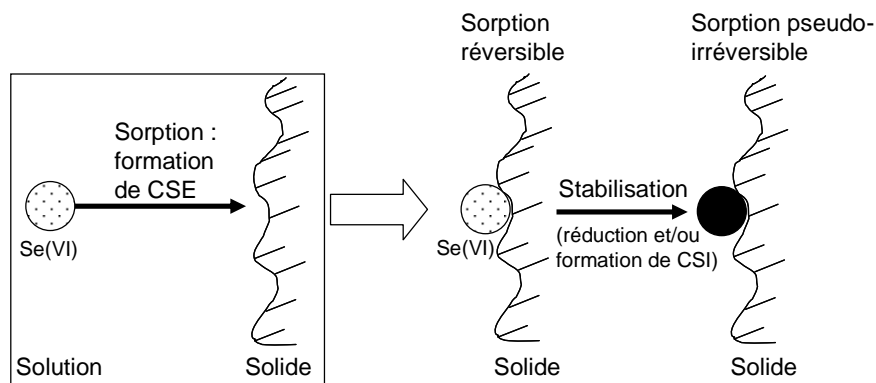
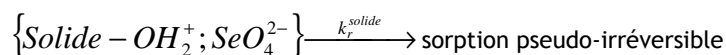


Figure 20 : schéma décrivant les mécanismes de sorption réversible et pseudo-irréversible du Se(VI) sur le solide

La sorption de manière pseudo-irréversible peut être résolue indépendamment comme le montre l'Équation 7.

Équation 7



Il est possible de simplifier la loi cinétique d'ordre 1 en ordre pseudo 0 pour laquelle les groupements  $\{\text{Solide} - \text{OH}_2^+; \text{SeO}_4^{2-}\}$  sont en excès par rapport aux sites de sorption pseudo-irréversible. Lorsque les groupements  $\{\text{Solide} - \text{OH}_2^+; \text{SeO}_4^{2-}\}$  ne sont plus en excès par rapport aux sites de sorption pseudo-irréversible, le paramètre  $\theta_{p\text{-irrev}}$  devient non négligeable et permet d'exprimer la saturation du solide par le  $\text{SeO}_4^{2-}$ . Dans ce cas, la sorption pseudo-irréversible du Se(VI) sur le solide ne dépend plus que d'une constante cinétique ( $k_r^{\text{solide}}$  ; mol/kg/h) et d'une constante de saturation ( $q(\max)_{\text{solide}}^{p\text{-irrev}}$ ) et la loi cinétique de sorption pseudo-irréversible sur le solide peut être décrite par l'Équation 8.

**Équation 8** 
$$-\frac{\partial[\text{Solide} - \text{OH}_2^+; \text{SeO}_4^{2-}]}{dt} = k_r^{\text{solide}} (1 - \theta_{p\text{-irrev}})$$

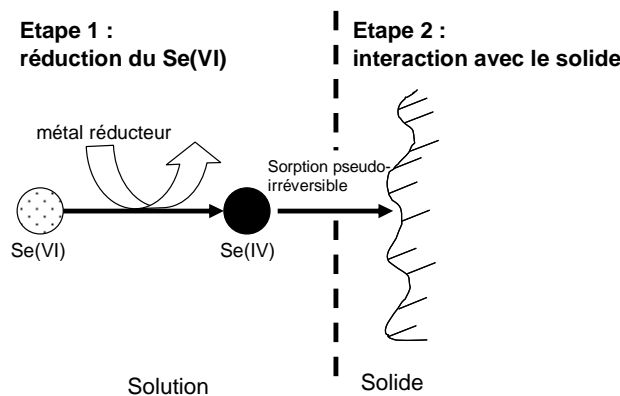
**Équation 9** Avec 
$$\theta_{p\text{-irrev}} = \frac{q(t)_{\text{solide}}^{p\text{-irrev}}}{q(\text{max})_{\text{solide}}^{p\text{-irrev}}}$$

$q(t)_{\text{solide}}^{p\text{-irrev}}$  : concentration en Se sorbé sur le solide de manière pseudo-irréversible au cours du temps (mol/kg)

$q(\text{max})_{\text{solide}}^{p\text{-irrev}}$  : concentration maximum sorbable en Se de manière pseudo-irréversible sur le solide (mol/kg)

#### 4.2.2.2 Cinétique de réduction par la solution

La réduction du Se(VI) en solution peut engendrer une stabilisation par la sorption pseudo-irréversible sur le solide du produit de réduction. Le rôle des espèces dissoutes en solution, sur la sorption pseudo-irréversible du Se(VI), implique donc deux étapes, chacune contrôlée par une cinétique : (i) réduction du Se(VI) et (ii) sorption pseudo-irréversible du produit de réduction sur le solide (Figure 21).



**Figure 21** : schéma décrivant les mécanismes de réduction du Se(VI) en solution et des interactions du produit de la réduction avec le solide

La description de la loi cinétique de réduction en solution peut s'effectuer à l'aide de la relation d'Eyring pour laquelle il est possible de relier le potentiel redox, à la vitesse de disparition du Se(VI) en solution par réduction (Équation 10 ; Coussot et Ancey (1999)).

**Équation 10** 
$$-\frac{\partial[\text{SeO}_4^{2-}]}{dt} = k_{\text{réduction}} [\text{SeO}_4^{2-}]_0 = \frac{k_b T}{h} e^{-\frac{\Delta G_{\text{solution}}^0}{RT}} \times [\text{SeO}_4^{2-}]_0$$

$h$  : constante de Plank ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s)

$k_b$  : constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K)

$T$  : température (K)

$R$  : constante des gaz parfaits ( $8,31$  J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$\Delta G_{\text{solution}}^0$  est reliée au potentiel redox Eh par la relation  $\Delta G^0 = -nFE_h^{\text{solution}}$  (avec  $n$  : nombre d'électrons mis en jeu dans la réduction et  $F$  : constante de Faraday ( $96,65$  kJ/V/équivalent)) (Bratlett and James, 1993).

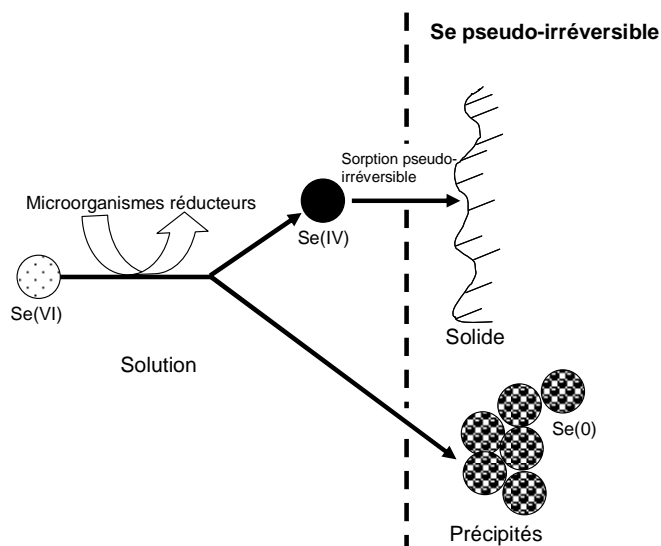
Suite à la réduction du Se(VI) en solution, il serait en toute rigueur, nécessaire de décrire les lois de sorption pseudo-irréversibles, de chacun des produits de réduction du Se présent en solution. Cependant cela rajouterait des paramètres au modèle, par conséquent, il a été choisi d'aggréger l'ensemble de ces mécanismes, qui permettent de décrire seulement l'état final de la réaction. La loi de vitesse, dépend alors d'une constante  $k_r^{solution}$  ( $h^{-1}$ ) ainsi que de la concentration initiale en solution, dont l'équation est donnée ci-dessous. Dans ce cas aussi, la notion de saturation des sites de sorption a été considérée.

Équation 11

$$-\frac{\partial [SeO_4^{2-}]}{dt} = k_r^{solution} (1 - \theta_{p-irrev}) [SeO_4^{2-}]_0$$

#### 4.2.2.3 Cinétique de sorption pseudo-irréversible induite par les microorganismes

De la même manière que les mécanismes précédents, la sorption pseudo-irréversible engendrée par les microorganismes peut s'effectuer en une ou plusieurs étapes (réduction puis sorption pseudo-irréversible ou sorption pseudo-irréversible directement). En effet, dans le paragraphe 3.2.3, il a été montré que certains microorganismes pouvaient réduire le Se(VI) en Se(IV), en Se(0) et/ou en Se(-II). De plus, certains peuvent réduire le Se(VI) en Se(0), sans avoir besoin de support solide, ce qui implique qu'il n'y a pas de saturation. Par conséquent, contrairement aux autres mécanismes de sorption pseudo-irréversible (abiotiques), il a été choisi de ne pas considérer la notion de saturation induite par les mécanismes biotiques (Figure 22).



**Figure 22** : schéma décrivant les mécanismes de sorption pseudo-irréversible biotique du Se(VI) ; sorption pseudo-irréversible sous la forme de complexes de sphères internes ou par la formation de précipités de Se(0) qui resteraient bloqués dans la microporosité du sol

La résultante de l'ensemble de ces mécanismes irait donc en faveur d'une sorption linéaire avec la concentration. La loi cinétique de « sorption biotique » peut être donnée par l'Équation 12, comme cela a été proposé par Fijita et al (2002).

Équation 12

$$-\frac{\partial[SeO_4^{2-}]}{dt} = k_r^{biotique} [SeO_4^{2-}]_0$$

### 4.2.3 EN RESUME

Dans un sol, l'ensemble des équations cinétiques décrites dans ce paragraphe s'opère en même temps et la vitesse globale de disparition du Se(VI) en solution peut être exprimée par l'Équation 13, qui correspond à la somme des lois cinétiques décrites pour les mécanismes biotiques et abiotiques.

$$\text{Équation 13} \quad -\frac{\partial[SeO_4^{2-}]}{dt} = [SeO_4^{2-}]_f (k_{s_1}^{solide} (1 - \theta_{rev}) + k_r^{solution} (1 - \theta_{p-irrev}) + k_r^{biotique}) - k_{S-1}^{solide} \frac{q_{rev}(t) \times m_s}{V}$$

La quantité de Se(VI) sorbé pseudo-irréversiblement ( $q_{solide}^{p-irrev}(t)$ ) entraîne un appauvrissement de la solution ([Se(VI)]) ainsi que de la quantité sorbée de manière réversible ( $q_{rev}(t)$ ). Par conséquent, la description des cinétiques impliquées dans le système solution contaminée en Se(VI), en contact avec un sol, correspond au système différentiel qui est représenté au système d'Équations 14.

$$\text{ystème d'Équations 14} \quad \begin{cases} -\frac{\partial[SeO_4^{2-}]}{dt} = [SeO_4^{2-}]_f (k_{s_1}^{solide} (1 - \theta_{rev}) + k_r^{solution} (1 - \theta_{p-irrev}) + k_r^{biotique}) - k_{S-1}^{solide} \frac{q_{rev}(t) \times m_s}{V} \\ \frac{\partial q_{rev}}{dt} = k_{s_1}^{solide} (1 - \theta_{rev}) [SeO_4^{2-}]_f \times \frac{V}{m_s} - k_{S-1}^{solide} q_{rev}(t) - k_r^{solide} (1 - \theta_{p-irrev}) \\ \frac{\partial q_{solide}^{p-irrev}}{dt} = k_r^{solide} (1 - \theta_{p-irrev}) + (k_r^{solution} (1 - \theta_{p-irrev}) + k_r^{biotique}) \times [SeO_4^{2-}]_f \times \frac{V}{m_s} \end{cases}$$

Ce système différentiel est complexe à résoudre face à la simplicité d'utilisation du modèle Kd, mais il peut néanmoins être indispensable de le faire pour décrire le comportement du Se(VI), dans des cas particuliers où une fraction de la sorption du Se(VI) est pseudo-irréversible et/ou les cinétiques de sorption ne peuvent être négligées. La mise en place d'une méthodologie adaptée permettra de le résoudre ainsi que d'acquérir les paramètres cinétiques  $k_{s_1}^{solide}$ ,  $k_{S-1}^{solide}$ ,  $k_r^{solide}$ ,  $k_r^{solution}$  et  $k_r^{biotique}$ .

## **5 DEMARCHE EXPERIMENTALE MISE EN ŒUVRE**

Comme cela vient d'être décrit, le comportement du Se dans les sols est complexe. En particulier les différentes réactions qui entrent en jeu dans la sorption pseudo-irréversible du Se(VI), impliquent un modèle mécanistique complexe. Expérimentalement les travaux précédents simplifiaient à l'extrême la modélisation dans les différents scénarii en utilisant une constante de partage  $K_d$ . Toutefois, il s'avère que dans certains cas, cette approche simplifiée ne permet pas de décrire le comportement du Se dans certains sols et pour certaines conditions (Wang and Liu, 2005).

La première étape de ce travail a consisté à vérifier l'hypothèse  $K_d$  sur deux sols d'intérêt pour l'ANDRA et l'IRSN (horizons de surface des sols de Bure et de Rothamsted) lors des expériences en batch avec l'utilisation de sacs à dialyse (chapitre III). Dans ces expériences, les cinétiques de sorption, la linéarité de sorption ainsi que la réversibilité de sorption ont été évaluées. En complément, l'évaluation et la meilleure compréhension des mécanismes de sorption a pu se faire en ajoutant des compétiteurs vis-à-vis de sites spécifiques de sorption du Se(VI) à la surface du solide (CSI/CSE ; ex. ions carbonates et acides humiques).

Lorsque les hypothèses de sorption instantanée et de réversibilité associée au modèle  $K_d$  n'ont pas été vérifiées, le modèle alternatif proposé a été utilisé. Afin d'acquérir les paramètres cinétiques biotiques et abiotiques définissant les réactions de sorption réversible et/ou pseudo-irréversible du Se(VI), des expériences réalisées en réacteurs à flux ouvert (avec sac à dialyse) ont été effectuées (chapitre IV).

Afin de comprendre le rôle spécifique des surfaces minérales et organiques dans un sol, l'évaluation des phases porteuses d'un sol a été effectuée lors d'expériences de sorption en batch avec l'utilisation de sacs à dialyse, renfermant des solides purs potentiellement présents dans les sols. Ces solides ont été classés en fonction de leur importance sur la cinétique de sorption ainsi que sur la sorption pseudo-irréversible de sorption du Se(VI) (chapitre V). Suite à l'évaluation de la réactivité des phases porteuses, les solides, identifiés comme étant sorbant vis-à-vis du Se(VI), ont été mélangés avec les sols, dans le même sac à dialyse ainsi que dans des sacs à dialyse séparés dans le même batch. Ceci a permis de mettre en évidence les éventuelles interactions solide/solide directes (e.g. coating) ou indirectes (e.g. compétition) pouvant avoir un rôle sur la sorption du Se(VI) (chapitre V).

Etant donné que la matière organique peut contribuer à la mobilité du Se, des expériences de sorption du Se(VI) et du Se(IV) sur des substances humiques extraites à partir d'un sol ont été réalisées en batch « classique » (sans l'utilisation de sacs à dialyse ; chapitre V) dans le but d'identifier la fraction colloïdale pouvant assurer le transport du Se. La répartition du Se au sein des différentes fractions colloïdales a été effectuée par ultrafiltration.

Pour finaliser ce travail, une fois les paramètres du modèle alternatif et du modèle  $K_d$  acquis, ceux-ci ont été couplés à un modèle hydrodynamique et utilisés dans un scénario réaliste de contamination d'horizon surfacique de sol (sol de Bure et de Rothamsted) proposé par l'ANDRA. Ceci a permis de confronter les deux modèles sur l'évaluation de la mobilité du Se(VI) dans les sols (chapitre VII).





# CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

## 1 MATERIAUX ET METHODES ANALYTIQUES UTILISES

### 1.1 CHOIX DES SOLS

Un sol acide de prairie limoneux a été prélevé en juin 2004 à la station expérimentale de Rothamsted (Grande Bretagne ; [www.rothamsted.bbsrc.ac.uk](http://www.rothamsted.bbsrc.ac.uk)) et un sol basique argileux servant à la culture de blé, a été prélevé à Bure (Meuse et Haute-Marne, France) sur la parcelle 1B située à proximité du laboratoire de recherche souterrain de Meuse/Haute-Marne (Figure 23). Les deux sols ont été séchés à l'air puis tamisés à 2 mm avant d'être stockés dans des bouteilles en polycarbonate à température ambiante.



*Figure 23 : carte de l'Europe avec la localisation des lieux de prélèvement des deux sols ; Bure en France et Rothamsted en Grande Bretagne*

Le sol de Rothamsted présente un intérêt pour l'IRSN puisqu'un certain nombre d'études ont déjà été effectuées sur sa réactivité vis-à-vis du Se(IV) (Chabroulet, 2007; Coppin et al., 2006). L'étude de la réduction et de la sorption pseudo-irréversible du Se(VI) dans ce sol complètera ainsi les données existantes sur le Se(IV) dans le but d'acquérir les paramètres du modèle EK de ce sol (non présenté dans ce travail).

Le sol de Bure présente un intérêt pour l'ANDRA qui réalise un certain nombre d'études physico-géochimiques dans ce type de sol, visant à évaluer les risques du contexte d'un stockage de matières nucléaires en couches géologiques profondes.

La composition de ces sols est exposée dans le Tableau 4 et la granulométrie dans le Tableau 5.

**Tableau 4 : caractéristiques physico-chimiques des sols utilisés (analyse INRA ; valeurs brutes exposées en annexe 6.1)**

Provenance	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) B.E.T.	Profondeur (cm)	pH eau	C organique (%)	Calcaire <sub>tot</sub> (%)	Eléments totaux (HF + ICP-MS ; mg/kg)									Eléments échangeables à la cobaltihexammine (cmol+/kg)							
						Se	Cu	Ni	Zn	Al	Mn	Mg	Fe	S	Ca	Mg	K	Na	Al	Mn	Fe	CEC (Metson) (cmol+/kg)
Bure (France)	30 ± 0	0-25	7,74	2,81	2,84	0,37	18,7	37,5	108	7,43.10 <sup>4</sup>	911	5,95.10 <sup>3</sup>	4,27.10 <sup>4</sup>	443	32,2	0,52	0,97	0,03	0,12	< 0,005	0,02	22,8
Rothamsted (UK)	23 ± 0	0-18	5,39	1,03	< 0,1	0,44	19,9	32,7	80,8	5,29.10 <sup>4</sup>	1620	3,38.10 <sup>3</sup>	3,46.10 <sup>4</sup>	182	7,59	0,61	0,26	0,05	0,65	0,82	0,02	12,1

**Tableau 5 : granulométrie des sols utilisés en g/kg (analyse INRA ; valeurs brutes exposées en annexe 6.1)**

	Argile (< 2 µm)	Limons fins (2-20 µm)	Limons grossiers (20-50 µm)	Sables fins (2-20 µm)	Sables grossiers (20-50 µm)
Bure (France)	506	296	159	18	21
Rothamsted (UK)	281	273	297	86	63

Le taux d'humidité des deux sols a été vérifié par pesées avant et après une période de 24 h à l'étuve à 105 °C (2,8 % pour le sol B et < 1 % pour le sol R). Cette information a permis d'évaluer la masse réelle de sol prélevée pour toutes les expériences, par rapport à la masse évaluée par pesée.

## 1.2 LES SOLIDES PURS UTILISES

Dans cette étude, six solides purs commerciaux (silice, goethite, hydroxyde d'aluminium, carbonate de calcium, acides humiques et bentonite) et des substances humiques (SH) extraites à partir du sol de Rothamsted ont été utilisés.

La composition de chaque solide commercial est référencée dans le Tableau 6.

**Tableau 6 : caractéristiques physico-chimiques des solides commerciaux utilisés (analyse INRA ; valeurs brutes exposées en annexe 6.1)**

Provenance	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) B.E.T.	pH eau	C organique (%)	Calcaire <sub>tot</sub> (%)	Eléments totaux (HF + ICP-MS ; mg/kg)									Eléments échangeables (cmol+/kg)							
					Se	Cu	Ni	Zn	Al	Mn	Mg	Fe	S	Ca	Mg	K	Na	Al	Mn	Fe	CEC (Metson) (cmol+/kg)
silice (Quartz & Silice)	0,05 ± 0,01	6,8	0,005	< 0,1	< 0,1	1,55	< 1	< 5	< 20	< 10	< 200	< 200	6,8	0,04	< 0,005	< 0,02	0,04	0,02	< 0,005	0,01	< 0,5
goethite (Fluka)	13 ± 0	6,7	0,04	< 0,1	0,13	71,8	199	1300	2,9.10 <sup>4</sup>	1,95.10 <sup>4</sup>	4,44.10 <sup>3</sup>	3,4.10 <sup>5</sup>	193	0,32	0,17	0,06	0,21	0,05	0,02	0,36	2,45
hydroxyde d'aluminium (Sigma-Aldrich)	79 ± 1	7,3	0,59	15,5	< 0,1	< 1	< 1	< 5	2,85.10 <sup>5</sup>	< 10	< 0,02	< 20	435	0,42	0,03	0,06	2,33	0,54	< 0,005	< 0,005	1,99
carbonates de calcium (VWR)	2 ± 0	8,2	0,06	977	< 0,1	2,17	3,46	13	1,29.10 <sup>3</sup>	2,49.10 <sup>2</sup>	9,7.10 <sup>2</sup>	9,4.10 <sup>2</sup>	120	4,67	0,06	0,05	0,03	0,07	< 0,005	< 0,005	0,76
acides humiques (VWR)	0,6 ± 0,1	9,5	35,2	0,77	3,47	54,5	55,8	28	4,62.10 <sup>4</sup>	28,8	1,15.10 <sup>3</sup>	1,43.10 <sup>4</sup>	4240	24,8	4,7	1,31	137	0,681	0,03	0,01	143
bentonite (Sigma)	27 ± 0	9,3	0,12	0,88	0,19	5,25	3,79	65	1,05.10 <sup>5</sup>	67,5	1,62.10 <sup>4</sup>	2,68.10 <sup>4</sup>	2300	27,2	5,32	1,34	68,4	0,06	< 0,005	< 0,005	50,1

En ce qui concerne les SH du sol R, elles ont été extraites selon le protocole préconisé par l'IHSS (International Humic Substances Society) : mélange du sol sec avec une solution de NaOH 0,1 M (liquide/sol = 10 mL/1 g). Agitation durant 15 heures et centrifugation à 10000 g durant 1 h. Filtration du surnageant à 0,2 µm. Le pH est ajusté à 5, avec différentes solutions de HCl et NaOH, afin d'être dans les mêmes conditions de pH que le sol R. Les SH sont ensuite stockées à environ 4 °C.

La concentration en matière organique totale a été mesurée à l'aide d'un COTmètre, dont la méthode est exposée plus loin et correspond à 1022 mgC/ L.

### 1.3 LES SOLUTIONS MERES DE SELENITE ET DE SELENATE UTILISEES

Toutes les solutions ont été préparées à partir de poudre commerciale (Sigma Aldrich) de  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  (pour le Se(VI)) ou de  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  (pour le Se(IV)) dissoute dans une solution de NaCl (Prolabo Normapur) et radiomarquées à l'aide d'une solution de  $^{75}\text{Se}$ . Le  $^{75}\text{Se}$  est vendu dans le commerce sous la forme de  $^{75}\text{Se(IV)}$ , par conséquent, il a fallu développer une méthode, qui est présentée plus loin, permettant d'oxyder le  $^{75}\text{Se(IV)}$  en  $^{75}\text{Se(VI)}$ , afin d'obtenir un traceur radioactif du Se(VI).

La concentration des solutions de NaCl était de  $3 \cdot 10^{-3}$  M pour toutes les expériences, sauf pour les expériences impliquant les SH naturelles, pour lesquelles la concentration était de 0,1 M. La concentration en NaCl de  $3 \cdot 10^{-3}$  M a permis de rester homogène en force ionique sur l'ensemble des expériences. En ce qui concerne les expériences sur les SH, celles-ci ont été conditionnées dans une matrice de force ionique 0,1 M ( $\text{CaCl}_2$ ), par conséquent, dans le but de rester homogène en force ionique avec cette matrice, la concentration des solutions de NaCl étaient de 0,1 M. Les solutions mères ont été fabriquées avant chaque expérience et ont été dosées en Se total, Se(IV) et  $^{75}\text{Se}$  à l'aide des méthodes analytiques exposées dans le paragraphe suivant.

### 1.4 LES TECHNIQUES ANALYTIQUES UTILISEES DANS CETTE ETUDE

Dans le but de caractériser les paramètres physicochimiques et de suivre le devenir du Se dans les différentes solutions des expériences, différents outils analytiques ont été utilisés pour effectuer le dosage d'éléments (Fe, Al, Mg, Mn, S, Ca, K, F, Br, Cl,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{PO}_4$ , carbone organique, carbone inorganique, Se et  $^{75}\text{Se}$ ). Le dosage des métaux et du Se total en solution a été effectué par ICP-AES (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy ; Perkin Elmer Optima 4300 DV), celui des anions par chromatographie ionique en phase liquide (Dionex ICS 3000). Le  $^{75}\text{Se}$  a été évalué par comptage en scintillation liquide (Wallac quantulus 1400), tandis que le carbone organique et le carbone inorganique ont été évalués à l'aide d'un COTmètre (Shimadzu 5000 A). Enfin, la mesure du Se(IV) en solution a été effectuée à l'aide d'une analyse spectroscopique d'absorption atomique après génération d'hydrures (HGAAS : Hydride Generation Atomic Absorption Spectroscopy). L'appareil utilisé est un FIAS 100 Perkin-Elmer, couplé à un spectromètre Perkin-Elmer 4110 ZL avec une lampe EDL au Se.

Outre le dosage des éléments solubles, une méthode de visualisation par microscopie électronique à transmission avec couplage avec une sonde à diffraction rayons X a été employée afin de visualiser l'environnement du Se sorbé sur les substances humiques naturelles. L'appareil utilisé était un TecnaiG2 12 BioTwin couplé avec une sonde microanalyse X EDAX et une camera SIS MegaView III. De même que l'évolution de la qualité de ces substances humiques a été suivie par spectrofluorimétrie (spectrofluorimètre Molecular Device, Gemini XS ; lecteur de microplaques). Le principe de fonctionnement de chacun de ces appareils est décrit dans les paragraphes suivants.

### 1.4.1 ICP-AES

L'ICP-AES est un appareil de mesures multi-élémentaires. Un volume minimum de 5 mL d'échantillon, dans une matrice HNO<sub>3</sub> 2 %, est atomisé dans une torche à plasma, après nébulisation et avant d'être analysé par spectrométrie d'émission atomique (Figure 24). Chaque élément possédant sa propre longueur d'onde d'émission, le traitement du signal d'émission permet de quantifier les éléments de la solution.

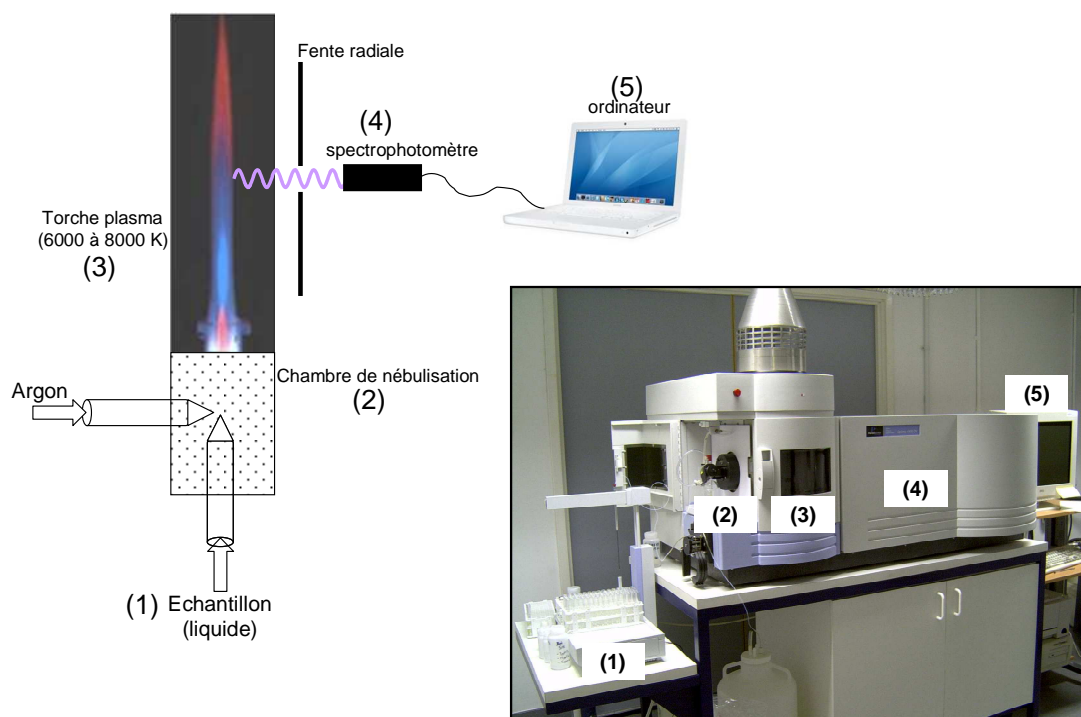


Figure 24 : schéma de fonctionnement d'un ICP-AES et photographie d'un ICP-AES Perkin Elmer Optima 4300 DV (Laboratoire de Radioécologie et d'écotoxicologie)

Les gammes étalons utilisées pour les différents métaux analysés sont renseignées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : gamme d'étalonnage pour le dosage des métaux par ICP-AES

Elément	Se	Fe	Al	Mg	Mn	S	Ca	K
Gamme étalon	10-500 µg/L	10-500 µg/L	10-500 µg/L	10-25 µg/L	10-500 µg/L	10-500 µg/L	10-25 mg/L	10-25 mg/L

### 1.4.2 CHROMATOGRAPHIE IONIQUE EN PHASE LIQUIDE

La chromatographie ionique est une technique séparative couplée à une technique analytique. La solution à quantifier en anions (minimum 10 mL) est entraînée dans une colonne échangeuse d'anions (Dionex IonPack AS19) à l'aide d'un éluant d'hydroxyde de potassium 10 mM. La colonne sépare les anions en fonction de leur affinité avec la phase solide. En sortie de colonne, un conductimètre permet de mesurer la conductivité dont la valeur est fonction de la concentration en anion en solution. Une gamme étalon de 0 à 2 mg/L, en différents anions (F, Br, Cl, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub>), est préparée et préalablement mesurée, permettant de quantifier les anions présents dans la solution à doser.

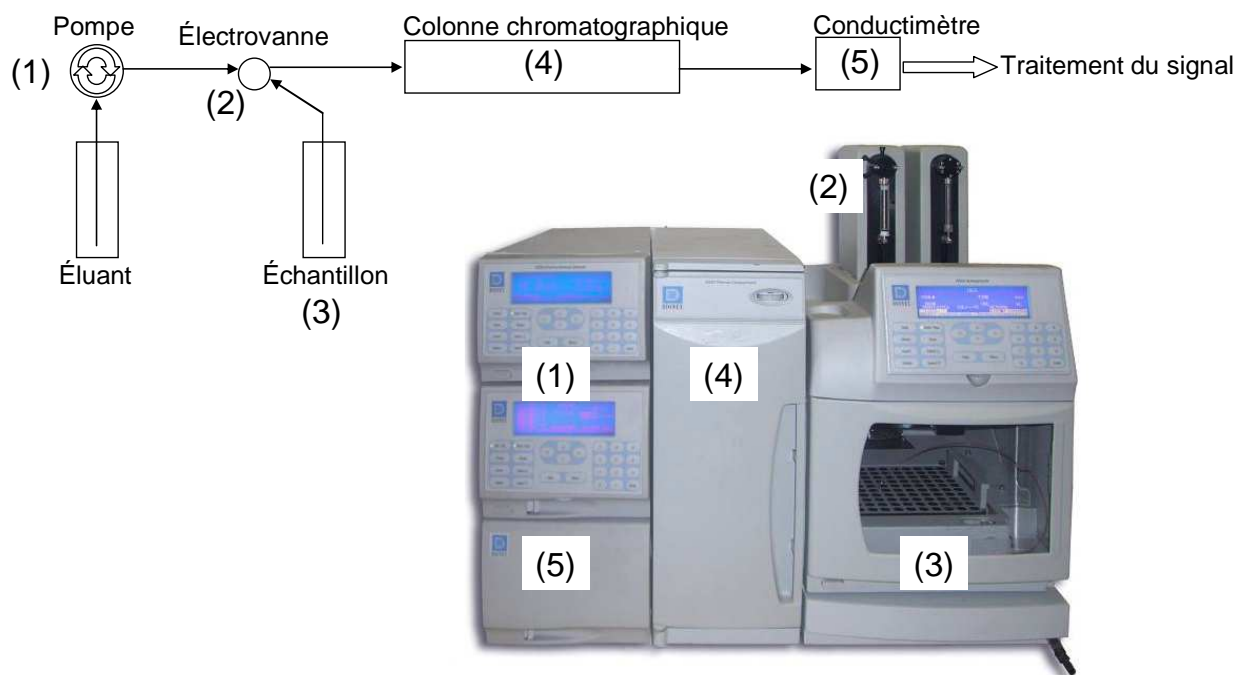


Figure 25 : schéma de fonctionnement d'une chromatographie ionique en phase liquide et photographie d'une ILC Dionex ICS 3000 (Laboratoire de Radioécologie et d'écotoxicologie)

### 1.4.3 COMPTAGE EN SCINTILLATION LIQUIDE

Quelques microlitres à quelques millilitres de solution à doser (maximum 10 mL) sont déposés dans un flacon en verre de 20 mL (Perkin-Elmer Glass Vial) et complétés à 20 mL avec du liquide scintillant (Perkin Elmer Instagel plus).

Le liquide scintillant est un mélange de composés organiques pouvant être excités par un rayonnement bêta moins (émission d'un électron), émis par l'élément radioactif à doser, présent dans la solution. Lors du retour à l'état fondamental, certains des composés organiques, présents dans le liquide scintillant, émettent un photon qui peut être détecté par un photomultiplicateur (Figure 26).

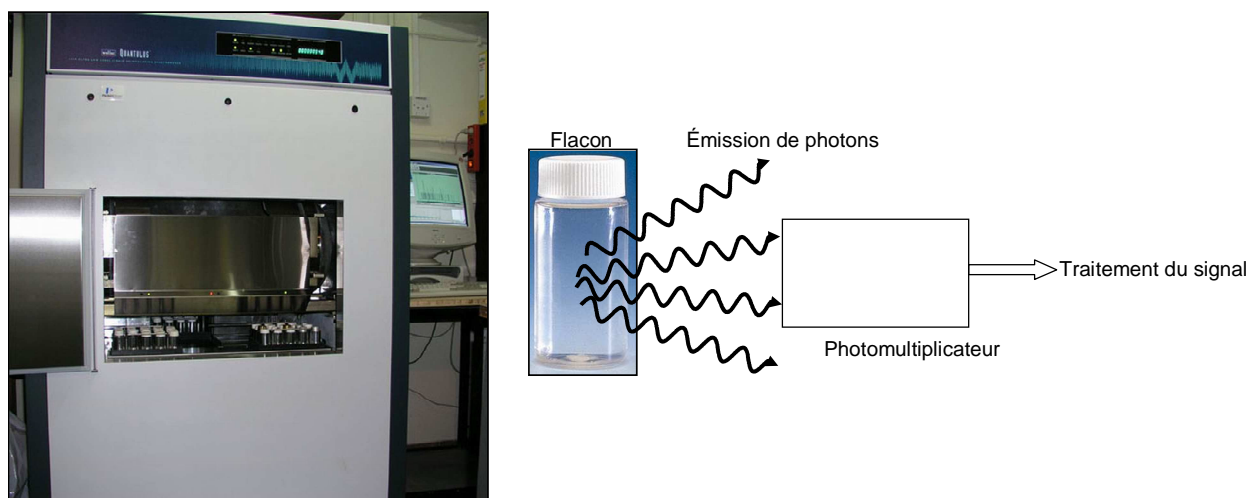


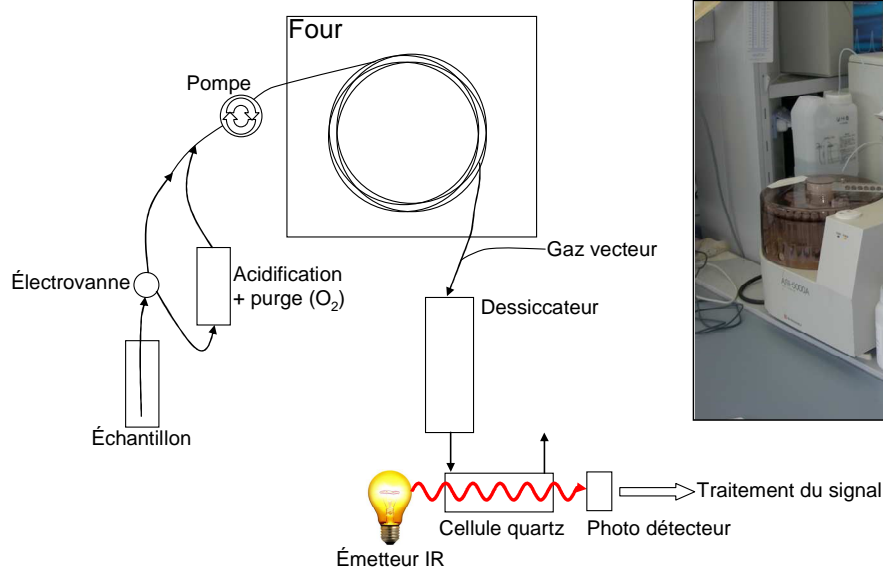
Figure 26 : photographie d'un compteur en scintillation liquide de type Wallac quantulus 1400 (Laboratoire de Radioécologie et d'écotoxicologie) et schéma de fonctionnement du comptage en scintillation liquide

La quantité de photons émis étant proportionnelle à l'activité radioactive de la solution dans le flacon, cela permet de déterminer l'activité volumique de la solution (exprimée en Bq/mL) dès lors qu'il y a moins de 3 Bq/mL. Dans cette étude, l'élément  $^{75}\text{Se}$  est utilisé comme traceur radioactif des solutions de Se. Cela a permis de déterminer la concentration en Se total dans toutes les solutions par la mesure de l'activité volumique (la proportion entre le  $^{75}\text{Se}$  et le Se total étant constante dans les expériences).

#### 1.4.4 COTMETRE

Le carbone organique, ainsi que le carbone inorganique, qui correspond aux carbonates, peuvent être mesurés à l'aide du COTmètre. Un volume de solution est injecté dans un four à  $680^\circ\text{C}$ , contenant un catalyseur (Pt), ce qui permet d'oxyder le carbone total dissous qui est libéré sous forme de  $\text{CO}_2$ . Le gaz vecteur ( $\text{N}_2$ ) entraîne le  $\text{CO}_2$  le long d'un circuit éliminant la vapeur d'eau par refroidissement. En sortie de ce circuit, une analyse spectroscopique d'absorption (infrarouge) permet de détecter le  $\text{CO}_2$ . Deux gammes étalons sont fabriquées (i) une gamme de 0 à 140 mg/L d'hydrogénophthalate de potassium pour le carbone organique et (ii) une gamme de 0 à 40 mg/L d'un mélange d'hydrogénophthalate de sodium et de carbonate de sodium pour le carbone organique et inorganique.

Pour quantifier le carbone inorganique, une étape d'acidification à pH inférieur à 2 ( $\text{H}_2\text{PO}_4$  concentré) et de purge avec du dioxygène pour éliminer le  $\text{CO}_2$  formé est introduite avant chauffage. Lors de cette étape, le carbone inorganique est éliminé, ce qui permet, par différence avec la mesure du carbone total et du carbone organique, de le quantifier. Un schéma explicatif est exposé à la Figure 27.



**Figure 27** : schéma du fonctionnement d'un COTmètre et photographie d'un Shimadzu 5000A (Laboratoire de Radioécologie et d'écotoxicologie)

### 1.4.5 HGAAS

Le dosage du sélénium par la technique de spectrométrie d'absorption atomique par la génération d'hydrures consiste à générer des hydrures de  $H_2Se$  à partir de la forme  $Se(IV)$ . Cette méthode étant spécifique pour le dosage du  $Se(IV)$ , la détermination de la quantité de  $Se(VI)$  peut être effectuée par différence entre la quantité de  $Se$  totale, évaluée par le dosage à l'ICP-AES par exemple, et la quantité en  $Se(IV)$ .

Les échantillons sont conditionnés dans une matrice  $HCl$  1,2 M avant d'être injectés dans une chambre permettant le mélange avec du borohydrure de sodium ( $NaBH_4$  ; 2 g/L). La réaction du  $Se(IV)$  avec le  $NaBH_4$  engendre la formation de  $H_2Se$  volatil, en milieu acide, qui est alors transporté à l'aide d'un gaz vecteur (argon) dans la cellule d'atomisation en quartz, portée électriquement à une température de  $1000^\circ C$ . Ceci permet l'atomisation du  $H_2Se$  en présence d'hydrogène pour donner du  $Se$  qui est quantifié par absorption atomique à 196 nm.

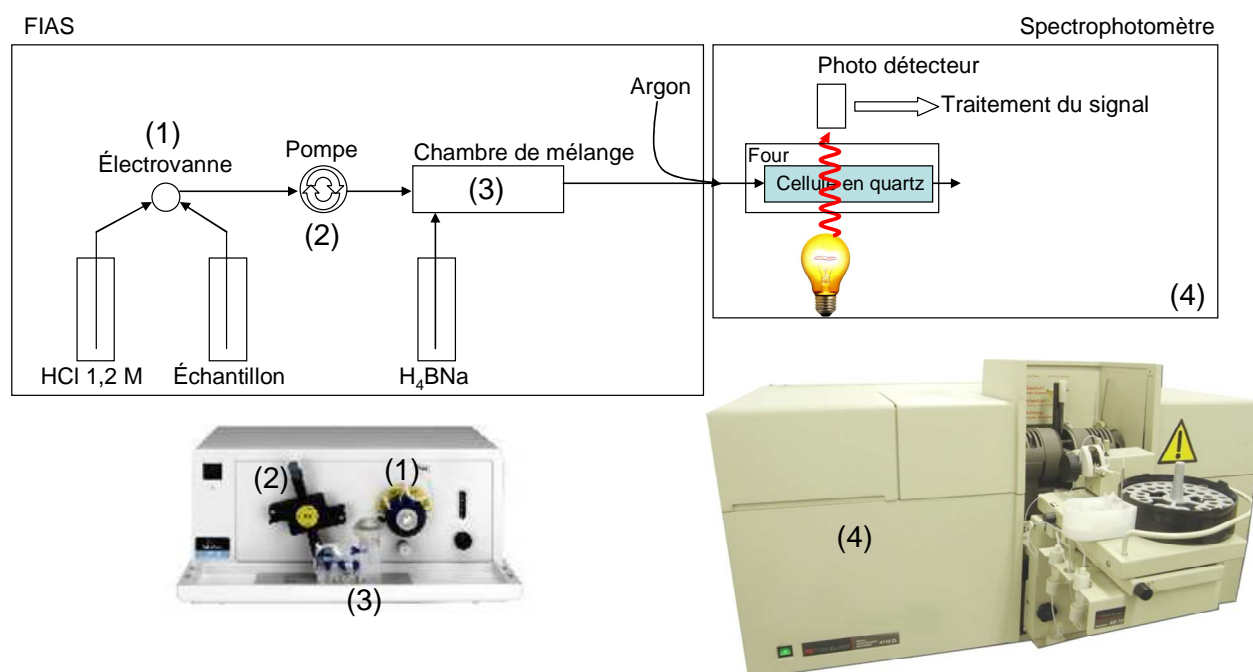
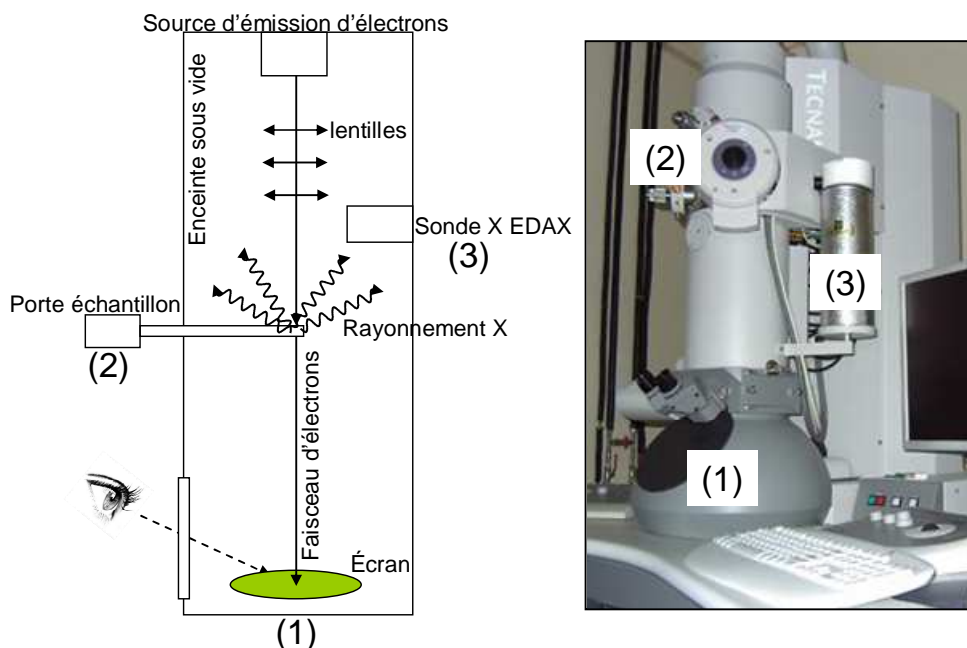


Figure 28 : schéma de fonctionnement d'un HGAAS et photographie d'un FIAS 100 et d'un spectrophotomètre 4110 ZL Perkin Elmer (Laboratoire de Radioécologie et d'écotoxicologie)

### 1.4.6 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon solide très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre  $0,8 \text{ \AA}$  ( $10^{-10} \text{ m}$ ). Il est aussi possible d'étudier la composition chimique de l'échantillon en analysant le rayonnement X, de type énergie dispersive et provoqué par le faisceau électronique lorsqu'il interagit avec l'échantillon. Le schéma de fonctionnement ainsi que la photographie d'un MET sont exposés à la Figure 29.



**Figure 29** : schéma de fonctionnement d'un MET et photographie d'un MET TecnaiG2 12 BioTwin avec sa sonde microanalyse X EDAX (Laboratoire de Radioécologie et d'écotoxicologie)

La préparation des échantillons s'effectue en plaçant le solide à visualiser dans des tubes Eppendorf safe-lock de 2 mL qui sont fixés dans un mélange glutaraldéhyde/tampon cacodylate durant 48 h. Une étape d'imprégnation d'une heure en l'absence de lumière avec de l'oxyde d'osmium est effectuée (mélange  $\text{OsO}_4$  1% dans du tampon cacodylate). Les échantillons ont ensuite été déshydratés durant 5 à 30 minutes dans de l'éthanol (rinçage avec des solutions de concentrations croissantes de 50 à 100 %) avant d'être imprégnés avec de l'oxyde de propylène dans un tube en verre. L'oxyde de propylène est ensuite remplacé par de l'Epon 812 (résine), puis coulé dans une gélule avant d'être coupé en tranche de quelques micromètres d'épaisseur à l'aide d'un microtome (5 à 10  $\mu\text{m}$ ). Les coupes sont déposées sur des grilles de cuivre avant d'être visualisées au microscope électronique à transmission.

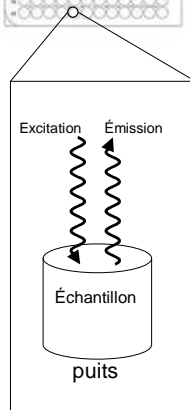
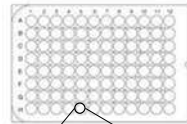
#### 1.4.7 SPECTROFLUORIMETRIE

L'analyse spectrofluorimétrique est une technique permettant de caractériser la nature des constituants de la matière organique dissoute (MOD). L'analyse spectrofluorimétrique ne nécessite aucun traitement préalable et ne dénature pas l'échantillon. Le principe de cette méthode repose sur le fait que de nombreux composés organiques et inorganiques, en solution ou solide, émettent de la lumière lorsqu'ils sont excités par des photons du domaine du visible ou du proche ultraviolet. Ce phénomène appelé fluorescence permet de caractériser la substance analysée, puisque les intensités maximales de fluorescence correspondent à un couple particulier de longueurs d'ondes d'excitation et d'émission.

L'appareil émet donc un rayonnement UV-Visible sur l'échantillon afin d'exciter certains composés et un détecteur permet de capter le rayonnement réémis lors de la désexcitation des composés (Figure 30). Il est alors possible d'obtenir une cartographie en trois dimensions (excitation, émission et intensité de fluorescence) permettant de caractériser les composés organiques solubles contenus dans les puits de la microplaque (contenance de 200  $\mu\text{L}$ ).



Microplaque (96 puits)



Lecteur de microplaques



**Figure 30** : schéma du principe de fonctionnement d'un spectrofluorimètre et photographie d'un Molecular Device, Gemini XS (Laboratoire de Radioécologie et d'écotoxicologie)

## 2 METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

### 2.1 SYNTHÈSE D'UN TRACEUR DE SELENATE $^{75}\text{Se}$ A PARTIR D'UNE SOURCE DE SELENITE $^{75}\text{Se}$

Le protocole pour oxyder du  $^{75}\text{Se(IV)}$  en  $^{75}\text{Se(VI)}$ , exposé dans ce paragraphe, a été mis au point à partir du protocole proposé par Van Deal et al (2004). Ces auteurs utilisent du  $\text{Se(0)}$  (solide) qu'ils oxydent en  $\text{Se(IV)}$  en chauffant à  $60^\circ\text{C}$  dans une solution d'acide nitrique. La solution de  $\text{Se(IV)}$  est ensuite séchée par chauffage à  $100^\circ\text{C}$  sous flux d'azote. L'utilisation du flux d'azote n'est pas justifiée, cependant il est possible que cela permette d'accélérer le séchage. Une fois séchée, 5 mL d' $\text{H}_2\text{O}_2$  sont ajoutés et la solution est chauffée à  $70^\circ\text{C}$  sous flux d'azote jusqu'à évaporation d'environ 4 mL de solution. L'opération est répétée trois fois avant d'y ajouter 200  $\mu\text{L}$  de  $\text{KOH}$  pour neutraliser les restes d' $\text{H}_2\text{O}_2$ . Après séchage total à  $70^\circ\text{C}$ , 100  $\mu\text{L}$  d' $\text{HNO}_3$  concentré sont ajoutés et le volume est complété à 20 mL avec de l'eau ultrapure (UHQ). Le schéma du protocole proposé par ces auteurs est exposé à la Figure 31.

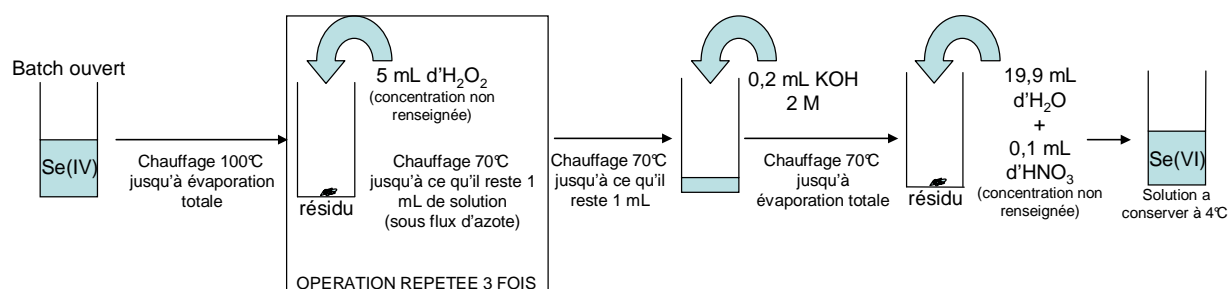


Figure 31 : schéma du protocole d'oxydation du  $\text{Se(IV)}$  en  $\text{Se(VI)}$  proposé par Van Deal et al (2004)

A partir de ce protocole, certaines modifications ont été apportées afin d'optimiser le rendement d'oxydation ainsi que les pertes pour les conditions expérimentales de cette étude (les protocoles d'optimisation sont renseignés en annexe 5.1). Par exemple, contrairement à ces auteurs, la solution de  $^{75}\text{Se(IV)}$  est conditionnée dans une matrice  $\text{HCl}$  0,1 M. Or, dans la méthode de dosage du  $\text{Se(IV)}$  exposée dans le paragraphe 1.4.5, l' $\text{HCl}$  est utilisé pour faciliter la réduction du  $\text{Se(IV)}$  en  $\text{Se(-II)}$ . Par conséquent, cela engendre la réduction du  $\text{Se(IV)}$  en  $\text{Se(-II)}$  volatil ( $\text{H}_2\text{Se}$ ) lors de l'étape initiale d'évaporation à sec du protocole de Van Deal et al (2004) et engendre ainsi des pertes. Cette étape d'évaporation a donc été supprimée. De plus, contrairement aux auteurs qui ont utilisés de l'azote, un flux d'air comprimé propre a été soufflé à la surface de la solution dans le but accélérer l'évaporation. Le protocole ainsi modifié est exposé au schéma de la Figure 32.

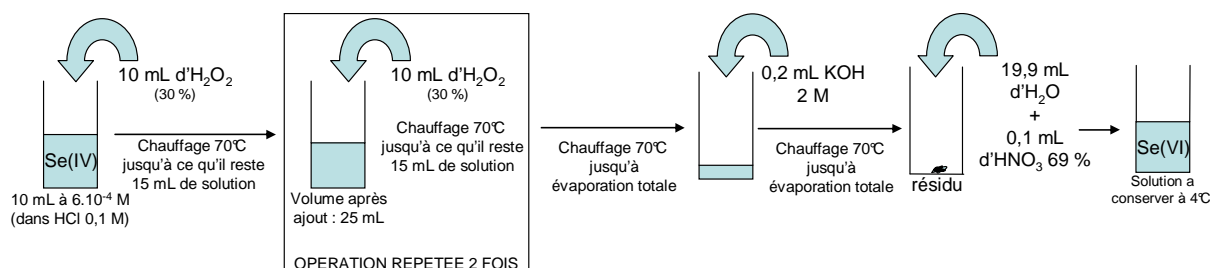


Figure 32 : schéma du protocole utilisé pour oxyder la source de  $^{75}\text{Se(IV)}$  en  $^{75}\text{Se(VI)}$

Les pertes de Se ainsi que le rendement d'oxydation sont respectivement évalués à l'aide du dosage du Se total et du Se(IV) en début et en fin d'expérience.

**Remarque :** Après évaporation, la neutralisation de l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est effectuée après refroidissement à température ambiante et injection de 200 µL de KOH 2 M (solution fabriquée à partir de pastilles de KOH). Lors de cette étape il est important de laisser le KOH réagir jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence avant de passer à l'étape suivante.

## 2.2 STERILISATION DES SOLS ET VERIFICATION DE LA STERILITE

La stérilisation du matériel (suspensions de sols, eau UHQ, récipients, etc.) a été effectuée par autoclavage durant 20 minutes à 121 °C. La manipulation en conditions stériles a été effectuée sous une hotte à flux laminaire, stérilisée avec une solution antiseptique (Phagosept) avant chaque utilisation. Avant et après chaque expérience en conditions stériles, un aliquote de sol a été prélevé, homogénéisé dans une solution de NaCl 3.10<sup>-3</sup> M puis agité durant 1 h sur table oscillante à 400 tours/min. 50 µL de suspension ont été déposés et étalés à l'aide d'un rateau stérile à usage unique sur un milieu TSA (Tryptone Soy Agar) contenu dans une boîte de pétri. Un triplicat a été effectué et les boîtes ont été stockées à 25 °C, pour rester homogène avec les températures expérimentales. Au bout de quatre jours d'incubation, les milieux ont été visuellement contrôlés afin de vérifier qu'aucune colonie microbienne ne soit apparue.

Le milieu de culture TSA-A a déjà été utilisé au laboratoire et a été optimisé pour permettre la culture de micro-organismes d'un sol. 4 g de Tryptone Soy Agar (Gélose Caséine - Soja) ainsi que 13,5 g d'agar ont été dissous dans 1 L d'eau ultra pure par chauffage à 100 °C sur une plaque chauffante. Le milieu de culture a été stérilisé par autoclavage à 121 °C pendant 20 min. Le milieu encore chaud, a été coulé dans des boîtes de pétri sous une hotte à flux laminaire (environ 20-25 mL par boîte) et ont été conservées à 4 °C durant 1 mois maximum.

## 2.3 EXPERIENCES REALISEES EN BATCH

### 2.3.1 PRESENTATION DES BATCHS UTILISES DANS CETTE ETUDE

Le mot batch est un anglicisme signifiant lot, paquet, groupe ou ensemble. Dans le cadre de cette étude, ce mot sera employé pour définir des réacteurs fermés ou récipients utilisés pour réaliser l'expérience.

Différents batchs, qui sont présentés à la Figure 34, ont été employés afin de répondre aux problématiques de cette étude.

### 2.3.1.1 Expériences de sorption et de désorption du séléniate sur les sols, sur les solides et sur les mélanges (batch de type A, B et F)

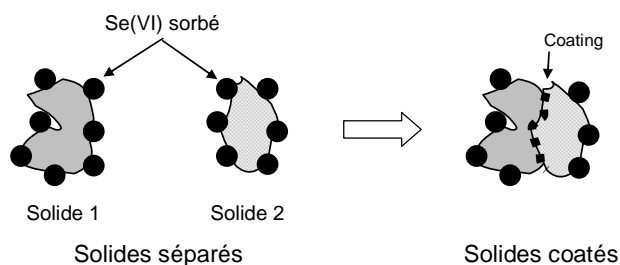
Deux méthodes principales ont été utilisées lors des expériences de sorption réalisées en batch, l'une où les solides ont été séparés de la solution par l'utilisation d'un sac à dialyse en cellulose régénérée de 10 kDa et l'autre (batch « classique ») où la séparation s'effectue par ultrafiltration à 10 kDa d'aliquotes prélevés au moment voulu.

Les expériences réalisées en batch avec l'utilisation des sacs à dialyse (type A), ont permis d'évaluer les cinétiques de sorption, la réversibilité de sorption, ainsi que la linéarité de la sorption sur les sols étudiés, afin de vérifier les hypothèses associées au modèle Kd. Le même design expérimental (batch de type A) a été employé pour étudier les interactions du Se(VI) avec les solides purs ainsi que le rôle des interactions entre les solides purs et les sols sur la sorption du Se(VI) (mélanges).

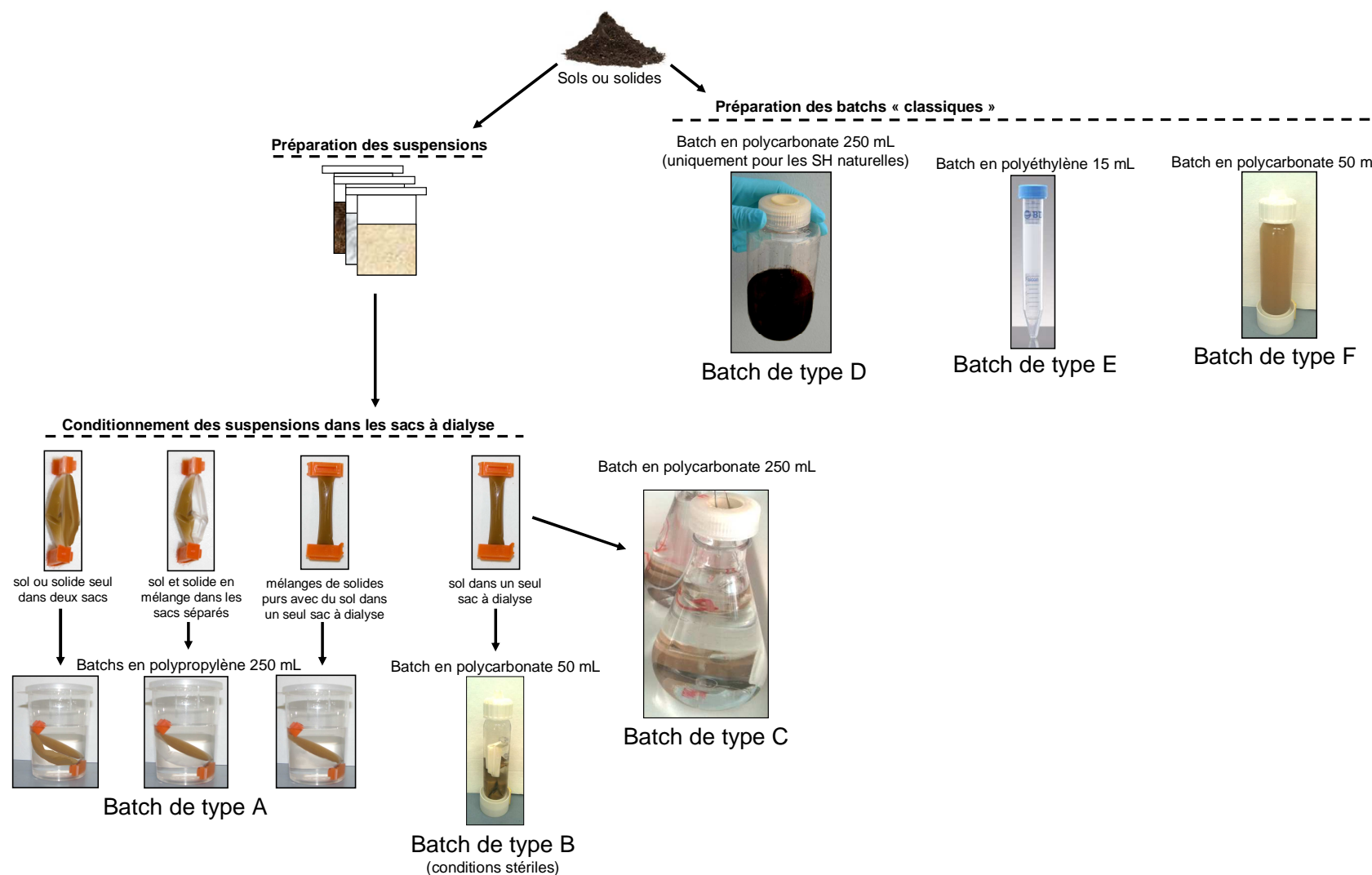
Lorsque les mélanges ont été étudiés, deux expériences, réalisées avec des sacs à dialyse, ont été effectuées

- Expérience 1 : certains solides purs ont été mélangés avec les sols dans le même sac à dialyse.
- Expérience 2 : les mêmes solides purs ont été introduits dans les batchs, séparés par de nouveaux sacs à dialyse.

L'utilisation de sacs à dialyse présente ainsi l'avantage de pouvoir séparer les solides dans un même batch, mettant en évidence les interactions indirectes qui peuvent avoir un rôle sur la sorption du Se(VI) (ex. solubilisation puis précipitation du solide à la surface de l'autre solide). En mélange dans le même sac, les interactions directes et indirectes peuvent avoir lieu (ex. coating ; Figure 33).



**Figure 33** : schéma illustrant le rôle du coating sur la quantité de Se(VI) sorbée



**Figure 34 :** illustration des différents batches utilisés dans l'étude de la sorption du Se(VI) ou du Se(IV) sur les différents sols et solides purs ; batch de type A : sorption/désorption du Se(VI) sur les sols et solides purs ; batch de type B : sorption du Se(VI) sur les sols en conditions stériles ; batch de type C : cinétique de réduction du Se(VI) en solution ; batch de type D et E : sorption du Se(IV) et du Se(VI) sur des substances humiques naturelles ; batch de type F : sorption du Se(VI) sur les sols (« batch classique »)

Néanmoins, l'utilisation de sacs à dialyse peut engendrer un biais sur l'évaluation des cinétiques de sorption du Se(VI) au sein des solides en raison du retard de diffusion qui intervient à leur utilisation. De plus, il a été montré dans le chapitre I, que l'ajout de cellulose pouvait constituer un apport nutritif pour certains microorganismes présents dans les sols et ayant un rôle sur la sorption du Se(VI). Cet effet pourra être mis en évidence par comparaison des données obtenues sur la sorption du Se(VI) dans des batchs de type A (avec sacs à dialyse) avec les données obtenues dans des batchs « classiques » de type F. Tandis que le rôle de la cellulose des sacs a été mis en évidence par la comparaison de la sorption du Se(VI) en condition stérile et non stérile lors d'expériences en batchs avec utilisation de sacs à dialyse (respectivement batch de type A et batch de type B). La stérilisation des sols permet, en effet, de s'affranchir des mécanismes biotiques qui ont un rôle sur la sorption du Se(VI) au sein des sols.

### **2.3.1.2 Expérience d'évaluation de la cinétique de réduction du séléniate en solution (batch de type C)**

L'étude de la cinétique de réduction du Se(VI) en solution a été effectuée à l'aide d'expériences en batch de type C. Les sacs à dialyse ont ainsi été placés dans les batchs durant une semaine pour atteindre l'équilibre. Les sacs à dialyse ont alors été retirés pour la moitié des batchs, constituant ainsi deux lots de batchs de type C, un lot contenant le sac à dialyse (type C1) et un lot contenant uniquement la solution à l'équilibre avec le sol (type C2). Ces deux lots ont ensuite été contaminés par du  $^{75}\text{Se(VI)}$ .

### **2.3.1.3 Expérience de sorption du sélénite et du séléniate sur les substances humiques naturelles (batch de type D et E)**

Pour ce qui est de l'étude des interactions entre le Se(IV) et le Se(VI) et les SH naturelles, les batchs, sans sacs à dialyse, de type D (PC 250 mL) et de type E (PE 15 mL) ont été utilisés, respectivement pour les études cinétiques et d'isotherme de sorption du Se(IV) et du Se(VI). La séparation entre les fractions a été effectuée par ultrafiltration à différents seuils de coupures. Dans les paragraphes suivants, les différentes étapes exposées à la Figure 34 sont détaillées.

## ***2.3.2 PREPARATION DES BATCHS CONTENANT LES SACS A DIALYSE (BATCHS DE TYPE A, B ET C)***

### **2.3.2.1 Préparation des suspensions**

Les suspensions ont été préparées de manière à obtenir un milieu homogène et facilement pipetable. Les ratios m/V sont donc propres à chaque mélange, leurs valeurs varient de 0,003 à 2,2 g/mL. La solution ajoutée est une solution de NaCl  $3.10^{-3}$  M à pH 5,2 ou 8, correspondant aux pH des sols utilisés et l'homogénéité a été effectuée à l'aide d'un barreau aimanté et d'un agitateur magnétique. Les suspensions utilisées et destinées à l'étude sur les mélanges sont répertoriés dans le Tableau 8.

**Tableau 8 : conditions de mélanges étudiées dans les expériences en batch**

Mélanges dans les mêmes sacs					
Solide 1	Solide 2	Solide 3	% Solide 1	% Solide 2	% Solide 3
Sols	Goethite	-	50	50	-
Sols	Hydroxyde d'aluminium	-	99	1	-
Sols	Goethite	Hydroxyde d'aluminium	98	2	-
Sols	Goethite	Hydroxyde d'aluminium	50	49	1
Sols	Acides humiques	-	99	1	-
Sols	Acides humiques	-	96	4	-
Sols	Carbonate de calcium	-	98	2	-
Sols	Carbonate de calcium	-	90	10	-

Mélanges dans des sacs séparés					
Sac 1	Sac 2	Sac 3	% de solide dans le sac 1	% de solide dans le sac 2	% de solide dans le sac 3
Sols	Hydroxyde d'aluminium	-	97	3	-
Sols	Goethite	Hydroxyde d'aluminium	47	52	1
Sol R uniquement	Goethite	-	50	50	-

Les suspensions ont été placées, durant 6 jours, dans une enceinte thermostatée à 25 °C (Aqua LYTIC). Tous les jours, elles ont été régulièrement agitées à l'aide d'un agitateur magnétique pendant seulement une minute afin d'éviter l'abrasion des particules solides.

Tous les jours le pH a été mesuré et ajusté jusqu'à la stabilisation à la valeur voulue soit à pH 5,2 soit à pH 8 à l'aide de solutions d'HCl 37 %, d'HCl 0,1 M, de NaOH 30 % et/ou de NaOH 0,1 M (respectivement Normapur, Titrisol, Normapur et Merk). Le pH de chaque suspension est stabilisé après 6 jours passés dans la chambre thermorégulée (électrode pH : Mettler Toledo lot 406-M6-DXX-57/25 ; thermomètre : WTM TFK150 ; station de lecture : WTM inolab pH level 2).

### **2.3.2.2 Conditionnement des suspensions dans les sacs à dialyse et préparation des batchs**

Des membranes à dialyse (Spectra/Por 7 ; 10 kDa ; 18 mm en cellulose régénéré) ont été préalablement coupées (13 cm) et ont été trempées 3 fois 24 h dans de l'eau UHQ. Une fois rincées, les membranes ont été remplies avec un volume connu de suspension préalablement agitée avec un barreau aimanté. Les sacs à dialyse ont été refermés avec des pinces en polypropylène, avant d'être plongées dans les batchs contenant un volume de solution NaCl  $3.10^{-3}$  M à pH 5,2 ou 8 suivant le sol étudié.

L'homogénéité des prélèvements et la valeur du ratio m/V ont été vérifiées par pesées d'un aliquote (en triplicat) après séchage à 105 °C dans une étuve. Les batchs contenant les sacs à dialyse ont été laissés à équilibrer durant 2 jours. Des blancs ont aussi été réalisés dans les mêmes conditions en remplaçant la suspension de solide par une solution de NaCl  $3.10^{-3}$  M. Durant cette période et pendant toute la durée des expériences, les batchs (de type A) ont été placés dans une armoire thermorégulatrice ou dans une salle à 25 °C (batch de type B et C) sur une table oscillante (IKA Labortechnik KS250 basic) à environ 200 oscillations/minute. La quantité de batch et de suspension préparée a été prévue pour effectuer les expériences deux à trois fois.

### 2.3.3 PREPARATION DES BATCHS « CLASSIQUES » DE TYPE D, E ET F

Pour les expériences avec les sols (batch de type F), une masse de 7 à 10 g de sol (Bure ou Rothamsted) a directement été homogénéisée dans le batch, contenant un volume d'environ 34 mL de solution NaCl  $3 \cdot 10^{-3}$  M au pH 5,2 ou 8 suivant le sol considéré. De la même manière, les batchs ont été mis à équilibrer durant 7 jours, dans une pièce thermorégulée à 25 °C, sur une table oscillant à 600 oscillations/minute.

Concernant les études avec les SH naturelles, des batch de type D ont été utilisés pour les études cinétiques et des batchs de type E ont été utilisés pour les isothermes de sorption. Pour les batchs de type D, 100 mL de suspension (NaCl 0,1 M (pH5)) ont été préparés en mélangeant 50 mL de la suspension de SH (pH 5) et 50 mL d'une solution de Se (Se(IV) ou Se(VI)) radiomarquée par du  $^{75}\text{Se(IV)}$  ou du  $^{75}\text{Se(VI)}$ . Les concentrations finales de Se(IV) et de Se(VI) étaient respectivement de  $3 \cdot 10^{-9}$  M et de  $5 \cdot 10^{-8}$  M (respectivement environ 800 et 80 Bq/mL). La concentration en carbone organique des suspensions était de 589 mgC/L pour les expériences avec le Se(IV) et de 571 mgC/L pour les expériences avec le Se(VI).

Pour les batchs de type E, 12 mL de suspension ont été préparées en mélangeant 6 mL de solution de Se (Se(IV) ou Se(VI)) radiomarquée par du  $^{75}\text{Se(IV)}$  ou du  $^{75}\text{Se(VI)}$  dans la gamme de  $10^{-9}$  à  $10^{-3}$  M et 6 mL de la suspension de SH a pH 5. Le pH a au besoin été ajusté à 5 avec une solution de HCl 0,1 M en début d'expérience. La concentration en carbone organique des suspensions de SH étant de 575 mgC/L pour les expériences avec le Se(IV) et de 564 mgC/L pour les expériences avec le Se(VI).

### 2.3.4 DEROULEMENT DES EXPERIENCES

Durant toutes les expériences de cette étude, les volumes de solution de chaque prélèvement d'aliquote ainsi que dans chaque batch, avant et après les prélèvements, ont été quantifiés par pesées à l'aide d'une balance précision à 0,001 g près. Il a été considéré que la densité des solutions prélevées était similaire à celle de l'eau ( $d_{\text{eau}} = 1$ ), permettant de considérer qu'une masse de 1 g de solution correspond à un volume de 1 mL. Les masses de sols ainsi que les volumes de solution sont présentées en annexe 6.2.1 pour chaque expérience réalisée en batch.

#### **2.3.4.1 Expériences de sorption et de désorption du séléniate sur les sols, sur les solides et sur les mélanges (batch de type A et B)**

Une fois les sacs à dialyse à l'équilibre, une quantité de Se(VI) marqué au  $^{75}\text{Se(VI)}$  a été ajoutée dans la solution du batch. Un suivi temporel a été effectué en prélevant quelques microlitres à quelques millilitres de solution afin de doser le  $^{75}\text{Se}$ . La concentration initiale en Se(VI) dans les batchs de type A était de  $10^{-8}$ ,  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  M pour une activité initiale d'environ 1000 Bq/mL, tandis que dans les batch de type B (conditions stériles), la concentration était de  $7 \cdot 10^{-7}$  M pour environ 30 Bq/mL. Une fois l'expérience de sorption effectuée (après une semaine), les sacs à dialyses ont été rapidement rincés à l'eau UHQ puis plongés dans une solution non contaminée en Se(VI) pour réaliser les expériences de désorption (pH 5,2 ou 8 ; force ionique  $3 \cdot 10^{-3}$  M). Le  $^{75}\text{Se}$  a été périodiquement dosé de la même manière que dans les expériences de sorption jusqu'à atteindre l'état stationnaire. Cette expérience de désorption n'a été effectuée que pour les batch de type A.



### 2.3.4.2 Expérience d'évaluation de la cinétique de réduction du séléniate en solution (batch de type C)

L'étude de la réduction du Se(VI) a été menée durant 26 jours sur les batchs de type C (C1 et C2) après l'ajout d'un volume de  $^{75}\text{Se(VI)}$  (concentration finale d'environ  $10^{-5}$  M). Durant cette période, 5 prélèvements d'environ 25 mL de solution ont été effectués sur un volume initial d'environ 250 mL afin de suivre l'évolution temporelle de la réduction du Se(VI). La concentration en Se(VI) utilisée a été optimisée afin de pouvoir quantifier au minimum 0,1 % de réduction de Se(VI) en Se(IV) par la méthode HGAAS (limite de détection :  $1,26 \cdot 10^{-8}$  M).

L'évolution de la quantité de Se totale en solution a été évaluée par le dosage du  $^{75}\text{Se}$ . Les cinétiques de réduction du Se(VI) en Se(IV) ont été évaluées par le dosage direct du Se(IV) en solution par génération d'hydrures (HGAAS). Le potentiel redox a été suivi, avant chaque prélèvement, à l'aide d'une microélectrode Eh permettant de traverser le septum en caoutchouc afin de ne pas modifier l'atmosphère dans le batch.

Le dosage du Fe, Al, Mn et Mg a été effectué pour chaque prélèvement par ICP-AES.

Dans le but d'évaluer la spéciation du Se sous toutes ses formes (Se(-II)/Se(0), Se(IV) et Se(VI)), un protocole de réduction à chaud du Se(VI) en Se(IV) dans l'HCl 4 M, déjà mis en place au laboratoire, a été utilisé pour traiter les aliquotes des expériences. Le dosage du Se(IV), après l'étape de réduction du Se(VI) dans l'HCl, a permis de quantifier la quantité de Se(VI) en solution ainsi que, par différence avec le total et le Se(IV) directement dosé en solution, de quantifier le Se(0) et/ou Se(-II).

Pour cela, 200  $\mu\text{L}$  de solution ont été périodiquement prélevés et chauffés à  $90^\circ\text{C}$  (Digibloc) pendant 45 minutes dans un flacon à minéraliser en verre contenant de l'HCl 4 M (Volume final : 10 mL). Après cette étape, les flacons en verre ont immédiatement été introduits dans de la glace afin d'arrêter la réaction de réduction. La solution a ensuite été dosée en Se(IV) par HGAAS (Figure 35).

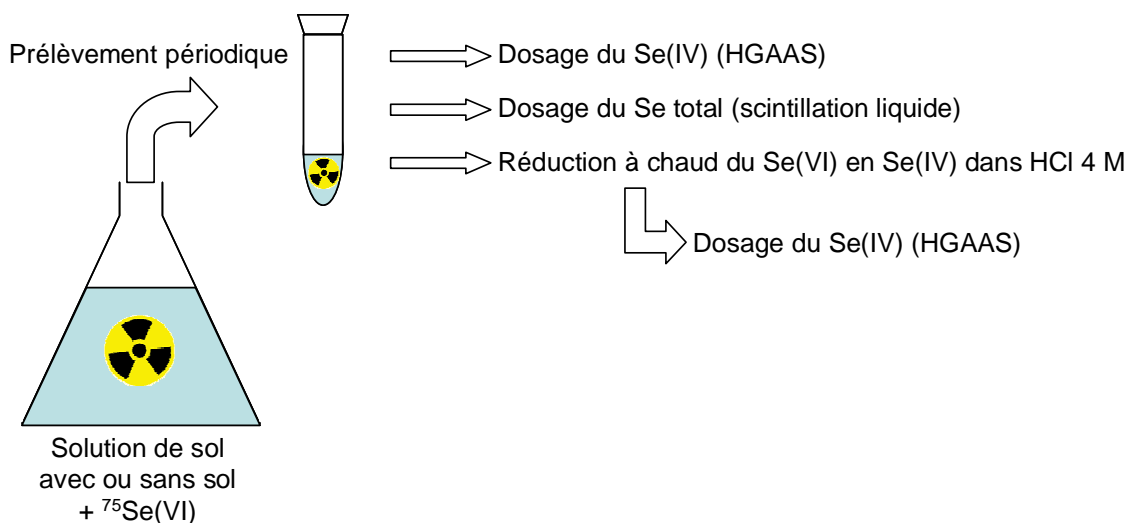
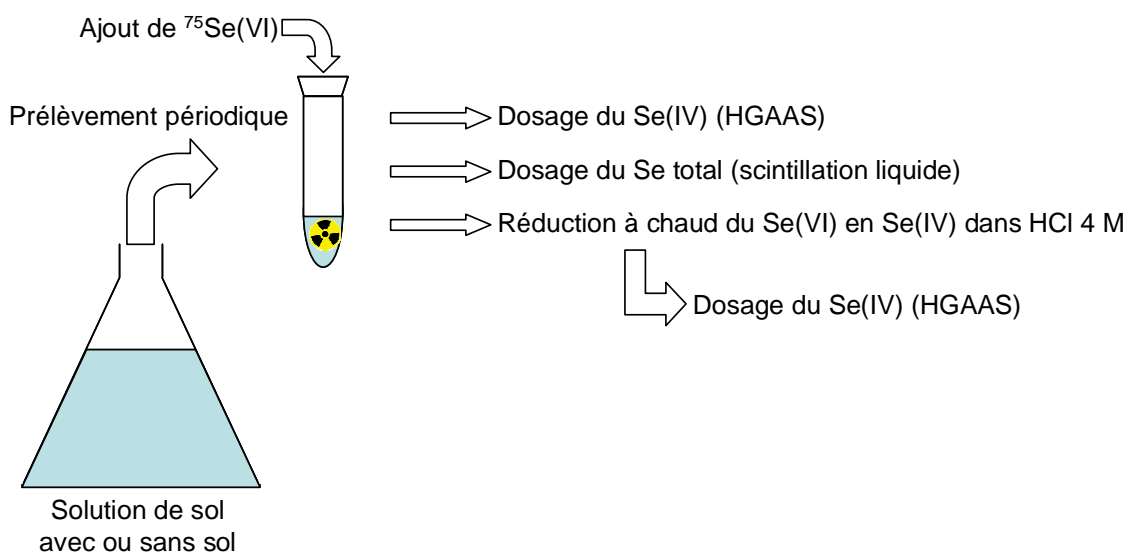


Figure 35 : schéma du protocole d'évaluation de la cinétique de réduction du Se(VI) en solution (avec ou sans sol)

Afin de quantifier le Se(VI) par cette méthode, il a cependant été nécessaire de connaître son rendement de réduction dans l'HCl 4 M. En effet, ce rendement de réduction peut dépendre de la composition de la solution. Par

conséquent, des expériences complémentaires ont été réalisées dans les mêmes conditions, afin de garder la même composition de la solution, mais sans Se. Pour évaluer le rendement de réduction du Se(VI) dans ce type de matrice, une quantité connue en  $^{75}\text{Se(VI)}$  (concentration finale :  $1,5 \cdot 10^{-6}$  M) a été ajoutée dans les aliquotes prélevés, juste avant d'effectuer le protocole de réduction du Se(VI) dans l'HCl 4 M, comme l'illustre le schéma exposé à la Figure 36.



**Figure 36** : schéma du protocole d'évaluation du rendement de la réduction du Se(VI) en Se(IV) dans l'HCl 4 M

Il a alors été possible de calculer le rendement de réduction dans l'HCl à l'aide de la mesure du Se(IV) après réduction dans l'HCl 4 M lors des expériences d'évaluation du rendement de réduction dans l'HCl 4 M (Équation 15).

Équation 15

$$Rdm = \frac{[Se(IV)]_{HCl}^{Rdm} \times 100}{[Se(IV)]_{HCl_0}^{Rdm}}$$

Rdm : rendement de réduction du Se(VI) dans l'HCl 4 M (%)

$[Se(IV)]_{HCl}^{Rdm}$  : concentration en Se(IV) mesurée par HGAAS après réduction dans l'HCl 4 M dans les expériences d'évaluation du rendement de réduction du Se(VI) dans l'HCl 4 M (M)

$[Se(IV)]_{HCl_0}^{Rdm}$  : concentration en Se(VI) initiale dans l'aliquote des expériences d'évaluation du rendement de réduction du Se(VI) dans l'HCl 4 M (M)

A l'aide de ce rendement, la concentration en Se(VI) a pu être calculée dans les expériences en batch visant à évaluer de la réduction du Se(VI) en solution par la relation exposée à l'Équation 16.

Équation 16

$$[Se(VI)]_t = \frac{[Se(IV)]_{mesurée_{HCl_t}}^{redsol} \times 100}{Rdm} - [Se(IV)]_{direct}^{redsol}$$

$[Se(IV)]_t$  : concentration en Se(VI) dans la solution des expériences d'évaluation de la cinétique de réduction du Se(VI) en solution (M)

$[Se(IV)]_{mesurée_{HCl_t}}^{redsol}$  : concentration en Se(IV) mesurée par HGAAS après réduction dans l'HCl 4 M pour les expériences d'évaluation de la cinétique de réduction du Se(VI) en solution (M)

$[Se(IV)]_{direct}^{redsol}$  : concentration en Se(IV) directement mesurée dans les solutions des expériences d'évaluation de la cinétique de réduction du Se(VI) en solution (M)

### **2.3.4.3 Expériences en batch « classique » (type D, E et F)**

#### **2.3.4.3.1 Expériences de sorption du séléniate dans les sols (batch de type F)**

Dans les batchs classiques et après stabilisation, un volume de  $^{75}Se(VI)$  a été ajouté afin d'atteindre la concentration finale de  $6.10^{-7}$  M (environ 30 Bq/mL). Des aliquotes de 5 mL ont été périodiquement prélevés. Chaque aliquote a été filtré à l'aide d'un filtre seringue de 0,8/0,2  $\mu m$  (Acrodisc pall) puis ultrafiltré à 10 kDa (centrifugation durant 30 min à 4000 tr/min avec des ultrafiltres VWR Vivaspin 20). La phase dissoute (inférieure à 10 kDa) a été dosée en  $^{75}Se$  par comptage en scintillation liquide. Afin d'évaluer la sorption du Se(VI) sur les filtres, une filtration à 0,8/0,2  $\mu m$  puis une ultrafiltration à 10 kDa d'une solution de Se(VI) ( $5.10^{-7}$  M) a aussi été effectuée. Ceci a permis de prendre en compte ce biais dans les calculs, destinés à évaluer le Se(VI) sorbé sur les sols.

#### **2.3.4.3.2 Expériences de sorption du sélénite et du séléniate sur les substances humiques naturelles (batch de type D et E)**

Pour les batchs de type D (évaluation des cinétiques de sorption), la mesure du Se(VI) a été effectuée immédiatement après avoir mélangé les SH et la solution de Se(VI) radiomarquée. Des prélèvements de 10 mL ont été périodiquement effectués ; 1 mL pour mesurer les concentrations totales (dissous + particulaire) respectivement le  $^{75}Se$  et le carbone organique total. Les 9 mL restants ont été placés dans des tubes en PE (polyéthylène) de 15 mL pour être centrifugés pendant 15 minutes à 4700 tr/min (Sorvall evolution RSR). Le surnageant a été filtré à 0,2  $\mu m$  pour quantifier le  $^{75}Se$  et le carbone organique dans la fraction dissoute.

Concernant les isothermes (batch de type E), les mélanges SH/Se ont été placés dans un incubateur à 25 °C sur table oscillante à 300 oscillations/minute durant 48 heures. De la même manière que pour l'étude cinétique, la fraction totale ainsi que la fraction filtrée à 0,2  $\mu m$  ont toutes deux été dosées en  $^{75}Se$  et en carbone organique, en début et en fin d'expérience. Pour cette expérience, 200  $\mu L$  de filtrat ont en plus été utilisés pour une analyse par spectrofluorimétrie (analyse des spectres à trois dimensions) afin de suivre l'évolution de la qualité des SH en fonction de la quantité de Se initialement introduite.

Pour chaque batch de type E, à partir des 9 mL centrifugés, un fractionnement a été réalisé pour séparer les différentes classes de tailles des SH. Après analyse, le volume restant de surnageant, filtré à 0,2  $\mu m$ , a été ultrafiltré en cascade afin d'analyser les fractions suivantes : SH > 0,2  $\mu m$ , 0,2  $\mu m$  > SH > 100 kDa, 100 kDa > SH > 30 kDa, 30 kDa > SH > 5 kDa et 5 kDa > SH. Pour chacune de ces fractions, la mesure du  $^{75}Se$ , du carbone dissous ainsi que l'analyse spectrofluorimétrique a été effectuée. Durant ce travail, les 5 fractions ont été qualifiées de fraction particulaire pour les SH > 0,2  $\mu m$ , de fraction colloïdale pour celles comprises entre 0,2  $\mu m$  et 5 kDa et de fraction dissoute pour celle < 5 kDa. Le protocole d'ultrafiltration est synthétisé Figure 37.

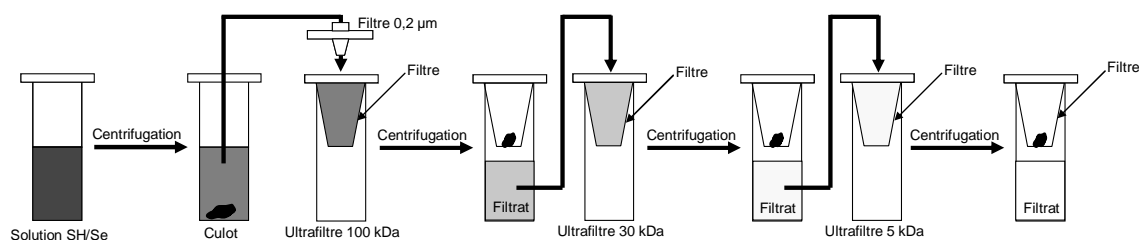


Figure 37 : schéma des expériences d'ultrafiltration des SH

## 2.4 LES EXPERIENCES EN REACTEURS A FLUX OUVERT

La détermination des paramètres cinétiques de sorption du Se(VI) ( $k_{S_1}^{solide}$ ,  $k_{S_{-1}}^{solide}$ ,  $k_r^{solide}$ ,  $k_r^{solution}$  et  $k_r^{biotique}$ ) au sein des sols peut être effectuée à l'aide d'expériences en réacteurs à flux ouvert. Cette méthodologie présente un avantage, par rapport aux expériences en batch, lorsqu'il s'agit de quantifier, plus finement, les cinétiques rapides. En effet, la solution contaminée est injectée à différents débits, dans le réacteur contenant le sol, ce qui permet de contrôler la concentration en contaminant en contact avec le sol et ainsi de faire varier les différentes cinétiques de sorption qui s'opèrent dans ce système. De plus, l'injection d'une solution non contaminée permet l'étude des cinétiques de désorption de l'élément sorbé et a fourni des résultats en accord avec ceux obtenus en colonne de sol remanié pour le cas de l'adsorption du strontium en sol sableux (Szenknect et al., 2005).

Dans ce travail, il est pris comme hypothèse que les constantes cinétiques énumérées ci-dessus ne dépendent que de la température. Le modèle cinétique a été mis en équation pour décrire l'évolution de la sorption du Se(VI) au sein du réacteur à flux ouvert en le couplant à un modèle hydrodynamique, propre à ce type de dispositif.

### 2.4.1 DESCRIPTION DU DISPOSITIF

La méthode des réacteurs à flux ouvert consiste à injecter une solution contaminée ou pas, à travers un réacteur parfaitement agité qui contient un solide. La seule donnée mesurable, permettant d'évaluer les paramètres cinétiques impliqués par la présence du sol, est la concentration en  $^{75}\text{Se}$  en sortie du réacteur.

Habituellement la séparation entre le solide et la solution à l'intérieur du réacteur s'effectue à l'aide de filtres ( $0,45\ \mu\text{m}$ ; (Martin-Garin et al., 2003)). Pour que le flux de solution reste constant durant toute l'expérience, il est nécessaire qu'il n'y ait pas de colmatage des filtres, ce qui apporterait un biais sur l'évaluation des cinétiques de sorption du contaminant sur le solide. Afin d'éviter le colmatage dans les expériences de longue durée, les suspensions de sols ont été confinées à l'intérieur d'un sac à dialyse, dont le seuil de coupure est de 10 kDa, fermés à l'aide de pinces en PP (polypropylène) et fixés sur la partie supérieure du réacteur (dont le volume est d'environ 260 mL) à l'aide d'un capillaire en téflon (c.f. photographie de Figure 38 et description détaillée du montage en annexe 5.2).

L'intérieur des réacteurs était parfaitement agité (barreau Téfloné aimanté, situé dans le réacteur; agitateur magnétique monocinétique Morat) et un flux de solution (contaminée ou pas par du Se(VI)) a été injecté avec un débit constant durant l'expérience à l'aide de pompes chromatographiques Gilson 307 pump (10 WT). Le pH des

solutions injectées, correspondait à celui des suspensions de sol pour un ratio m/V de 1/5 (g.mL<sup>-1</sup>). La force ionique était fixée à l'aide d'une solution de NaCl à 3.10<sup>-3</sup> M.



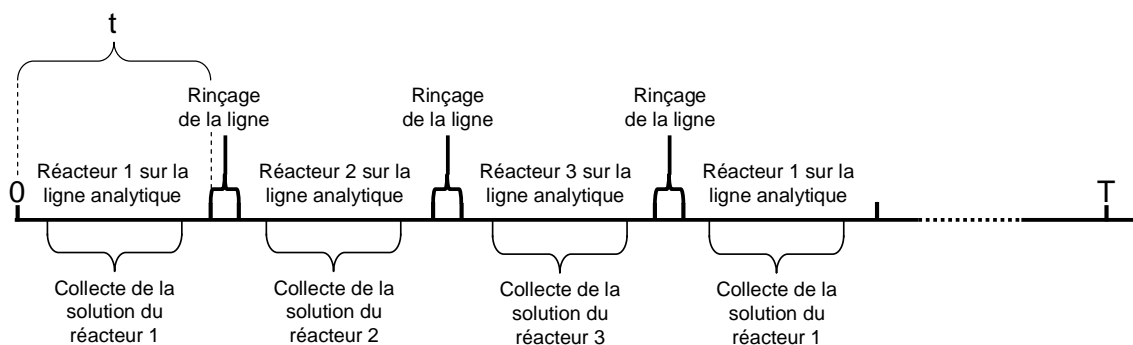
**Figure 38** : photographie d'un réacteur à flux ouvert contenant un sac à dialyse renfermant une suspension de sol (description détaillée du montage en annexe 5.2)

Trois réacteurs ont été simultanément utilisés grâce à une électrovanne 4 voies (VICI EMTMA-CE High torque) qui a permis de permuter alternativement chaque réacteur vers une sortie commune sans en modifier les débits. La quatrième voie a permis d'assurer le rinçage de la sortie commune, entre chaque permutation de l'électrovanne, durant 15 minutes. Le rinçage s'effectuait à l'aide d'une solution de NaOCl 0,2 % en chlore actif en raison d'une sorption constatée de Se(VI) sur les parois des capillaires de la sortie commune (Bohlender PTFE tubing I.D. × O.D. 0.8 mm × 1.58 mm). La concentration en NaOCl utilisée correspond à la concentration minimale permettant un rinçage total des capillaires afin de ne pas accumuler le Se (résultats non présentés dans ce rapport).

En sortie commune, une ligne analytique constituée d'un pH mètre, d'un spectrophotomètre UV (de longueur d'onde 280 nm), d'un conductimètre ainsi que d'un spectromètre gamma a permis de suivre en continu le pH, l'absorbance UV, la conductivité et l'activité de la solution. Les valeurs de pH, conductivité et d'absorbance UV ont été suivies à l'aide d'un système de lecture Amersham pharmacia biotech CPU-900, d'un système d'acquisition Agilent 34970A et d'une interface logiciel Agilent Benchlink Data logger v1.4.

L'activité de la solution a été suivie en continu à l'aide d'un système de mesure Flow one 500TR disposant d'une cellule à scintillateur NaI dans laquelle un capillaire en téflon est enroulé de façon à pouvoir compter la radioactivité d'un volume total de 0,55 mL en continu. La détection de la solution de sortie s'effectuait à l'aide des rayonnements gamma émis par le <sup>75</sup>Se(VI) (contrairement au comptage en scintillation liquide où c'était le rayonnement bêta qui était mesuré). L'acquisition des données a été effectuée de manière consécutive pour les réacteurs 1 à 3 pendant un temps t dépendant du débit d'injection. Ainsi, pour chaque réacteur, les mesures sont disponibles par intervalle de temps (2 fois t plus le temps de rinçage). Les mesures correspondent à la moyenne sur le temps d'acquisition t. Au regard de la durée totale T des expériences, t étant très inférieur à T, il est donc possible de

considérer que la mesure a été faite en continu. Le schéma de la chronologie des événements est présenté à la Figure 39.



**Figure 39** : schéma de la chronologie des cycles d'acquisition lors des expériences en réacteurs à flux ouvert

La collecte d'échantillon a été effectuée durant le temps d'acquisition  $t$  moins une marge de sécurité de quelques minutes avant et après l'intervalle d'acquisition. Le collecteur (Gilson 202) a été situé au bout de la ligne analytique, permettant de prélever la solution dans des flacons en verre de 20 mL (Perkin-Elmer, Glass Vial).

La collecte a permis d'évaluer le débit pour chaque réacteur (effectué par pesée de la solution, après un temps de collecte défini, sur une balance précise à 0,001 g près ; Mettler toledo PG6002-S). De plus, les différents éléments dissous en solution (Fe, Al, Mn, Mg, S et Ca) ont été dosés afin de vérifier la stabilité du sol, durant le déroulement de l'expérience, à l'aide d'une analyse multiélémentaire de type ICP-AES. L'ensemble du dispositif est représenté en photographie et schématisé à la Figure 40.

## 2.4.2 PREPARATION DES SACS A DIALYSE POUR LES EXPERIENCES EN REACTEURS A FLUX OUVERT

Une suspension pour chaque sol (sol B et sol R) stérile et non stérile, a initialement été préparée avec un ratio  $m_{\text{sol}}/V_{\text{suspension}}$  correspondant à environ 1,3 g/mL. Un volume de suspension,  $v$ , a été placé dans les sacs à dialyse avant d'être placé dans les réacteurs. Les ratios globaux  $m_{\text{réacteur}}/V_{\text{réacteur}}$ , avec  $m_{\text{réacteur}} = v \cdot m_{\text{sol}}/V_{\text{suspension}}$  étaient d'environ 0,1 g/mL et les conditions expérimentales sont renseignées en annexe 6.2.3.

L'homogénéité des prélèvements des suspensions et la détermination du ratio  $m_{\text{sol}}/V_{\text{suspension}}$  ont été évaluées par pesées d'un aliquote de suspension (en triplicat) et par pesée après séchage à 105 °C dans une étuve. De même que les volumes des réacteurs ont été évalués par différence de pesée entre le réacteur vide et le réacteur rempli d'eau (avec et sans sac à dialyse).

## 2.4.3 DEROULEMENT DES EXPERIENCES

Afin de suivre l'évolution hydrodynamique du réacteur, une première étape de traçage a été effectuée par l'injection d'un créneau d'une solution inerte vis-à-vis des sols (solution initiale de NaCl à  $3 \cdot 10^{-3}$  M ; créneau de NaCl  $3 \cdot 10^{-2}$  M). Le suivi de l'hydrodynamique a été effectuée par la mesure de la conductivité en sortie du réacteur, qui est fonction de la concentration en NaCl dans la solution.

Une fois le traçage effectué, un créneau d'une solution de  $^{75}\text{Se(VI)}$  ( $C_0 = 10^{-8}$  M ; pH 5,2 ou 8 en fonction du sol utilisé) a été injectée dans les réacteurs afin d'évaluer la quantité de Se(VI) sorbée sur le solide par comparaison, après normalisation ( $C/C_0$ ), avec les données obtenues lors du traçage du réacteur (c.f. illustration issue des études de Martin-Garin et al (2003) à la Figure 41). Entre chaque permutation de l'électrovanne, le bruit de fond (signal mesuré lors de l'étape de rinçage) a été mesuré puis retranché aux valeurs mesurées pour les réacteurs. De plus, la décroissance radioactive du  $^{75}\text{Se}$  ( $T_{1/2} = 119,8$  jours) a été prise en compte dans le calcul de la valeur normalisée  $C/C_0$  ( $C$  : concentration mesurée ;  $C_0$  : concentration de la solution injectée).

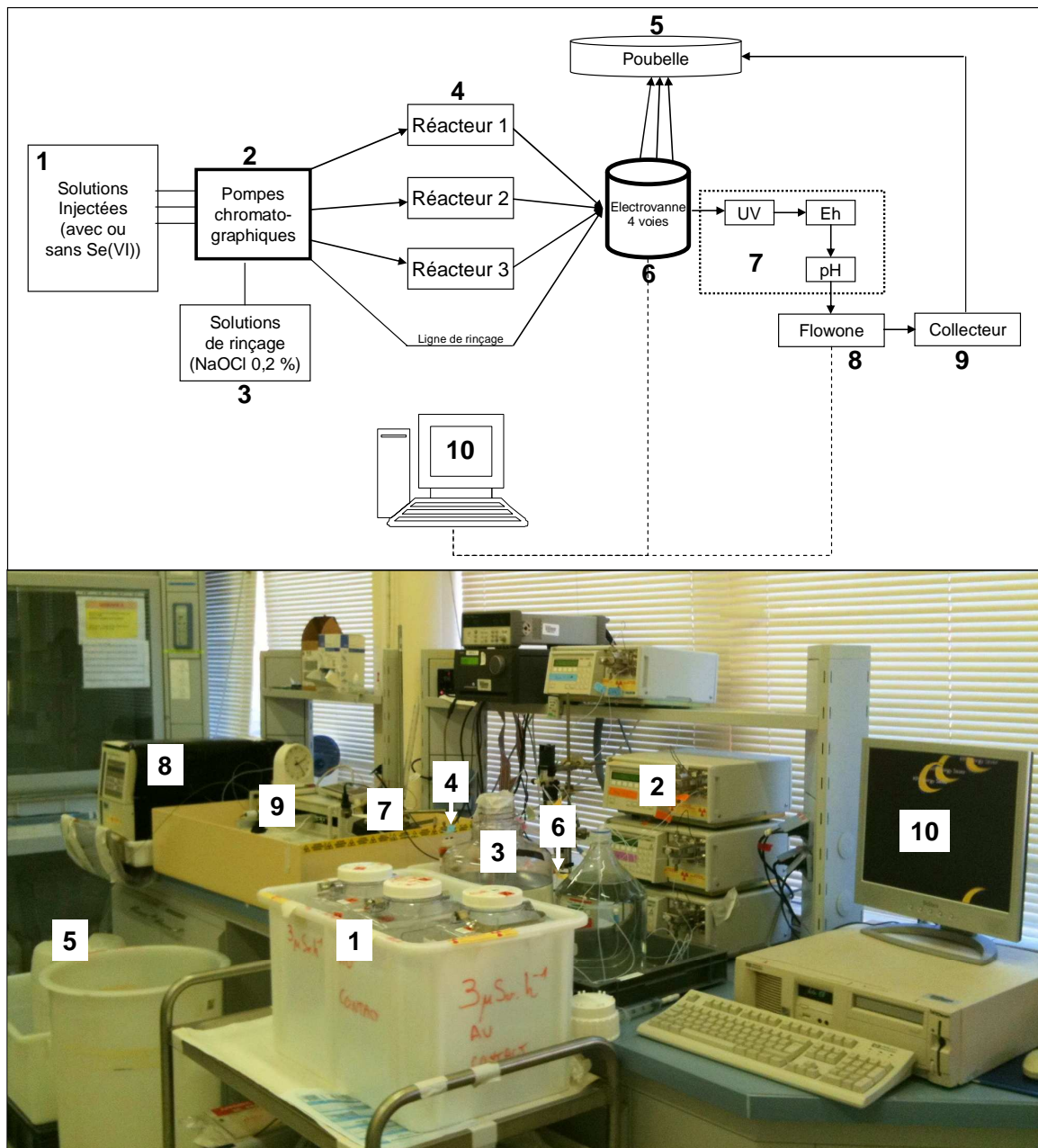
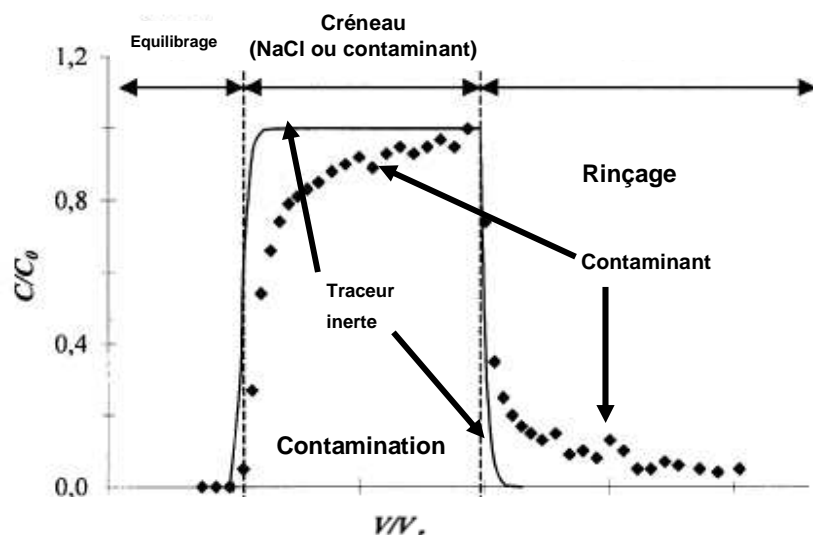


Figure 40 : schéma et photographie du dispositif expérimental des réacteurs à flux ouvert



**Figure 41** : illustration des valeurs de  $C/C_0$ , en fonction du volume de solution passé, en sortie d'un réacteur à flux ouvert (Martin-Garin et al., 2003); cas d'un traceur inerte en trait plein et d'un élément pouvant se sorber au sein du solide présent dans le réacteur en pointillés

Afin d'évaluer les paramètres cinétiques ( $k_{S_1}^{solide}$ ,  $k_{S_{-1}}^{solide}$ ,  $k_r^{solide}$ ,  $k_r^{solution}$  et  $k_r^{biotique}$ ) qui décrivent le comportement du Se(VI) dans les expériences en réacteurs à flux ouvert, il a été nécessaire de mettre en équation les différents flux de Se dans ce type de système. La mise en équation et la méthode de résolution qui a permis d'ajuster les paramètres du modèle alternatif, spécifiquement mis au point pour ce type d'expériences, est présentée dans les paragraphes suivants.



### 3 METHODES THEORIQUES

#### 3.1 ETUDE DE LA SORPTION DU SELENATE AU SEIN DES SOLS DANS LES EXPERIENCES EN BATCH DU CHAPITRE III

##### 3.1.1 EVALUATION DES CINETIQUES DE SORPTION DU SELENATE SUR LES SOLIDES (CAS DES BATCHS AVEC SAC A DIALYSE) : « MODELE DIFFUSION + LEE ET AL (2009) MODIFIE »

L'utilisation des sacs à dialyse nécessite d'intégrer la diffusion du Se(VI), à travers la suspension de sol, pour la détermination des paramètres cinétiques de sorption sur les solides.

Schématiquement, la diffusion s'opère entre deux compartiment dans le système batch : intérieur et extérieur du sac à dialyse (Figure 42). Simultanément à la diffusion, un flux de sorption du Se(VI) sur le sol s'opère, modifiant ainsi le gradient de concentration entre l'intérieur et l'extérieur du sac à dialyse.

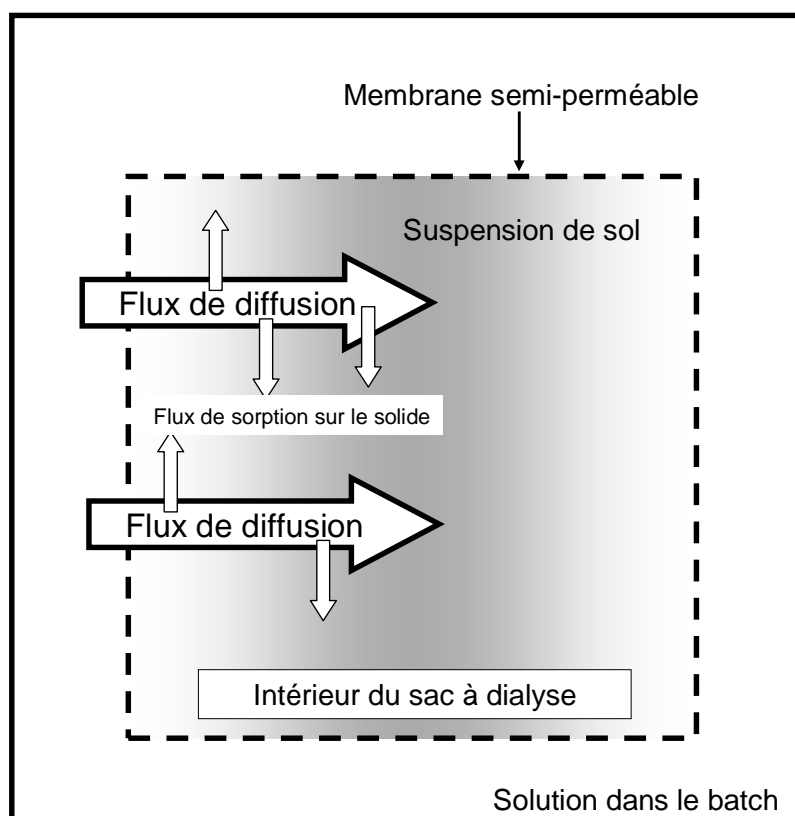


Figure 42 : schéma descriptif des flux de Se(VI) dans les expériences en batch avec utilisation d'un sac à dialyse contenant une suspension de solide

En raison de l'interdépendance des flux de diffusion et des flux de sorption du Se(VI), il n'existe pas de solution algébrique permettant de décrire ces phénomènes. Par conséquent, il a été nécessaire de résoudre, le couplage entre l'équation de diffusion et l'équation de sorption du Se(VI) au sein du sol, par itérations numériques.

L'équation du flux de diffusion peut être déterminée à l'aide de la première loi de Fick par la relation proposée par Boudreau (1996) figurant à l'Équation 17.

Équation 17

$$J^{it} = \frac{D_0 \times S_u \times \varphi}{(1 - 2 \ln \varphi) \times R_{diff}} \times (C_{batch}^{it} - C_{sac}^{it})$$

$J^{it}$  : flux de diffusion à l'itération t (mol/s)

$C_{batch}^{it}$  et  $C_{sac}^{it}$  : concentrations en Se(VI) respectivement dans le batch et dans le sac à dialyse à l'itération t (M)

$D_0$  : coefficient de diffusion du Se(VI) dans l'eau :  $1,008 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^2/\text{s}$  (Handbook, 2001-2002)

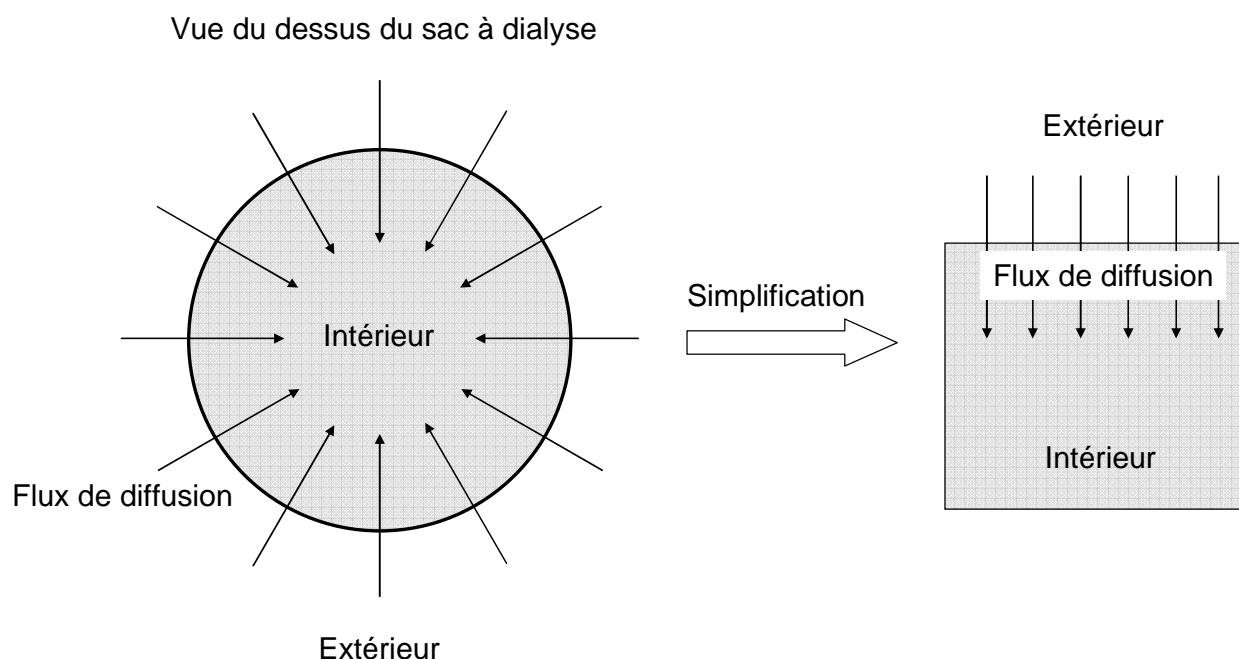
$S_u$  : surface du sac à dialyse ( $\text{dm}^2$ )

$\varphi$  : porosité (L/L :  $\varphi$  est égal à 1 pour une solution aqueuse)

$R_{diff}$  : épaisseur de la couche de diffusion considérée (dm)

L'épaisseur de la couche de diffusion a été estimée par la détermination de la diffusion d'un traceur inerte de NaCl (6 M) à travers un sac à dialyse ne contenant pas de sol et a été estimée à 0,005 dm (résultats non présentés).

La première loi de Fick permet de décrire le flux de diffusion dans un système où le vecteur flux de diffusion est invariant dans l'espace (même norme, même direction et même sens) et ne dépend que du gradient de concentration entre deux compartiments (intérieur et extérieur du sac à dialyse). En considérant que la diffusion est radialement homogène, le système peut être effectivement simplifié de manière à ce que le vecteur flux de diffusion soit invariant dans l'espace, permettant d'appliquer la première loi de Fick. Ceci peut être illustré par le schéma de la Figure 43.



**Figure 43** : schéma illustrant la simplification appliquée sur le flux de diffusion dans les expériences en batch avec l'utilisation d'un sac à dialyse

Dans le cas où l'hypothèse d'instantanéité de sorption n'était pas vérifiée, un modèle conceptuel à deux sites, décrivant une sorption instantanée et réversible (sur les sites S1) et une sorption cinétiquement contrôlée et pseudo-irréversible (sur les sites S2) a été utilisé (Van Genuchten et Wagenet (1989) et Lee et al (2009) ; Équation 18 à Équation 20).

Équation 18

$$S = S_1 + S_2$$

Équation 19

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = \alpha \{ (1-f) K_d C_{sac}^{\infty} - S_2 \}$$

Équation 20

$$S_1 = f \times K_d \times C_{sac}(t)$$

$$\text{Avec } C_{sac}^{\infty} = C_{batch}^{\infty}$$

S, S1 et S2 : concentrations respectives sur le solide, sur les sites de sorption réversible instantanée et sur les sites de sorption pseudo-irréversible (mol/kg)

$C_{sac}(t)$  et  $C_{sac}^{\infty}$  : respectivement la concentration en Se(VI) dans la solution du sac à dialyse à l'instant t et à l'état stationnaire (M)

$K_d$  : coefficient de partage entre le solide et la solution à l'état stationnaire (L/kg)

$\alpha$  : constante cinétique de sorption ( $h^{-1}$ )

f : fraction sorbée sur les sites de sorption réversible et instantanée (comprise entre 0 et 1)

La combinaison des Équation 19 et Équation 20 a été résolue numériquement par la méthode des différences finies (Équation 21 à Équation 26).

Équation 21

$$C_{batch}^{it} = C_{batch}^{it-1} - J^{it-1} \times \frac{\Delta t}{V_{batch}}$$

Équation 22

$$C_{sac}^{*it} = C_{sac}^{it-1} + J^{it-1} \times \frac{\Delta t}{V_{sac}}$$

Équation 23

$$S_2^{it} = S_2^{it-1} (1 - \beta (1 - e^{-\alpha \Delta t})) + \left( C_{sac}^{*it} \times \frac{V_{sac}}{m_s} + S_1^{it-1} \right) \times (1 - \beta) (1 - e^{-\alpha \Delta t})$$

Équation 24

$$\beta = \frac{m_s \times f \times K_d + V_{sac}}{m_s \times K_d + V_{sac}}$$

Équation 25

$$C_{sac}^{it} = \frac{(C_{sac}^{*it} \times V_{sac} + S_1^{it-1} \times m_s) - m_s (S_2^{it} - S_2^{it-1})}{V_{sac} + m_s \times f \times K_d}$$

Équation 26

$$S_1^{it} = f \times K_d \times C_{sac}^{it}$$

$\Delta t$  : pas de temps de l'itération (s)

$C_{sac}^*$  : concentration intermédiaire en Se(VI) dans la solution du sac à dialyse (M)

$V_{batch}$  : volume de solution en dehors du sac à dialyse (L)

it et it-1 : respectivement temps de l'itération t et t -  $\Delta t$

Les conditions initiales ainsi que les conditions limites pour décrire les expériences de sorption et les expériences de désorption, dans le système batch contenant un sac à dialyse, correspondent respectivement aux équations ci-dessous.

#### EXPERIENCES DE SORPTION

$$\text{Équation 27} \quad \begin{cases} C_{batch}^0 = C_0 \\ C_{sac}^0 = C_{sac}^{*0} = S_1^0 = S_2^0 = 0 \end{cases}$$

$$\text{Équation 28} \quad \text{Si } C_{batch}^{it-1} - J^{it-1} \times \frac{\Delta t}{V_{batch}} < \frac{C_{batch}^{it-1} \times V_{batch} + C_{sac}^{it-1} + V_{sac}}{V_{batch} + V_{sac}}$$

$$\text{Alors } C_{batch}^{it} = C_{sac}^{*it} = \frac{C_{batch}^{it-1} \times V_{batch} + C_{sac}^{it-1} + V_{sac}}{V_{batch} + V_{sac}}$$

#### EXPERIENCES DE DESORPTION

$$\text{Équation 29} \quad \begin{cases} C_{Batch}^0 = 0 \\ C_{sac}^0 = C_{sac}^{iT} \\ S_1^0 = S_1^T \\ S_2^0 = S_2^{it} = S_2^{it-1} = S_2^{iT} \end{cases}$$

$$\text{Équation 30} \quad \text{Si } C_{batch}^{it-1} - J^{it-1} \times \frac{\Delta t}{V_{batch}} > \frac{C_{batch}^{it-1} \times V_{batch} + C_{sac}^{it-1} + V_{sac}}{V_{batch} + V_{sac}}$$

$$\text{alors } C_{batch}^{it} = C_{sac}^{*it} = \frac{C_{batch}^{it-1} \times V_{batch} + C_{sac}^{it-1} + V_{sac}}{V_{batch} + V_{sac}}$$

Avec T : temps correspondant à la fin de l'expérience de sorption.

La détermination des paramètres  $\alpha$ ,  $f$  et  $K_d$  a été effectuée, pour chaque solide sur l'ensemble des conditions ( $10^{-8}$ ,  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  M), par ajustements numériques de la concentration en solution à l'aide du logiciel Excel (méthode des moindres carrés ; utilisation du solveur). Le pas de temps  $\Delta t$  utilisé était de 0,05 seconde et il a été vérifié que les résultats étaient identiques pour des pas de temps plus petits.

Le coefficient de partage  $K_d$  a été initialement déterminé, avant d'effectuer son ajustement, comme étant la valeur mesurée à la fin de l'expérience de sorption ( $K_{d_{sorption}}$ ). De même que le paramètre  $f$  a été initialement calculé à l'aide du coefficient de partage  $K_d$ , évalué lors des expériences de sorption ( $K_{d_{sorption}}$ ) et du coefficient de partage  $K_d$ , évalué lors des expériences de désorption ( $K_{d_{désorption}}$ ) afin d'avoir une valeur de départ avant d'effectuer l'ajustement (Équation 31).

$$\text{Équation 31} \quad f = \frac{K_{d_{désorption}} \times C_{e_{désorption}} - K_{d_{sorption}} \times C_{e_{sorption}}}{K_{d_{sorption}} \times (C_{e_{désorption}} - C_{e_{sorption}})}$$

$C_{e_{sorption}}$  et  $C_{e_{désorption}}$  : concentration en Se(VI) à la fin des expériences de sorption et de désorption respectivement (M)

Dans le cas où  $Kd_{sorption} = Kd_{désorption}$ , la valeur de  $f$  est égale à 1, signifiant que la sorption est totalement réversible.

### 3.1.2 EVALUATION DE LA REVERSIBILITE DE SORPTION DU SELENIATE SUR LES SOLIDES

La réversibilité peut être vérifiée en comparant le coefficient de partage  $Kd$  évalué dans les expériences de sorption avec le coefficient de partage  $Kd$  évalué dans les expériences de désorption (respectivement Équation 32 et Équation 33).

$$\text{Équation 32} \quad Kd_{sorption} = \frac{C_{batch}^0 - C_{batch_{sorption}}(t_{\infty})}{C_{batch_{sorption}}(t_{\infty})} \times \frac{V}{m_s}$$

$$\text{Équation 33} \quad Kd_{désorption} = \frac{q(t_{\infty})_{sorption} - (C_{batch_{désorption}}(t_{\infty}) \times V - C_{batch_{sorption}}(t_{\infty}) \times V_{sac}) \times \frac{1}{m_s}}{C_{batch_{désorption}}(t_{\infty})}$$

$C_{batch}(t_{\infty})_{sorption}$  et  $C_{batch}(t_{\infty})_{désorption}$  : concentration en solution à l'état stationnaire, respectivement dans les expériences de sorption et de désorption (M)

$q(t_{final})_{sorption}$  : concentration sur le solide à l'état stationnaire dans les expériences de sorption (mol/kg)

$C_0$  : concentration initiale dans le batch (M)

$V$  et  $V_{sac}$  : respectivement volume de solution total dans le batch et dans le sac à dialyse (L)

$m_s$  : masse de solide (kg)

S'il n'y a pas de sorption pseudo-irréversibles, alors les mécanismes qui ont lieu dans les expériences de sorption sont identiques aux mécanismes qui ont lieu dans les expériences de désorption pour des systèmes à l'équilibre, impliquant que les coefficients  $Kd_{sorption}$  et  $Kd_{désorption}$  sont identiques.

## 3.2 EVALUATION DES CINETIQUES DE SORPTION DU SELENIATE AU SEIN DES SOLS A L'AIDE D'EXPERIENCES EN REACTEURS A FLUX OUVERT DECRITES DANS LE CHAPITRE IV

### 3.2.1 DESCRIPTIION HYDRODYNAMIQUE DES REACTEURS A FLUX OUVERT

Classiquement, l'hydrodynamique des réacteurs à flux ouvert est caractérisée par l'Équation 34 pour l'étape d'injection du créneau et l'Équation 35 pour l'étape de fin d'injection (Szenknect et al., 2005).

$$\text{Équation 34} \quad C = C_0^{traceur} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

$$\text{Équation 35} \quad C = C_0^{traceur} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$\text{Avec } \tau = \frac{V_{réacteur}}{Q}$$

C : concentration dans la solution, mesurée en sortie du réacteur (M)

$C_0^{traceur}$  : concentration de la solution injectée (M)

t : temps d'injection (h)

$\tau$  : temps moyen de résidence de la solution dans le réacteur (h)

$V_{réacteur}$  : volume du réacteur (L)

Q : Débit d'injection (L/h)

Cependant, dans le cas de l'utilisation de sacs à dialyse, il a été nécessaire de prendre en compte la diffusion du traceur au sein du sac. Ce système comporte alors trois types de flux qui décrivent la vitesse de migration du traceur au sein du système : un flux entrant ( $F^{entrant}$ ), un flux sortant (qui peut être mesuré en suivant la conductivité de la solution :  $F^{mesuré}$ ) et un flux de diffusion dans le sac ( $F^{diff}$ ).

Le flux entrant correspond au produit du débit d'injection et de la concentration du traceur injectée (Équation 36).

**Équation 36**

$$F^{entrant} = Q \times C_0^{traceur}$$

$F^{entrant}$  : flux de contaminant entrant dans le réacteur (mol/h)

Q : débit d'injection (L/h)

$C_0^{traceur}$  : concentration du traceur injectée (M)

Tandis que le flux sortant (mesuré) est dépendant du flux de diffusion au sein du sac à dialyse et peut être décrit par l'Équation 37.

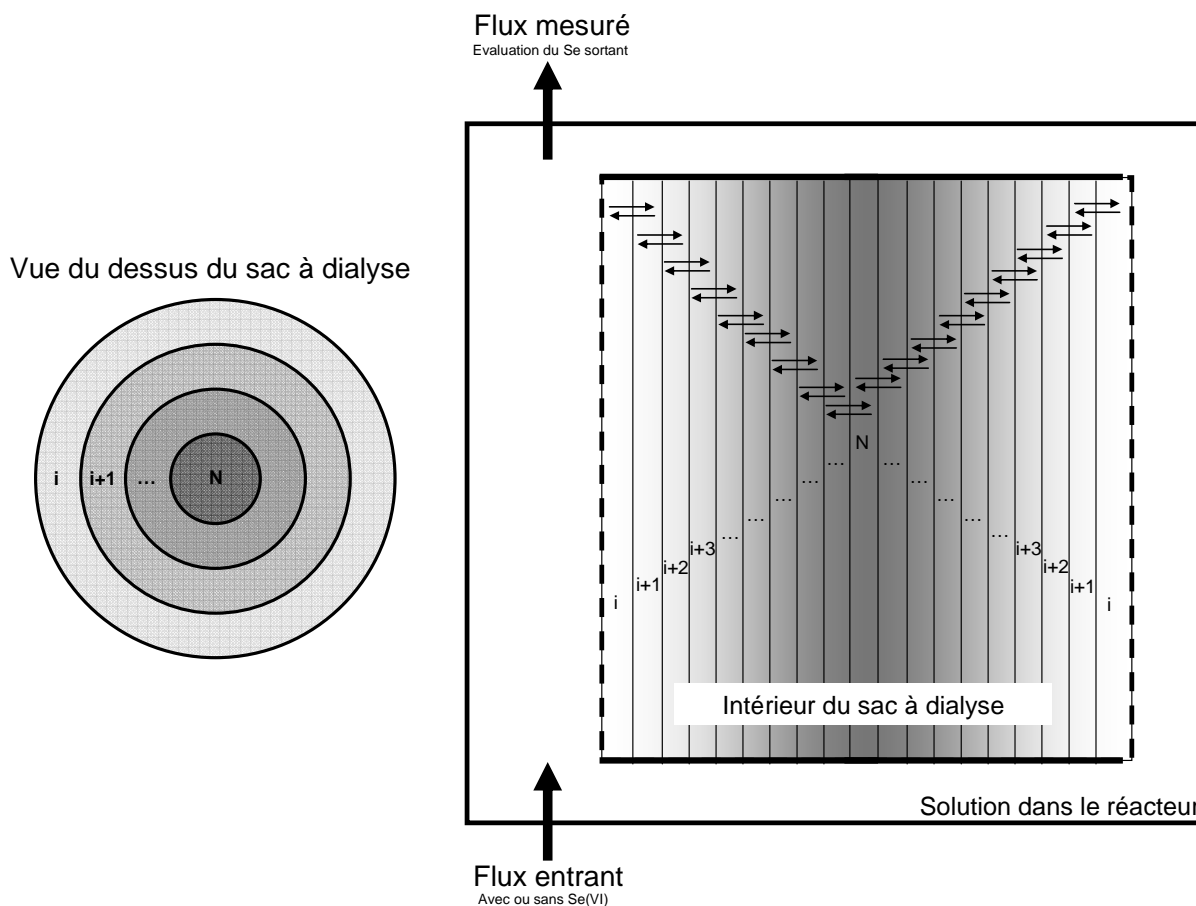
**Équation 37**

$$F^{mesuré} = F^{entrant} - F^{diff}$$

$F^{mesuré}$  : flux de contaminant sortant ou mesuré (mol/h)

$F^{diff}$  : flux de diffusion du contaminant à travers le sac à dialyse (mol/h)

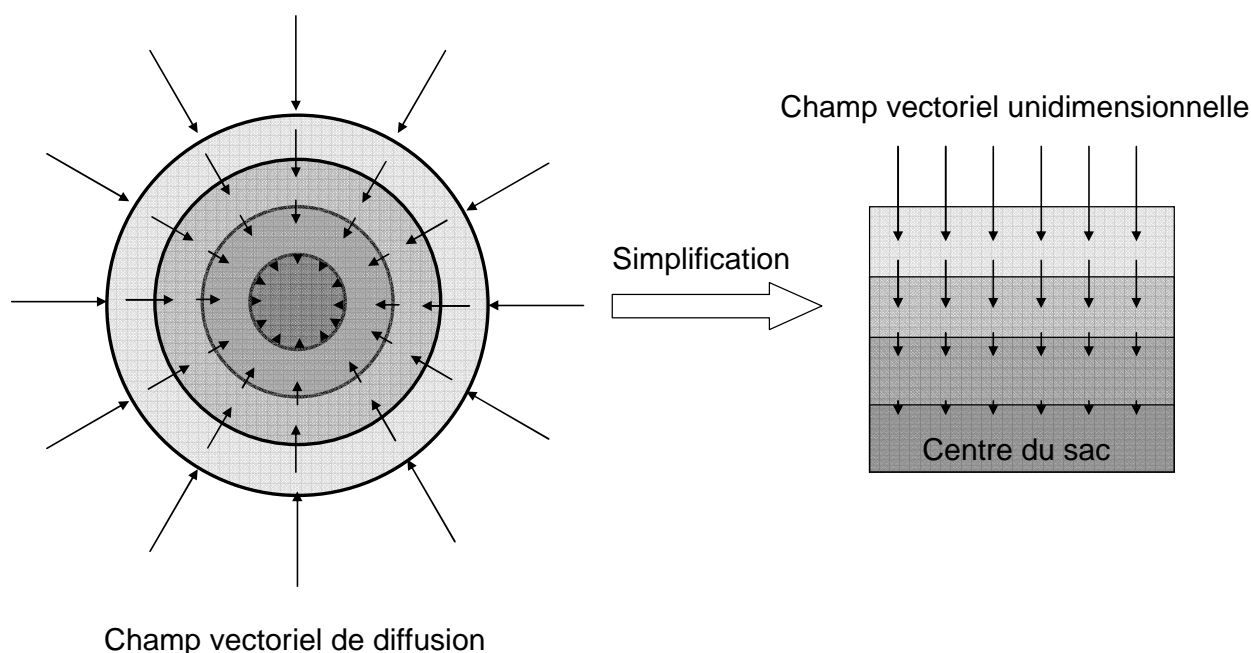
Contrairement aux expériences en batch, où les pas de temps expérimentaux étaient de l'ordre de l'heure, dans les expériences en réacteurs à flux ouvert, les pas de temps étaient de l'ordre de la minute. Par conséquent, dans le but d'avoir une description plus fine du flux de diffusion à travers le sac à dialyse contenu dans le réacteur, il a été choisi de découper mathématiquement le sac en N couches concentriques (Figure 44).



**Figure 44** : schéma des couches théoriques d'un sac à dialyse, en coupe transversale, dans un réacteur à flux ouvert (échelle non respectée)

Lors de l'injection du créneau, la concentration de NaCl dans la solution du réacteur augmente au cours du temps et une diffusion se met en place dans les couches théoriques, de l'extérieur du sac à dialyse vers l'intérieur, jusqu'à atteindre l'équilibre dans chaque couche (lorsque  $C_{\text{batch}} = C_{\text{sac}}$ ). Le flux de diffusion peut être décrit par un champ vectoriel, dont la norme de chaque vecteur dépend de la distance avec le centre du sac ainsi que du gradient de concentration entre les couches considérées. De la même manière que pour les expériences en batch, en considérant que la diffusion est radialement homogène, la norme du vecteur flux de diffusion est par conséquent identique en tout point radial d'une même couche. Cela permet de simplifier le système en considérant que la variation spatiale ne s'opère que sur une seule dimension (de l'extérieur vers l'intérieur du sac), comme l'illustre le schéma de la Figure 45.

## Vue du dessus du sac à dialyse



**Figure 45** : schéma illustrant la simplification appliquée sur le flux de diffusion dans les expériences en réacteurs à flux ouvert avec l'utilisation d'un sac à dialyse

En raison de cette invariance, le flux de diffusion peut alors être défini à l'aide de la première loi de Fick, pour une couche considérée (Équation 38).

**Équation 38**

$$f^{diff} = -D_{diff} \frac{\partial C_{sac}}{R_{couche}}$$

**Équation 39**

$$D_{diff} = \frac{D_0 \times \varphi}{(1 - 2 \ln \varphi)}$$

$f^{diff}$  : flux de diffusion pour chaque couche théorique considérée (mol/s/m<sup>2</sup>)

$R_{couche}$  : rayon de la couche considérée ( $R_{couche} = R_{sac} / N$ ) (m)

$C_{sac}$  : concentration du contaminant dans la solution de la couche théorique considérée (M)

$N$  : nombre de couches théoriques

$D_0$  : coefficient de diffusion du Se(VI) dans l'eau :  $1,008 \cdot 10^{-7}$  dm<sup>2</sup>/s (Handbook, 2001-2002)

$\varphi$  : porosité (L/L :  $\varphi$  est égal à 1 pour une solution aqueuse)

Chaque couche étant dépendante de ses voisines, en appliquant la loi de conservation de la matière, le flux de diffusion global, nommé  $F^{diff}$ , peut alors être déterminé. Selon la seconde loi de Fick, cela revient à calculer la divergence du champ vectoriel  $f^{diff}$  ( $\text{div}f^{diff}$ ) et à effectuer la somme des  $\text{div}f^{diff}$ , évaluée pour chaque couche (Équation 40).



Équation 40

$$F^{diff} = \sum_{i=1}^N \frac{(N-i) \times \partial f^{diff}}{R_{mid}} \times V_{solution_i}$$

Avec

$$R_{mid} = \frac{R_{ext_i} - R_{int_i}}{2} ; V_{solution_i} = \frac{R_{ext_i}^2 - R_{int_i}^2}{R_{sac}} \times V_{sac} + V_{réacteur} \times U$$

et

$$R_{ext} = \frac{N-i+1}{N} \times R_{sac} ; R_{int} = \frac{N-i}{N} \times R_{sac} ; U = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{bmatrix}$$

$F^{diff}$  : flux de diffusion dans le sac à dialyse (mol/s)

N : nombre de couches théoriques

i : entier positif compris entre 1 et N

$V_{solution_i}$  : volume de solution dans la couche i (L)

U : matrice permettant de sommer le volume de solution dans le réacteur uniquement pour la première couche

$V_{sac}$  : volume de solution dans le sac à dialyse (L)

$V_{réacteur}$  : volume de solution dans le réacteur (L)

$R_{sac}$  : rayon total du sac à dialyse (m)

$R_{mid}$  : rayon du milieu de la couche considérée (m)

$R_{ext}$  et  $R_{int}$  : respectivement le rayon externe et le rayon interne de la couche considérée (m)

Les équations hydrodynamiques des réacteurs à flux ouvert, décrites dans ce paragraphe, ont été couplées au modèle cinétique décrit dans le paragraphe suivant, dans le but de modéliser le comportement du Se(VI) dans ce système.

### 3.2.2 COUPLAGE ENTRE LE MODELE CINETIQUE ET LE MODELE HYDRODYNAMIQUE POUR L'ACQUISITION DES PARAMETRES DU MODELE CINETIQUE

Lors de l'injection d'un contaminant dans les réacteurs à flux ouvert contenant un sol dans un sac à dialyse, celui-ci diffuse au sein du sac pour interagir avec le solide qui s'y trouve. En raison de la discrétisation spatiale du sac en N couches théoriques, la description des flux de sorption réversible et pseudo-irréversible du Se(VI) au sein du solide s'opère au sein de chaque couche, comme l'illustre le schéma de la Figure 46. L'ensemble des flux décrit à la Figure 46 ont déjà été présentés dans le paragraphe 4.2 du chapitre I et sont regroupés dans le Tableau 9.

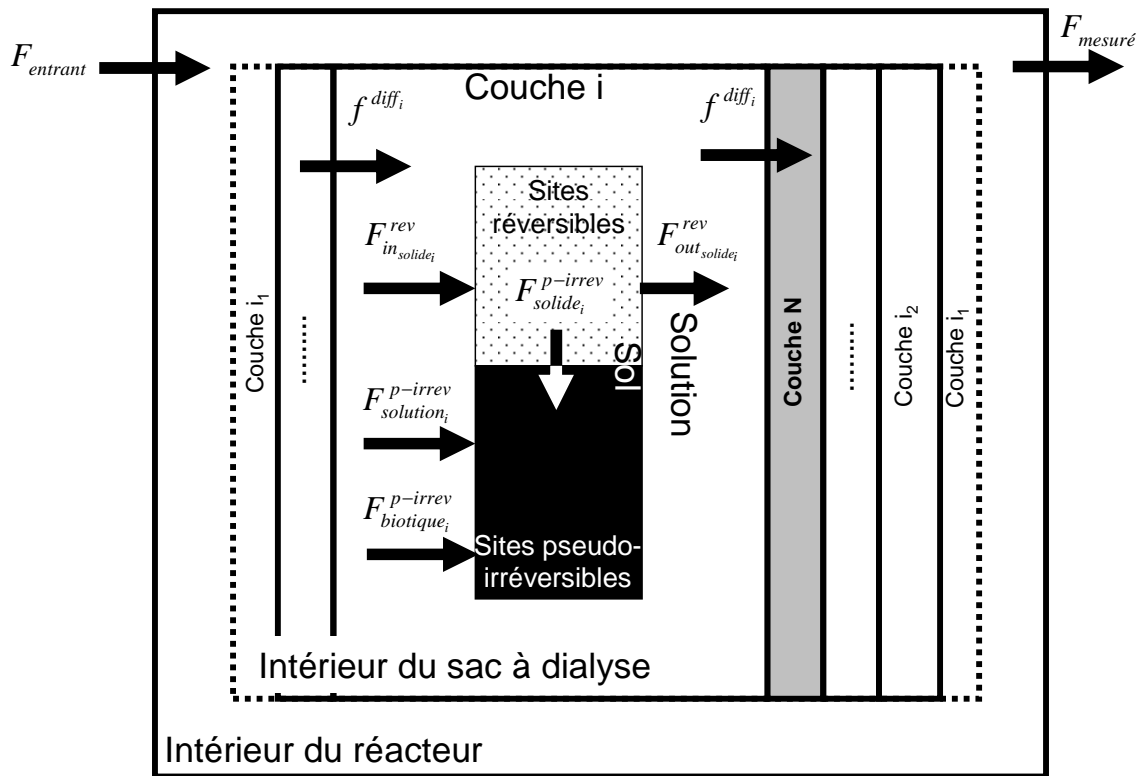


Figure 46 : schéma de représentation des flux de sélénium engendrés au sein d'un système réacteurs à flux ouvert avec suspension de sol dans un sac à dialyse (échelle non respectée)

**Tableau 9** : tableau récapitulatif des équations de flux (exprimés en mol/h) impliquées dans les expériences en réacteurs à flux ouvert avec l'utilisation d'un sac à dialyse

---

$F^{entrant}$	$=$	$Q \times C_0^{conta}$
$F^{mesuré}$	$=$	$Q \times C_{réacteur}(t)$
$F^{diff}$	$=$	$\sum_{i=1}^N \frac{(N-i) \times \partial f^{diff}}{R_{mid}} \times V_{solution_i}$
$F_{in_{solide}}^{rev}$	$=$	$\sum_{i=1}^N \left[ k_{S_1}^{solide} (1 - \theta_{rev}) C_{sac_i}(t) \times \left( \frac{R_{ext_i}^2 - R_{int_i}^2}{R_{sac}^2} \right) V_{sac} \right]$
$F_{out_{solide}}^{rev}$	$=$	$\sum_{i=1}^N \left[ k_{S_{-1}}^{solide} \times q_{rev_i} \times m_{s_i} \right]$
$F_{solide}^{p-irrev}$	$=$	$\sum_{i=1}^N \left[ k_r^{solide} (1 - \theta_{p-irrev}) m_{s_i} \right]$
$F_{solution}^{p-irrev}$	$=$	$\sum_{i=1}^N \left[ k_r^{solution} (1 - \theta_{p-irrev}) \left( \frac{R_{ext_i}^2 - R_{int_i}^2}{R_{sac}^2} \right) V_{sac} \right]$
$F_{biotique}^{p-irrev}$	$=$	$\sum_{i=1}^N \left[ k_r^{biotique} C_{sac_i}(t) \times \left( \frac{R_{ext_i}^2 - R_{int_i}^2}{R_{sac}^2} \right) V_{sac} \right]$

---

$C_0^{conta}$  : concentration dans la solution d'injection (M) ; égale à 0 dans les conditions de rinçage

$C_{réacteur}(t)$  : concentration de la solution dans le réacteur (M)

$C_{sac_i}(t)$  : concentration de la solution dans la couche i (M)

$V_{solution_i}$  : volume de solution dans la couche i (L)

$V_{sac}$  : volume de solution dans le sac à dialyse (L)

$R_{sac}$  : rayon total du sac à dialyse (m)

$R_{mid}$  : rayon du milieu de la couche considérée (m)

$R_{ext}$  et  $R_{int}$  : respectivement le rayon externe et le rayon interne de la couche considérée (m)

$Q$  : débit d'injection (L/h)

$m_{s_i}$  : masse de solide dans la couche i

$k_{S_1}^{solide}$ ,  $k_{S_{-1}}^{solide}$ ,  $k_r^{solide}$ ,  $k_r^{solution}$ ,  $k_r^{biotique}$  : paramètres cinétiques impliqués dans la sorption réversible et pseudo-irréversible du Se(VI)

$\theta_{rev}$  et  $\theta_{p-irrev}$  : taux de saturation des sites réversibles et pseudo-irréversibles

A partir des flux, il est possible d'exprimer les stocks en Se dans les différents compartiments (solution, sites réversibles et sites pseudo-irréversibles ; Tableau 10).

**Tableau 10** : tableau récapitulatif des équations exprimant l'évolution des stocks impliquées dans les expériences en réacteurs à flux ouvert avec l'utilisation d'un sac à dialyse

$S_{\text{réacteur}}(t)$	$= F^{\text{entrant}} - F^{\text{mesuré}} + F^{\text{diff}} - F_{\text{in,solide}}^{\text{rev}} + F_{\text{out,solide}}^{\text{rev}} - F_{\text{solution}}^{\text{p-irrev}} - F_{\text{biotique}}^{\text{p-irrev}}$
$S_{\text{CSE}}(t)$	$= F_{\text{in,solide}}^{\text{rev}} - F_{\text{out,solide}}^{\text{rev}} - F_{\text{solide}}^{\text{p-irrev}}$
$S_{\text{solide}}^{\text{p-irrev}}(t)$	$= F_{\text{solide}}^{\text{p-irrev}} + F_{\text{solution}}^{\text{p-irrev}} + F_{\text{biotique}}^{\text{p-irrev}}$

La quantification du  $S_{\text{réacteur}}(t)$  permet de modéliser l'évolution de la concentration dans la solution du réacteur ( $C_{\text{réacteur}}(t) = S_{\text{réacteur}}(t)/V_{\text{réacteur}}$ ) en fonction du débit d'injection, de la concentration du contaminant injecté, du flux de diffusion, mais aussi en fonction des paramètres cinétiques  $k_{S_1}^{\text{solide}}$ ,  $k_{S_{-1}}^{\text{solide}}$ ,  $k_r^{\text{solide}}$ ,  $k_r^{\text{solution}}$  et  $k_r^{\text{biotique}}$  ainsi que des paramètres  $q(\text{max})_{\text{solide}}^{\text{p-irrev}}$  et  $q(\text{max})_{\text{solide}}^{\text{rev}}$ .

L'acquisition des paramètres cinétiques a donc été effectuée par ajustement numérique en utilisant la méthode des moindres carrés. Pour cela, le système d'équations cité dans ce paragraphe (Tableau 9 et Tableau 10) a été résolu à l'aide du logiciel R (package deSolve ; schéma numérique de résolution : Runge-Kutta d'ordre 4) afin de pouvoir simuler la concentration en sortie du réacteur. La recherche du minimum de la somme des différences entre les données modélisées et les données expérimentales au carrée a été effectuée à l'aide de la méthode optim() qui se base sur l'algorithme de Nelder-Mead (méthode des simplexes). Le script développé sous R est accessible en annexe 4.

Dans le but de diminuer le degré de liberté du modèle, les expériences en réacteurs à flux ouvert ont été réalisées à différents débits d'injection (respectivement 0,04 ; 0,20 ; 0,34 mL/min pour le sol B et 0,1 mL/min pour le sol R) en conditions stériles (pour le sol B seulement) et en conditions non stériles (pour les deux sols). Les ajustements ont été effectués sur l'ensemble des données acquises par triplet de débit de chaque condition (stérile ou non stérile).

De plus, les conditions stériles ont permis de fixer le paramètre cinétique de stabilisation biotique égal à 0 ( $k_r^{\text{biotique}}$ ) afin d'effectuer l'ajustement des paramètres cinétiques de sorption et de stabilisation sur le solide ( $k_{S_1}^{\text{solide}}$ ,  $k_{S_{-1}}^{\text{solide}}$  et  $k_r^{\text{solide}}$ ) ainsi que des paramètres  $q(\text{max})_{\text{solide}}^{\text{p-irrev}}$  et  $q(\text{max})_{\text{solide}}^{\text{rev}}$ .

Dans les conditions non stériles, les paramètres ci-dessus ayant été obtenus lors des ajustements effectués pour les conditions stériles, seul le paramètre  $k_r^{\text{biotique}}$  a été ajusté.

Concernant l'évaluation de la cinétique de stabilisation en solution ( $k_r^{\text{solution}}$ ) celle-ci a été effectuée en batch par le suivi périodique (durant 20 jours) de la réduction du Se(VI) dans une solution ayant été équilibrée au préalable avec les sols (protocole exposé dans le paragraphe 2.3.4.2).



# CHAPITRE III : MISE EN EVIDENCE DES LACUNES ASSOCIEES AU MODELE Kd POUR DECRIRE LA SORPTION DU SELENATE DANS LES SOLS

## 1 INTRODUCTION

Dans le contexte de contamination des horizons de surface de sol, les différentes voies qui engendrent la sorption pseudo-irréversible du Se(VI), rendront difficile l'évaluation de sa migration à l'aide du modèle Kd, sans vérifier les hypothèses d'instantanéité de réversibilité et de linéarité de sorption au sein du sol. Dans ce sens, une méthodologie en batch avec l'utilisation de sacs à dialyses, permettant de vérifier ces hypothèses, a été proposée. En raison de la diffusion potentiellement engendrée par l'utilisation de sacs à dialyse, un biais sur l'évaluation des cinétiques de sorption du Se(VI) peut avoir lieu. De plus, les sacs à dialyse étant en cellulose régénérée, ceux-ci pourraient constituer un apport nutritif pour les microorganismes ayant un rôle potentiel sur les cinétiques de sorption du Se(VI) au sein des sols.

Par conséquent, pour mettre en évidence le rôle du sac à dialyse sur l'évaluation des cinétiques de sorption du Se(VI), la première étape de ce travail a été de comparer la sorption du Se(VI) au sein des deux sols, lors d'expériences en batch avec et sans l'utilisation de sacs à dialyse (batch de type A et B). En raison de l'agitation forte des batchs contenant les suspensions non confinées dans un sac à dialyse, il a été considéré que les phénomènes de diffusion pouvaient être considérés comme négligeables par rapport à la cinétique de sorption du Se(VI) au sein des sols.

La seconde étape a été de comparer la sorption du Se(VI) sur les sols, lors des expériences en batch avec l'utilisation du sac à dialyse, dans les conditions stériles et non stériles, afin de vérifier le rôle des sacs en cellulose sur l'activité microbienne qui peut agir sur la sorption du Se(VI). Enfin, la troisième étape a consisté à approfondir l'étude de la sorption du Se(VI) sur les deux sols par l'évaluation de la nature des complexes formés (CSI et CSE : respectivement complexes de sphères internes et complexes de sphères externes).

Comme cela a été présenté dans le chapitre II, l'estimation du coefficient de diffusion a été effectuée à l'aide de la méthode de calcul donnée par Boudreau (1996), qui tient compte de la porosité du milieu. Les valeurs de ce paramètre ont été utilisées pour déterminer les paramètres cinétiques de sorption par ajustements numériques des données modélisées à l'aide du modèle couplé diffusion + cinétique. Concernant la réversibilité de sorption, celle-ci a pu être déterminée en comparant les valeurs de Kd évaluées, lors des expériences de sorption et lors des expériences de désorption.

L'évaluation de la linéarité de sorption avec la concentration en Se(VI) en solution a pu être vérifiée à l'aide d'expériences en batch avec l'utilisation de sacs à dialyse, pour différentes concentrations en Se(VI) dans la gamme de  $10^{-8}$  à  $10^{-3}$  M.

Enfin, la détermination de la nature des complexes a été effectuée lors d'expériences réalisées en batchs avec l'utilisation des sacs à dialyse dans lesquels différentes concentrations en compétiteurs spécifiques des CSI et des CSE ont été ajoutées avant la contamination par du Se(VI) (acides humiques et carbonate de calcium).

## 2 UTILISATION DU MODELE KD POUR DECRIRE LES EXPERIENCES DE SORPTION DU SELENATE SUR LES SOLS : INFLUENCE DES SACS A DIALYSE

### 2.1 INFLUENCE DU CONFINEMENT DES SOLS SUR L'ESTIMATION DU KD SORPTION

#### 2.1.1 GENERALITES

Contrairement aux expériences en batch classique, l'utilisation d'un sac à dialyse entraîne un biais sur l'estimation du  $Kd_{sorption}$ . En effet, dans les expériences en batch classique, la quantité de Se sorbée sur le solide ( $q_{solide}$ ) est calculée à l'aide de la différence entre la concentration initiale ( $C_0$ ) et la concentration mesurée dans la solution à chaque temps ( $C_{batch}(t)$ ). Ceci permet de calculer la valeur de  $Kd_{sorption}$  en appliquant la formule déjà présentée en introduction (Équation 41).

**Équation 41**

$$Kd_{sorption}(t) = \frac{q_{solide}(t)}{C_{solution}(t)} = \frac{C_0 - C_{batch}(t)}{C_{batch}(t)} \times \frac{V_{batch}}{m_s}$$

$q_{solide}(t)$  : concentration en Se sur le solide (mol/kg)

$C_{solution}(t)$  : concentration en Se(VI) en solution (M)

$C_0$  : concentration initiale en solution (M)

$C_{batch}(t)$  : concentration dans la solution du batch à l'instant t (M)

$V_{batch}$  : volume de solution totale dans le batch (L)

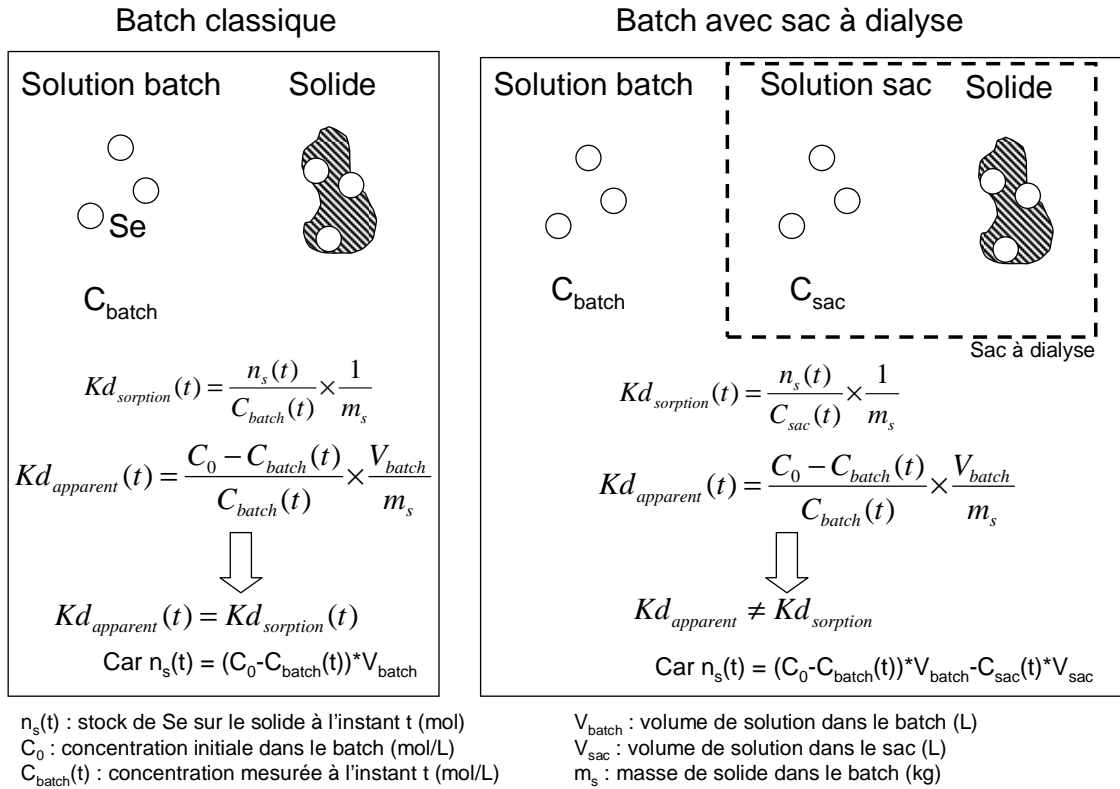
$m_s$  : masse de solide dans le batch (kg)

Lors de l'utilisation d'un sac à dialyse, la différence entre la concentration initiale et la concentration mesurée en solution ne peut plus être assimilée à la concentration sorbée sur le solide en raison de la présence d'un compartiment supplémentaire, comme l'illustre le schéma de la Figure 47. Le  $Kd$  calculé à l'aide de l'Équation 41 est alors un  $Kd_{apparent}$ , qui est proportionnel au  $Kd_{sorption}$ , lequel caractérise la sorption du Se(VI) sur le sol.

En plus du cas apparent, la membrane introduit un phénomène cinétique de diffusion qui doit être pris en compte dans l'estimation du  $Kd_{sorption}$ . Par conséquent, afin de modéliser le rôle du sac à dialyse sur l'estimation du  $Kd_{sorption}$ , un modèle diffusion +  $Kd_{sorption}$  a été utilisé. Cela revient à utiliser le modèle "diffusion + Lee et al (2009) modifié", présenté dans le paragraphe 3.1.1 du chapitre II, en utilisant les valeurs du paramètre  $f$  (fraction instantanément et réversiblement sorbée) égale à 1.

La valeur de  $Kd_{sorption}$ , mesurée dans les expériences en batch classique, a été injectée dans le modèle diffusion +  $Kd_{sorption}$  pour modéliser les données des expériences réalisées en batch avec utilisation de sacs à dialyse. Dans ce sens si le modèle diffusion +  $Kd_{sorption}$  suffit à décrire l'évolution du  $Kd_{apparent}$  dans les expériences en batch avec utilisation d'un sac à dialyse, alors la cinétique apparente est uniquement due à la diffusion du Se(VI) à travers le sol, la sorption du Se(VI) se faisant instantanément. A contrario, si le modèle diffusion +  $Kd_{sorption}$  ne suffit pas pour décrire les  $Kd_{apparent}$ , alors d'autres mécanismes de sorption, non instantanés, du Se(VI) ont lieu.

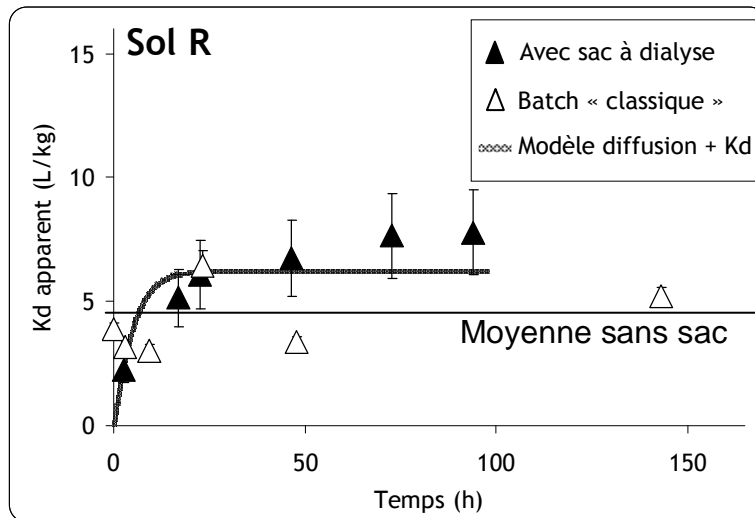




**Figure 47** : schéma illustrant le rôle du confinement du sol dans un sac à dialyse sur l'estimation du  $Kd_{sorption}$

### 2.1.2 INFLUENCE DU CONFINEMENT DU SOL R SUR L'ESTIMATION DU $KD$ SORPTION DU SELENIATE

Afin d'évaluer le rôle du sac à dialyse sur la cinétique apparente de sorption du Se(VI), le graphique de la Figure 48 représente les  $Kd_{apparent}$  du Se(VI) sur le sol R au cours du temps, évalués dans ces deux designs expérimentaux (avec et sans sacs à dialyse). Les paramètres du modèle diffusion +  $Kd_{sorption}$  sont exposés dans le Tableau 11.



**Figure 48** : modélisation des  $Kd_{apparent}$  au cours du temps dans les expériences en batch avec et sans utilisation de sacs à dialyse en conditions non stériles pour le sol R (valeurs moyennes des réplicats);  $[Se(VI)] = 10^{-8} M$ ;  $I = 3 \cdot 10^{-3} M$  (NaCl); barres d'erreurs correspondants aux valeurs minimales et maximales des réplicats; données numériques en annexe 6.3 et 6.4

**Tableau 11** : valeurs des paramètres du modèle diffusion +  $Kd_{sorption}$  pour les expériences en batch avec utilisation de sacs à dialyse en conditions non stériles ; le coefficient de corrélation  $R^2$  est relatif à l'ajustement par les moindres carrés

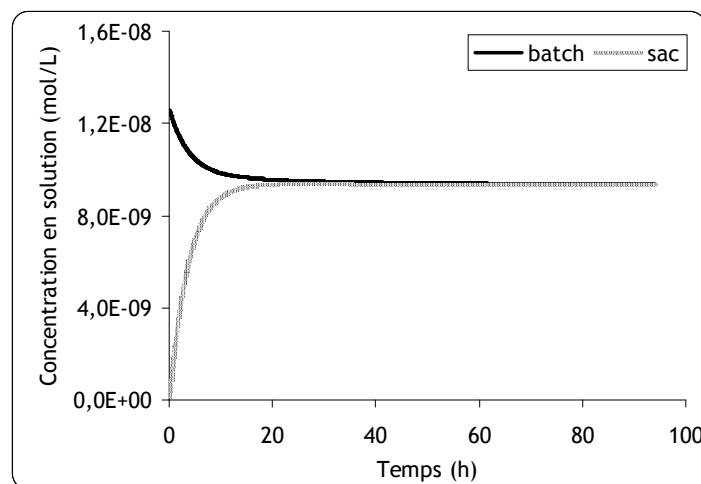
	Sol R
$D_{diff}$ ( $m^2/s$ ) calculé	$4,59 \cdot 10^{-10}$
$Kd_{sorption}$ (L/kg)	4,2
$R^2$	0,79

Au vu du graphique de la Figure 48, la sorption du Se(VI) sur le sol R semble instantanée (pour des temps supérieurs à 2 h), puisque dans les expériences en batch classique, le  $Kd_{sorption}$  est égal à 5 L/kg après 2 h de réaction et n'évolue quasiment plus durant le reste de l'expérience.

En utilisant la valeur moyenne de  $Kd_{sorption}$ , évaluée dans les expériences en batch classique, pour modéliser le  $Kd_{apparent}$  à l'aide du modèle de diffusion +  $Kd_{sorption}$ , dans les expériences avec l'utilisation d'un sac à dialyse, il semble y avoir une bonne adéquation entre les valeurs expérimentales de  $Kd_{apparent}$  et les valeurs de  $Kd_{apparent}$  modélisées. En effet, bien que le coefficient de corrélation entre le modèle et l'expérience soit relativement bas ( $R^2 = 0,79$ ), les simulations restent significatives au vu des erreurs expérimentales.

De plus, des simulations du  $Kd_{apparent}$  ont été effectuées en ajustant la valeur de  $Kd_{sorption}$  par la méthode des moindres carrés (non représentées). La valeur de  $Kd_{sorption}$  ajustée était relativement similaire à la valeur déterminée lors des expériences en batch sans sac à dialyse ( $Kd_{sorption}$  ajusté : 4,9 L/kg ;  $Kd_{sorption}$  expérience : 4,2 L/kg). Ceci permet de conclure que la cinétique observée dans les expériences avec l'utilisation d'un sac à dialyse, peut être expliquée par de la diffusion au sein du sac à dialyse. Par conséquent, le  $Kd_{sorption}$  peut être indifféremment déterminé par les expériences en batch classique et les expériences en batch avec l'utilisation d'un sac à dialyse. La cinétique apparente est uniquement due à la présence du sac à dialyse. Le modèle diffusion +  $Kd_{sorption}$  a aussi été utilisé dans les expériences en réacteurs à flux ouvert présentées dans le chapitre IV, afin de renforcer cette hypothèse.

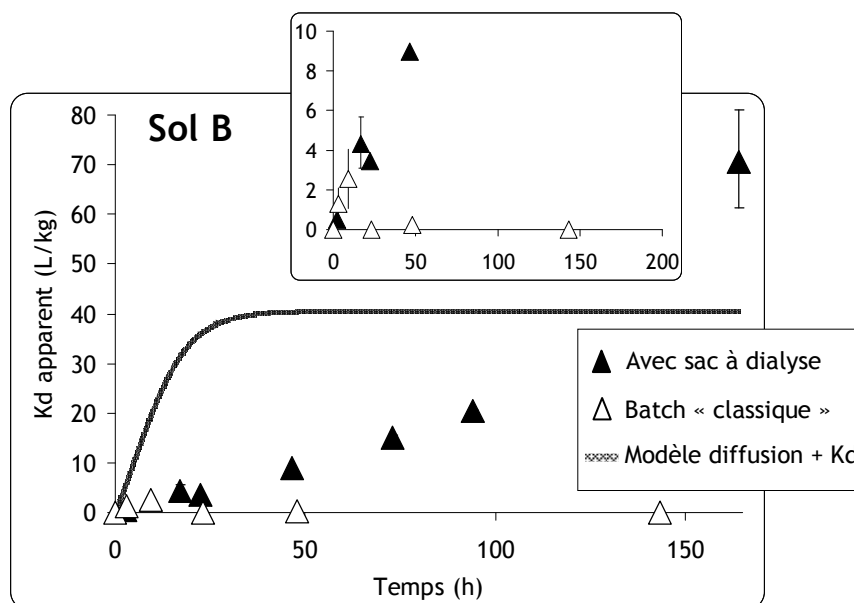
L'état stationnaire entre la concentration de la solution dans le batch et la concentration de la solution dans le sac étant atteint au bout d'environ 20 h, comme l'illustre le schéma de la Figure 49.



**Figure 49** : simulation de l'évolution de la concentration en solution dans le compartiment batch et dans le compartiment sac à dialyse lors des expériences de sorption du Se(VI) sur le sol R ; simulation à l'aide du modèle diffusion +  $Kd_{sorption}$  avec  $Kd_{sorption} = 5$  L/kg

### 2.1.3 INFLUENCE DU CONFINEMENT DU SOL B SUR L'ESTIMATION DU $K_d$ SORPTION DU SELENATE

De la même manière que pour le sol R, le graphique de la Figure 50 représente les  $K_{d\text{apparent}}$  du Se(VI) sur le sol B au cours du temps, évalués dans ces deux designs expérimentaux (avec et sans sacs à dialyse). Les paramètres du modèle diffusion +  $K_{d\text{sorption}}$  sont exposés dans le Tableau 12.



**Figure 50 :** modélisation des  $K_{d\text{apparent}}$  au cours du temps dans les expériences en batch avec et sans utilisation de sacs à dialyse en conditions non stériles pour le sol B (valeurs moyennes des répliquats) ;  $[\text{Se(VI)}] = 10^{-8} \text{ M}$  ;  $I = 3.10^{-3} \text{ M}$  (NaCl) ; barres d'erreurs correspondant aux valeurs minimales et maximales des répliquats ; données numériques en annexe 6.3 et 6.4

**Tableau 12 :** valeurs des paramètres du modèle diffusion +  $K_{d\text{sorption}}$  pour les expériences en batch avec utilisation de sacs à dialyse en conditions non stériles pour le sol B ; le coefficient de corrélation  $R^2$  est relatif aux écarts minimum évalués entre les valeurs mesurées et les valeurs modélisées

	Sol B
$D_{\text{diff}}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) calculé	$6,91.10^{-10}$
$K_{d\text{sorption}}$ (L/kg)	38
$R^2$	0,464

L'utilisation du modèle diffusion +  $K_{d\text{sorption}}$ , avec la valeur  $K_{d\text{sorption}}$  évaluée dans les expériences en batch classique, ne permet pas de décrire l'évolution du  $K_{d\text{apparent}}$  dans les expériences avec l'utilisation d'un sac à dialyse ( $R^2 = 0,40$  ; modélisation non montrée).

De plus, même en ajustant la valeur de  $K_{d\text{sorption}}$  pour « caler » les données expérimentales des expériences en batch classique ( $K_{d\text{sorption}}$  ajusté = 38 L/kg), cela ne permet pas de décrire l'évolution du  $K_{d\text{apparent}}$  dans les expériences avec l'utilisation d'un sac à dialyse.

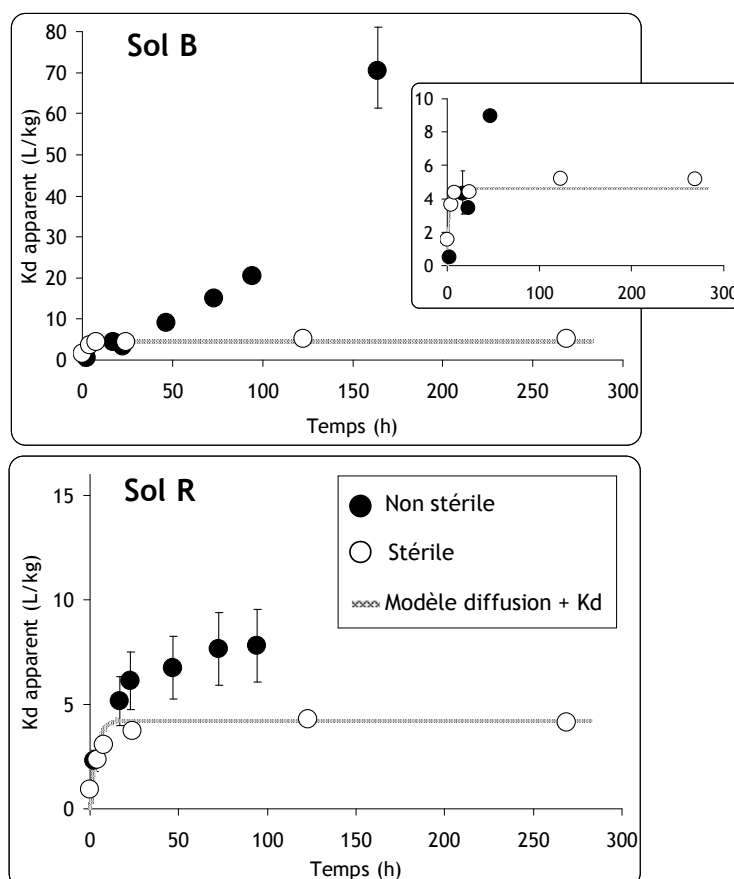
L'utilisation d'un sac à dialyse, entraîne une augmentation relativement importante (avec sac : 77 % de Se(VI) sorbé et sans sac : moins de 1 % sorbé) de la quantité de Se sorbée au sein du sol B. Les expériences de blanc

(mêmes conditions mais sans sol dans les sacs à dialyse) ne permettant pas d'expliquer ces observations, car la quantité de Se(VI) sorbée était quasi nulle.

Cette augmentation pourrait être expliquée par l'apport nutritif que représente les sacs à dialyse pour les microorganismes ayant un rôle sur la sorption du Se(VI). En effet, il a été discuté que l'apport en cellulose pour des microorganismes pouvait augmenter la quantité de Se(IV) sorbée (Darcheville, 2008). Il pourrait en être de même pour le Se(VI). L'exposition à des microorganismes pouvant réduire le Se(VI) impliquant d'autres mécanismes de diffusion et de sorption pourrait aussi expliquer le fait que le modèle diffusion +  $Kd_{sorption}$  ne suffise pas à décrire les expériences précédentes (ce qui est aussi confirmé dans les expériences en réacteur à flux ouvert du chapitre IV). Afin d'étayer cette hypothèse, les expériences réalisées en conditions stériles et non stériles en présence de sacs à dialyse sont exposées dans le paragraphe suivant.

## 2.2 INFLUENCE DES MICROORGANISMES SUR LA SORPTION DU SELENIATE DANS LES SOLS

La sorption du Se(VI) sur les sols B et R a été comparée lors des conditions stériles et non stériles avec l'utilisation de sacs à dialyse (Figure 51). De la même manière que pour les conditions non stériles, le modèle diffusion +  $Kd_{sorption}$  a été utilisé pour décrire les conditions stériles.



**Figure 51** : évolution des  $Kd_{apparent}$  au cours du temps dans les expériences en batch avec utilisation de sacs à dialyse en conditions stériles et non stériles (valeurs moyennes des réplicats) ; valeurs du paramètre  $Kd_{sorption}$  du modèle diffusion +  $Kd_{sorption}$  : respectivement 2 et 2 L/kg pour le sol R et pour le sol B ;  $[Se(VI)] = 10^{-8}$  M ;  $I = 3 \cdot 10^{-3}$  M (NaCl) ; barres d'erreurs correspondants aux valeurs minimales et maximales des réplicats ; données numériques en annexe 6.3 et 6.4

Les valeurs des paramètres  $Kd_{\text{sorption}}$ , permettant de modéliser les cinétiques en conditions stériles ont été ajustées et sont exposées dans le Tableau 13.

**Tableau 13** : valeurs des paramètres du modèle diffusion +  $Kd_{\text{sorption}}$  pour les expériences en batch avec utilisation de sacs à dialyse en conditions stériles ; le coefficient de corrélation  $R^2$  est relatif aux écarts minimum évalués entre les valeurs mesurées et les valeurs modélisées

	Sol B	Sol R
$D_{\text{diff}}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) calculé	$6,91 \cdot 10^{-10}$	$4,59 \cdot 10^{-10}$
$Kd_{\text{sorption}}$ (L/kg)	2	2
$R^2$	0,82	0,69

Contrairement aux conditions non stériles, le modèle diffusion +  $Kd_{\text{sorption}}$  décrit les expériences de sorption du Se(VI) pour le sol B en conditions stériles (avec un  $Kd_{\text{sorption}}$  ajusté de 2 L/kg ;  $R^2 = 0,82$ ). La stérilisation entraîne aussi une forte diminution du Se(VI) sorbé dans le sol B, par rapport aux conditions non stériles (condition stérile :  $Kd_{\text{apparent}} = 5$  L/kg ; condition non stérile :  $Kd_{\text{apparent}} = 70$  L/kg). Les valeurs de  $Kd_{\text{apparent}}$  observées en conditions stériles sont du même ordre de grandeur que les valeurs observées en l'absence de sac à dialyse (< 5 L/kg ; Figure 50). Ce comportement est aussi observé pour le sol R.

Deux hypothèses peuvent être à l'origine de ces observations, (i) la cellulose des sacs à dialyse est un apport nutritif pour les microorganismes des sols ayant un rôle sur la sorption du Se(VI) et (ii) la méthode de stérilisation par autoclavage altère les sites de sorption du Se(VI), diminuant ainsi sa sorption dans le sol.

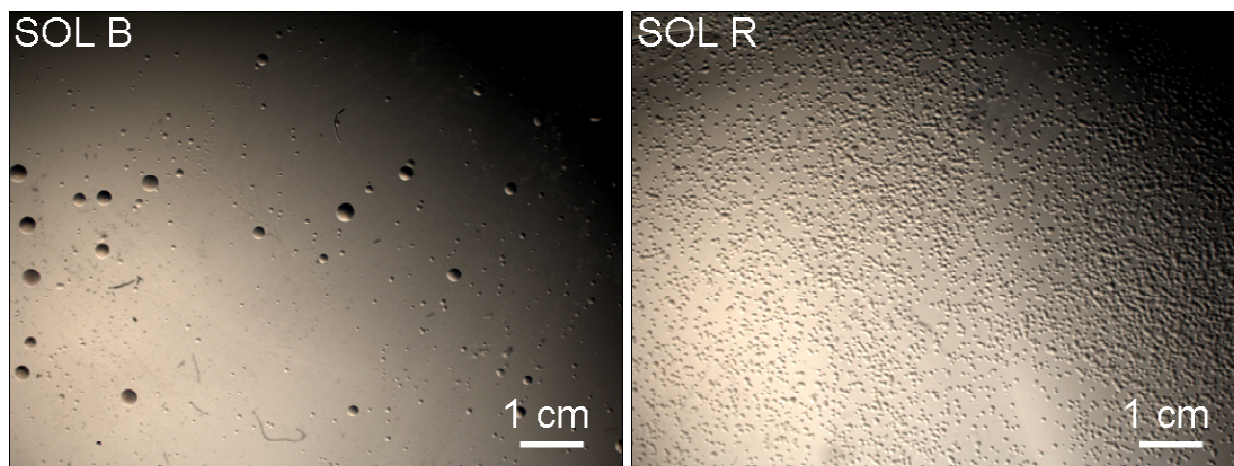
L'argument en faveur de la première hypothèse est que ce comportement est aussi observé pour le Se(IV), dans les travaux de Darcheville et al (2007), où la sorption du Se(IV) dans un sol stérile est identique à celle du sol non stérile et qu'avec apport de cellulose ou de glucose, la sorption du Se(IV) augmente en raison d'une forte activité microbienne. Tandis que pour la seconde hypothèse, certains auteurs montrent que la technique de stérilisation par autoclavage peut effectivement altérer le sol (Carter et al., 2007).

Cependant, l'utilisation du modèle diffusion +  $Kd_{\text{sorption}}$  montre qu'il y a une différence entre les mécanismes de sorption sur le sol B et les mécanismes de sorption sur le sol R. En effet, quelle que soit la condition (stérile, non stérile, avec ou sans sac à dialyse) la sorption du Se(VI) est toujours décrite à l'aide du modèle (diffusion +)  $Kd_{\text{sorption}}$ , montrant que la sorption est instantanée et réversible. Il est donc peu probable que les microorganismes, qui ont un rôle réducteur sur le Se(VI) par respiration bactérienne (chapitre I), interviennent dans la sorption du Se(VI) dans le sol R. En effet, les mécanismes de réduction biotique seraient en faveur d'une sorption pseudo-irréversible, puisqu'il a été montré dans le chapitre I que la mobilité du Se décroît avec le degré d'oxydation, en raison d'une sorption plus forte dans le sol. Dans ce sens, la diminution de la sorption du Se(VI) après autoclavage, irait plutôt en faveur de l'altération du sol par cette méthode de stérilisation.

A contrario pour le sol B, la sorption peut être décrite à l'aide du modèle  $Kd$  pour les conditions stériles, mais pas pour les conditions non stériles. Ceci signifie que la stérilisation du sol impacte les phénomènes de sorption qui ne peuvent pas être décrits par le modèle diffusion +  $Kd_{\text{sorption}}$ . De plus, le fait que le  $Kd_{\text{apparent}}$  soit relativement identique dans les conditions stériles et dans les expériences en batch classique, va dans le sens des observations faites

par Darcheville et al (2007), laissant penser que les mécanismes biotiques sont majoritaires dans la sorption du Se(VI) au sein du sol B.

Afin de mettre en évidence la présence des microorganismes, des cultures microbiennes ont été effectuées à partir d'aliquotes prélevés dans les deux sols, en conditions non stériles, selon le protocole exposé dans le paragraphe 2.2 du chapitre II (Figure 52).



**Figure 52** : photographies de colonies bactériennes sur des boites de culture sur gel TSA après étalement de solutions ayant été mis en contact 48 h avec le sol B et le sol R (conditions non stériles) ; photographies prises avec un appareil Leica DFC 420 C sur trépied à 30 cm des boites, sans grossissement

Les colonies, visibles sur les milieux de culture, semblent différentes entre le sol B et le sol R. En effet, bien que les petites colonies soient présentes pour les cultures des deux sols, avec une densité très faible pour le sol B, les grosses colonies de 2,6 mm de diamètre ne sont présentes que dans la culture du sol B. Cette différence peut être responsable de la différence de comportement du Se(VI) au sein des deux sols.

Ceci est vraisemblable car Siddique et al (2006) dénombrent une dizaine de souches bactériennes pouvant réduire le Se(VI) en Se(IV) et une quinzaine pouvant réduire le Se(IV) en Se(0), espèces qui ont une affinité plus importante envers les sols.

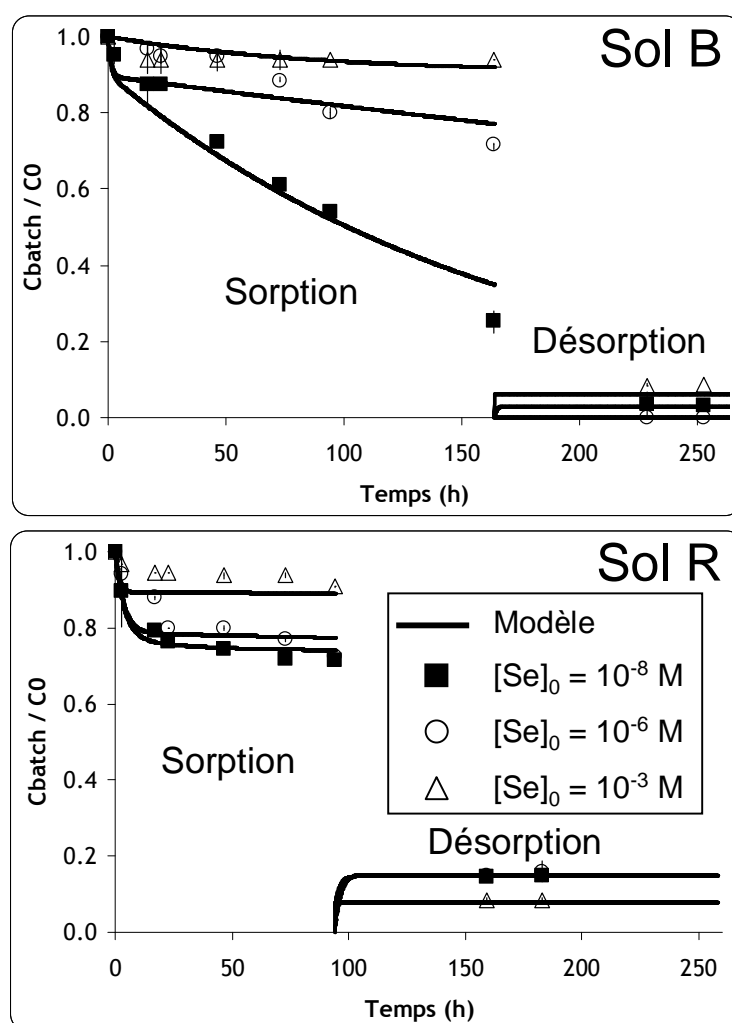
En résumé, pour le sol R, la présence de sac à dialyse n'a pas d'impact sur sa réactivité chimique vis-à-vis du Se(VI), par contre la diffusion engendrée par le confinement du sol induit un retard sur la sorption du Se(VI). Pour le sol B, la cellulose du sac à dialyse constitue un apport nutritif pour les microorganismes qui engendrent une augmentation de la sorption du Se(VI) et une cinétique de sorption.

Ces mécanismes ne pouvant pas être décrits à l'aide du modèle diffusion +  $K_{d_{sorption}}$ , dans le paragraphe suivant, le modèle "diffusion + Lee et al (2009) modifié" a été utilisé car il permet de décrire la sorption réversible et instantanée ainsi que la sorption d'un élément cinétiquement dépendante. De plus, étant donné que les mécanismes majoritaires de sorption semblent biotiques pour le sol B, différentes concentrations en Se(VI) ont été utilisées. En effet, comme le montrent certains auteurs comme He et Yao (2010), les microorganismes peuvent se protéger d'un élément toxique tel que le Se(IV), présent en trop forte quantité dans son environnement, en le réduisant en Se(0) moins toxique car insoluble.

### 3 EVALUATION DES CINÉTIQUES DE SORPTION DU SELENIATE AU SEIN DES DEUX SOLS EN FONCTION DE SA CONCENTRATION INITIALE EN SOLUTION : EXPERIENCES EN BATCH

Dans ce paragraphe, l'évaluation des cinétiques de sorption du Se(VI) au sein des sols B et R, en conditions non stériles, a été effectuée à l'aide du modèle cinétique de Lee et al (2009) modifié, couplé à un modèle de diffusion (équations exposées au paragraphe 3.1.1 du chapitre II). Comme cela a été présenté, ce modèle permet de décrire une sorption instantanée ainsi qu'une sorption cinétiquement contrôlée et irréversible (à l'aide du paramètre  $\alpha$ ). Par conséquent, les ajustements des paramètres  $f$  et  $\alpha$  ont été effectués sur l'ensemble des données expérimentales de sorption et de désorption. Les paramètres du modèle de Lee et al (2009) modifié sont renseignés dans le Tableau 14.

Une illustration graphique est présentée à la Figure 53 exposant les concentrations en solutions, mesurées à partir des expériences en batch avec utilisation de sacs à dialyse et les concentrations modélisées à partir du couplage "diffusion + Lee et al (2009) modifié".



**Figure 53** : évolution des concentrations en solution au cours du temps dans les expériences de sorption et de désorption en conditions non stériles en batch avec utilisation de sacs à dialyse pour le sol B et pour le sol R (valeurs moyennes des réplicats) ; modèle diffusion + Lee et al (2009) modifié ;  $[Se(VI)] = 10^{-8}$ ,  $10^{-6}$  et  $10^{-3} M$  ;  $I = 3.10^{-3} M$  (NaCl) ; barres d'erreurs correspondants aux valeurs minimales et maximales des réplicats

**Tableau 14** : valeurs des coefficients de diffusion et des paramètres du modèle de Lee et al (2009) modifié pour les expériences en batch avec utilisation de sacs à dialyse en conditions non stériles pour  $[Se(VI)] = 10^{-8}$ ,  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  M ;  $l = 3 \cdot 10^{-3}$  M (NaCl) ; le coefficient de corrélation  $R^2$  est relatif à l'ajustement entre les valeurs mesurées et les valeurs modélisées par la méthode des moindres carrés

[Se(VI)] (mol.L <sup>-1</sup> )	Sol B			Sol R		
	10 <sup>-8</sup> M	10 <sup>-6</sup> M	10 <sup>-3</sup> M	10 <sup>-8</sup> M	10 <sup>-6</sup> M	10 <sup>-3</sup> M
$D_{diff}$ (m <sup>2</sup> /s) calculé	1,77.10 <sup>-10</sup>	1,60.10 <sup>-10</sup>	1,36.10 <sup>-10</sup>	1,54.10 <sup>-10</sup>	1,51.10 <sup>-10</sup>	1,63.10 <sup>-10</sup>
$Kd_{sorption}$ (L/kg)	<b>18806</b>	<b>20000</b>	<b>1</b>	4	6	1
f	0	0	0	0,80	0,50	0,00
$\alpha$ (h <sup>-1</sup> )	5,47.10 <sup>-2</sup>	8,75.10 <sup>-3</sup>	8,75.10 <sup>-3</sup>	4,40.10 <sup>-2</sup>	2,37.10 <sup>-3</sup>	9,75.10 <sup>-4</sup>
$R^2$	0,99	0,68	1,00	1,00	0,98	1,00

en italique : paramètres calculés

Concernant le sol B, il a été montré dans le paragraphe précédent que le modèle diffusion +  $Kd_{sorption}$  ne permettait pas de simuler les expériences de sorption du Se(VI) en raison de mécanismes cinétiques biotiques ne pouvant être décrits par ce modèle. La description est meilleure lorsque les phénomènes cinétiques sont pris en compte, puisque le coefficient de corrélation est de 0,99 pour la concentration initiale en Se(VI) de  $10^{-8}$  M ( $R^2 = 0,59$  pour le modèle diffusion +  $Kd_{sorption}$ ). Le paramètre f étant égal à 0 quelle que soit la concentration initiale en Se(VI), cela signifie que 0 % de la sorption du Se(VI) peut être décrite par une sorption instantanée. La sorption du Se(VI) est principalement gouvernée par une cinétique dont le paramètre varie entre  $8,75 \cdot 10^{-3}$  et  $5,47 \cdot 10^{-2}$  h<sup>-1</sup> suivant la concentration initiale en Se(VI).

Dans le cas du sol R et pour une concentration en Se(VI) de  $10^{-8}$  M, le paramètre f est égal à 0,8 permettant de conclure que 80 % du Se(VI) est sorbé instantanément et seulement 20 % est gouverné par une cinétique dont le paramètre est égal à  $4,40 \cdot 10^{-2}$  h<sup>-1</sup>. Dans le paragraphe précédent, il a pourtant été montré que le modèle diffusion +  $Kd_{sorption}$  semblait suffire pour décrire la sorption du Se(VI) au sein du sol R. Les coefficients de corrélation (uniquement pour l'étape de sorption) pour le modèle "diffusion + Lee et al (2009) modifié" permettent cependant de constater une amélioration de la modélisation de seulement 13 % par rapport au modèle diffusion +  $Kd_{sorption}$  (coefficient de corrélation  $R^2$  : respectivement 0,93 et 0,79 pour le modèle "diffusion + Lee et al (2009) modifié" et pour le modèle diffusion +  $Kd_{sorption}$ ). En raison de l'erreur moyenne sur les mesures expérimentales correspondant à 23 %, cette amélioration apportée par le modèle "diffusion + Lee et al (2009) modifié" n'est pas significative par rapport à la description faite par le modèle diffusion +  $Kd_{sorption}$ .

Néanmoins, bien que la distinction entre les deux modèles ne soit pas évidente, ils permettent tous deux de conclure que la quasi-totalité du Se(VI) peut être considérée comme instantanément sorbée sur le sol R pour des concentrations inférieures à  $10^{-6}$  M.

Pour les concentrations respectives de  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  M, la valeur du paramètre f diminue considérablement car d'autres mécanismes se produisent. Deux hypothèses peuvent être à l'origine de ce constat, (i) l'augmentation de la concentration fait intervenir des mécanismes biotiques, qui n'avaient pas lieu lorsque la concentration correspondait à  $10^{-8}$  M et (ii) des co-précipités se formeraient entre un métal et le Se(VI) au-delà d'une concentration seuil.

La première hypothèse peut être étayée par les études de He et Yao (2010) qui montrent que certains microorganismes comme *Anaeromyxobacter dehalogenans* peuvent réduire le Se(IV) en Se(0) lorsque la concentration dans le

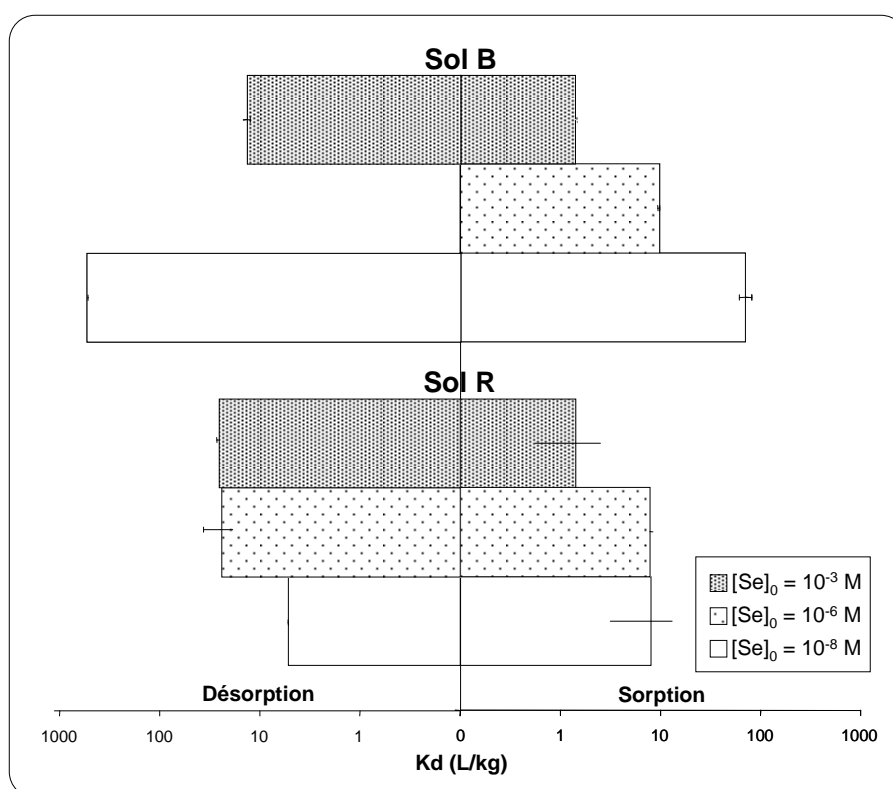


milieu est importante (entre  $0,4 \cdot 10^{-3}$  et  $1,2 \cdot 10^{-3}$  M). Tandis que pour la seconde hypothèse il a été montré par Duc et al (2006) que le Se(IV) pouvait engendrer des co-précipités avec des oxydes de fer en solution, lorsque sa concentration était supérieure à  $4 \cdot 10^{-4}$  M. Cela pourrait donc aussi se produire avec le Se(VI).

En résumé, le comportement cinétique du Se(VI) dans le sol R est dépendant de la concentration initiale dans le milieu. Lorsque celle-ci est basse ( $< 10^{-6}$  M), la sorption est instantanée et peut être décrite à l'aide du modèle Kd. Lorsqu'elle augmente ( $\geq 10^{-6}$  M), le modèle Kd ne suffit plus pour décrire la sorption du Se(VI) en raison de l'apparition de mécanismes cinétiques non négligeables (peut être détoxification bactérienne ou co-précipitation avec un métal). Dans le cas du sol B, la présence de microorganismes provoque la sorption cinétiquement dépendante du Se(VI) nécessitant l'utilisation d'un modèle cinétique pour décrire sa sorption quelle que soit la concentration.

## 4 EVALUATION DE LA SORPTION REVERSIBLE ET/OU PSEUDO-IRREVERSIBLE DU SELENATE SUR LES SOLS

Dans ce paragraphe, la comparaison entre les  $K_{d\text{sorption}}$  et les  $K_{d\text{désorption}}$ , a été effectuée afin d'étudier la réversibilité/pseudo-irréversibilité de sorption du Se(VI) au sein des deux sols. Pour le sol B où l'état stationnaire n'a pas été atteint, les valeurs de  $K_{d\text{sorption}}$  et de  $K_{d\text{désorption}}$  ont cependant été comparées pour les mêmes temps expérimentaux entre la sorption et la désorption (90 h). La Figure 54 représente les  $K_{d\text{sorption}}$  et les  $K_{d\text{désorption}}$ , pour le sol R et pour le sol B, pour les trois concentrations en Se(VI) étudiées ( $10^{-8}$ ,  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  M), tandis que le Tableau 15 représente les valeurs de ratios  $K_{d\text{désorption}}/K_{d\text{sorption}}$ .



**Figure 54 :**  $K_{d\text{sorption}}$  et  $K_{d\text{désorption}}$  du Se(VI) sur les sols (valeurs moyennes des réplicats) ;  $K_{d\text{désorption}}$  pour le sol B à  $10^{-6}$  M non représenté ;  $[\text{Se(VI)}] = 10^{-8}$ ,  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  M ;  $I = 3 \cdot 10^{-3}$  M (NaCl) ; barres d'erreurs correspondant aux valeurs minimales et maximales des réplicats ; données numériques en annexe 6.3

**Tableau 15 :**  $K_{d\text{désorption}}/K_{d\text{sorption}}$  (sans dimension) pour les sols et pour  $[\text{Se(VI)}] = 10^{-8}$ ,  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  M

	$[\text{Se(VI)}] = 10^{-8}$ M	$[\text{Se(VI)}] = 10^{-6}$ M	$[\text{Se(VI)}] = 10^{-3}$ M
Sol B	$27 \pm 1$	Non mesuré	$14 \pm 2$
Sol R	$1 \pm 0$	$3 \pm 1$	$11 \pm 4$

Quelle que soit la concentration initiale en Se(VI) dans la gamme de  $10^{-8}$  à  $10^{-3}$  M, le ratio  $K_{d\text{désorption}}/K_{d\text{sorption}}$  est toujours supérieur à 1 pour le sol B, signifiant qu'il y a une hystérèse entre la sorption et la désorption. Par conséquent, les mécanismes mis en jeu lors de l'étape de sorption sont différents des mécanismes mis en jeu lors de l'étape de désorption, impliquant i) une désorption moins importante du Se(VI) et/ou ii) une cinétique de désorption plus lente que la cinétique de sorption. Ceci est probablement dû à une sorption du Se(VI) autre que sous la forme de CSE (réduction/CSI ou précipitation) allant dans le sens d'une sorption pseudo-irréversible.

Il a été montré dans les paragraphes précédents que la sorption du Se(VI) sur le sol B était principalement gouvernée par des mécanismes biotiques. Les microorganismes ont un rôle réducteur sur le Se(VI) (chapitre I) impliquant que le produit de réduction du Se(VI) (Se(IV), Se(0)/Se(-II)) est sorbé sur le sol B de manière pseudo-irréversible. Pour une connaissance plus fine des processus de sorption des expériences en réacteurs à flux ouvert présentées dans le chapitre IV ont été effectuées.

Pour conclure, pour le sol B des mécanismes engendrant une sorption pseudo-irréversible du Se(VI) s'opèrent quelle que soit la concentration initiale en Se(VI). A contrario, pour le sol R, la sorption du Se(VI) est totalement réversible lorsque la concentration en Se(VI) dans le milieu n'est pas trop importante ( $< 10^{-6}$  M). Lorsqu'elle augmente, d'autres mécanismes engendrant une sorption pseudo-irréversible deviennent non négligeables.

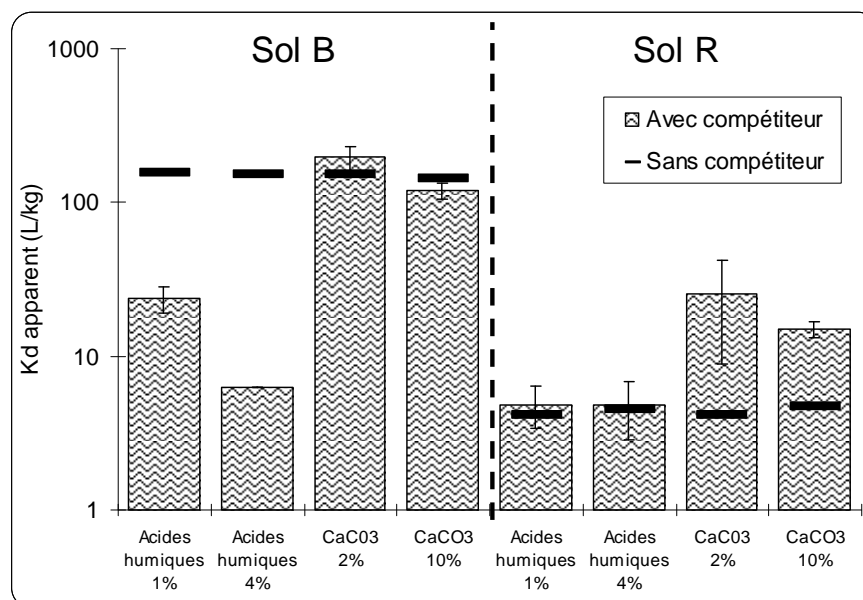
Ces expériences ont aussi permis de pré-dimensionner les expériences en réacteurs à flux ouvert, en choisissant des concentrations d'injection en Se(VI), les ratios m/V, et les débits d'injection qui permettent une bonne visualisation de l'ensemble des phénomènes décrits dans ce chapitre.

## 5 IDENTIFICATION DES SITES DE SORPTION DU SELENATE DANS LES SOLS A L'AIDE DE COMPETITEURS SPECIFIQUES

Les mécanismes de sorption du Se(VI) sur les sols ont été évalués pour une concentration en Se(VI) de  $10^{-8}$  M, en présence d'acides humiques et de carbonates de calcium à différentes concentrations.

La Figure 55 représente les  $K_{d\text{apparent}}$  expérimentaux évalués en présence de ces compétiteurs ainsi que les  $K_{d\text{apparent}}$  des sols, sans la présence des compétiteurs pour les mêmes temps expérimentaux (96 h).

La sorption du Se(VI) en présence de ces compétiteurs a été évaluée lors d'expériences en batchs de type A. Les acides humiques (AH) ainsi que le carbonate de calcium utilisés ne présentent aucune affinité envers le Se(VI) (résultats montrés plus loin). Par conséquent, la valeur du  $K_{d\text{apparent}}$ , en présence des compétiteurs, est directement dépendante de la compétition qu'ils engendrent avec le Se(VI) sur les mêmes sites de sorption du sol.



**Figure 55 :**  $K_{d\text{apparent}}$  des sols en présence ou non de compétiteurs (carbonates de calcium et acides humiques ; valeurs moyennes des répliques) ;  $[\text{Se(VI)}] = 10^{-8}$  M ;  $I = 3 \cdot 10^{-3}$  M (NaCl) ; barres d'erreurs correspondants aux valeurs minimales et maximales des répliques ; données numériques en annexe 6.6.

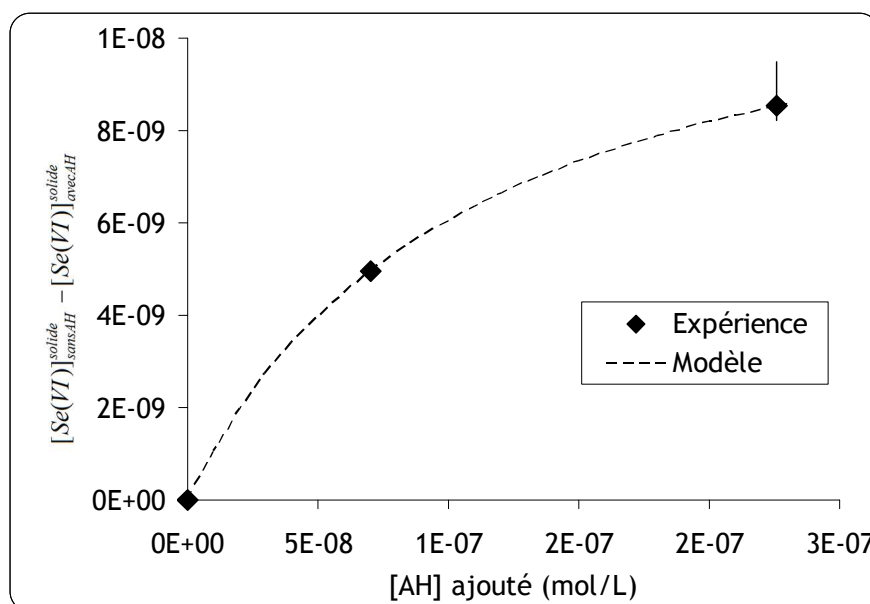
La sorption des acides humiques à la surface des solides s'effectue sous la forme de CSI (Evenko and Dzombak, 1998; Schlautman and Morgan, 1994). Par conséquent, ils entrent en compétition avec le Se(VI) qui se sorberait sous la forme de CSI. En ce qui concerne le carbonate de calcium, il se sorbe sur les solides sous la forme de CSI et entraîne une augmentation de la charge de surface du solide (Wijnja and Schulthess, 2000a) augmentant de ce fait les sites à sorption en CSE : les sites CSI sont masqués au profit de sites CSE. Le Se(VI) étant un oxyanion, l'ajout de carbonate favorise la sorption sous forme de CSE (Wijnja and Schulthess, 2000a).

Au vu des résultats présentés à la Figure 55, les AH n'influencent pas la sorption du Se(VI) dans le sol R, alors que la présence de carbonates, engendre une augmentation de la quantité de Se(VI) sorbée dans le sol R. Ceci confirme que la sorption du Se(VI), dans ce sol, est majoritairement sous la forme de CSE lorsque la concentration initiale en Se(VI) est de  $10^{-8}$  M.

En ce qui concerne le sol B, les acides humiques engendrent une diminution de la sorption du Se(VI) mettant en évidence qu'une fraction de Se(VI) peut se sorber en formant des CSI. La présence de carbonates, en revanche, n'a pas d'impact sur la sorption du Se(VI), ceci probablement en raison de la saturation des sites du sol en carbonate. En effet, le sol B contient initialement 2,85 % de carbonates et l'ajout supplémentaire de ces anions n'aurait plus d'impact sur la sorption du Se(VI). Ceci a aussi été montré par Wijnja et Schulthess (2000a) où l'augmentation de la concentration en carbonates de calcium n'a plus d'impact, au-delà d'une concentration seuil, sur la sorption du Se(VI) au sein d'un hydroxide d'aluminium.

Dans le but de quantifier les CSI disponibles sur le sol B, un modèle, similaire au modèle de Langmuir a été utilisé (description en annexe 2.2). Ce modèle dépend de deux paramètres :  $[AH]_{\max}$  et  $C_l$  caractérisant respectivement la quantité d'AH maximum pouvant entrer en compétition avec le Se(VI) à la surface du solide et le coefficient de partage des AH entre le solide et la solution.

La différence, en valeur absolue, entre la quantité de Se sorbée dans le sol B sans ajout d'AH et la quantité sorbée en présence d'AH ( $[Se(VI)]_{\text{sansAH}}^{\text{solide}} - [Se(VI)]_{\text{avecAH}}^{\text{solide}}$ ) a été représentée en fonction de la concentration en AH ajoutée dans le sol B (méthode des ajouts dosés : Figure 56). Les paramètres du modèle utilisé ( $[AH]_{\max}$  et  $C_l$ ) ont été ajustés afin de modéliser le plus fidèlement possible les données expérimentales. Ainsi, ceux-ci sont respectivement égaux à  $1,2 \cdot 10^{-8}$  M et  $9,1 \cdot 10^6$  L/kg.



**Figure 56** : concentration de Se(VI) qui ne s'est pas sorbée sur le sol B par rapport aux expériences sans ajout d'acides humiques en fonction de la concentration en acides humiques (valeurs moyennes des réplicats) ; l'ajustement est effectué sur les deux points expérimentaux en passant par l'origine ;  $[Se(VI)] = 10^{-8}$  M ;  $I = 3 \cdot 10^{-3}$  M ; barres d'erreurs correspondants aux valeurs minimales et maximales des réplicats

La valeur  $[Se(VI)]_{\text{sansAH}}^{\text{solide}} - [Se(VI)]_{\text{avecAH}}^{\text{solide}}$  tend vers un palier pour une concentration en  $[AH]_{\max}$  ajoutée de  $1,2 \cdot 10^{-8}$  M. Cela signifie, qu'au delà de cette concentration en AH ajoutée dans le sol B, ceux-ci n'ont plus d'impact sur la sorption du Se(VI) sous la forme de CSI au sein du sol. La quantité de Se qui resterait sur le sol au-delà de  $[AH]_{\max}$ , malgré la compétition des acides humiques représente 8 % du Se sorbé sur le sol B. En considé-

rant que la compétition entre les AH et le Se est équimolaire, près de 92 % du Se sorbé sur le sol B posséderait les mêmes sites de sorption que les AH (de type CSI).

Au vu de ces résultats, parmi les deux voies biotiques suggérées dans le chapitre I : i) réduction en Se(IV) puis interaction avec le sol et ii) réduction en Se(IV) puis précipitation en Se(0), il semblerait que la première hypothèse soit la plus probable. En effet, seule l'hypothèse i) permettrait aux AH d'entrer en compétition avec le Se sorbé sur le solide sous la forme de CSI.

En résumé, la sorption du Se(VI) au sein du sol R est majoritairement sous la forme de CSE pour des concentrations inférieures à  $10^{-6}$  M. Au vu des résultats précédents, la formation de ce type de complexe entre le Se(VI) et le sol serait instantanée et totalement réversible. Tandis que pour le sol B, les mécanismes de sorption pseudo-irréversible biotique s'effectueraient en deux étapes (i) réduction du Se(VI) en Se(IV) et (ii) sorption du Se(IV) sous la forme de CSI au sein du sol.

## 6 CONCLUSION

Dans ce chapitre, il a été montré, en raison d'une sorption sous la forme de complexes de sphères externes (CSE), que la sorption du Se(VI) au sein du sol R était probablement assimilable à de la sorption instantanée pour un temps supérieur à 2 h, totalement réversible, pour des concentrations inférieures à  $10^{-6}$  M. Le modèle Kd peut, par conséquent, être utilisé pour décrire la sorption du Se(VI) pour des faibles concentrations ( $< 10^{-6}$  M), puisque toutes les hypothèses qui lui sont associées sont respectées (sorption réversible, instantanée et linéaire). Lorsque la concentration en Se(VI) dans le milieu augmente, d'autres mécanismes, engendrant une sorption pseudo-irréversible dans le sol ont lieu. Il a été suggéré que ces mécanismes puissent venir de la co-précipitation avec certains métaux avec le Se(VI) ou de la détoxification bactérienne. Dans ces conditions, le modèle Kd n'est plus suffisant pour décrire la sorption du Se(VI) dans le sol.

Le rôle de la concentration en Se(VI) peut, par conséquent, avoir un impact important dans le contexte de contamination de sol de surface dont le terme source vient des stockages profonds de matières nucléaires. Dans le cas d'une contamination d'un sol de même nature que le sol R, le comportement du Se(VI) pourrait être prédit à l'aide du modèle Kd lorsque la concentration du terme source est inférieure à  $10^{-6}$  M et tant que le sol n'est pas saturé en Se.

Bien qu'il soit peu probable que la concentration en  $^{79}\text{Se}$  dans le terme source de contamination des sols soit supérieure à  $10^{-8}$  M, des teneurs environnementales en Se stable peuvent atteindre des valeurs allant jusqu'à  $5 \cdot 10^{-6}$  M (Bujdos et al., 2005). Lorsque le terme source des stockages profonds ( $^{79}\text{Se}$ ) se mélange au terme source environnemental (Se stable) et que la concentration dépasse  $10^{-6}$  M, le modèle Kd pourrait ne pas être suffisant pour décrire son comportement dans le sol. Dans ce cas, dans les conditions où le sol n'est pas saturé, une fraction pseudo-irréversiblement sorbée pourrait s'accumuler au cours du temps dans le sol, impliquant un risque d'exposition des organismes de la biosphère.

Concernant le sol B, l'utilisation de sacs à dialyse en cellulose augmente l'activité microbienne dans le sol et la quasi-totalité du Se sorbé l'est sous la forme de complexes de sphères internes (sous forme Se(IV) ou Se(VI)). Dans ces conditions, les mécanismes de sorption du Se(VI) sont principalement de type biotique et engendrent une sorption pseudo-irréversible, quelle que soit la concentration initiale en Se(VI). De plus, en raison i) des cinétiques de sorption non instantanées et ii) de la pseudo-irréversibilité de sorption du Se(VI) que cela engendre dans le sol B, le modèle Kd présente des lacunes pour décrire le comportement du Se(VI) dans ce sol. A contrario, il a été montré que dans les conditions stériles ou sans apport de cellulose, le sol B était beaucoup moins réactif envers le Se(VI) (diminution de 95 % de la sorption ;  $K_{d_{\text{sorption}}}$  d'environ 5 L/kg). Dans ces conditions, les mécanismes abiotiques peuvent être décrits à l'aide du modèle Kd.

Dans le contexte de contamination de sol de surface par du Se(VI), les microorganismes peuvent certainement avoir un rôle important sur la mobilité du Se(VI) dans un sol de même nature que le sol B. En effet, dans des conditions sans apport nutritif pour les microorganismes, le sol B possède peu d'affinité envers le Se(VI) et la mobilité de cet élément dans le sol pourrait être décrite à l'aide du modèle Kd. A contrario, en cas d'apport nutritif important, le Se(VI) pourrait devenir peu mobile en raison de la sorption pseudo-irréversible engendrée. Dans ce cas,

une accumulation plus ou moins lente en Se pourrait avoir lieu en fonction des cinétiques de sorption pseudo-irréversible, engendrant un risque d'exposition des organismes de la biosphère. Ce type de scénario peut être envisageable sur des sols de culture pour lesquels un apport organique de fumier est effectué ou un sol de prairie avec de l'herbe coupée qui se dégrade. Néanmoins, il est important de considérer la nature de la flore microbienne, puisque le rôle biotique sur la sorption du Se(VI) semble spécifique.

Ainsi, au vu des résultats présentés dans ce chapitre, peu de conditions permettent d'appliquer le modèle Kd pour décrire la sorption du Se(VI) dans un sol.

Pour déterminer finement les cinétiques de sorption réversibles/pseudo-irréversibles, le modèle cinétique proposé dans cette étude a été utilisé dans le chapitre suivant. Les expériences en batch n'étant pas adaptées pour mettre en évidence les cinétiques de sorption rapide comme par exemple les cinétiques d'interactions abiotiques, celles-ci ont donc été évaluées dans des expériences en réacteurs à flux ouvert, qui présentent l'avantage d'être beaucoup plus sensibles.





# CHAPITRE IV : EVALUATION DES CINÉTIQUES DE SORPTION REVERSIBLES ET PSEUDO-IRREVERSIBLES DU SELENATE AU SEIN DES SOLS

## 1 INTRODUCTION

Suite aux expériences de sorption du Se(VI) réalisées en batch sur les deux sols, il a été montré que le modèle Kd était peu descriptif pour le sol B. Dans ces conditions, la description de la sorption du Se(VI) a nécessité l'utilisation du modèle "diffusion + Lee et al (2009) modifié", qui tient compte de la cinétique de sorption pseudo-irréversible du Se(VI) au sein du sol. La cinétique de sorption pseudo-irréversible étant décrite à l'aide d'un paramètre unique ( $\alpha$ ), il n'est cependant pas possible d'évaluer quel est le rôle biotique par rapport au rôle abiotique sur ces cinétiques.

Afin de quantifier le rôle des mécanismes biotiques et abiotiques sur les cinétiques apparentes de sorption du Se(VI) sur les sols, le modèle cinétique, proposé dans le paragraphe 4 du chapitre I, a été utilisé. Ce modèle intègre le rôle de la solution, de l'activité microbiologique ainsi que des phases solides via les paramètres cinétiques respectifs  $k_r^{solution}$ ,  $k_r^{biotique}$ ,  $k_{S_1}^{solide}$ ,  $k_{S_{-1}}^{solide}$  et  $k_r^{solide}$ . Comme cela a été présenté dans le chapitre II (matériels et méthodes), le modèle cinétique décrit ci-dessus a été mis en équation pour décrire les expériences en réacteurs à flux ouvert, celles-ci permettant une description plus fine des cinétiques par rapport aux expériences réalisées en batch.

La détermination des paramètres cinétiques du modèle proposé, a été effectuée par ajustement numérique (avec le logiciel R ; annexe 4) des prévisions du modèle avec les données expérimentales. Afin d'avoir une estimation plus juste des paramètres cinétiques, les ajustements ont été effectués sur l'ensemble des expériences qui ont été réalisées à différents débits d'injection (respectivement 0,04 ; 0,20 ; 0,34 mL/min pour le sol B) en conditions stériles et en conditions non stériles.

Les conditions stériles ont permis de fixer le paramètre cinétique biotique égal à 0 ( $k_r^{biotique}$ ) afin d'effectuer l'ajustement des paramètres cinétiques de sorption sur le solide ( $k_{S_1}^{solide}$ ,  $k_{S_{-1}}^{solide}$ ,  $k_r^{solide}$ ,  $q(\max)_{solide}^{rev}$  et  $q(\max)_{solide}^{p-irrev}$ ). Dans les conditions non stériles, les paramètres cinétiques,  $k_{S_1}^{solide}$ ,  $k_{S_{-1}}^{solide}$  et  $k_r^{solide}$ , ayant été obtenus lors des ajustements effectués pour les conditions stériles, seul le paramètre  $k_r^{biotique}$  a été ajusté. Concernant l'évaluation du paramètre  $k_r^{solution}$ , il a été vérifié que le Se(VI) restait stable en solution lors d'expérience en batch. En effet, s'il reste stable alors le paramètre  $k_r^{solution}$  peut être considéré comme égal à 0. A contrario, celui-ci ne pourrait être considéré comme nul en cas de réduction et devra être pris en compte. Pour cela, la spéciation du Se en solution, avec ou sans la présence de sol, a été évaluée à l'aide d'un protocole adapté, présenté dans le paragraphe 2.3.4.2 du chapitre II.

## 2 EVALUATION DE LA SPECIATION DU SELENIUM EN SOLUTION

### 2.1 INTRODUCTION

Lors d'expériences en batch, avec et sans la présence de sol, la spéciation du Se a été suivie en solution au cours du temps. Comme cela a été présenté dans le chapitre II, le Se(IV) a directement été mesuré par HGAAS ( $[Se(IV)]_{direct}^{redsol}$ ).

La concentration en Se(VI) a été déterminée après une étape de réduction, dans l'HCl 4 M, d'aliquotes périodiquement prélevés (dosage du produit de réduction par HGAAS :  $[Se(IV)]_{mesurée_{HCl_t}}^{redsol}$ ).

Pour cela le rendement de réduction du Se(VI) dans l'HCl 4 M (Rdm) a été évalué lors d'expériences complémentaires en batch, présentées dans le paragraphe 2.3.4.2 du chapitre II et la concentration en Se(VI) a pu être calculée à l'aide de l'Équation 16, déjà présentée dans ce même paragraphe.

$$\text{Équation 16} \quad [Se(VI)]_t = \frac{[Se(IV)]_{mesurée_{HCl_t}}^{redsol} \times 100}{Rdm} - [Se(IV)]_{direct}^{redsol}$$

Rdm : rendement de réduction du Se(VI) dans l'HCl 4 M

$[Se(IV)]_t$  : concentration en Se(VI) dans la solution (M)

$[Se(IV)]_{mesurée_{HCl_t}}^{redsol}$  : concentration en Se(IV) mesurée par HGAAS après réduction dans l'HCl 4 M (M)

$[Se(IV)]_{direct}^{redsol}$  : concentration en Se(IV) directement mesurée dans les solutions (M)

En ce qui concerne la concentration en Se(0) et/ou Se(-II), celle-ci a été évaluée par différence entre la concentration totale en solution (évaluée par comptage en scintillation liquide) et les concentrations en Se(IV) et Se(IV), évaluées par les méthodes décrites ci-dessus.

## 2.2 EVALUATION DU RENDEMENT DE REDUCTION DU SELENATE DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE 4 M

Comme cela vient d'être présenté, le rendement de réduction du Se(VI) dans une solution d'HCl 4 M a été évalué à l'aide d'expériences complémentaires présentées dans le paragraphe 2.3.4.2 du chapitre II. La Figure 57 représente l'évolution du rendement de réduction du Se(VI) pour chaque point de prélèvement.

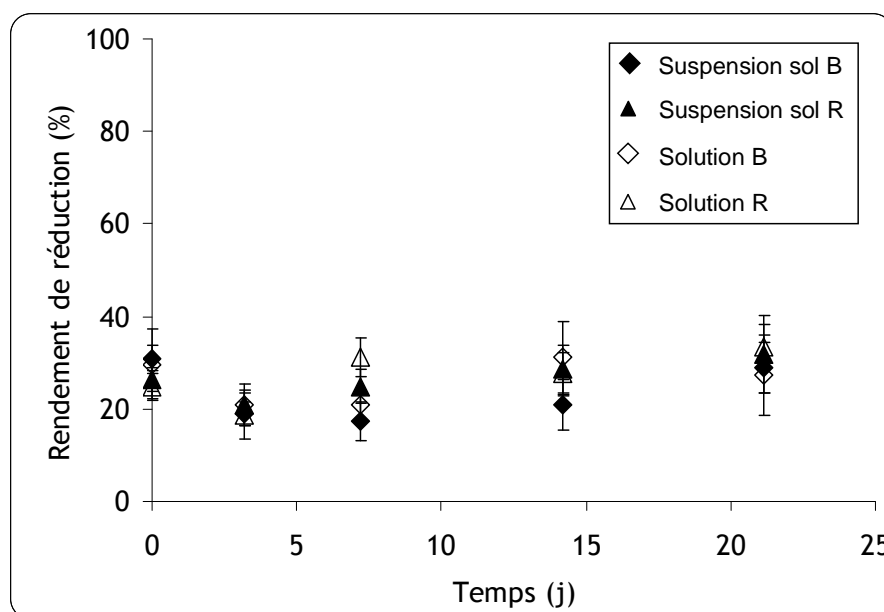


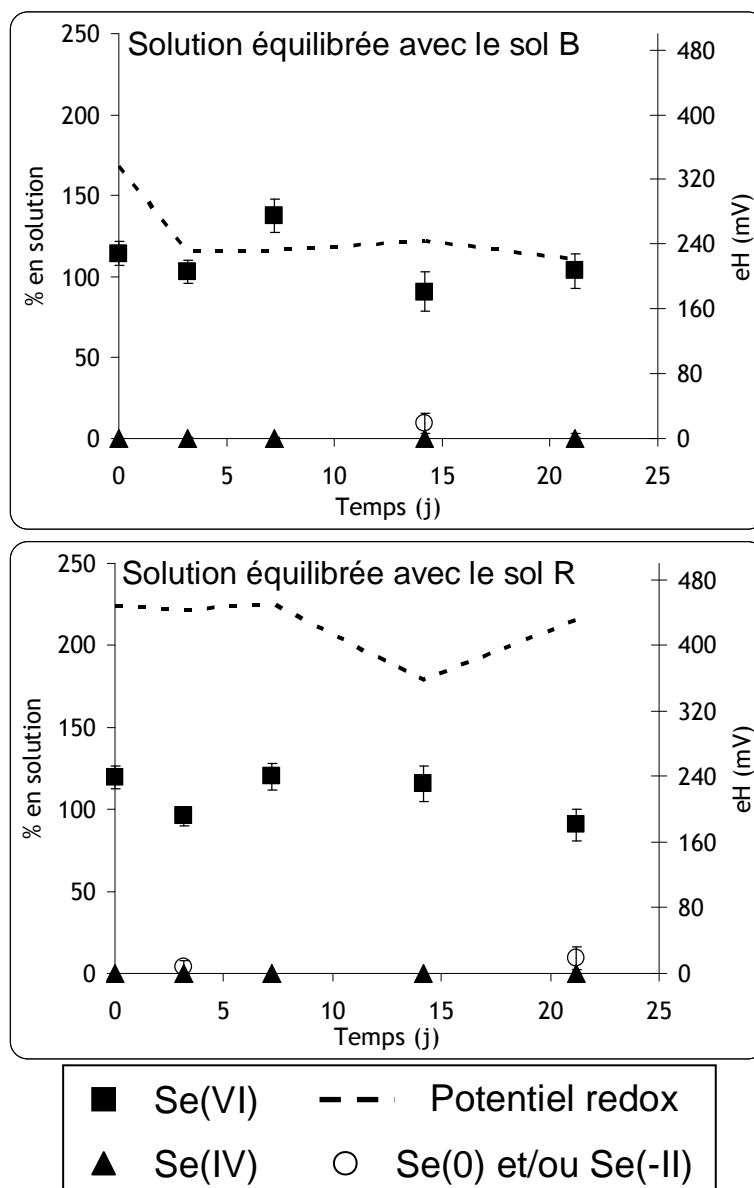
Figure 57 : évaluation du rendement de réduction du Se(VI) en Se(IV) dans l'HCl 4 M pour les solutions du sol B et du sol R avec et sans sac à dialyse ; erreurs correspondants aux erreurs sur les mesures du Se(IV) par HGAAS (écart-type sur 5 mesures simultanées)

Comme le montre la Figure 57, le rendement de réduction du Se(VI) dans l'HCl 4 M reste globalement constant quelle que soit la condition. Ces valeurs ont donc été utilisées pour évaluer la concentration en Se(VI) en solution.

## 2.3 ACQUISITION DU PARAMETRE $k_r^{solution}$

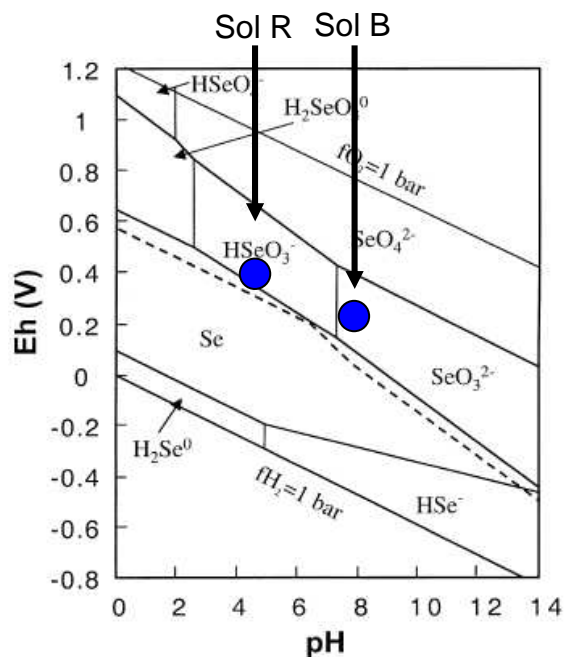
L'évolution de la spéciation du Se dans les solutions équilibrées avec les sols, mais ne contenant pas les sols, a été quantifiée après un ajout de Se(VI) ( $5 \cdot 10^{-5}$  M).

Pour cela, les graphiques de la Figure 58 représentent les pourcentages de Se en solution sous ses différentes formes (Se(VI), Se(IV) et Se(0)/Se(-II)) par rapport à la quantité totale de Se dans la solution.



**Figure 58 :** évolution de la spéciation du Se dans les solutions ayant été équilibrées au préalable avec les sols R et B ; pourcentage en solution par rapport à la quantité totale en solution ;  $[Se(VI)]_0 = 5 \cdot 10^{-5} M$  ;  $I = 3 \cdot 10^{-3} M$  (NaCl) ; erreurs calculées à partir des erreurs sur les mesures du Se(IV) et du Se total respectivement par HGAAS et par scintigraphie liquide (écart-type sur 5 mesures simultanées pour la mesure par HGAAS et comptage durant 5 minutes pour la mesure par scintigraphie) ; données numériques en annexe 6.7.2

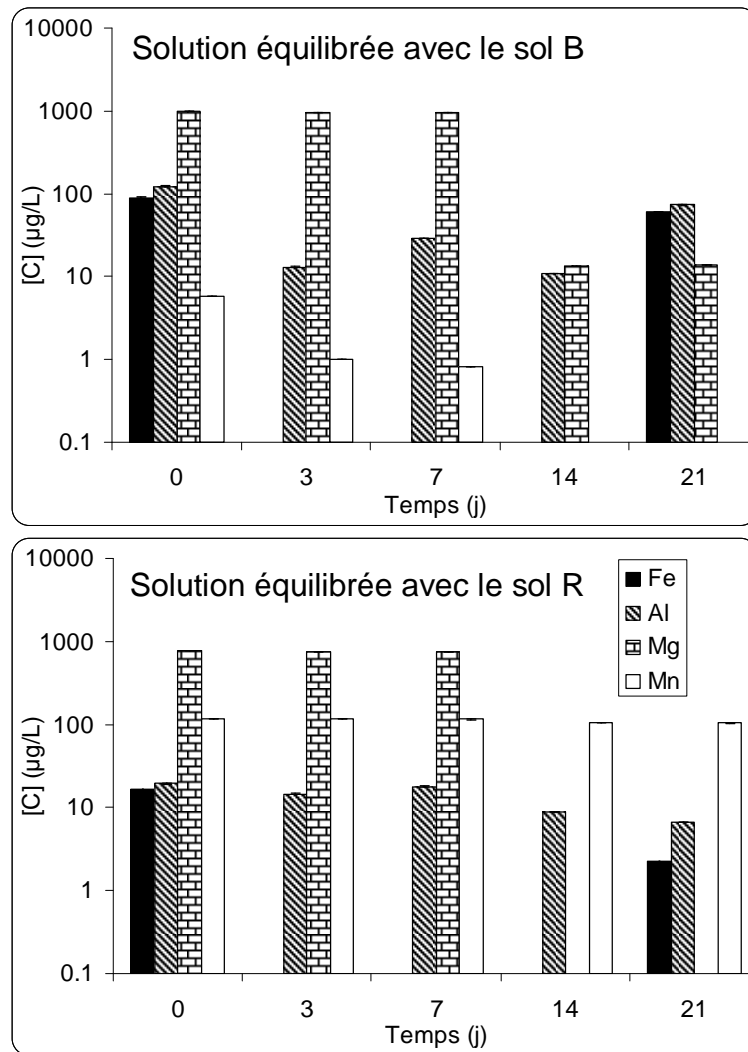
Au vu de la Figure 58, la totalité du Se est sous la forme Se(VI) pour des temps inférieurs à 21 jours dans les solutions issues du sol B et du sol R. Il est cependant possible que sur le très long terme, les réactions redox en solution soient importantes, car en situant les solutions du sol B et R sur le diagramme Eh-pH, leur potentiel redox ainsi que leur pH serait en faveur d'une réduction du Se(VI) en Se(IV) (Figure 59).



**Figure 59** : diagramme Eh-pH du Se ( $10^{-6}$  M) évalué pour  $25^{\circ}\text{C}$  et 1 bar (Masscheleyn and Patrick Jr, 1993) ; points bleus : spéciation théorique du Se dans les solutions de sol B et R

De même que la composition de la solution révèle la présence d'espèces pouvant potentiellement engendrer la réduction du Se(VI) en solution comme par exemple le Fe, l'Al le Mg et le Mn (Figure 60).

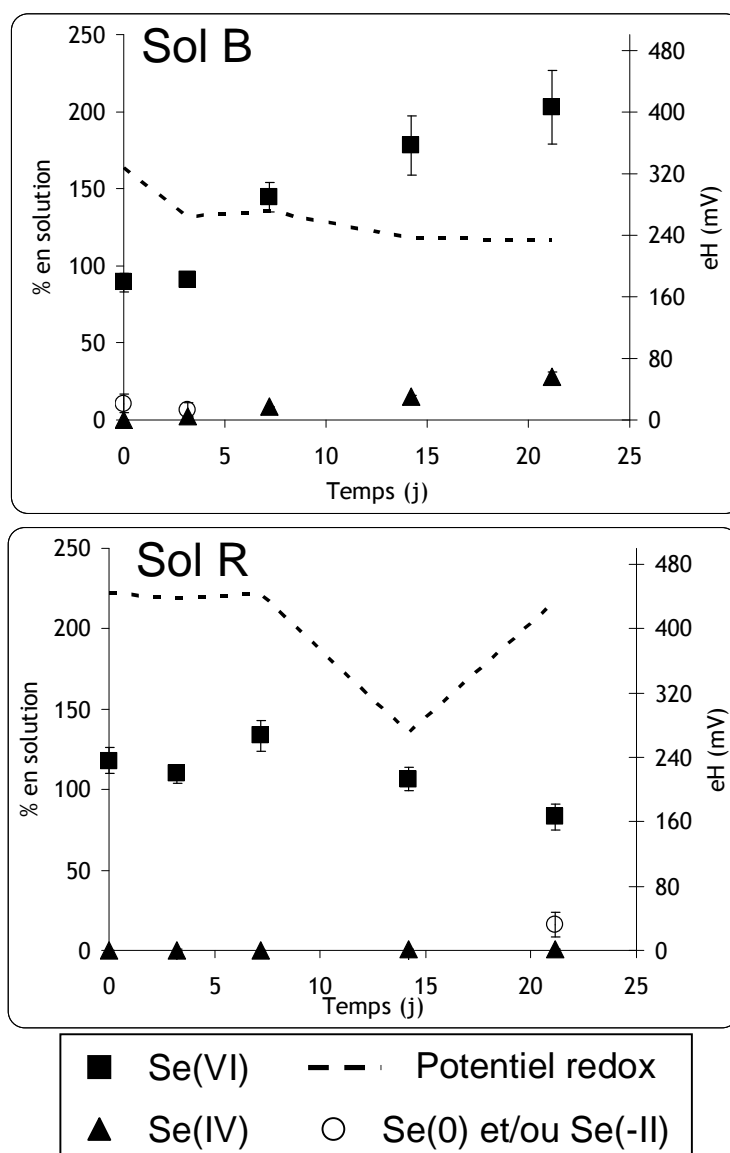
Cependant, il sera considéré, au vu des temps expérimentaux de cette étude, que la réduction du Se(VI) en solution est nulle et par conséquent, qu'il n'y a pas d'impact des espèces dissoutes en solution sur la sorption pseudo-irréversible du Se(VI) au sein du sol. Le paramètre  $k_r^{\text{solution}}$  est alors considéré comme égal à 0 dans les expériences de cette étude.



**Figure 60** : évolution de la concentration en Fe, Al, Mg et Mn durant 21 jours, dans les solutions ayant été équilibrées avec le sol B et le sol R ; erreurs correspondant aux erreurs de mesures par ICP-AES (écart-type sur 5 mesures simultanées)

## 2.4 EVALUATION DE LA SPECIATION DU SELENIATE EN SOLUTION EN PRESENCE DE SOL

L'évolution de la spéciation du Se dans les solutions équilibrées avec les sols et en présence de sol a été quantifiée après un ajout de Se(VI) ( $5 \cdot 10^{-5}$  M). Pour cela, les graphiques de la Figure 61 représentent les pourcentages de Se en solution sous ses différentes formes (Se(VI), Se(IV) et Se(0)/Se(-II)) par rapport à la quantité totale de Se dans la solution.



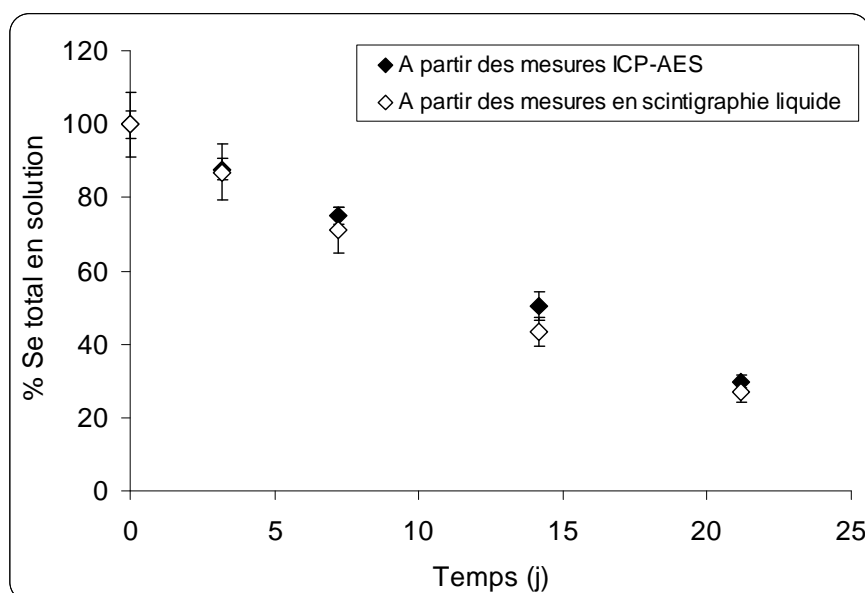
**Figure 61** : évolution de la spéciation du Se dans les solutions contenant les sols R et B ; pourcentage en solution par rapport à la quantité totale en solution ;  $[Se(VI)]_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  M ;  $I = 3 \cdot 10^{-3}$  M (NaCl) ; erreurs calculées à partir des erreurs sur les mesures du Se(IV) et du Se total respectivement par HGAAS et par scintigraphie liquide (écart-type sur 5 mesures simultanées pour la mesure par HGAAS et comptage durant 5 minutes pour la mesure par scintigraphie) ; données numériques en annexe 6.7.2

Concernant le sol R, la totalité du Se en solution reste sous la forme Se(VI) pour des temps inférieurs à 20 jours. Par contre, il semblerait qu'au-delà de 20 jours, une fraction du Se(VI) commence à être réduite en Se(0).



Concernant le sol B, deux constats peuvent être faits : (i) En présence de sol B, la quantité en Se totale augmente jusqu'à atteindre 200 % de la quantité initiale. (ii) la présence de sol B engendre une augmentation de la quantité de Se(IV) en solution (jusqu'à 28 % du total en solution).

Concernant l'augmentation du pourcentage en Se(VI) au delà de 100 % dans les expériences avec le sol B, la cause n'a pas été identifiée. L'hypothèse d'une dissolution de Se natif (présent dans le sol avant l'ajout du  $^{75}\text{Se(VI)}$ ) a été écartée car l'estimation de la concentration en Se total en solution a été effectuée à l'aide de deux méthodes analytiques différentes (Figure 62 ; dosage du Se total par ICP-AES et dosage de  $^{75}\text{Se}$  en scintigraphie liquide). En effet, l'ICP-AES permet de doser la quantité de Se total en solution. A contrario, le comptage en scintillation liquide ne permet de quantifier que le  $^{75}\text{Se}$  présent dans la solution de contamination. Si il y avait eu un apport en Se stable, le pourcentage en Se en solution aurait été supérieur par le calcul à partir des mesures à l'ICP-AES par rapport à l'estimation à partir des mesures en scintigraphie liquide, ce qui n'est pas le cas. Par conséquent, cette hypothèse a été écartée.



**Figure 62** : pourcentage de Se total en solution dans les expériences en batch contenant le sol B (sans bullage) ; évaluation à partir des mesures de Se et de  $^{79}\text{Se}$  respectivement effectuées par IP-AES et par scintigraphie liquide ; erreurs calculées à partir des erreurs sur les mesures du Se total par ICP-AES et par scintigraphie liquide (écart-type sur 5 mesures simultanées pour la mesure par ICP-AES et comptage durant 5 minutes pour la mesure par scintigraphie)

Concernant l'augmentation de la teneur en Se(IV) en solution lorsque le sol B est présent, pour les mêmes raisons que dans le paragraphe précédent, celui-ci ne pourrait venir d'un relargage de Se natif. Par conséquent, le Se(IV) vient de la réduction du Se(VI) initialement introduit, qui a probablement pu se produire au sein du sol B et remobilisé en solution. Ceci est cohérent avec le fait que la sorption pseudo-irréversible du Se(VI) sur le sol B viendrait majoritairement de la réduction biotique du Se(VI) en Se(IV) puis de la sorption sur le sol B, sous la forme de CSI. Il est par conséquent possible que la présence de Se(IV) en solution soit la cause de mécanismes biotiques sur le sol. Le paramètre  $k_r^{\text{biotique}}$  étant un paramètre apparent, il décrirait alors la sorption du Se(VI) sur le sol sans préjuger de ces mécanismes de remobilisation du Se(IV) en solution (Figure 63).

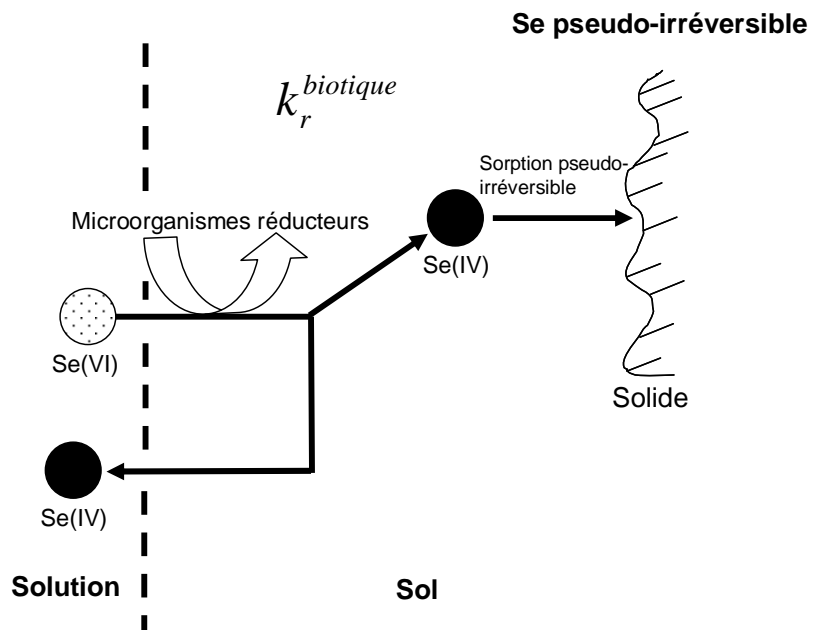


Figure 63 : schéma des mécanismes biotiques potentiels de sorption pseudo-irréversible du Se(VI) sur le sol B

### 3 ACQUISITION DES PARAMETRES DU MODELE CINETIQUE EN REACTEURS A FLUX OUVERT

#### 3.1 MODELISATION DES DONNEES DE L'HYDRODYNAMIQUE DES REACTEURS A FLUX OUVERT

Pour acquérir les paramètres cinétiques biotiques et abiotiques, la valeur de débit qui est utilisée comme paramètre d'entrée correspond à la moyenne mesurée sur la durée de l'expérience. Cependant des variations de débits, pouvant aller jusqu'à plus de 50 % durant de courtes périodes, ont été observées durant les expériences en réacteurs à flux ouvert (Figure 64).

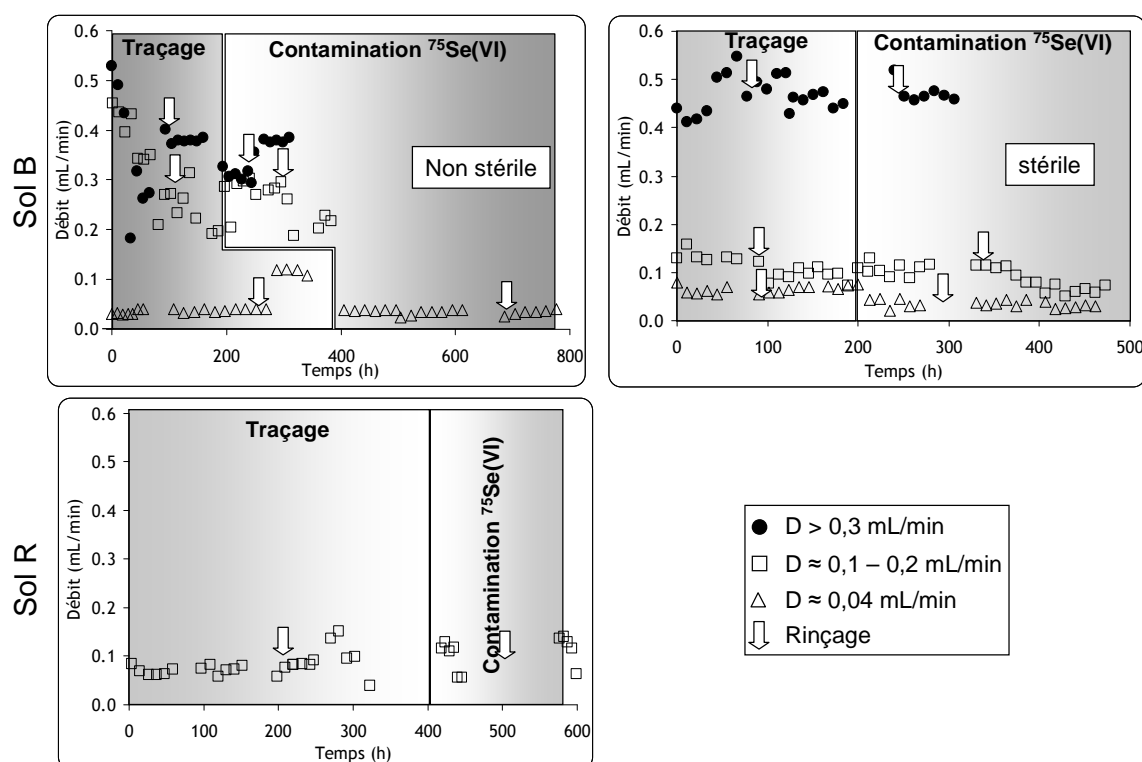


Figure 64 : évolution du débit, mesuré dans les expériences en réacteur à flux ouvert, à l'étape de traçage et de contamination par la solution de <sup>75</sup>Se(VI)

Afin de vérifier que ces courtes variations de débits n'avaient pas d'impact sur l'hydrodynamique les données expérimentales de traçage ont été modélisées à l'aide du modèle hydrodynamique présenté dans le paragraphe 3.2.1 du chapitre II dont les équations sont rappelées ci-dessous (Équation 34 et Équation 35). Les modélisations des données du traceur ont été effectuées (i) en considérant le débit moyen sur l'étape d'injection du traceur et sur l'étape de rinçage et (ii) en considérant le débit instantané.

Équation 34

$$C = C_0^{traceur} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

### Équation 35

$$C = C_0^{\text{traceur}} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$\text{Avec } \tau = \frac{V}{Q}$$

C : concentration dans la solution, mesurée en sortie du réacteur (M)

$C_0^{\text{traceur}}$  : concentration de la solution injectée (M)

t : temps d'injection (h)

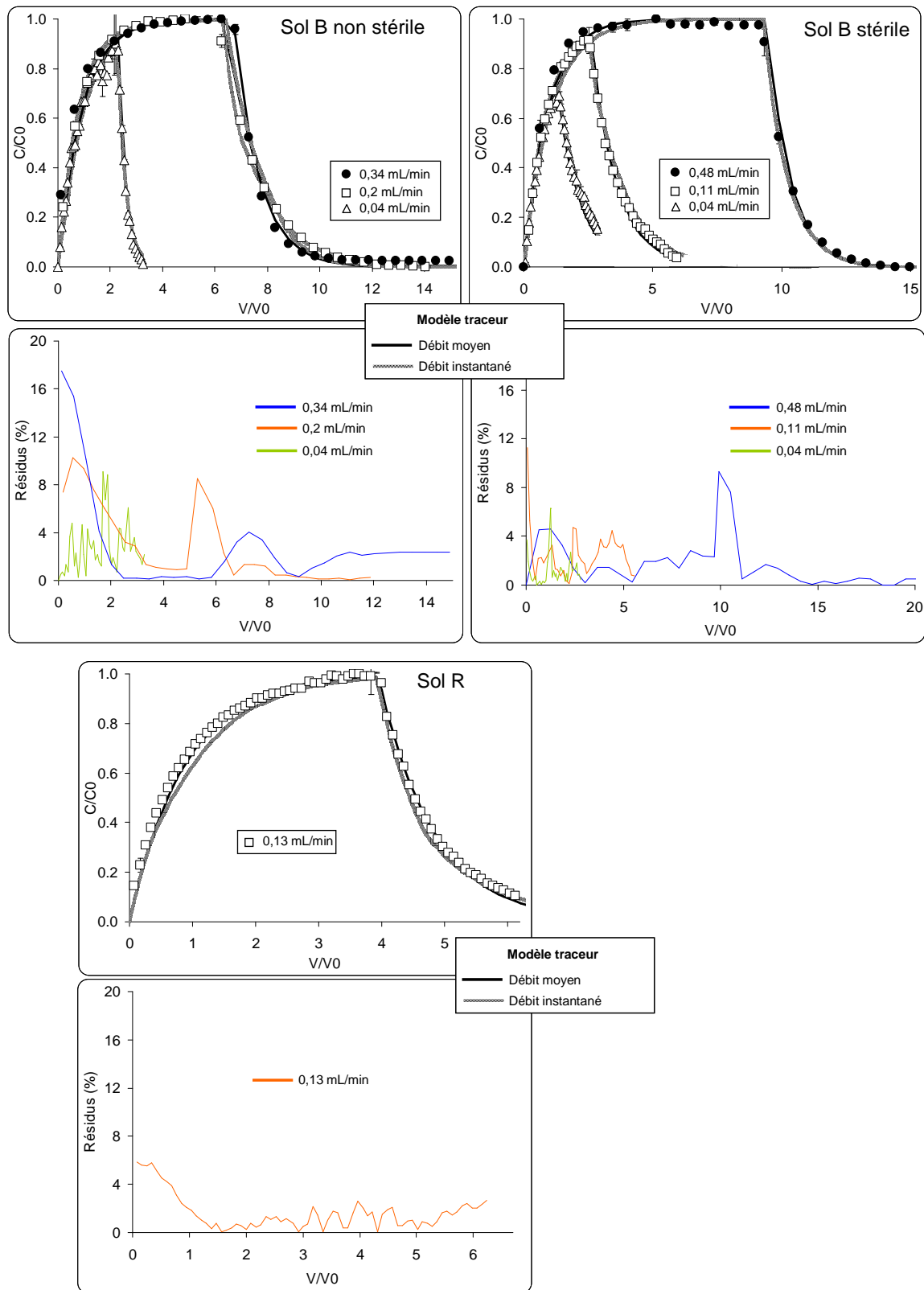
$\tau$  : temps de résidence de la solution dans le réacteur (h)

V : volume de solution dans le réacteur ou volume de solution dans le réacteur + dans le sac à dialyse (L)

Q : Débit d'injection (L/h)

Ces modèles n'intègrent pas la notion de diffusion, cependant, l'écart entre les valeurs modélisées, en considérant une diffusion instantanée et les données modélisées en considérant que le traceur ne diffuse pas à travers le sac à dialyse, est de 2 % en moyenne. Etant donné que l'erreur moyenne sur les mesures de conductivité est de 2 %, la diffusion peut être considérée comme négligeable dans les expériences de traçage.

Le suivi de l'hydrodynamique a été effectué, lors de l'injection d'un créneau de solution de NaCl ( $3 \cdot 10^{-2}$  M). Les valeurs de conductivité normalisées ( $C/C_0$  ;  $C_0$  : conductivité de la solution de NaCl injectée correspondant à environ 3 mS/cm) en fonction du nombre de fois que le volume du réacteur a été renouvelé ( $V/V_0$ ) sont représentées à la Figure 65. A partir des valeurs modélisées pour un débit moyen et les valeurs expérimentales, les résidus ont été calculés et sont représentés à la Figure 65.



**Figure 65 :** évolution de la conductivité normalisée lors de l'étape de traçage dans les expériences en réacteurs à flux ouvert et pour les différentes conditions de débits moyens (Tableau 16) ; résidus entre les données expérimentales et les données modélisées avec un débit moyen ; erreur correspondant à  $2 \times \text{écart-type}$  ( $N > 100$ ) ; données numériques en annexe 6.8

Au vu des graphiques de la Figure 65, il y a une bonne adéquation entre le modèle traceur (modélisé avec un débit moyen) et les données expérimentales. Les résidus moyens sont compris entre 2 et 4 %. Les variations de débits observées n'impactent pas l'hydrodynamique des réacteurs à flux ouvert, ce qui permet de conclure que celle-ci

reste stable durant les expériences. Par conséquent, les moyennes des débits ont été utilisées dans le modèle cinétique (Tableau 16).

**Tableau 16** : valeurs de débits utilisées en contamination et en rinçage, lors des expériences en réacteurs à flux ouvert

		Traçage		Contamination <sup>75</sup> Se(VI)	
		Débit de contamination (mL/min)	Débit de rinçage (mL/min)	Débit de contamination (mL/min)	Débit de rinçage (mL/min)
Sol B	Non stérile	0,036 ± 0,008	0,116 ± 0,011	0,035 ± 0,009	0,035 ± 0,009
		0,370 ± 0,158	0,254 ± 0,071	0,255 ± 0,097	0,209 ± 0,035
		0,409 ± 0,312	0,387 ± 0,018	0,316 ± 0,041	0,379 ± 0,008
Sol B	Stérile	0,061 ± 0,015	0,068 ± 0,042	0,036 ± 0,019	0,030 ± 0,010
		0,122 ± 0,046	0,099 ± 0,025	0,103 ± 0,031	0,065 ± 0,019
		0,454 ± 0,107	0,493 ± 0,046	0,454 ± 0,031	0,473 ± 0,043
Sol R	Non stérile	0,070 ± 0,018	0,072 ± 0,017	0,105 ± 0,087	0,168 ± 0,059

## 3.2 EVOLUTION DES PARAMETRES PHYSICOCHIMIQUES LORS DE L'INJECTION DU SELENATE DANS LES EXPERIENCES EN REACTEURS A FLUX OUVERT

### 3.2.1 EVOLUTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA CONDUCTIVITE DANS LES REACTEURS

Les graphiques de la Figure 66 représentent l'évolution de la température ainsi que de la conductivité lors des expériences en réacteurs à flux ouvert.

Durant les expériences en réacteurs à flux ouvert la température était relativement constante, tandis que la conductivité diminuait au cours des expériences, pour le sol B en condition stérile et non stérile pour un débit de 0,11 et 0,2 mL/min respectivement (Figure 66). Ceci est dû au reste du créneau de NaCl injecté durant l'étape de traçage (correspondant à moins de 10 % du créneau d'injection). Par conséquent, la concentration en NaCl dans le milieu variait de  $6 \cdot 10^{-3}$  à  $3 \cdot 10^{-3}$  M.

Dans le chapitre I, il a été montré que la force ionique pouvait fortement impacter la sorption d'un élément sous la forme de complexes de sphères externes (CSE) et avait peu d'impact sur les éléments formant de complexes de sphères internes (CSI). Dans ce sens, dans les expériences en réacteurs à flux ouvert, le reste du créneau d'injection de NaCl pourrait avoir un rôle sur l'acquisition des paramètres cinétiques du modèle qui dépendent de la sorption du Se(VI) sous la forme de CSE. En effet, la compétition engendrée par l'augmentation des ions chlorures vis-à-vis des mêmes sites de sorption que le Se(VI) (CSE), engendrerait une diminution de la cinétique de sorption du Se(VI) sur le sol B de manière réversible. Ceci sous estimerait alors l'acquisition des paramètres cinétiques, sensibles à la force ionique, par rapport aux expériences où la force ionique reste constante.

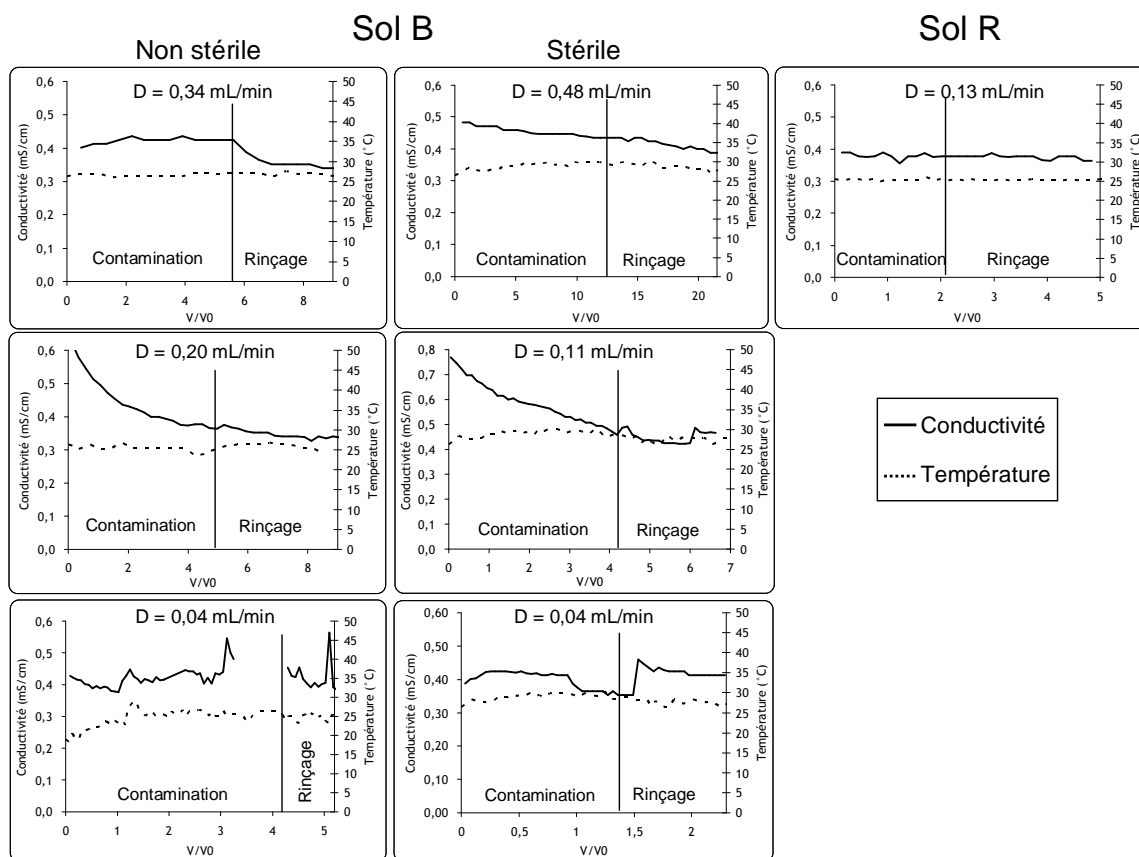


Figure 66 : évolution de la conductivité et de la température, lors de l'injection du  $^{75}\text{Se(VI)}$ , dans les expériences en réacteurs à flux ouvert (sol B, sol R, conditions stériles et non stériles pour les différents débits)

### 3.2.2 EVOLUTION DU PH ET DE L'ABSORBANCE UV DANS LES REACTEURS

Les mesures de pH et d'absorbance ont été effectuées, en continu pour les deux sols, durant les expériences en réacteurs à flux ouvert et sont renseignées à la Figure 67.

Au vu des graphiques exposés à la Figure 67, le pH est stable pour toutes les conditions, à l'exception de la condition stérile pour un débit de 0,11 mL/min pour laquelle il semble fluctuer et augmenter fortement entre 1,5 et 3  $V/V_0$ . Ce phénomène est cependant isolé, de plus, la forte variation causée sur le pH aurait aussi été remarquée sur la courbe de conductivité, ce qui n'a pas été le cas. Par conséquent, il est probable que ces variations soient dues à une dérive des appareils de mesure.

Concernant l'absorbance UV, sa valeur moyenne est autour de 1 quelles que soient les conditions (stériles ou non stériles), cependant l'amplitude de variation est beaucoup plus importante pour les conditions stériles (par exemple  $0,9 \pm 0,9$  et  $1 \pm 0,2$  respectivement pour les conditions stériles et non stériles ;  $D = 0,04$  mL/min). L'importante variation d'absorbance UV dans les conditions stériles peut être la conséquence d'une augmentation de la turbidité, suite à l'altération du sol par la méthode de stérilisation utilisée (autoclavage).

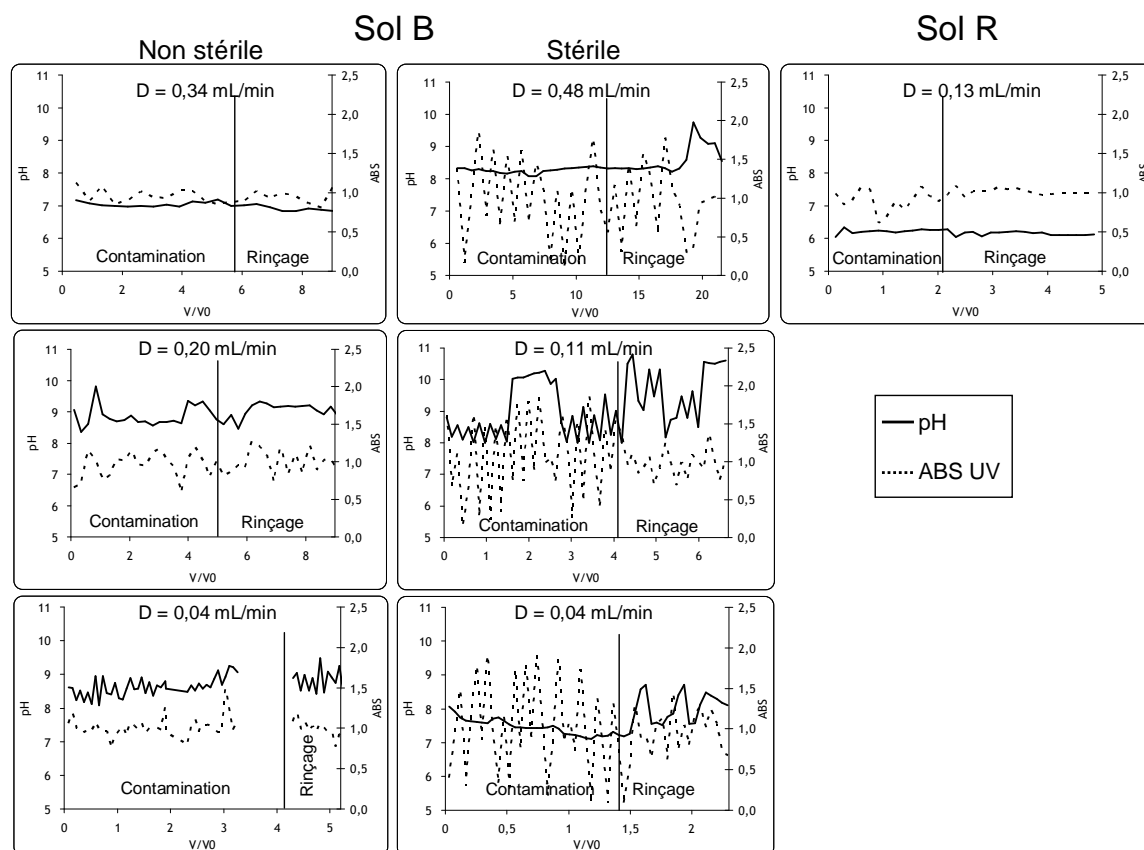


Figure 67 : évolution du pH et de l'absorbance UV, lors de l'injection du  $^{75}\text{Se(VI)}$ , dans les expériences en réacteurs à flux ouvert (sol B, sol R, conditions stériles et non stériles pour les différents débits)

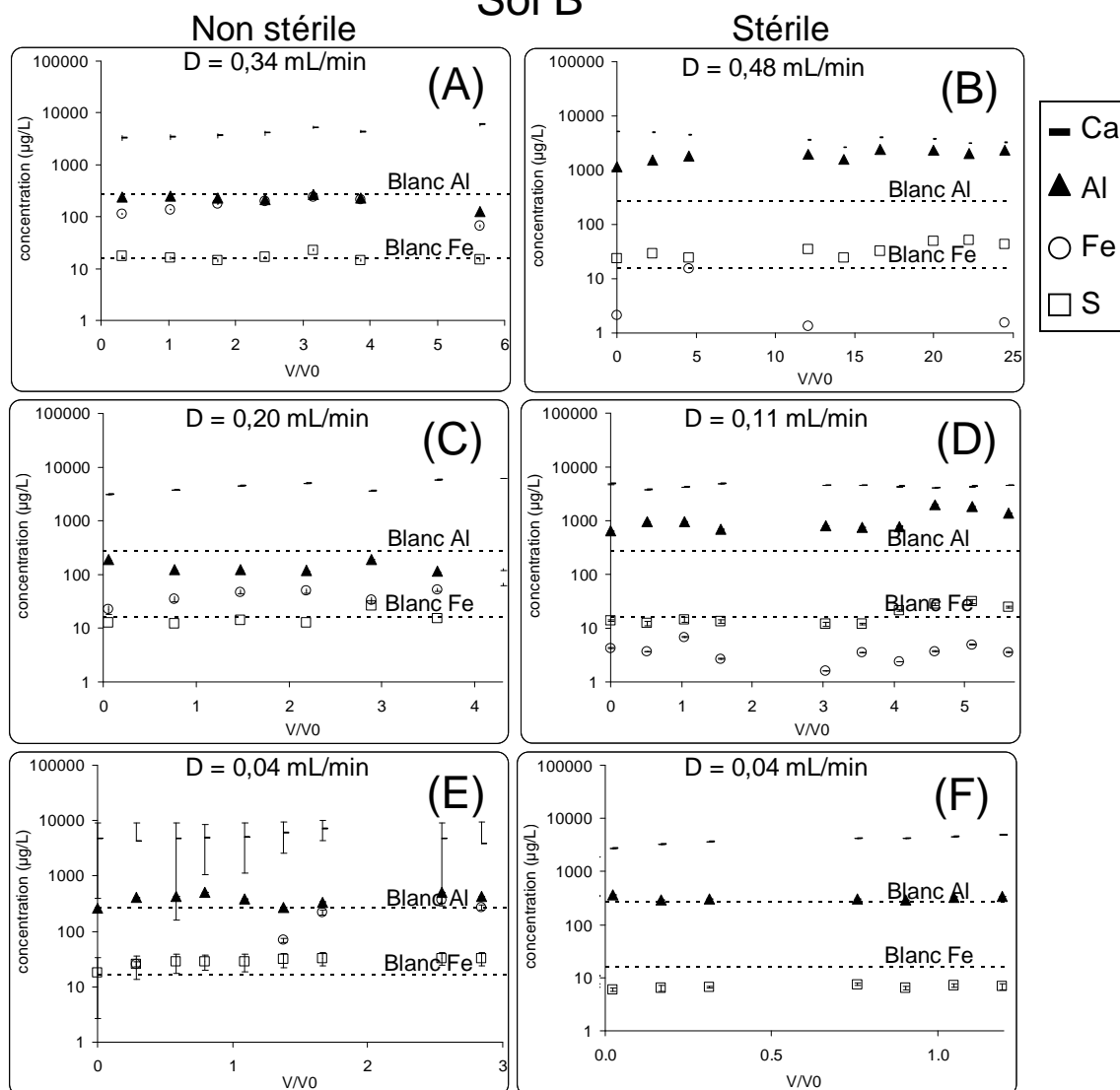
En effet, des argiles (Jenneman et al., 1986), de la matière organique et de composés nitrés (Trevors, 1996) peuvent se solubiliser après autoclavage, se traduisant par une augmentation d'Al, Si et K (argiles), d'azote ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4$ ) et de carbone en solution. La dissolution de ces éléments peut entraîner un biais sur l'évaluation de la sorption du Se(VI) selon des mécanismes abiotiques, dans le cas où se sont les phases porteuses de ce dernier qui sont altérées. Par conséquent, dans le but d'identifier les éléments minéraux dissous en solution, suite à la stérilisation du sol B, l'Al, le Fe, le Mn, le Mg, le S et le Ca ont été dosés par ICP-AES, à la sortie des réacteurs pour les conditions stériles et non stériles.

### 3.2.3 EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN METAUX DISSOUS DANS LES REACTEURS

Durant les expériences en réacteurs à flux continu, l'Al, le Fe, le Mn, le Mg, le S et le Ca ont été dosés par ICP-AES. La quantité de Mn et de Mg n'était pas mesurable en solution ( $< \text{LD}$ ), contrairement aux autres éléments qui sont représentés à la Figure 68.



## Sol B



**Figure 68** : concentration en Fe, Al, S et Ca en solution à la sortie des réacteurs à flux ouvert, en conditions stériles et non stériles pour le sol B et lors de l'étape d'injection du  $^{75}\text{Se(VI)}$  ; valeurs de blanc correspondant aux expériences en réacteurs à flux ouvert non stérile et sans sol pour un débit de 0,1 mL/min ; erreurs correspondant aux erreurs de mesures par ICP-AES (écart-type sur 5 mesures simultanées)

Dans les expériences de blanc (sans sol dans le sac à dialyse ; débit : 0,1 mL/min), seul le Fe et l'Al ont pu être quantifiés. Les concentrations en S et Ca étaient inférieures aux limites de détection pour ces éléments. Au vu de la Figure 68, la présence, en solution dans les expériences avec les sols non stériles, de S, de Ca et de Fe est due à un apport venant du sol. A contrario l'Al présent en solution ne vient pas du sol mais d'une contamination externe puisque les valeurs mesurées sont identiques à celles du blanc.

La concentration en Ca et S est peu différente dans les conditions stériles et non stériles, contrairement à l'Al où une augmentation de près d'un facteur 10 est observée après stérilisation par autoclavage. Le stock total d'Al que le sol aurait remobilisé a été calculé à l'aide de l'Équation 34.

Équation 34

$$m_{Al}^{remobilisé} = Q \times t_{total} \times ([Al]_{stérile} - [Al]_{non\ stérile})$$

$m_{Al}^{remobilisé}$  : masse d'Al remobilisé (g)

$[Al]_{stérile}$  : concentration moyenne en Al dans la solution réacteur pour les conditions stériles (g/L)

$[Al]_{non\ stérile}$  : concentration moyenne en Al dans la solution réacteur pour les conditions non stériles (g/L)

Q : débit (L/h)

$t_{total}$  : durée totale de l'expérience (h)

La quantité d'Al remobilisée, suite à l'autoclavage correspond à 1,4 ; 62,6 et 2346,1 mg pour les expériences dont les débits respectifs sont de 0,04 ; 0,11 et 0,48 mL/min. Ceci n'est pas cohérent avec l'hypothèse de remobilisation d'Al venant du sol en raison de la dépendance entre la quantité remobilisée et le débit.

En effet, la quantité d'Al remobilisée est dépendante du débit mais n'est pas linéaire avec celui-ci ( $R^2 = 0,41$ ), dans ce sens, la source d'Al n'est pas la solution de contamination. Etant donné que certains appareils du dispositif ont des pièces en métal qui sont en contact avec la solution (pompes,  $pH_{mètre}$ , conductimètre et spectrophotomètre), il est probable que cela puisse être la source d'Al. L'injection de NaOCl 0,04 % comme solution de nettoyage, entre chaque cycle de réacteur, peut corroder les appareils et engendrer cette contamination. Ceci ne permet donc pas de conclure sur le fait que la stérilisation du sol B engendre une altération du sol qui induirait l'augmentation de la concentration en Al en solution.

En résumé, bien que l'amplitude de variation de l'absorbance UV soit plus importante dans les conditions stériles par rapport aux conditions non stériles, la valeur moyenne mesurée sur l'ensemble des expériences était identique. Tandis que pour la température et la conductivité les valeurs restent relativement stables durant les expériences.

Bien qu'il ne soit pas possible d'affirmer qu'il n'y ait pas eu de dissolution d'Al suite à l'autoclavage, les concentrations des autres composés en solution (Fe, Mn, Mg, S et Ca), dans les conditions stériles, étaient peu différentes des concentrations évaluées dans les conditions non stériles.

Concernant le pH, des variations ont été relevées durant les expériences réalisées en conditions stériles. L'augmentation du pH ainsi que de la conductivité peuvent engendrer une sous estimation de la valeur des paramètres cinétiques  $k_{S_1}^{solide}$  et  $k_{S_{-1}}^{solide}$ . Ceci a été commenté dans le paragraphe suivant, qui concerne l'acquisition des paramètres cinétiques de sorption du Se(VI) sur le sol B.

### 3.3 MODELISATION DES DONNEES EXPERIMENTALES EN REACTEURS A FLUX OUVERT ET ACQUISITION DES PARAMETRES CINETIQUES

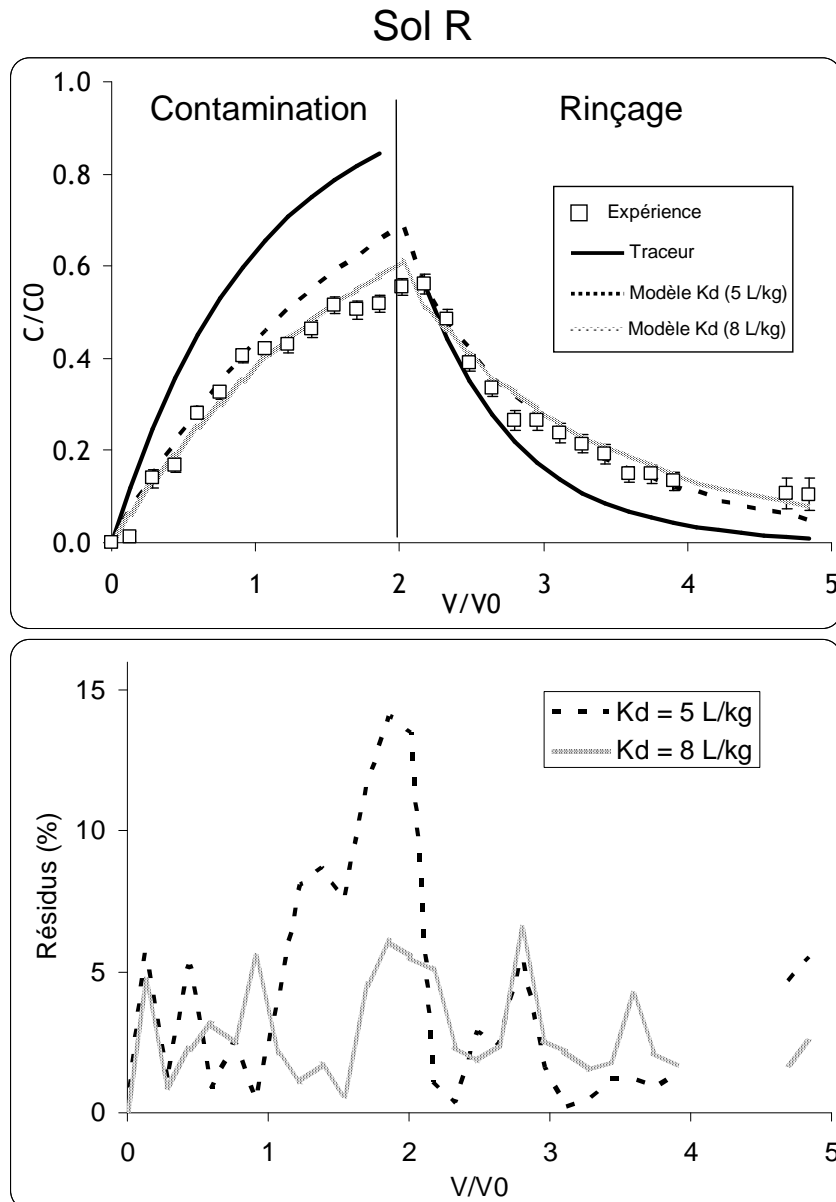
#### 3.3.1 ACQUISITION DES PARAMETRES CINETIQUES ET EXPOSITION DES LIMITES DU MODELE

Il a été montré précédemment que les hypothèses associées au modèle  $K_d$  étaient vérifiées pour le sol R et non vérifiées pour le sol B. Dans ce paragraphe, le modèle  $K_d$  est appliqué pour le sol R aux systèmes dynamiques, que sont les réacteurs à flux ouvert, afin de confirmer cette hypothèse et de se rapprocher d'un système plus réaliste avec l'environnement par rapport aux expériences en batch. Pour le sol B, il est par contre nécessaire d'appliquer le modèle cinétique développé précédemment. Les résultats pour ces sols sont présentés dans les paragraphes suivants.

##### 3.3.1.1 Modélisation de la sorption du séléniate sur le sol R

La modélisation des expériences de sorption du  $\text{Se(VI)}$  sur le sol R a été effectuée à partir du couplage entre le modèle  $K_d$  et le modèle hydrodynamique exposé dans le paragraphe 3.2.1 du chapitre II. La valeur du coefficient de diffusion a été calculée à l'aide de la relation de Boudreau (1996) et correspond à  $1,54 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  pour ce design expérimental.

Les valeurs de  $K_{d_{\text{sorption}}}$  utilisées pour modéliser les données expérimentales correspondent respectivement à la valeur évaluée lors des expériences en batch du chapitre III (5 L/kg ; paragraphe 2.1) ainsi qu'à la valeur ajustée à l'aide de la méthode des moindres carrés sur les expériences en réacteurs à flux ouvert (8 L/kg). L'ensemble de ces données est représenté à la Figure 69.

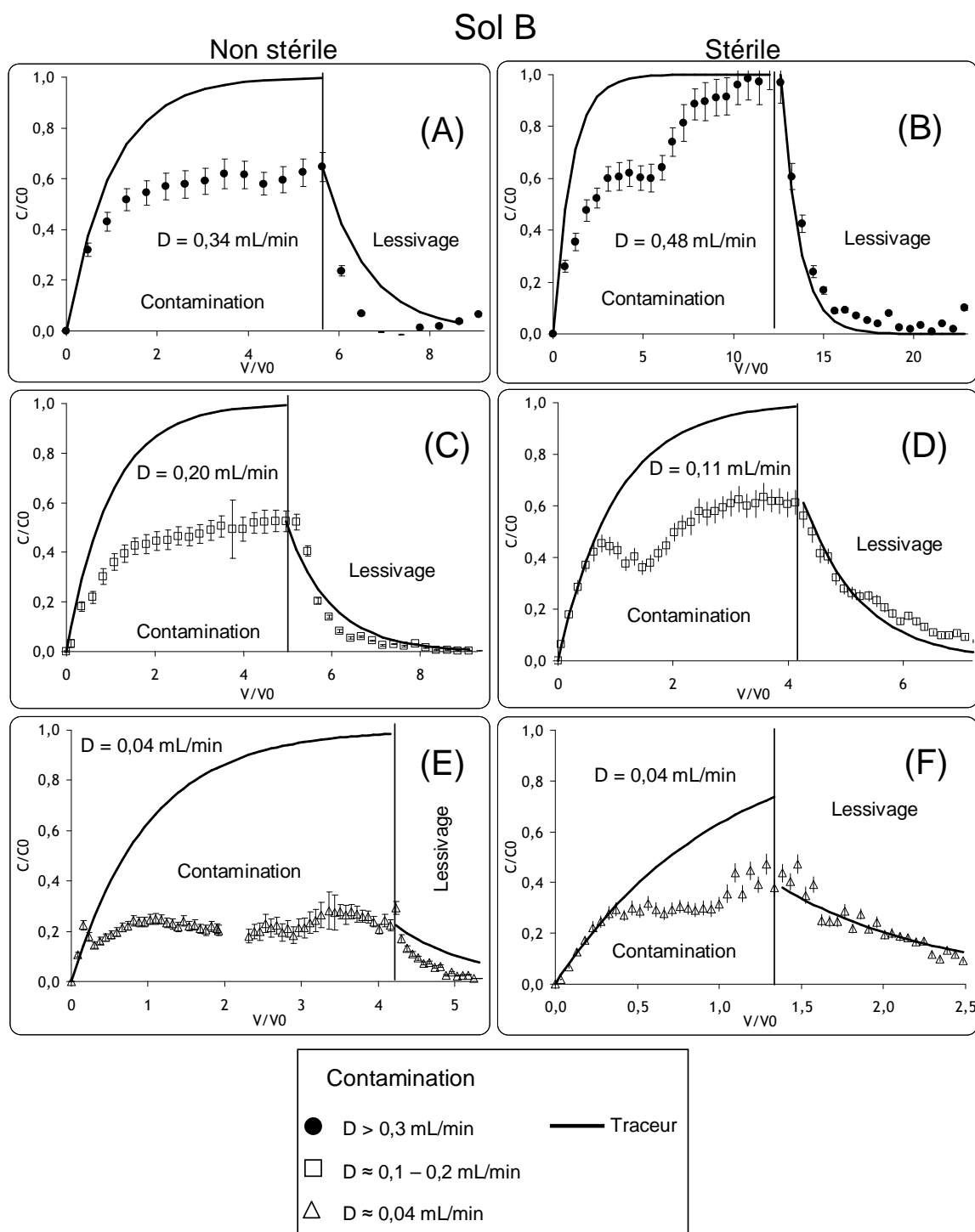


**Figure 69** : modélisation des expériences en réacteurs à flux ouvert pour le sol R à l'aide du modèle Kd ( $K_d = 8$  L/kg et 5 L/kg ;  $D = 1,54 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s) ; résidus calculés à partir des écarts entre le modèle Kd et les données expérimentales ; erreur correspondant à 2\*écart-type ( $N > 100$ ) ; données numériques en annexe 6.9

Au vu de la Figure 69 il existe une bonne adéquation entre le modèle Kd et les données issues des expériences en réacteurs à flux ouvert pour le sol R. Il n'y a pas de différences significatives entre la modélisation avec les valeurs de paramètres  $K_{d_{sorption}}$  respectifs de 8 et 5 L/kg. Par conséquent, pour le sol R, l'évaluation du paramètre  $K_{d_{sorption}}$  dans les expériences en batch est suffisante pour décrire la sorption du Se(VI) dans un système dynamique.

### 3.3.1.2 Description des données expérimentales de sorption du séléniate sur le sol B lors des expériences en réacteurs à flux ouvert

La concentration en Se(VI) en solution a été suivie durant les expériences en réacteurs à flux ouvert. Les valeurs de  $C/C_0$  du traceur et du Se ont été représentées en fonction de  $V/V_0$  à la Figure 70.

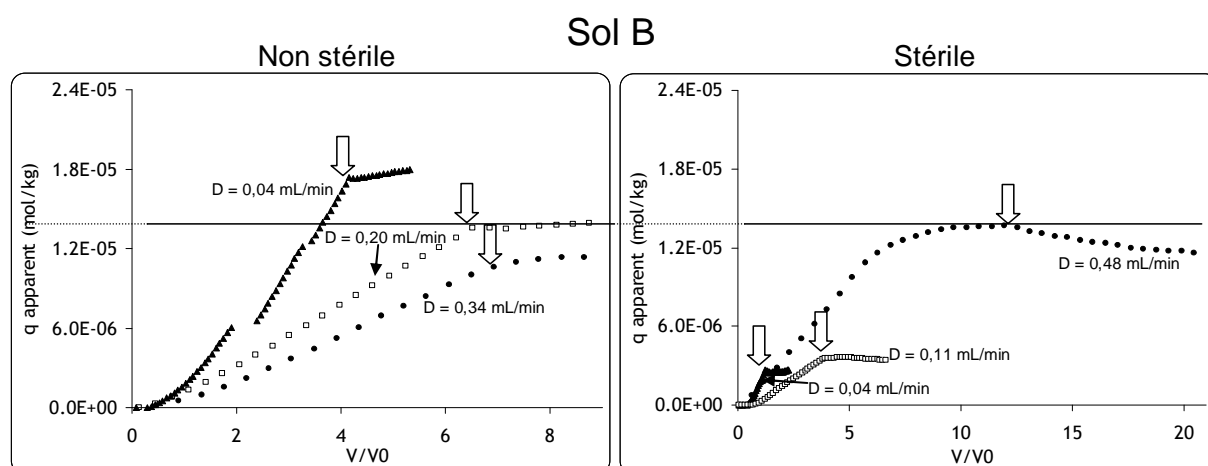


**Figure 70** : évolution de la concentration normalisée en Se en solution, pour le sol B, en fonction du volume passé dans les expériences en réacteurs à flux ouvert et pour les différents débits (entre 0,04 et 0,48 mL/min) ; erreur correspondant à 2\*écart-type ( $N > 100$ ) ; données numériques en annexe 6.9

Au vu des graphiques de la Figure 70, quatre constats peuvent être faits :

- 1) La concentration  $C/C_0$  n'atteint pas la valeur de 1, quelle que soit la condition, à l'exception des conditions stériles et pour  $D = 0,48$  mL/min (graphique B).
- 2) La concentration est inférieure à la concentration du traceur lors du rinçage et dans les conditions non stériles (graphiques A, C et E).
- 3) La concentration en solution est identique à celle du traceur lors du rinçage pour les conditions stériles (graphique B, D et F).
- 4) La concentration en solution est identique à celle du traceur pour  $V/V_0 < 0,5$  et un plateau est visible respectivement autour de 5 et 0,7  $V/V_0$  dans les conditions stériles.

Ces constats sont expliqués, dans les paragraphes suivants, à partir de la représentation du stock total de Se(VI) dans le sac à dialyse (solution du sac + solide), normalisée par rapport à la masse de solide et en fonction de  $V/V_0$  (Figure 71 ; méthode de calcul exposée en annexe 2.3). Ceci représentant la concentration apparente en Se dans le sol.



**Figure 71** : concentration apparente en Se dans le sol pour les différents débits des conditions stériles et non stériles dans les expériences en réacteurs à flux ouvert pour le sol B ; les flèches représentent le début du rinçage ; les détails sur la méthode d'évaluation sont exposés en annexe 2.3

### 3.3.1.2.1 Constat N° 1 : conditions d'atteinte de l'état stationnaire

Dans les conditions stériles de la Figure 71 et pour  $D = 0,48$  mL/min, un plateau est visible à partir de 9,5  $V/V_0$  et avant le début du rinçage (pour  $V/V_0 = 12$ ), lorsque la concentration normalisée en solution est égale à 1 sur le graphique B de la Figure 70. Le système est alors à l'équilibre pour  $q_{\text{apparent}} = 1,35 \cdot 10^{-5}$  mol/kg. La concentration dans la solution du sac à dialyse est alors égale à la concentration dans la solution du réacteur, ce qui permet de calculer la concentration en Se sorbée dans le sol à l'équilibre, dans les conditions stériles, correspondant à  $1,34 \cdot 10^{-5}$  mol/kg.

A contrario, dans les conditions non stériles, l'équilibre n'est pas atteint puisque  $V/V_0$  n'est pas égal à 1. Ceci peut s'expliquer par la présence de mécanismes supplémentaires (biotiques), par rapport aux conditions stériles, qui engendrent l'absence d'atteinte de l'état d'équilibre.

### 3.3.1.2.2 Constat N° 2 : la sorption du séléniate continue dans la phase de rinçage des conditions non stériles

La Figure 71 permet aussi de comprendre pourquoi la concentration en solution est inférieure à celle du traceur, durant la phase de rinçage (graphiques A et E de la Figure 70). En effet, la sorption du Se(VI) dans le sol B, en conditions non stériles, continue même durant cette phase. Par conséquent, la concentration en Se(VI) en solution diminue plus rapidement par rapport à celle du traceur.

### 3.3.1.2.3 Constat N° 3 : la quasi-totalité du séléniate n'est pas désorbée lors de la phase de rinçage des conditions stériles

La similitude entre la courbe de contamination et la courbe du traceur de la Figure 70, lors du rinçage et en conditions stériles peut être expliquée par le fait que le Se(VI) sorbé sur le sol n'est pas sensible au rinçage.

Lorsque  $V/V_0 = 21$  pour  $D = 0,48$  mL/min, la concentration en solution est proche de 0 (Figure 70). Cela signifie que le sol ne libère plus de Se en solution. Par conséquent, la quantité de Se restant dans le sol pour  $V/V_0 = 21$ , dans les conditions stériles, correspond à la fraction pseudo-irréversiblement sorbée dans le sol ( $1,1 \cdot 10^{-5}$  mol/kg).

Ceci permet de conclure que près de 83 % du Se(VI) est pseudo-irréversiblement sorbé dans le sol selon des mécanismes abiotiques. Dans ce sens, la phase de rinçage entraîne uniquement le Se(VI) restant dans la solution du réacteur ce qui explique la similitude de comportement avec le traceur.

### 3.3.1.2.4 Constat N° 4 : présence de phénomènes non expliqués

Dans les conditions stériles et non stériles, la courbe expérimentale est similaire à la courbe du traceur jusqu'à ce que la concentration dans la solution du réacteur corresponde à environ  $2 \cdot 10^{-9}$  à  $4 \cdot 10^{-9}$  M ( $V/V_0$  entre 0,2 et 0,5 ; graphiques A, B, C, D et F). Le Se(VI) introduit dans le réacteur ne pénètre donc pas à l'intérieur du sac à dialyse lorsque la concentration n'exède pas  $4 \cdot 10^{-9}$  M. Ce phénomène à seuil qui semble être un phénomène physique n'a pas pu être expliqué. De même que les plateaux observés pour les conditions stériles des graphiques B et F lorsque  $V/V_0$  est respectivement autour 5 et 0,7  $V/V_0$  n'ont aussi pas pu être expliqués.

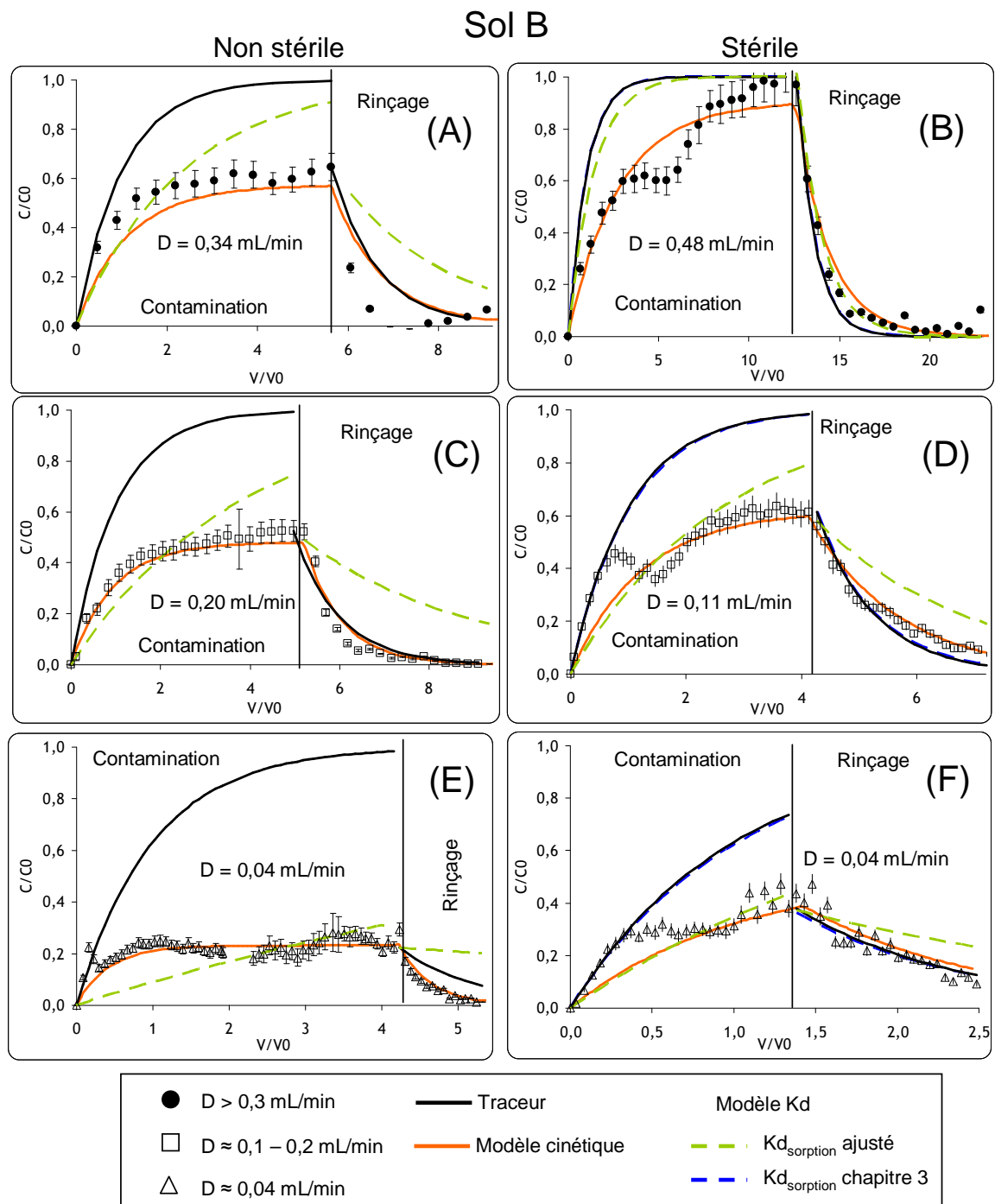
### 3.3.1.3 Comparaison entre le modèle Kd et le modèle cinétique sur l'évaluation de la sorption du séléniate dans le sol B

La modélisation des expériences de sorption du Se(VI) sur le sol B a été effectuée (i) à partir du couplage entre le modèle Kd et le modèle hydrodynamique et (ii) à partir du couplage entre le modèle cinétique et le modèle hydrodynamique. Les graphiques de la Figure 72 représentent les données expérimentales ainsi que les données modélisées des expériences en réacteurs à flux ouvert pour le sol B.

Les paramètres du modèle cinétique :  $k_{S_1}^{solide}$ ,  $k_{S_{-1}}^{solide}$ ,  $k_r^{solide}$ ,  $q(\max)_{solide}^{rev}$  et  $q(\max)_{solide}^{p-irrev}$  ont été ajustés dans les conditions stériles, en utilisant les données acquises des trois conditions de débits simultanément. Tandis que le paramètre  $k_r^{biotique}$  a été ajusté, de la même manière, dans les conditions non stériles, mais en fixant les para-

mètres  $k_{S_1}^{solide}$ ,  $k_{S_{-1}}^{solide}$ ,  $k_r^{solide}$ ,  $q(\max)_{solide}^{rev}$  et  $q(\max)_{solide}^{p-irrev}$  avec les valeurs obtenues par ajustement dans les conditions non stériles. Concernant le paramètre D, il a été calculé de la même manière que pour les expériences en batch.

Les paramètres  $Kd_{sorption}$  utilisés pour le modèle Kd, correspondent (i) à la valeur de  $Kd_{sorption}$  évaluée dans le chapitre III pour les conditions stériles et (ii) à une valeur ajustée sur l'ensemble des expériences en réacteurs à flux ouvert (stérile et non stérile).



**Figure 72** : modélisation des concentrations en solution du réacteur à flux ouvert pour le sol B à l'aide du modèle Kd et du modèle cinétique (paramètres de modélisation exposés dans le Tableau 17) ; données numériques en annexe 6.9



L'ensemble des paramètres utilisés pour les modèles cinétique et Kd est renseigné dans le Tableau 17.

**Tableau 17 : valeurs des paramètres du modèle cinétique et du modèle Kd pour le sol B**

	$k_{S_1}^{solide}$ (h <sup>-1</sup> )	$k_{S_{-1}}^{solide}$ (h <sup>-1</sup> )	$k_r^{solide}$ (mol/kg/h)	$k_r^{biotique}$ (h <sup>-1</sup> )	D (m <sup>2</sup> /s)	$q(\max)_{solide}^{rev}$ (mol/kg)	$q(\max)_{solide}^{p-irrev}$ (mol/kg)	Kd <sub>sorption</sub> ajusté du chapitre III (L/kg)	Kd <sub>ajusté</sub> pour les expé- riences en réacteur (L/kg)
Ajustement sur l'ensemble des debits en condi- tions stériles	1,21.10 <sup>-2</sup>	1,28.10 <sup>-1</sup>	3,65.10 <sup>-8</sup>	0	2,24.10 <sup>-10</sup>	4,54.10 <sup>-3</sup>	5,68.10 <sup>-3</sup>	2	102
Ajustement sur l'ensemble des debits en condi- tions non stériles	1,21.10 <sup>-2</sup>	1,28.10 <sup>-1</sup>	3,65.10 <sup>-8</sup>	2,81.10 <sup>-2</sup>	2,24.10 <sup>-10</sup>	4,54.10 <sup>-3</sup>	5,68.10 <sup>-3</sup>	***	242

En italique : valeurs non pertinentes

\*\*\* : valeur du chapitre III non utilisée car l'ajustement n'était pas pertinent entre les données modélisées avec le modèle diffusion + Kd et les données expérimentales

Au vu de la Figure 72, contrairement au sol R, la sorption du Se(VI) sur le sol B ne peut pas être décrite à l'aide du seul modèle Kd. De plus, bien qu'il ait été montré dans le chapitre III, que le modèle Kd pouvait décrire la sorption du Se(VI) dans les conditions stériles pour le sol B, le modèle cinétique permet une meilleure description de la sorption et de la désorption du Se(VI) par rapport au modèle Kd et ceci quelle que soit la condition (stérile ou non stérile).

Il a précédemment été montré, dans les expériences en batch, que la modélisation de la sorption du Se(VI) au sein du sol B (non stérile) nécessitait de tenir compte de la cinétique de sorption du Se(VI) (« Lee et al modifié (2009) »). Par analogie avec le modèle de « Lee et al (2009) modifié », le paramètre  $\alpha$  de ce dernier, agrège l'ensemble des mécanismes de sorption pseudo-irréversible tout comme les paramètres  $k_r^{solide}$  et  $k_r^{biotique}$  du modèle cinétique. Le paramètre  $k_r^{solide}$  n'ayant pas les mêmes unités que le paramètre  $\alpha$ , il n'est pas possible de les comparer. Cependant il est possible de constater que la valeur du paramètre  $k_r^{biotique}$  est du même ordre de grandeur que la valeur  $\alpha$  ( $k_r^{biotique} = 2,81.10^{-2} \text{ h}^{-1}$  ;  $\alpha = 5,47.10^{-2} \text{ h}^{-1}$ ).

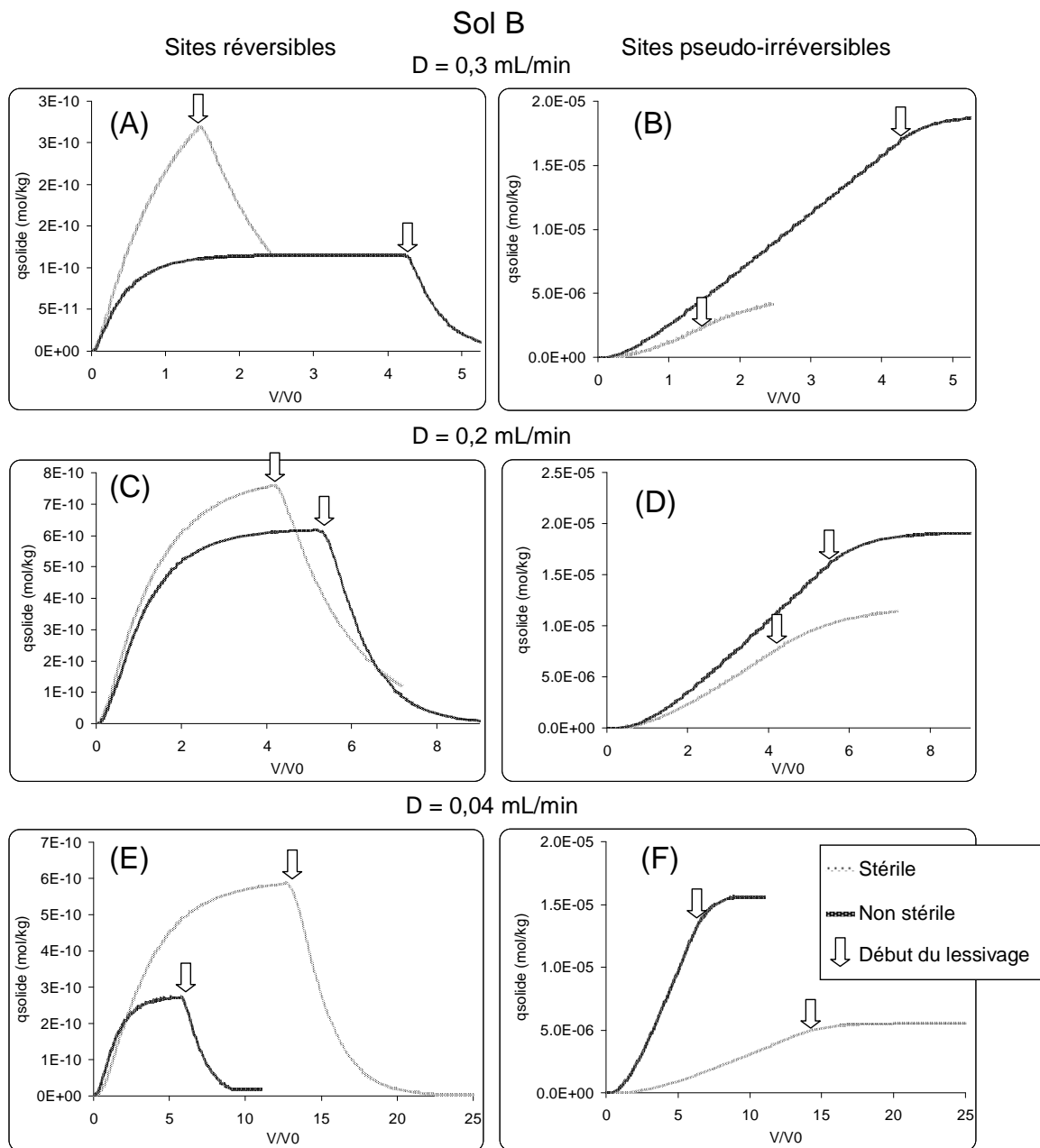
De même que les valeurs de cette étude sont cohérentes avec celles de la littérature, où dans des matrices ayant une forte activité microbienne (ex. sédiment) les valeurs des paramètres cinétiques apparents se situent entre  $5,8.10^{-4}$  et  $1,9.10^{-2} \text{ h}^{-1}$  (Fujita et al., 2005). Les auteurs attribuent ces mécanismes de sorption du Se(VI) à des phénomènes biotiques, ce qui est cohérent avec les valeurs du modèle cinétique ( $2,81.10^{-2} \text{ h}^{-1}$ ). Il en est de même pour les valeurs des paramètres abiotiques. Par exemple, la cinétique de sorption du Se(VI) sur du Fe(0) est de l'ordre de  $1,1.10^{-2}$  à  $4,63.10^{-1} \text{ h}^{-1}$ .

Concernant les valeurs des paramètres de saturation du sol ( $q(\max)_{solide}^{rev}$  et  $q(\max)_{solide}^{p-irrev}$ ), celles-ci montrent que la saturation n'est jamais atteinte dans cette étude. En effet, dans le paragraphe 3.3.1.2 de ce chapitre, il a été montré que la concentration en Se apparente dans le sol était de l'ordre de  $10^{-5} \text{ mol/kg}$ . Les valeurs de  $q(\max)_{solide}^{rev}$  et de  $q(\max)_{solide}^{p-irrev}$  sont deux ordres de grandeur supérieurs par rapport à cette concentration, par conséquent la saturation du sol n'est pas prise en compte avec ce jeu de paramètre. Les valeurs  $q(\max)_{solide}^{rev}$  et  $q(\max)_{solide}^{p-irrev}$ , déterminées par ajustement, sont par conséquent peu pertinentes, puisque n'importe quelle va-

leur, supérieure aux quantités maximales sorbées sur le sol durant l'expérience, auraient données les mêmes simulations exposées à la Figure 72. Dans ce sens cela revient à effectuer les ajustements uniquement sur les paramètres cinétiques, diminuant ainsi le nombre de degré de liberté du modèle.

### 3.3.1.4 Description de la sorption du séléniate dans le sol B à l'aide du modèle cinétique

A l'aide du modèle cinétique, la simulation des concentrations en Se sur les sites réversibles et sur les sites irréversibles a été effectuée pour les conditions stériles et pour les conditions non stériles (Figure 73).



**Figure 73** : modélisation, à l'aide du modèle cinétique, des concentrations en sélénium sur les sites réversibles et sur les sites irréversibles du sol B (conditions stériles et non stériles) ; paramètres de modélisation exposés dans le Tableau 17

Au vu des résultats présentés sur les graphiques de la Figure 73, la sorption sur les sites pseudo-irréversibles est  $10^5$  fois plus importante que sur les sites réversibles, quelles que soient les conditions (stérile ou non stérile). Par conséquent, quels que soient les mécanismes (biotiques ou abiotiques), la quasi-totalité du Se(VI) est sorbée sur le sol B de manière pseudo-irréversible ce qui est cohérent avec les précédents paragraphes.

Dans le paragraphe 5 du chapitre III, il a été montré lors d'expériences en batch, que près de 92 % du Se sorbé, l'était probablement sous la forme de complexes de sphères internes (CSI) lorsque la concentration initiale est de  $10^{-8}$  M. Il est donc possible d'assimiler la sorption du Se sous la forme de CSI à une forme pseudo-irréversiblement sorbée qui serait non sensible au rinçage et donc non mobile dans le sol. Les microorganismes seraient les principaux acteurs de cette sorption pseudo-irréversible par la réduction du Se(VI) en Se(IV) qui formerait des CSI à la surface du solide, ce qui est en accord avec les expériences réalisées en batch.

Concernant les mécanismes abiotiques, selon Struyk et Sposito (2001), les transferts d'électrons entre un solide et un ligand sont possibles seulement dans le cas de la formation de complexes de sphères externes (CSE). Par conséquent, étant donné que la sorption sous la forme de CSE est très faible, il est peu probable que le Se(VI) ait subi une réduction en Se(IV) à la surface du sol. Dans ce sens, la sorption pseudo-irréversible du Se(VI) sur le sol B et selon les mécanismes abiotiques, serait sous la forme de CSI, sans changer de spéciation.

### **3.3.1.5 Limites du modèle cinétique**

Bien que le modèle cinétique soit plus descriptif de la sorption du Se(VI) que le modèle  $K_d$ , certaines parties des données ne sont cependant pas décrites correctement avec le modèle cinétique. En effet, le modèle ne décrit pas les points expérimentaux initiaux de certaines conditions stériles (graphique D et F de la Figure 72) ainsi que les données acquises dans la condition non stérile pour  $D = 0,34$  mL/min lors du rinçage (graphique A de la Figure 72). L'évolution initiale de la concentration en solution n'a pu être expliquée, cependant il semblerait qu'il y ait un phénomène à seuil, dû à la présence du sac à dialyse, qui ne peut être décrit par le modèle cinétique.

## 4 CONCLUSION

Dans le sol R, la sorption du Se(VI) est totalement réversible, instantanée et donc probablement sous la forme de complexes de sphères externes (CSE). Par conséquent, lors d'expériences en réacteurs à flux ouvert, il a été montré que le modèle Kd couplé au modèle hydrodynamique du réacteur, suffisait pour décrire la sorption du Se(VI) au sein du sol R.

A contrario, pour le sol B, le Se(VI) est pseudo-irréversiblement sorbé dans ce sol et cinétiquement dépendant. Par conséquent, la description de sa sorption est meilleure à l'aide du modèle cinétique par rapport au modèle Kd. Le modèle cinétique a cependant présenté des lacunes pour décrire certaines parties des courbes, bien que cela puisse uniquement provenir des conditions d'expériences (sac à dialyse).

Lors des expériences visant à évaluer la spéciation du Se en solution, il a été montré que le Se(VI) n'était pas réduit ce qui a permis de considérer le paramètre  $k_r^{solution}$  comme étant égal à 0 lors des expériences de cette étude. De plus, la présence de Se(IV) en solution, uniquement lorsque le sol B était présent, a permis de conclure que le Se(VI) pouvait être réduit en Se(IV) en présence du sol B. L'ensemble de ces mécanismes de réduction/sorption du Se(VI) peuvent être décrits à l'aide d'un paramètre cinétique unique :  $k_r^{biotique}$ .

Bien que les mécanismes de réduction biotiques soient majoritaires au sein du sol B, il a aussi été montré, lors des expériences en réacteurs à flux ouvert, que la sorption du Se de manière pseudo-irréversible pouvait s'effectuer selon des mécanismes abiotiques. Ceux-ci iraient en faveur de la sorption du Se(VI) sous la forme de CSI, en raison de la sorption majoritaire du Se sous la forme de CSI et de l'absence de CSE.

Au vu de ces résultats, la réversibilité de la sorption du Se(VI) dans le sol dépend fortement de la nature de la flore microbienne, de la présence de nutriments pour les microorganismes, mais aussi de la nature des phases solides présentes dans le sol. En effet, bien que la composition élémentaire des deux sols soit similaire (paragraphe 1.1 du chapitre II), dans le sol R, le Se(VI) serait mobile dans le contexte de contamination de surface, alors que dans le sol B non. Comme cela a été suggéré dans le chapitre I, la nature des phases porteuses mais aussi la nature des interactions entre ces phases peut avoir une importance sur la sorption du Se(VI) au sein des sols. Ceci a été abordé dans le chapitre suivant, avec l'étude de la réactivité de différentes phases pures, seules ou en mélange avec les sols.



# CHAPITRE V : IDENTIFICATION DES PHASES PORTEUSES ET DES INTERACTIONS SOLIDES POUVANT AVOIR UN ROLE SUR LA MOBILITE DU SELENATE DANS LE SOL

## 1 INTRODUCTION

L'utilisation de phases porteuses pures, potentiellement présentes dans un sol (goethite, hydroxyde d'aluminium, silice, carbonate de calcium, bentonite et acides humiques), a permis de les classer entre elles par rapport à la cinétique de sorption ainsi que la réversibilité du processus de sorption du Se(VI).

L'évaluation de la cinétique de sorption du Se(VI) a une importance dans le cadre du scénario ANDRA. Le sol étant constitué de nombreuses phases organiques et minérales, la compétition de ces phases vis-à-vis de la sorption du Se(VI) est fortement dépendante des cinétiques de sorption. En effet, la phase pour laquelle la cinétique de sorption est la plus rapide sera dominante vis-à-vis de la sorption du Se(VI).

Concernant l'évaluation de la capacité des phases porteuses à sorber le Se(VI) de manière pseudo-irréversible, cela a permis d'identifier ces phases qui engendrent les mécanismes abiotiques sur la sorption pseudo-irréversible au sein d'un sol.

Pour cela, des expériences de sorption et de désorption du Se(VI) sur les différentes phases pures étudiées, réalisées en batch avec l'utilisation de sacs à dialyse (batch de type A), ont été effectuées afin d'étudier la cinétique ainsi que la sorption pseudo-irréversible/réversible engendrée par les phases pures vis-à-vis du Se(VI).

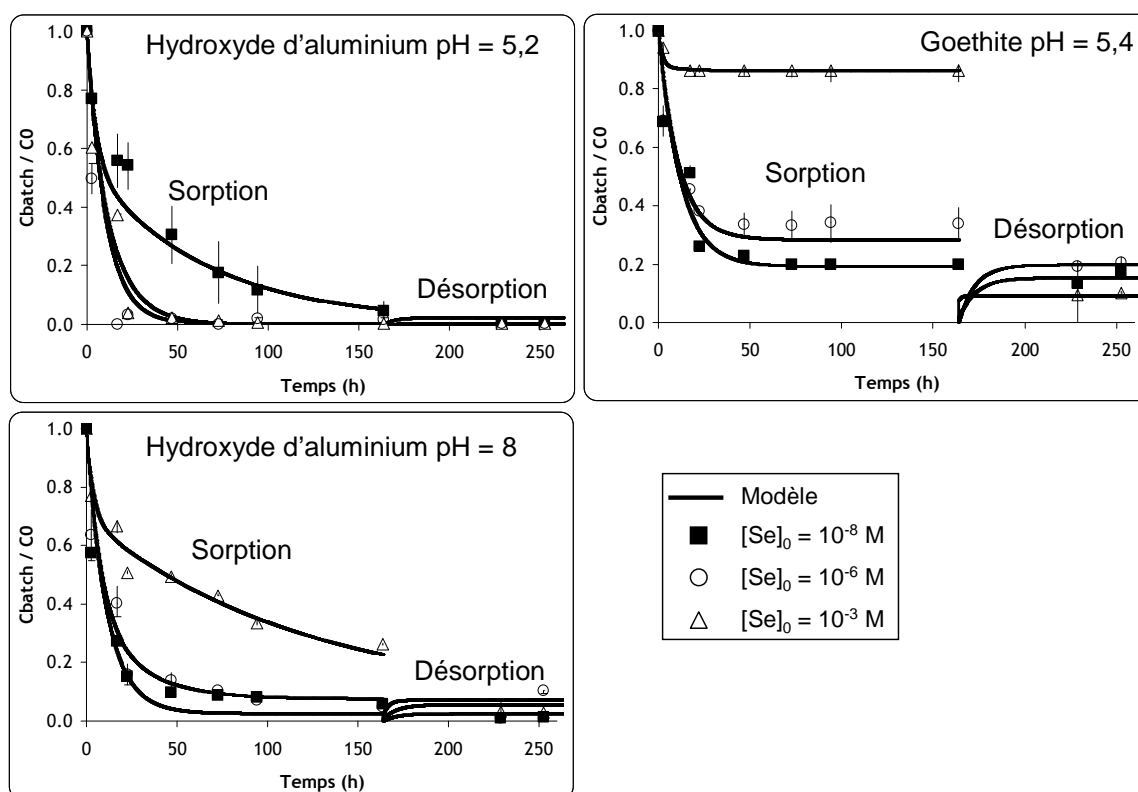
Dans le cas où aucune interaction ne perturbe la sorption du Se(VI) sur chacune des phases, Zuyi et Wenming (2003) parlent d'additivité réactionnelle. En cas d'additivité réactionnelle, il est alors possible d'évaluer, de manière générique, la sorption du Se(VI) sur le mélange de solides, connaissant seulement les paramètres de sorption sur les solides séparés. Cependant, selon Zuyi et Wenming (2003), cela n'est possible que dans certaines conditions : i) réversibilité de sorption et indépendance réactionnelle de l'élément considéré pour chaque phase pure constituant le mélange, ii) équilibre du système, iii) homogénéité des surfaces de sorption, iv) insolubilité du ou des solides sorbants, v) absence de nouvelles phases formées, vi) absence d'interactions entre les différentes phases du mélange.

## 2 CLASSIFICATION DES PHASES PORTEUSES DU SELENATE

### 2.1 EVALUATION DES CINETIQUES DE SORPTION DU SELENATE SUR CHAQUE PHASE PORTEUSE

Parmi tous les solides étudiés (silice, goethite, hydroxyde d'aluminium, carbonate de calcium, acides humiques et bentonite), certains solides (bentonite, acides humiques) ne présentaient pas de réactivité envers le Se(VI) dans les conditions expérimentales ( $K_{d_{sorption}} < 1$  dans la gamme de concentration en Se(VI) de  $10^{-8}$  à  $10^{-3}$  M aux pH d'environ 5 et 8 et pour un temps inférieur à 165 h). D'autres étaient peu réactifs dans les mêmes conditions (silice, carbonates de calcium ;  $K_{d_{sorption}} = 2$  L/kg). Ainsi, seuls les solides dont la sorption est significative à la fin de l'expérience de sorption sont présentés.

Les graphiques de la Figure 74 représentent les ratios de concentration du Se(VI) dans le batch ( $C_{batch}$ ) par rapport à la concentration initiale dans le batch ( $C_0$ ) en fonction du temps, mesurées expérimentalement et modélisées à partir du couplage "diffusion + Lee et al (2009) modifié". Les valeurs des paramètres du modèle diffusion + Lee et al (2009) modifié, sont renseignées dans le Tableau 18.



**Figure 74 :** ratios concentration dans le batch ( $C_{batch}$ ) sur concentration initiale ( $C_0$ ) dans les expériences sur les solides purs (valeurs moyennes des répliqués) ; les courbes pleines correspondent aux données modélisées à l'aide du couplage entre le modèle diffusion + Lee et al (2009) ;  $[Se(VI)] = 10^{-8}, 10^{-6}$  et  $10^{-3}$  M ;  $I = 3 \cdot 10^{-3}$  M (NaCl) ; barres d'erreurs correspondant aux valeurs minimales et maximales des répliqués

**Tableau 18** : valeurs des coefficients de diffusion et des paramètres du modèle de Lee et al (2009) pour les solides purs ;  $[Se(VI)] = 10^{-8}, 10^{-6}$  et  $10^{-3}$  M ;  $I = 3.10^{-3}$  M (NaCl)

[Se(VI)] (mol.L <sup>-1</sup> )	Goethite pH 5,4			Hydroxyde d'aluminium pH 5,2			Hydroxyde d'aluminium pH 7,6		
	10 <sup>-8</sup> M	10 <sup>-6</sup> M	10 <sup>-3</sup> M	10 <sup>-8</sup> M	10 <sup>-6</sup> M	10 <sup>-3</sup> M	10 <sup>-8</sup> M	10 <sup>-6</sup> M	10 <sup>-3</sup> M
D <sub>diff</sub> (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	1,5.10 <sup>-10</sup>	1,63.10 <sup>-10</sup>	1,61.10 <sup>-10</sup>	1,83.10 <sup>-10</sup>	1,89.10 <sup>-10</sup>	1,87.10 <sup>-10</sup>	1,84.10 <sup>-10</sup>	1,86.10 <sup>-10</sup>	1,91.10 <sup>-10</sup>
Kd (L/kg)	42	67	1	4364	17197	15116	1472	505	464
f	0,81	0,89	0,39	0,01	0,02	0,00	0,11	0,26	0,03
α (h <sup>-1</sup> )	3,87.10 <sup>-2</sup>	2,07.10 <sup>-2</sup>	7,66.10 <sup>-2</sup>	3,13.10 <sup>-2</sup>	1,81.10 <sup>-1</sup>	1,81.10 <sup>-1</sup>	1,30.10 <sup>-1</sup>	5,06.10 <sup>-2</sup>	2,41.10 <sup>-2</sup>
R <sup>2</sup>	0,99	0,95	1,00	0,99	0,94	0,95	0,96	0,98	0,98

Le temps pour atteindre l'état stationnaire de sorption du Se(VI) sur la goethite est d'environ 50 h, tandis que pour l'hydroxyde d'aluminium le temps d'atteinte de l'état stationnaire varie entre 24 et 50 h en fonction du pH et de la concentration en Se(VI). Ceci reste cependant cohérent avec les cinétiques observées dans la littérature sur d'autres oxydes de fer et d'aluminium dont la gamme est située entre 1 et 50 h (Tableau 19).

**Tableau 19** : recensement, dans la littérature, des temps pour atteindre l'état stationnaire lors d'expériences de contamination de solides par du Se(VI) à pH = 4

	solides	Temps d'obtention de l'état stationnaire	Temps de l'expérimentation	Auteur
FER	Goethite	50 h	180 h	Roviera et al (2008)
	Hématite	50 h	180 h	Roviera et al (2008)
	Magnétite	30 h	180 h	Martinez et al (2006)
	Fe(0) (système ouvert)	2 h	16 h	Zhang et al (2005)
	Fe(0) (système fermé)	1 h	36 h	Lo et Chen (1997)
ALUMINIUM	Oxyde de fer coaté sur des grains de sable	1 h	36 h	Lo et Chen (1997)
	Oxyde d'aluminium coaté sur des grains de sable	1 h	3 h	Kuan et al (1998)

Par comparaison avec les temps d'atteinte de l'état stationnaire des sols B et R, la sorption du Se(VI) sur les oxydes de fer et d'aluminium semble comparable avec la sorption du Se(VI) sur le sol R. A contrario pour le sol B, il a été estimé que l'état stationnaire était atteint au bout de 260 h en raison des mécanismes biotiques majoritaires.

Tout comme pour le sol R, le paramètre f de la goethite, qui caractérise la sorption instantanée sur le solide, diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en Se (co-précipitation du Se(VI) avec le fer suggérée). A contrario, en ce qui concerne l'hydroxyde d'aluminium, d'après la valeur du paramètre f, entre 74 et 100 % du Se(VI) n'est pas instantanément sorbé, impliquant probablement que cette fraction est irréversiblement sorbée. Ceci peut s'expliquer par la nature du complexe formé entre l'hydroxyde d'aluminium et le Se(VI) puisque Peak (2006) a montré que dans ces conditions de pH (pour des pH supérieurs à 4,5), il est de type complexes de sphères internes (CSI). De plus, il a été montré dans le chapitre I que la diminution du pH favorisait la formation de CSI, ce qui pourrait expliquer la diminution du paramètre f, quelle que soit la concentration, entre l'hydroxyde d'aluminium à pH = 7,6 et l'hydroxyde d'aluminium à pH = 5,2. Par conséquent, parmi tous les solides étudiés, seul l'hydroxyde d'aluminium et la goethite peuvent sorber le Se(VI) dans ces conditions de pH.

Les différences observées entre les solides peuvent s'expliquer à l'aide de la valeur du pH<sub>ZPC</sub> (pH pour lequel la charge de surface du solide est nulle) de ces solides. En effet, comme cela a été présenté dans le chapitre I, lorsque le pH de la solution est supérieur au pH<sub>ZPC</sub> du solide, la charge de surface du solide est négative, à contrario lorsque le pH est inférieur, celle-ci est positive. La goethite, dont le pH<sub>ZPC</sub> est d'environ 7 (Duc et al., 2003), n'est



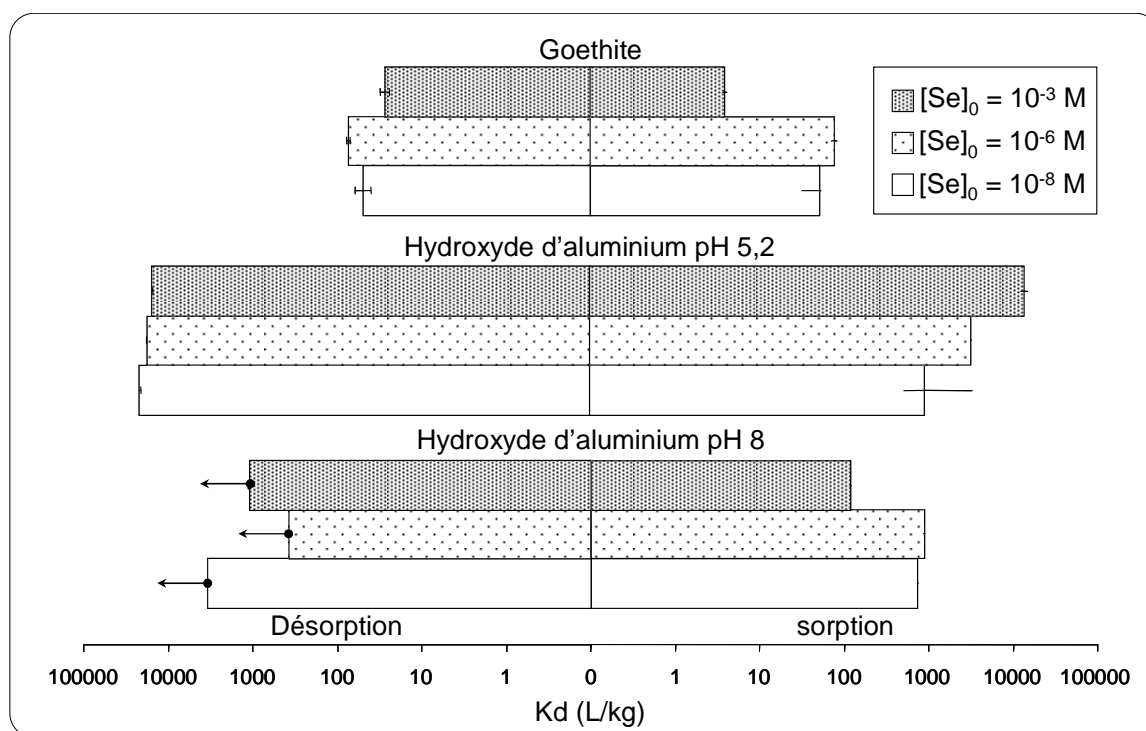
plus réactive lorsque la valeur de pH est supérieur à 7, contrairement à l'hydroxyde d'aluminium dont le  $pH_{ZPC}$  est supérieur à 8 (Lopez Valdivieso et al., 2006), faisant de lui un solide réactif vis-à-vis du Se(VI) dans la gamme de pH utilisée dans cette étude. Cela est aussi cohérent pour les autres solides, sauf pour les carbonates de calcium, qui ont des  $pH_{ZPC}$  relativement importants et qui ne sont pas réactifs lorsque le pH est supérieur à 5 (Tableau 20). Les ions carbonates solubles, en équilibre avec le  $CaCO_3$ , sont des compétiteurs potentiels du Se(VI) pouvant expliquer cette exception concernant la faible réactivité malgré un fort  $pH_{ZPC}$ .

**Tableau 20** :  $pH_{ZPC}$  relevés dans la littérature pour les solides purs

Solide	$pH_{ZPC}$	Sources bibliographiques
Hydroxyde d'aluminium	> 8	Lopez Valdivieso (2006)
Carbonate de calcium	> 8	Somasundaran et Agar (1967)
Goethite	~ 7	Duc et al (2003)
Silice	~ 3,5	Korah et al (2003)
Bentonite	~ 2,4	Oyanedel-Craver et Smith (2006)
Acides humiques	< 0,5	Coles et Yong (2006)

## 2.2 EVALUATION DE LA CAPACITE DES PHASES PURES A SORBER LE SELENATE PSEUDO-IRREVERSIBLEMENT

La capacité des solides à sorber de manière pseudo-irréversible le Se(VI) a été évaluée par la comparaison du  $K_{d,ap-parent}$  lors des expériences de sorption et lors des expériences de désorption (165 h). La Figure 75 représente les  $K_{d,sorption}$  et les  $K_{d,désorption}$  pour les trois concentrations en Se(VI) étudiées ( $10^{-8}$ ,  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  M) pour les différents solides purs. Le Tableau 21 représente les ratios  $K_{d,désorption}/K_{d,sorption}$  pour les différents solides.



**Figure 75** :  $K_{d,sorption}$  et  $K_{d,désorption}$  du Se(VI) sur les solides purs réactifs ; les  $K_{d,désorption}$  pour l'hydroxyde d'aluminium pH 5,2 correspondent aux valeurs minimales estimées (valeurs moyennes des répliqués) ;  $[Se(VI)] = 10^{-8}$ ,  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  M ;  $I = 3.10^{-3}$  M (NaCl) ; barres d'erreurs correspondant aux valeurs minimales et maximales des répliqués ; données numériques en annexe 6.3

**Tableau 21** :  $K_{d\text{désorption}}/K_{d\text{sorption}}$  pour les solides purs et pour  $[\text{Se(VI)}] = 10^{-8}$ ,  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  M

	$[\text{Se(VI)}] = 10^{-8}$ M	$[\text{Se(VI)}] = 10^{-6}$ M	$[\text{Se(VI)}] = 10^{-3}$ M
Hydroxyde d'aluminium pH 5,2	<b>24</b>	<b>5</b>	<b>1</b>
Hydroxyde d'aluminium pH 7,6	5±0	5±4	9±4
Goethite pH 5,4	1±1	1±0	7±3

*Valeurs en italique : valeurs minimales estimées*

Au vu de ces résultats, l'hydroxyde d'aluminium constitue une phase importante tant au niveau de sa capacité de sorption qu'au niveau de sa capacité à pseudo-irréversiblement sorber le Se(VI) et ceci quel que soit le pH. En ce qui concerne la goethite pH 5,4, son rôle sur la sorption pseudo-irréversible du Se(VI) est fortement dépendant de la concentration puisque le Se(VI) y est pseudo-irréversiblement sorbé seulement à  $10^{-3}$  M.

Concernant l'hydroxyde d'aluminium, il a été montré que le Se(VI) pouvait former des CSI à sa surface (Peak, 2006), allant dans le sens de la sorption pseudo-irréversible. En se référant aux valeurs de potentiels des demi-réactions redox, qui ont déjà été présentées dans le chapitre I (Tableau 22), le Se(VI) (ou  $\text{SeO}_4^{2-}$ ) peut être réduit par le  $\text{Fe}^{2+}$ , le Fe(0) et l'Al(0) (Peak, 2006)). Cela signifie qu'il est peu probable, d'un point de vue thermodynamique, que l'hydroxyde d'aluminium de cette étude ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  :  $\text{Al}^{3+}$ ) puisse réduire le Se(VI). Par conséquent, la seule voie de sorption pseudo-irréversible du Se(VI), au sein de ce solide, serait la formation de CSI.

**Tableau 22** : demi-réactions redox concernant le fer, l'aluminium et le séléniate en solution (extrait du Tableau 3)

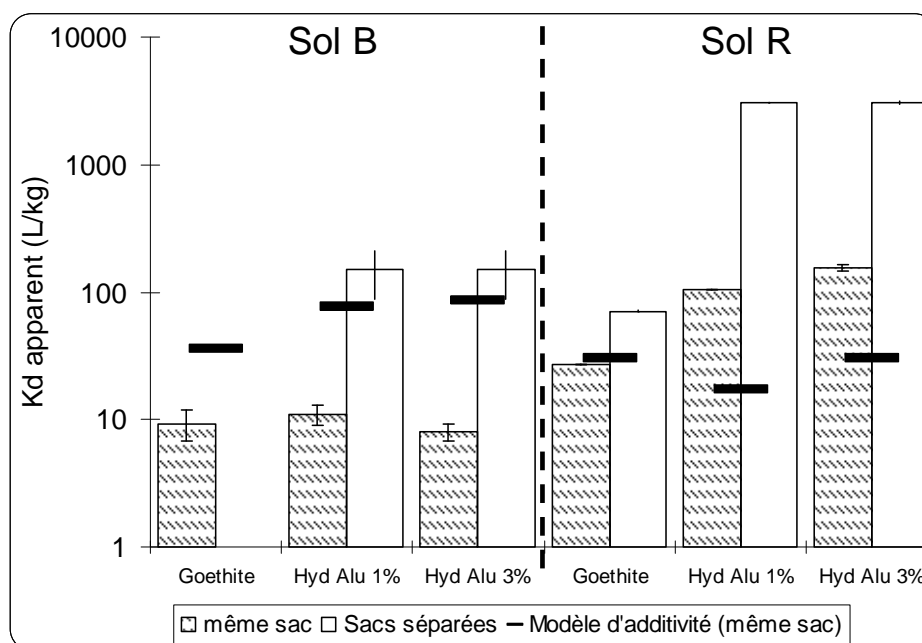
Réactions redox	$E^\circ$ (V)
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,151
$\text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	0,05
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,037
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,447
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662

En ce qui concerne la goethite, le fer y est présent sous la forme  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{FeHO}_2$ ), impliquant aussi l'absence de réduction possible du Se(VI) par ce solide, selon les valeurs des potentiels. Ceci permet de conclure que la sorption du Se(VI) sur la goethite est principalement sous la forme de CSE, lorsque la concentration en Se(VI) est inférieure ou égale à  $10^{-6}$  M dans ces conditions expérimentales.

### 3 MISE EN EVIDENCE DES INTERACTIONS SOLIDES AYANT UN ROLE SUR LA SORPTION DU SELENATE

Des mélanges de solides purs avec les deux sols ont été effectués dans le même sac à dialyse ainsi que dans des sacs à dialyse séparés dans le même batch (de type A). Cette expérience permet de mettre en évidence les interactions solide/solide directes (coating, compétitions, interactions) et les interactions solide/solide indirectes (compétition) qui peuvent avoir un rôle sur la sorption du Se(VI). En effet, comme il a été présenté dans le chapitre II, lorsque les solides sont séparés dans le même batch, seules les interactions indirectes sont observables (ex. compétition). A contrario, le mélange dans les mêmes sacs donne lieu, à la fois aux interactions directes (ex. coating) et aux interactions indirectes.

Les  $K_{d\text{apparent}}$  ont été calculés à partir des expériences pour chaque condition de mélanges. Les  $K_d$  théoriques ont été estimés à l'aide du modèle d'additivité proposé par Zuyi et Wenming (2003) (description en annexe 2.4). Les  $K_{d\text{apparent}}$ , évalués expérimentalement et théoriquement sont exposés à la Figure 76.



**Figure 76 :**  $K_{d\text{apparent}}$  issus des expériences de mélanges (165 h) et  $K_{d\text{apparent}}$  théoriques calculés à partir des  $K_{d\text{apparent}}$  évalués sur les solides seuls et des pourcentages massiques de chaque solide dans le mélange (modèle d'additivité ; valeurs moyennes des réplicats) ; l'abscisse représente les solides qui ont été mélangés aux sols respectifs ;  $[Se(VI)] = 10^{-8} M$  ;  $I = 3 \cdot 10^{-3} M$  ; barres d'erreurs correspondants aux valeurs minimales et maximales des réplicats ; données numériques en annexe 6.5

Lorsque de l'hydroxyde d'aluminium, qui est une phase porteuse importante, est mélangé dans le même sac à dialyse avec le sol B, la sorption du Se(VI) est fortement diminuée par rapport à la sorption théorique attendue (ex. pour 1% d'hydroxyde d'aluminium ajouté  $K_{d\text{apparent}}$  théorique : 159 L/kg ;  $K_{d\text{apparent}}$  expérimental : 8 L/kg). A contrario, lorsque les mélanges sont dans des sacs séparés, les  $K_{d\text{apparent}}$  expérimental et théorique sont identiques. Cela implique que cette diminution est engendrée par des phénomènes d'interactions solide/solide directes, les plus courants étant le coating, diminuant ainsi la quantité de sites potentiellement disponibles sur les deux soli-

des. Ceci est aussi le cas lorsque la goethite est mélangée avec le sol B dans le même sac à dialyse, la sorption du Se(VI) est moins importante que celle attendue.

Par contre, lorsque l'hydroxyde d'aluminium n'est pas dans le même sac à dialyse que le sol B, la sorption du Se(VI) correspond à celle attendue, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'interactions indirectes, entre le sol B et l'hydroxyde d'aluminium, qui pourraient modifier la sorption du Se(VI).

En ce qui concerne le sol R, l'ajout d'hydroxyde d'aluminium implique une forte augmentation de la sorption du Se(VI) par rapport à celle attendue, dans des sacs séparés ou dans les mêmes sacs. Par conséquent, étant donné que les cinétiques de sorption sont du même ordre de grandeur (respectivement  $3 \cdot 10^{-2}$  et  $4 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  pour l'hydroxyde d'aluminium et pour le sol R), les interactions directes et indirectes entre l'hydroxyde d'aluminium et le sol R, engendrent une modification des sites de surface des solides vers une sorption plus importante du Se(VI).

En ce qui concerne l'ajout de goethite, celle-ci n'a pratiquement pas d'impact sur le sol R, alors qu'elle est réactive dans ces conditions de pH (environ 5). Elle a cependant un rôle important sur la sorption du Se(VI) sur le sol B, alors qu'elle n'est pas réactive dans ces conditions de pH (environ 8), probablement à cause des effets de coating.

En résumé, il est difficile de pouvoir prédire le comportement du Se(VI) dans un sol, de manière générique, ne connaissant que sa composition et la sorption du Se(VI) sur chacune des phases le constituant.

## 4 EVALUATION DE LA REPARTITION DU SELENITE ET DU SELENIATE SUR LES FRACTIONS COLLOÏDALES DES SUBSTANCES HUMIQUES

### 4.1 INTRODUCTION

Bien que certains auteurs considèrent que les substances humiques (SH) soient une des phases porteuses importantes du sélénium (Abrams et al., 1990; Wright et al., 2003; Zhang and Moore, 1996), peu d'études ont été réalisées sur les interactions directes de substances humiques vis-à-vis du sélénium (Bruggeman et al., 2007; Kamei-Ishikawa et al., 2007). Pourtant, comme cela a été présenté dans le chapitre I, les SH peuvent être solubilisées et par conséquent, peuvent être une source de remédiation du Se sorbé dessus.

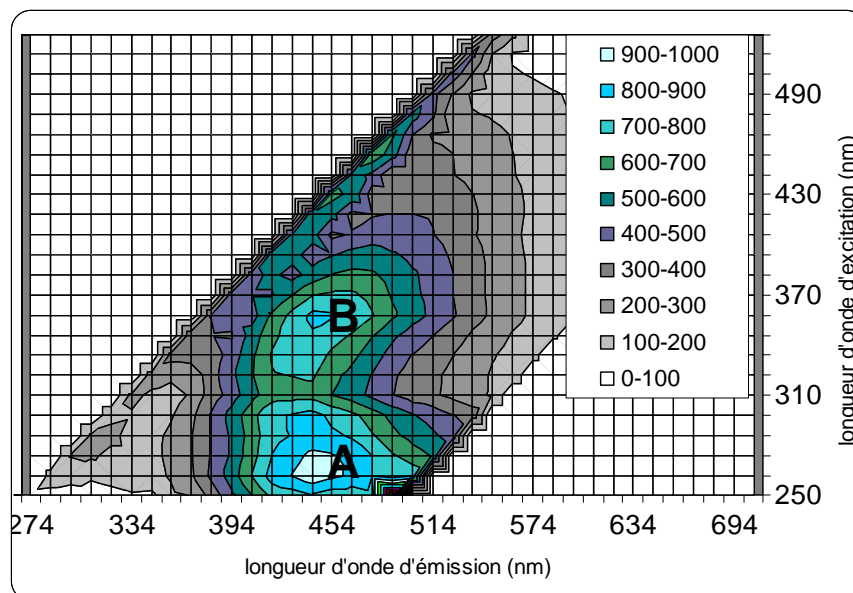
En condition anoxique, sur des SH naturelles extraites d'argilites, Bruggeman et al (2007) observent une interaction directe entre le sélénite et les SH et pas d'interactions entre le séléniate et les SH sur la fraction particulaire ( $> 0,22 \mu\text{m}$ ). Dans ce sens, le rôle des SH sur la sorption du Se(VI) serait quasi nul sur la fraction particulaire. Cependant, le transport colloïdal fait partie des processus importants de mobilisation de radionucléides dans les sols (Kurozawa and Ueta, 2001) et aucune étude n'a encore été effectuée pour caractériser la sorption du Se(VI) au sein des SH colloïdales. Dans le chapitre IV, il a été montré que le sol B pouvait jouer le rôle de promoteur de la réduction du Se(VI) en Se(IV). Dans ce cas, le rôle des SH pourrait devenir prépondérant sur la mobilité du Se, puisque le Se(IV) posséderait une affinité envers ces dernières.

La présence des SH dans un sol peut aussi constituer un apport nutritif pour les microorganismes. Dans ce sens, elles favoriseraient l'activité microbienne qui peut engendrer une réduction du Se(VI) en Se(IV) (et/ou Se(0)). Cela favoriserait la sorption de manière pseudo-irréversible du Se (Se(IV) ou Se(VI)) sur les SH. Néanmoins la mobilité du Se devient dépendante de la mobilité des SH sur lesquelles il est fixé. Dans ce chapitre, la réactivité des SH est étudiée vis-à-vis du Se(IV) et du Se(VI).

Afin de mettre en évidence la répartition du Se(IV) et du Se(VI) au sein des différentes fractions colloïdales, des expériences de sorption puis d'ultrafiltrations ( $0,2 \mu\text{m}$ , 100, 30 et 5 kDa) ont été réalisées en batchs « classiques » sur des SH naturelles. Par conséquent, le fractionnement en taille correspondait respectivement à  $0,2$  ;  $5 \cdot 10^{-2}$  ;  $1,5 \cdot 10^{-2}$  et  $2,5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$  pour les ultrafiltres  $0,2 \mu\text{m}$ , 100, 30 et 5 kDa. De plus, dans le but de caractériser l'environnement du Se sorbé sur les SH, la visualisation au microscope électronique à transmission du Se sorbé et la caractérisation élémentaire de son environnement ont été réalisées à l'aide d'une sonde EDX.

## 4.2 VERIFICATION DE LA QUALITE DES SH AU COURS DES ULTRAFILTRATIONS

Avant d'évaluer la répartition du Se au sein des différentes fractions des SH particulières, il est nécessaire de s'assurer que l'ultrafiltration ne cause pas une dénaturation des SH. Pour cela, un spectre 3D de fluorescence a été effectué afin d'identifier les fluorophores caractéristiques des SH (Figure 77).



**Figure 77** : Spectre 3D de fluorescence des suspensions SH/Se(IV) [Se(IV)] =  $10^{-4}$  M ; valeurs normalisées d'intensité de fluorescence ; SH totales 568 mg/L ; moyennes sur les répliquats du total pour  $n = 3$ . A et C correspondent aux deux fluorophores caractéristiques des SH naturelles utilisées

Deux fluorophores  $\lambda_{ex}/\lambda_{em} \approx 262/442$  nm et  $\lambda_{ex}/\lambda_{em} \approx 358/442$  nm peuvent être visibles, les couples  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$  étant relativement proches de ceux obtenus par Mounier et al (1999) dans une eau naturelle du bassin amazonien ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em} \approx 260/445$  nm et  $\lambda_{ex}/\lambda_{em} \approx 350/445$  nm). Les deux fluorophores observés correspondent respectivement aux fluorophores A et C classiquement observés dans les substances humiques. Ces deux fluorophores sont présents dans l'ensemble des échantillons analysés.

Le ratio  $\frac{I_A}{I_C}$ , qui correspond au ratio des intensités des deux fluorophores a été utilisé comme valeur représentative de la qualité des SH. Un ratio  $> 1$  correspond à la prédominance de fluorophores de type A ayant un caractère plus fulvique et une valeur  $< 1$  correspond à la prédominance de fluorophores de type C ayant un caractère plus humique (Mounier et al., 1999).

La Figure 78 représente les ratios d'intensités pour les différents seuils de coupures utilisés lors des ultrafiltrations. Les valeurs des ratios ne sont pas significativement différentes pour les différentes fractions supérieures à 5 kDa (mise en évidence à l'aide d'un test de Fisher ; (Fisher, 1955)). Par conséquent, les ultrafiltrations n'ont pas d'impacts sur la qualité des SH.

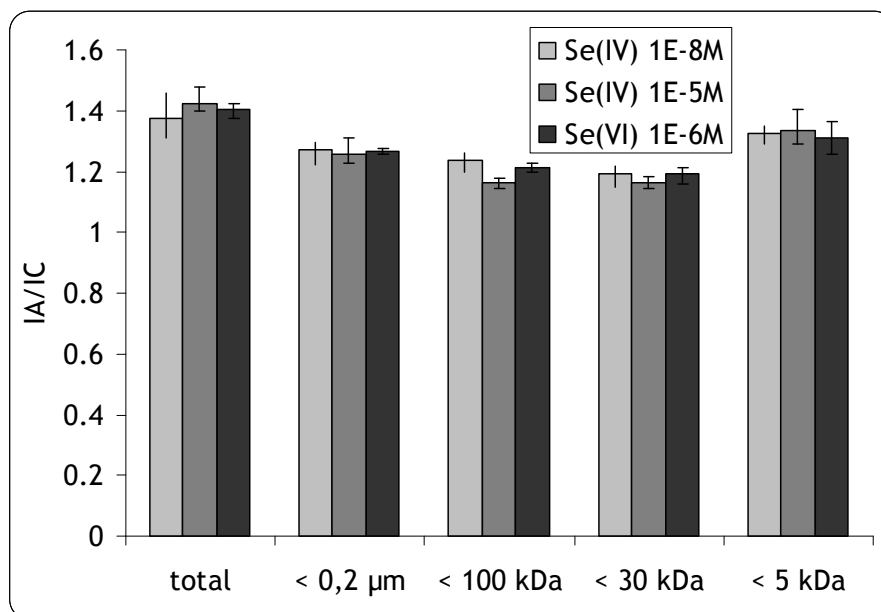


Figure 78 : Ratio  $I_A/I_C$  pour les différents seuils de coupure et pour différentes concentrations en Se(IV) et Se(VI) (valeurs moyennes des répliqués) ;  $[\text{Se(IV)}] = 3,4 \cdot 10^{-5}$  et  $1,8 \cdot 10^{-7}$  M ;  $[\text{Se(VI)}] = 2,7 \cdot 10^{-6}$  M ; SH totales sur les trois expériences 600 mg/L ; barres d'erreurs correspondant aux valeurs minimales et maximales des répliqués

### 4.3 DETERMINATION DE LA DISTRIBUTION DU SELENIUM AU SEIN DES DIFFERENTES FRACTIONS DE SH

La Figure 79 présente la répartition du carbone organique (CO) au sein des différentes fractions ultrafiltrées. 59 % du CO se retrouve dans la fraction particulaire, 20 % dans la fraction colloïdale (comprise entre 0,2  $\mu\text{m}$  et 5 kDa) et 21 % dans la fraction dissoute (inférieure à 5 kDa). Les proportions en CO dans les différentes fractions restent inchangées dans les trois expériences (non représenté).

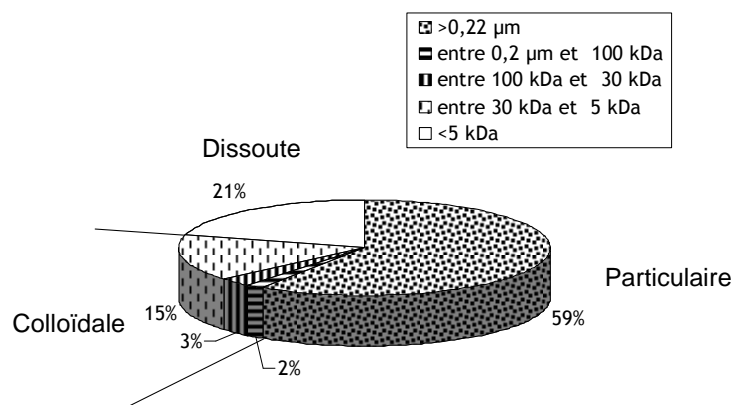
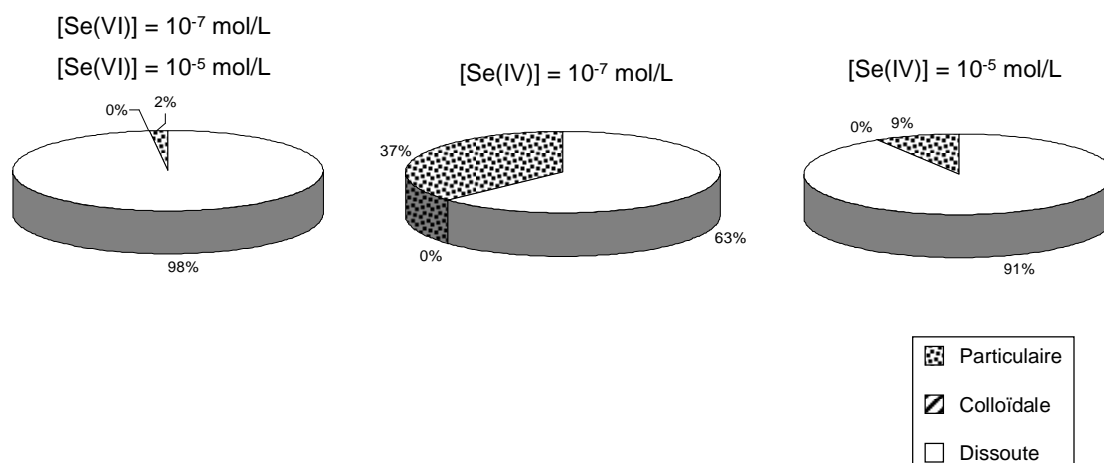


Figure 79 : pourcentage de CO dans les différentes fractions après ultrafiltration ;  $[\text{Se(IV)}] = 1,8 \cdot 10^{-7}$  M ; pH = 5 ; SH totales = 602 mg/L ; valeurs moyennes des répliqués

En ce qui concerne le Se(VI), près de 98 % est présent dans la fraction dissoute (< 5kDa), par conséquent, il ne possède peu d'affinité envers les SH colloïdales et particulaires (Figure 80). A contrario, pour le Se(IV), quelle que soit sa concentration initiale ( $1,8 \cdot 10^{-7}$  M ou  $3,4 \cdot 10^{-5}$  M), le Se(IV) est présent dans seulement deux fractions à l'état stationnaire (au bout de 48 h de réaction ; étude cinétique en annexe 5.4.1) : la fraction particulaire et la fraction dissoute (Figure 80).



**Figure 80** : Répartition du Se(IV) dans les différentes fractions des SH ( $[Se] = 3,4 \cdot 10^{-5}$  et  $1,8 \cdot 10^{-7}$  M ; SH totales = 600 mg/L ; valeurs moyennes des réplicats

La différence de fractionnement observée entre les expériences réalisées à  $10^{-7}$  M et à  $10^{-5}$  M peut être attribuée à une saturation des sites de sorption du Se(IV) sur les SH particulaires. Celle-ci est atteinte pour une concentration en solution initiale de  $10^{-5}$  M (résultats exposés en annexe 5.4.2). Cependant, malgré une saturation de ces sites, aucune sorption de Se(IV) n'est observée sur la phase colloïdale, bien que celle-ci comporte près de 20 % de CO. Par conséquent, la sorption du Se(IV) sur les SH semble spécifique sur les SH particulaires et dans le paragraphe suivant, l'environnement de sorption a été déterminé afin d'identifier les phases sur lesquelles le Se(IV) est sorbé.

#### 4.4 DETERMINATION DE L'ENVIRONNEMENT DU SELENIUM SORBE SUR LES SH PARTICULAIRES

La visualisation au MET de l'environnement du Se n'a été possible que pour les concentrations les plus fortes en Se (de l'ordre de  $10^{-3}$  M). Les observations ont montré des granules de Se quasiment purs (Figure 81 a et c). Les hauteurs des pics du spectre EDX sont données en intensité relative. L'osmium, le cuivre et l'arsenic sont des éléments issus du protocole expérimental d'échantillonnage pour la visualisation au MET. Le chlore vient du NaCl ajouté pour stabiliser la force ionique. Au vu du spectre, il semblerait donc que le Se(IV) précipite à la surface des SH sous forme de Se(0). Ce type d'association SH/Se(IV) a été évoqué par Bruggeman et al (2007), ces auteurs suggérant la possibilité que cette réaction soit catalysée par du Fe(III). Ceci a aussi été montré par SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive Spectrometry) par Coppin et al (2009) après contamination par du Se(IV) d'une matière organique particulaire naturelle, où des zones de sorption plus importante du Se étaient localisées autour du fer.

Les images MET (Figure 81 a et b) ont montré différents « organites » présents dans les culots de SH. Le premier, qui n'a pu être identifié (ni bactérie, ni algue) contient de l'Al, Si, Fe et du Mg (Figure 81, 1) et semble être la cause de la précipitation du Se. Cette composition semble être celle d'une argile, bien que la structure circulaire ne soit pas une caractéristique des argiles (arrangement en feuillet). Par contre, cela irait dans le sens de Charlet et al (2007), qui ont montré que le Se(IV) pouvait être réduit au sein d'une montmorillonite suite à la formation



d'un complexe ternaire argile-fer-Se(IV). La seconde structure (Figure 81, 2) contient principalement du calcium et ne semble pas réagir avec le sélénium.

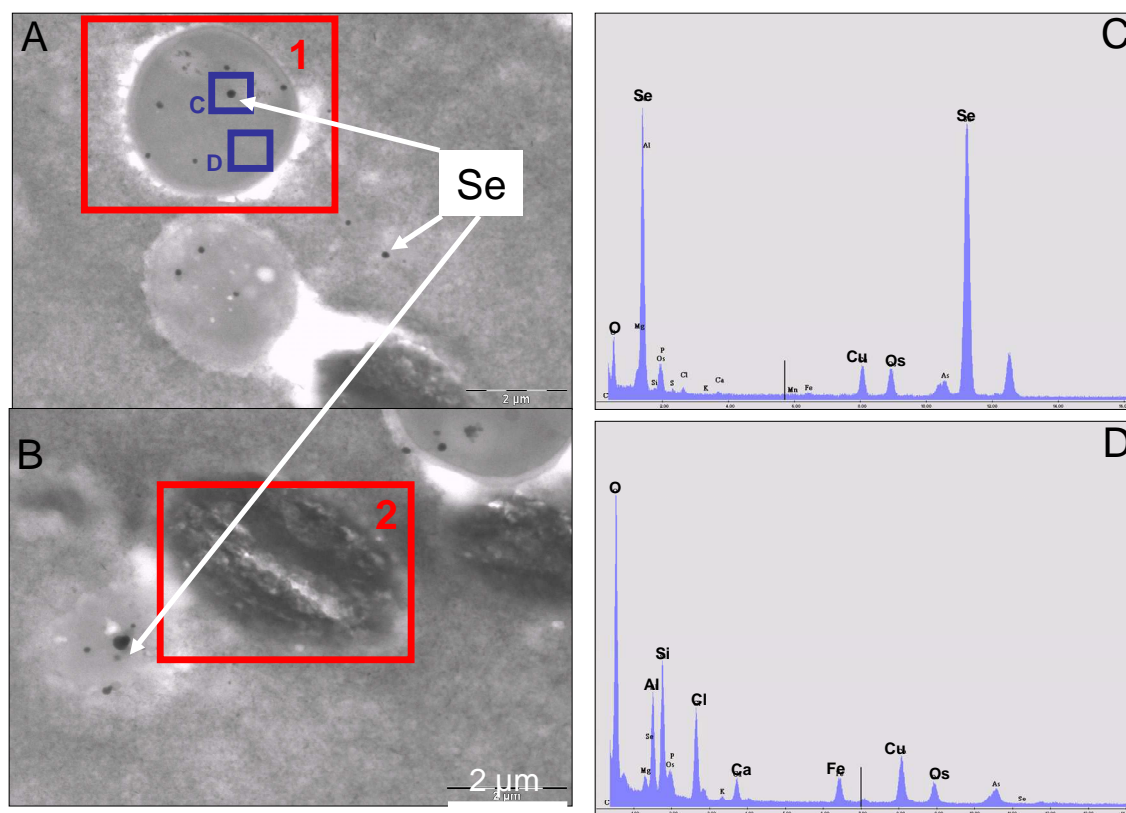


Figure 81 : Image au MET de substances humiques particulières a) et b) et spectre EDX des zones spécifiées c) et d) ; 1 et 2 : organites

Ces observations permettent d'étayer le fait que le sélénite précipite à la surface des SH par l'intermédiaire de structures qui ne sont pas organiques. Bruggeman et al (2005) ont montré par diffraction des rayons X que le sélénite sorbé sur de la pyrite, en présence d'argilites contenant des SH, était aussi réduit sous forme de Se(0).

La présence d'espèces catalysant l'interaction Se(IV)/SH permettrait d'expliquer les différences de réactivité observées entre les SH particulières et colloïdales. En effet, le dosage élémentaire des différentes fractions de SH (particulières, colloïdale et dissoute) a montré que le Fe, le Mg et l'Al étaient quasi exclusivement présents dans la fraction particulaire ( $\approx 100\%$ ) (Figure 82). Ces résultats, en accord avec ceux obtenus au MET, signifieraient qu'un, ou plusieurs de ces éléments catalyseraient la réaction de précipitation.

Le Mn présent de façon significative dans la fraction soluble et particulaire, pourrait aussi être un candidat potentiel à la catalyse de la réaction. Cependant, cet élément n'étant pas présent sur les spectres EDX, il semble un moins bon candidat. L'analyse élémentaire montre qu'une éventuelle substitution du soufre par le Se est probable. En effet, le soufre est également réparti dans les trois fractions et bien qu'une substitution du S par du Se(IV) ne puisse être directement quantifiée (environ 0,02 % maximum du S pourrait être substitué par le Se), ce phénomène pourrait expliquer la différence de réactivité entre les SH particulières et colloïdales.

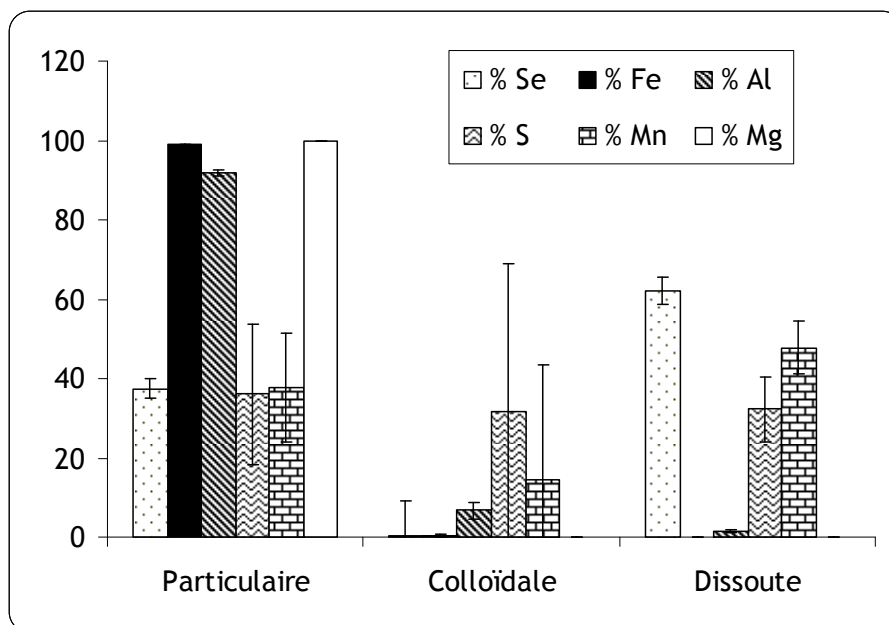


Figure 82 : Pourcentage de Se, Fe, Al, S, Mn et Mg dans chaque fraction (particulaire, colloïdale et dissoute) proportionnellement à la teneur totale ;  $[Se(IV)=1,8 \cdot 10^{-7} M$  ; SH totales = 609 mg/L ; erreurs calculées à partir des erreurs sur les mesures par ICP-AES (écart-type sur 5 mesures simultanées)

## **5 CONCLUSION**

Parmi les solides réactifs, l'hydroxyde d'aluminium semble être le plus important par rapport (i) à sa réactivité sur une large gamme de pH (5 à 8) et (ii) par rapport à sa capacité à sorber le Se(VI) pseudo-irréversiblement. En effet, contrairement à la goethite, quel que soit le pH dans la gamme de 5,2 à 8, celui-ci peut sorber le Se(VI), tandis que la goethite ne peut sorber le Se(VI) qu'à pH bas.

Par analogie avec le sol B dont le pH est de 8, dans les conditions où l'Al serait sous la forme hydroxyde et le fer sous la forme goethite, seul l'Al sorberait le Se(VI) ce qui resterait cohérent avec le fait que quasiment la totalité du Se(VI) sorbée par des mécanismes abiotiques est pseudo-irréversible (chapitre IV). Cependant, il faut aussi prendre en compte la spéciation du métal présent dans le sol, car pour le sol R, qui a un comportement différent du sol B, celui-ci possède aussi de l'Al et du Fe, dans des proportions relativement similaires (respectivement  $7,43 \cdot 10^4$  et  $4,27 \cdot 10^4$  mg/kg pour le sol B et  $5,29 \cdot 10^4$  et  $3,46 \cdot 10^4$  mg/kg pour le sol R). Le pH du sol R est de 5,2, par conséquent, le Se(VI) devrait pouvoir se sorber sur le Fe et l'Al et une sorption pseudo-irréversible devrait avoir lieu. Pourtant, le Se(VI) est réversiblement sorbé sur le sol R, signifiant qu'il n'est pas possible de raisonner uniquement à partir de la composition élémentaire des sols pour pouvoir évaluer, de manière générique, leur réactivité envers le Se(VI).

Outre la spéciation des éléments présents dans les sols, les interactions directes (coating, compétitions, effet promoteur) et les interactions indirectes entre les phases d'un sol, rendent aussi difficile l'évaluation de la sorption du Se(VI) par rapport à la composition élémentaire du sol. Ceci a pu être montré lors de mélanges d'hydroxyde d'aluminium et de goethite avec les sols, dans des sacs séparés et dans les mêmes sacs. La présence d'hydroxyde d'aluminium dans le sol B engendre une diminution de la sorption du Se(VI), par rapport à la sorption attendue, lorsqu'il est présent dans le même sac. Tandis que la sorption est similaire à celle attendue lorsqu'il est présent dans le même batch que le sol B mais dans un sac séparé. A contrario, pour le sol R, l'hydroxyde d'aluminium engendre une augmentation de la sorption par rapport à celle attendue, quelles que soient les conditions. Concernant la goethite, lorsqu'elle est présente dans le même sac que le sol B et R, elle engendre respectivement une diminution et une similitude par rapport à la sorption attendue. Tandis que lorsqu'elle est présente dans le même batch mais séparé par un sac à dialyse, elle engendre une augmentation de la sorption avec le sol R.

Concernant la réactivité des SH avec le sélénium, celle-ci dépend non seulement de la spéciation de ce dernier (Se(IV) et Se(VI)) et éventuellement de la taille des substances humiques, mais aussi de la présence de cations métalliques permettant de catalyser une réaction de précipitation à la surface des SH. Ainsi, le Se(IV) est sorbé sur la fraction particulaire des SH avec un maximum de  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol de Se/kgC<sub>org.</sub>, un état stationnaire étant atteint au bout de 48 heures. Suivant les concentrations utilisées, de 9 à 37 % du Se(IV) se retrouve ainsi associé à la fraction particulaire. Aucune sorption n'est observée sur la phase colloïdale. Les analyses MET-EDX et élémentaires, ont montré la présence de Fe, Al, Mg et Si seulement dans la fraction particulaire et aussi à proximité de granules quasi-purs de Se. La différence de réactivité des SH colloïdales et particulaires serait donc expliquée par la présence de ces cations catalyseurs. Contrairement au Se(IV), la totalité du Se(VI) se retrouve dans la fraction dissoute. L'existence de phases minérales intermédiaires impliquées dans la sorption du Se sur les SH expliquerait aussi la différence de réactivité entre Se(IV) et Se(VI). En effet, ce dernier ne serait pas réduit en Se(0) et les SH

seraient des compétiteurs à l'association du Se(VI) avec ces pseudo-phases minérales amorphes (c.f. chapitre IV paragraphe 5).

Ainsi, les substances humiques peuvent avoir un double rôle de vecteur de dispersion du polluant. En cas de réduction du Se(VI) en Se(IV), ce dernier peut se sorber sur les organométalliques qui sont potentiellement mobiles suivant le pH. De plus, concernant le séléniate, la matière organique entre en compétition avec ce dernier vis-à-vis des phases minérales (ex. coating : comme cela a été montré dans le chapitre III paragraphe 5), maintenant le séléniate sous sa forme soluble.



# CHAPITRE VI : CONFRONTATION DES MODELES CINETIQUES ET KD POUR DECRIRE LE COM- PORTEMENT DU SELENIATE DANS UN SCÉNA- RIO DE CONTAMINATION D'HORIZON SURFA- CIQUE DE SOL

## 1 PRESENTATION DU SCENARIO DE CONTAMINATION D'UN SOL PAR DU SELENIUM 79 ISSU DES CENTRES DE STOCKAGE PROFOND

Dans ce chapitre, un scénario de contamination d'un sol de surface par du  $^{79}\text{Se(VI)}$  issu de la nappe phréatique avoisinant les centres de stockage a été proposé par l'ANDRA (Figure 83).

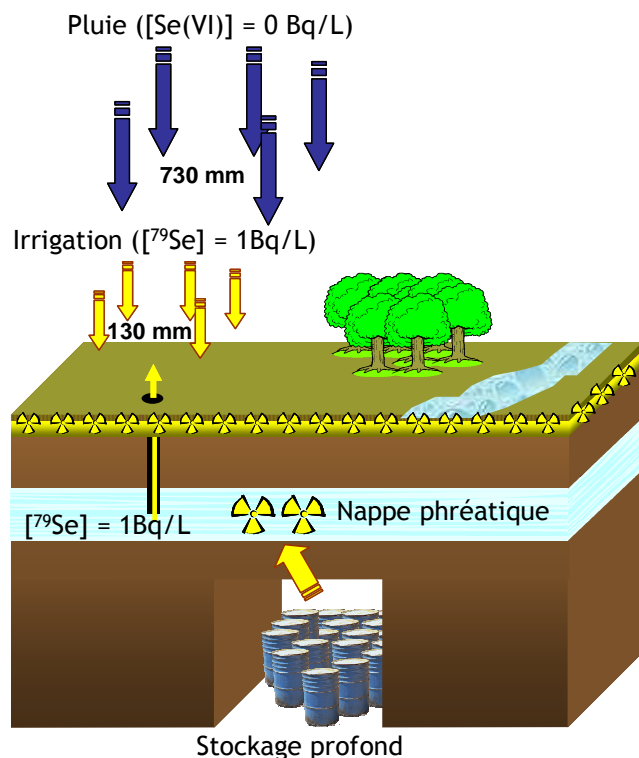
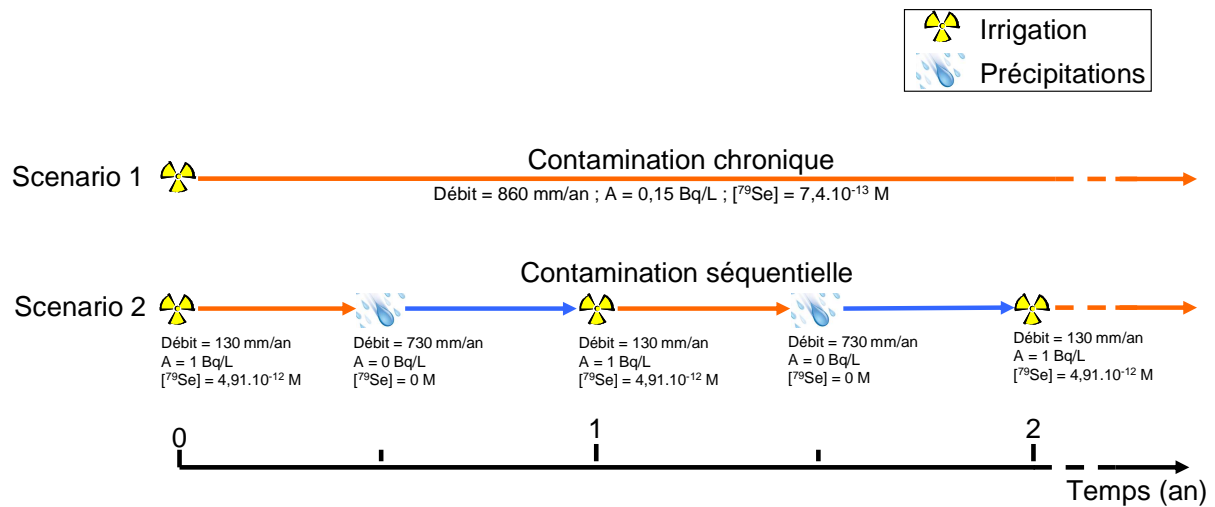


Figure 83 : schéma du scénario proposé par l'ANDRA

Comme cela a été présenté en introduction, en cas de fuite, le  $^{79}\text{Se(VI)}$  pourrait être présent dans le sol de surface via l'irrigation des champs par pompage des eaux de nappes phréatiques contaminées. Il a été considéré que les paramètres bio-physicochimiques étaient constants et qu'il n'y avait pas d'apport en matière organique, pas de plantes, ni de culture et d'animaux. Concernant le  $^{79}\text{Se}$ , il a été considéré que le terme source était uniquement le

centre de stockage (pas de Se stable environnemental). Deux scénarii de simulation ont été proposés : l'un où la contamination est chronique et l'autre où la contamination est séquentielle (Figure 84).



**Figure 84** : schéma des séquences de de contamination du sol de surface utilisées

Dans le cas d'une contamination chronique, l'apport en  $^{79}\text{Se(VI)}$  a été moyenné sur une année et un flux d'irrigation unique correspondant à 860 mm (730 + 130 ; ou 860 L/m<sup>2</sup>/an) a été considéré (Activité : 0,15 Bq/L ; concentration  $7,4 \cdot 10^{-13}$  M).

Dans le scénario correspondant au cas d'une contamination séquentielle, la simulation comprenait deux étapes : (i) étape d'irrigation (130 mm/an) avec la solution contenant le  $^{79}\text{Se(VI)}$  (Activité : 1 Bq/L ; concentration  $4,91 \cdot 10^{-12}$  M) et (ii) étape de lessivage (730 mm/an) due aux précipitations (Activité : 0 Bq/L ; concentration : 0 M). Pour cela des cycles de 12 mois avec 6 mois de contamination et 6 mois de rinçage ont été simulés sur un période de 10000 ans. Dans ce dernier cas la quantité de  $^{79}\text{Se(VI)}$  apportée par année est la même que pour le scénario de contamination chronique.

## 2 PRESENTATION DES MODELES ET DES PARAMETRES UTILISES POUR LES SIMULATIONS

### 2.1 LES MODELES UTILISES POUR SIMULER LE DEVENIR DU SELENIATE 79 DANS LE SOL

Les simulations du devenir du  $^{79}\text{Se(VI)}$  dans le sol ont été effectuées, pour les différents scénarii présentés dans le paragraphe précédent, à l'aide d'un couplage entre un module hydrodynamique et d'un module chimique. Le modèle peut être schématisé en considérant trois types de flux, (i) un flux entrant de  $^{79}\text{Se(VI)}$  dans la couche de sol, (ii) un flux sortant de  $^{79}\text{Se(VI)}$  de la couche de sol et (iii) un flux de sorption du  $^{79}\text{Se(VI)}$  dans le sol, soit de manière réversible, soit de manière pseudo-irréversible en fonction du module chimique utilisé (Kd ou cinétique ; Figure 85).

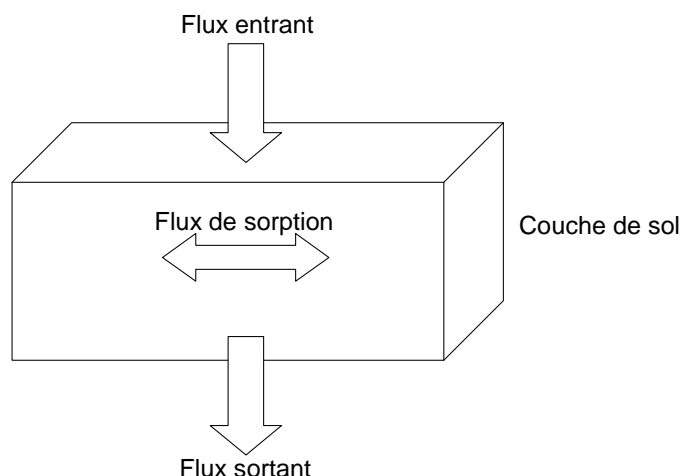


Figure 85 : schéma de construction du modèle de simulation du devenir du  $^{79}\text{Se(VI)}$  dans le sol

Les modules chimiques utilisés sont le modèle Kd ainsi que le modèle cinétique (proposé dans cette étude) présenté dans le paragraphe 4.1 du chapitre I. Tandis que l'apport en  $^{79}\text{Se(VI)}$  dans une couche de sol a été simulé à l'aide de l'Équation 42.

Équation 42

$$F_{entrant} = Q \times C_{entree} \times S$$

Q : débit (mm/an ou L/m<sup>2</sup>/an)

C<sub>entrée</sub> : concentration en  $^{79}\text{Se(VI)}$  dans la solution entrante (M)

S : surface de sol considérée (m<sup>2</sup>)

Les valeurs de débits et de concentrations sont variables en fonction du scénario considéré. Par exemple, lors du scénario de contamination séquentielle, durant les 6 mois de contamination : Q = 130 mm/an et C<sub>entrée</sub> = 4,91.10<sup>-12</sup> M. Tandis que durant les 6 mois de précipitations : Q = 730 mm/an et C<sub>entrée</sub> = 0 M.

Concernant le flux sortant, il a été considéré qu'il ne dépendait que de l'hydrodynamique et de la sorption du Se(VI) au sein du sol. Les autres sources de sortie du système, pouvant avoir lieu dans l'environnement (phy-



to-extraction, perte par écoulement de l'eau en dehors du système, etc.), n'ont pas été pris en compte. Le flux de sortie est alors uniquement dépendant du flux de sorption, qui conditionne la concentration en solution sortante de la couche de sol considérée (Équation 43).

Équation 43

$$F_{\text{sor tant}} = Q \times C_{\text{solution}} \times S$$

$C_{\text{solution}}$  : concentration en  $^{79}\text{Se(VI)}$  dans la solution du sol (M)

Les simulations ont été effectuées à l'aide d'un logiciel de modélisation dynamique de flux, reposant sur la méthode Monte-Carlo (Goldsim pro 8) et dont la méthodologie est présentée en annexe 3.

## 2.2 PARAMETRES DE SIMULATION

A la demande de l'ANDRA, les simulations présentées dans les paragraphes suivants ont été effectuées sur une surface de 1 m<sup>2</sup>, dont les caractéristiques sont référencées dans le Tableau 23.

**Tableau 23** : caractéristique de la couche de sol considérée

Densité du sol (kg/m <sup>3</sup> )	Masse de sol sec (kg)	Teneur en eau (% volumique)	Volume d'eau dans le sol (L)	Ratio m/V (kg/L)	Surface (m <sup>2</sup> )	Profondeur (m)
1300	260	50	100	2,6	1	0,2

Pour chaque scénario de contamination exposé dans le paragraphe 1 (chronique ou séquentielle), sept simulations ont été effectuées. Deux simulations ont été effectuées à l'aide du modèle cinétique (pour  $k_r^{\text{biotique}} = 0$  et  $k_r^{\text{biotique}} \neq 0$ ) et cinq simulations à l'aide du modèle Kd dont les paramètres sont référencés dans le Tableau 24.

**Tableau 24** : valeurs des paramètres du modèle cinétique et du modèle Kd utilisées pour les simulations

Modèle cinétique***		Modèle Kd	
$k_{S_1}^{\text{solide}}$ (h <sup>-1</sup> )	1,21.10 <sup>-2</sup>	Kd (L/kg)	Sources
$k_{S_{-1}}^{\text{solide}}$ (h <sup>-1</sup> )	1,28.10 <sup>-1</sup>	8	Expérience réacteurs (chapitre IV)
$k_r^{\text{solide}}$ (mol/kg/h)	3,65.10 <sup>-8</sup>	12	Valeur minimum (AIEA ; TRS 472)
$k_r^{\text{biotique}}$ (h <sup>-1</sup> )	2,81.10 <sup>-2</sup> ou 0	20	Valeur Se (ANDRA)
		220	Valeur moyenne (AIEA ; TRS 472)
		2100	Valeur maximum (AIEA ; TRS 472)
Pas de temps des simulations : 0,0033 an			

\*\*\* valeurs obtenues expérimentalement pour le sol B (chapitre IV)

Les valeurs des paramètres utilisées pour le modèle cinétique ont été estimées à partir d'expériences de 1 mois (paragraphe 3.3.1 du chapitre IV) et il a été considéré qu'ils n'évoluaient pas sur une période de 10000 ans. Etant donné que les mécanismes biotiques étaient majoritaires, lors de la détermination des paramètres cinétiques seulement en présence de matière organique nutritive (ex. cellulose), deux scénarii sont proposés avec le modèle cinétique : (i) les mécanismes biotiques sont pris en compte (pour  $k_r^{\text{biotique}} \neq 0$ ) et (ii) les mécanismes biotiques

sont considérés comme inexistants (pour  $k_r^{biotique} = 0$ ). Tandis que pour les valeurs de Kd, une a été choisi via les expériences en réacteur à flux ouvert pour le sol R (8 L/kg), trois correspondent à la valeur minimum, moyenne et maximum renseignée par l'AIEA pour le Se (respectivement 12, 220 et 2100 L/kg) et une correspond à la valeur préconisée par l'ANDRA pour le Se (20 L/kg). De la même manière que pour les paramètres cinétiques, il a été considéré que les coefficients Kd restaient constants durant les 10000 ans de la simulation.

Le pas de temps choisi correspond au pas de temps maximum pour lequel les modèles ne divergent pas lors des simulations.

L'ensemble de ces simulations, a permis de modéliser, selon le scénario choisi (chronique ou séquentiel), la mobilité du  $^{79}\text{Se(VI)}$  dans le sol.

### 3 SIMULATIONS DE L'EVOLUTION DES STOCKS DE SELENIATE A L'AIDE DU MODELE KD

#### 3.1 ROLE DU SCENARIO DE CONTAMINATION SUR LA SIMULATION DE L'ACTIVITE RADIOACTIVE DANS LE SOL A L'AIDE DU MODELE KD

Afin d'évaluer le rôle du scénario de contamination sur les simulations (avec le logiciel Goldsim pro) à l'aide du modèle Kd, les graphiques de la Figure 86 représentent l'évolution de l'activité radioactive dans le sol, pour les différents scénarii de contaminations présentés dans le paragraphe 1.

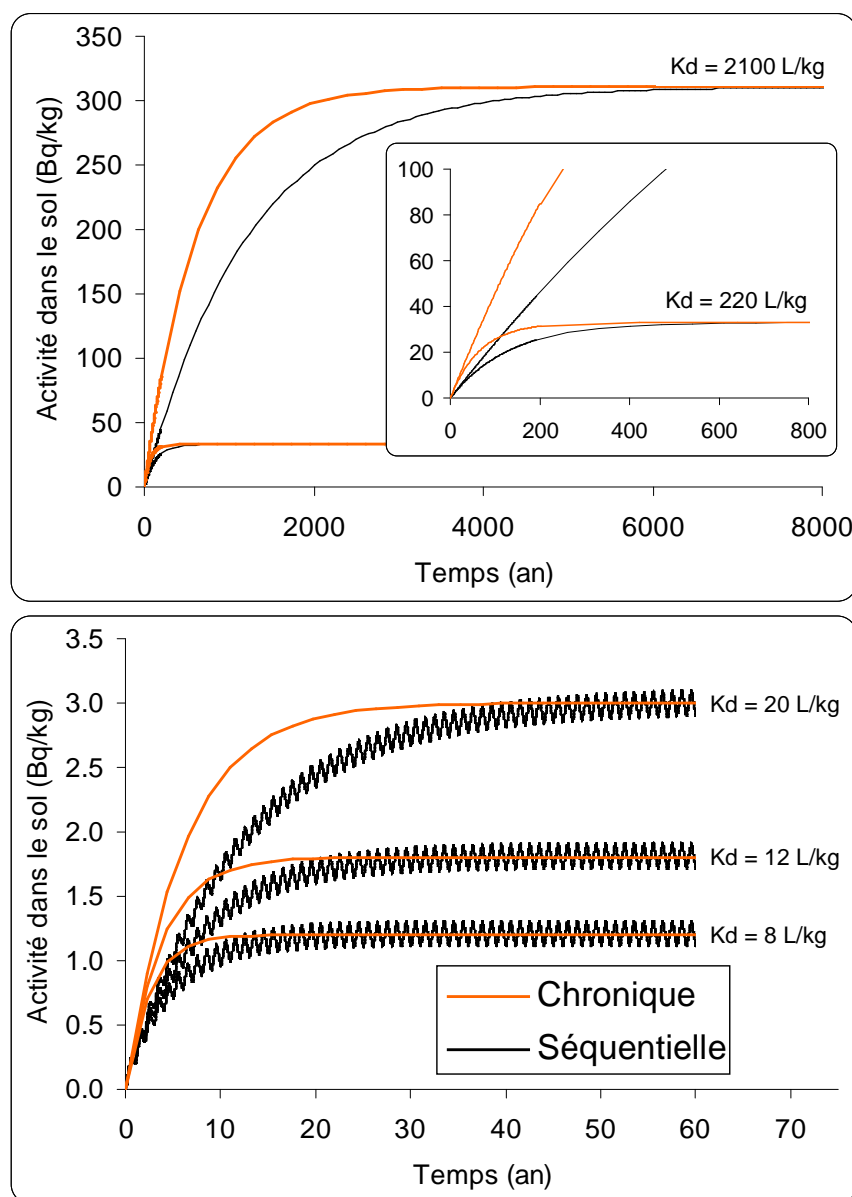


Figure 86 : simulation de l'activité radioactive du  $^{79}\text{Se(VI)}$  dans le sol à l'aide du modèle Kd

Le modèle Kd, dont l'une des hypothèses est la sorption totalement réversible, permet de constater que même en considérant le rinçage périodique du sol (scénario de contamination séquentielle), cela ne suffit pas à empêcher l'accumulation lente du <sup>79</sup>Se(VI) dans le sol.

Dans le scénario de contamination chronique, la concentration et l'activité ont été moyennées par rapport aux valeurs utilisées dans le scénario de contamination séquentielle. Il est donc cohérent de voir « osciller » la valeur d'activité dans le sol, pour le scénario de contamination séquentielle, autour de la valeur du scénario de contamination chronique, lorsque le système est à l'équilibre. L'accumulation s'effectue donc jusqu'à atteindre un état d'équilibre dont les valeurs moyennes d'activité dans le sol, pour les deux scénarii de contamination, sont identiques. Le système étant à l'équilibre au bout de maximum 7884 ans, l'activité dans le sol, sur une période de 10000 ans, est par définition identique à celle évaluée à l'équilibre pour toutes les conditions (Tableau 25).

**Tableau 25** : activité sur le sol à l'équilibre pour les simulations effectuées en contamination chronique et séquentielle

Kd (L/kg)	Temps pour atteindre l'équilibre (an)		Activité moyenne du sol à l'équilibre (Bq/kg)
	Chronique	Séquentielle	
8	10	20	1,2
12	18	36	1,8
20	35	70	3
220	300	600	33
2100	3942	7884	310

Cependant, lorsque la contamination est séquentielle, l'état stationnaire est deux fois plus lent à atteindre par rapport à une contamination chronique. Par exemple, pour une valeur de Kd égale à 2100 L/kg, l'état stationnaire est atteint au bout de 3942 ans lors d'une contamination chronique tandis qu'il est atteint au bout de 7884 ans lors d'une contamination séquentielle. Ceci résulte du scénario de contamination, puisque pour un temps donné, l'apport en <sup>79</sup>Se(VI) dans le sol est deux fois moins important, lors du scénario de contamination séquentielle par rapport au scénario de contamination chronique. Par conséquent, le choix du scénario de contamination, pour les simulations à l'aide du modèle Kd, n'a d'impact que sur le temps d'atteinte de l'état stationnaire. La valeur des stocks en <sup>79</sup>Se(VI) est identique pour un scénario de contamination chronique et pour un scénario de contamination séquentielle à l'équilibre.

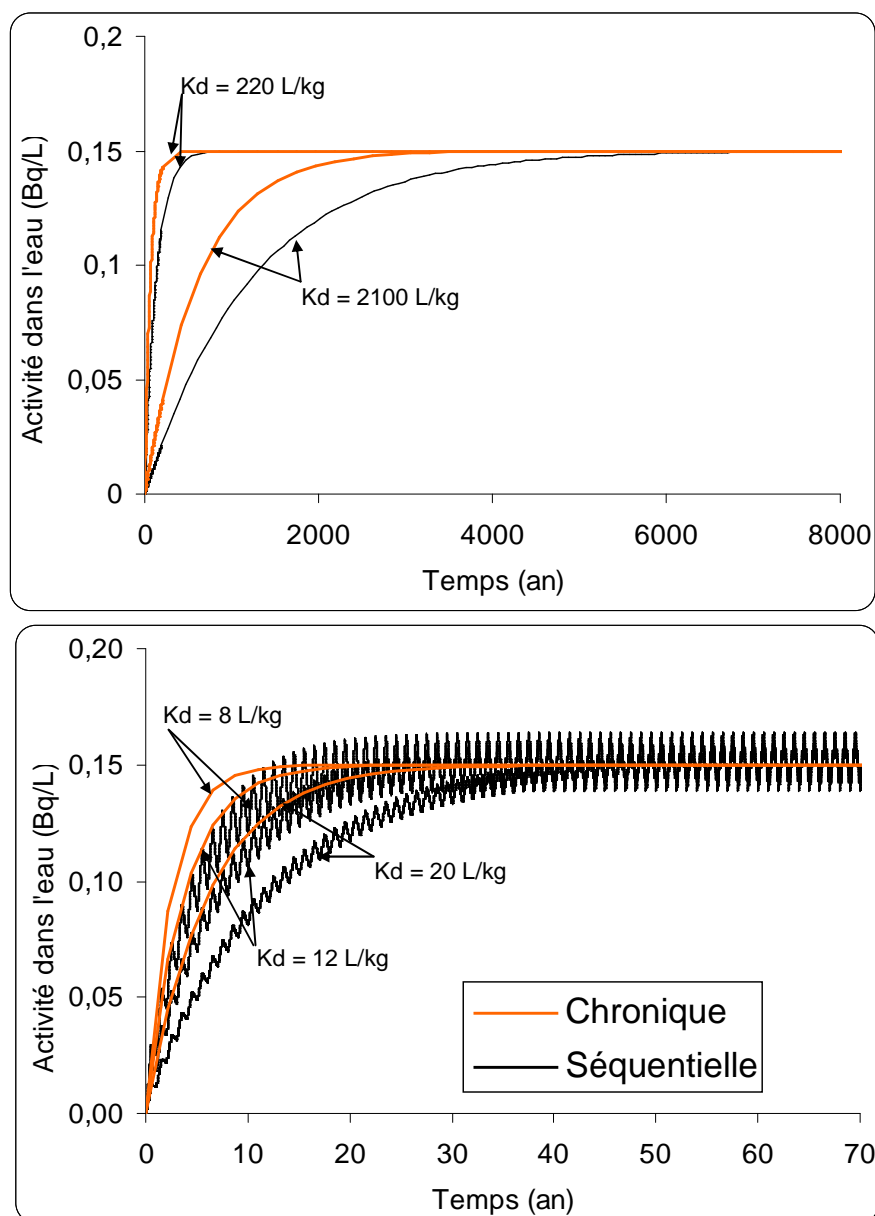
Concernant les valeurs d'activité dans le sol, celles-ci sont relativement basses par rapport au bruit de fond naturel. En effet, selon l'ANDRA les valeurs moyennes d'activité dans un sol sont de 1000 Bq/kg (tous radionucléides confondus), par conséquent, l'augmentation maximale de l'activité, issue de la sorption du <sup>79</sup>Se(VI) au sein du sol, représente au maximum 30 % du bruit de fond naturel, au bout de 3942 à 7884 ans, dans ces types de scénarii (Tableau 26).

**Tableau 26** : augmentation de l'activité radioactive dans le sol par rapport à l'activité naturelle et pour les différents scénarii de contamination simulés à l'aide du modèle Kd

Kd (L/kg)	Pourcentage d'augmentation de l'activité radioactive à l'équilibre dans le sol par rapport à l'activité radioactive naturelle
8	0,12
12	0,18
20	0,3
220	3,3
2100	31

### 3.2 SIMULATION DE L'ACTIVITE RADIOACTIVE DANS L'EAU A L'AIDE DU MODELE KD

Les activités radioactives de l'eau, sortant de la couche de sol considérée, ont été évaluées à l'aide du modèle Kd pour les différents scénarii de contamination (Figure 87).



**Figure 87** : simulation de l'activité radioactive du <sup>79</sup>Se(VI) dans la solution à l'aide du modèle Kd

De la même manière que pour l'évolution de l'activité radioactive dans le sol, le scénario de contamination séquentielle engendre un retard, sur l'atteinte de l'état d'équilibre dans l'eau, par rapport au scénario de contamination chronique.

Concernant la valeur d'activité radioactive dans l'eau, quelle que soit la valeur de  $K_d$ , celle-ci est égale à 0,15 Bq/L à l'équilibre. Selon l'ANDRA, la valeur moyenne d'activité radioactive naturelle dans les eaux de pluie correspond à 0,5 Bq/L (tous radionucléides confondus). Par conséquent, quel que soit le scénario de contamination, le mélange entre l'eau issue de la contamination, avec l'eau de pluie, n'engendre pas d'augmentation de l'activité dans les eaux par rapport au bruit de fond naturel.

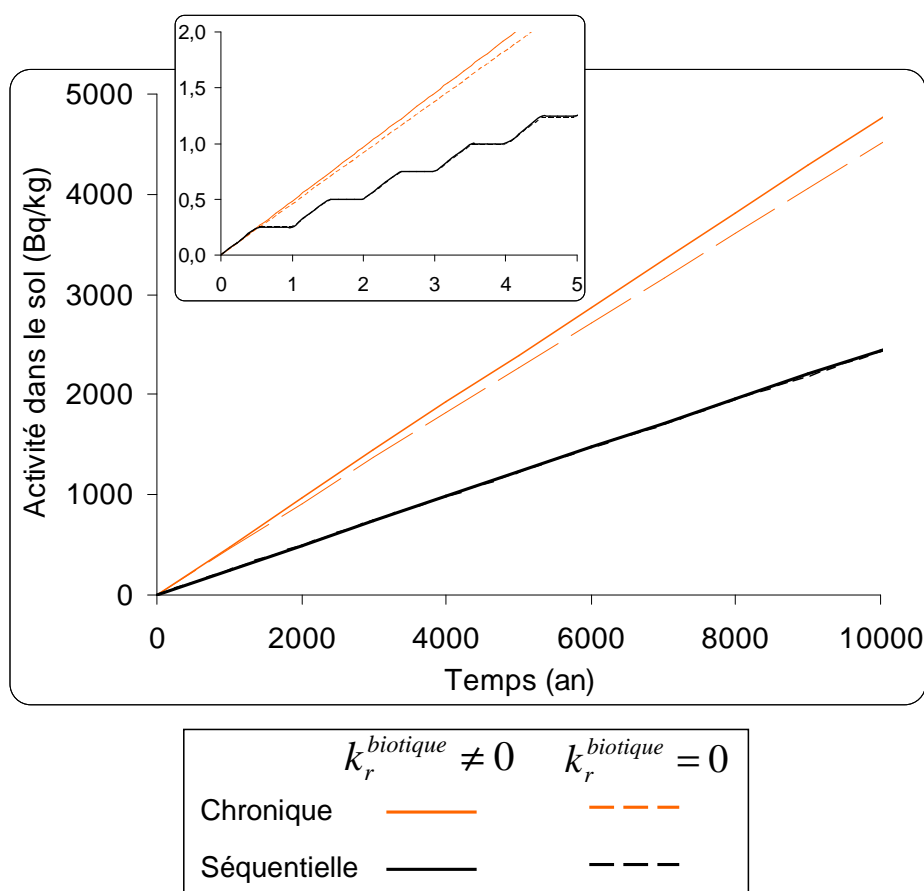
En résumé, les simulations effectuées à l'aide du modèle  $K_d$  montrent que l'activité radioactive totale dans le sol augmente d'au maximum 30 % par rapport au bruit de fond naturel à l'équilibre, pour une valeur de  $K_d$  maximale de 2100 L/kg. Tandis que l'activité radioactive totale de l'eau reste inchangée par rapport à l'activité radioactive naturelle.

Le scénario de contamination (chronique ou séquentielle) sur les simulations effectuées par modèle  $K_d$ , impacte seulement le temps d'atteinte de l'état stationnaire. En effet, celui-ci met deux fois plus de temps à être atteint dans ces conditions de débit (860 mm/an pour la contamination chronique et 730-130 mm/an pour la contamination séquentielle), pour la contamination séquentielle par rapport à la contamination chronique.

## 4 SIMULATIONS DE L'EVOLUTION DES STOCKS DE SELENATE A L'AIDE DU MODELE CINETIQUE

### 4.1 SIMULATION DE L'ACTIVITE RADIOACTIVE DANS LE SOL A L'AIDE DU MODELE CINETIQUE

De la même manière que pour le modèle Kd, les simulations de l'évolution de l'activité radioactive dans le sol ont été effectuées à l'aide du modèle cinétique pour  $k_r^{biotique} = 0$  et pour  $k_r^{biotique} \neq 0$ , dans les scénarii de contamination chronique et séquentielle. La Figure 88 représente l'évolution de l'activité radioactive dans le sol, simulée à l'aide du modèle cinétique et du logiciel Goldsim.



**Figure 88** : simulation de l'activité radioactive du  $^{79}\text{Se(VI)}$  dans le sol à l'aide du modèle cinétique pour  $k_r^{biotique} = 0$  et pour  $k_r^{biotique} \neq 0$

Contrairement au modèle Kd, l'état d'équilibre entre le sol et la solution n'est pas atteint avec le modèle cinétique durant cette période. Les simulations à l'aide du modèle cinétique montrent que l'activité radioactive dans le sol augmente jusqu'à respectivement 2400 et 4750 Bq/kg pour les scénarii de contamination séquentielle et chronique au bout de 10000 ans. L'augmentation de l'activité radioactive dans le sol serait de respectivement 240 et 475 % pour les scénarii de contamination séquentielle et chronique et sur une période de 10000 ans (Tableau 27) par rapport au bruit de fond naturel.

Le scénario de contamination joue donc un rôle majeur sur l'évaluation de l'activité radioactive dans le sol puisqu'elle est deux fois plus importante dans le scénario de contamination chronique, par rapport au scénario de contamination séquentielle.

**Tableau 27** : augmentation de l'activité radioactive dans le sol par rapport à l'activité naturelle et pour les différents scénarii de contamination simulés à l'aide du modèle cinétique

Contamination	Pourcentage d'augmentation de l'activité radioactive à l'équilibre dans le sol par rapport à l'activité radioactive naturelle
chronique	475
séquentielle	240

Les valeurs des paramètres cinétiques qui ont été utilisées pour cette simulation ont cependant été obtenues sur moins d'un mois d'expériences, qui ont été réalisées dans des conditions de laboratoire différentes des conditions environnementales. En effet, certains facteurs comme par exemple l'assèchement du sol, la présence de plantes, l'utilisation d'engrais, etc. n'ont pas été pris en compte dans le modèle cinétique.

Dans le chapitre I, il pourtant a été montré que l'assèchement d'un solide, sur lequel le Se était sorbé sous la forme de CSE, pouvait engendrer la formation de CSI en raison de la perte de la sphère d'hydratation. En cas d'irrigation puis assèchement, cela engendrerait une diminution de la fraction mobile dans le sol, augmentant la fraction pseudo-irréversiblement sorbée. Il est possible que sur le long terme, cela engendre une augmentation de la sorption du Se(VI) dans le sol, ce qui provoquerait une sous-estimation des valeurs du Tableau 27 par rapport à la réalité.

A contrario, la présence de végétaux phyto-extracteurs du Se, comme par exemple l'orge ou le moutardier, pourraient contribuer à l'appauvrissement du sol en Se dans les couches de sol accessibles aux racines (Banuelos et al., 2000). Dans ce sens, les valeurs du Tableau 27 seraient sur-estimées par rapport à la réalité, en raison d'un facteur du transfert racinaire potentiel, qui n'est pas pris en compte dans le modèle cinétique. De même que la culture de végétaux, nécessitant l'utilisation d'engrais, pourrait contribuer à l'appauvrissement du sol, sous-estimant les valeurs du Tableau 27. En effet, la présence de sulfates, potentiellement présents dans les engrais chimiques (Singh, 1991), peuvent entrer en compétition vis-à-vis des mêmes sites de sorption que le Se(VI) (Wijnja and Schulthess, 2000b). Même en cas de réduction du Se(VI) en Se(IV), les phosphates, les nitrates ainsi que les sulfates présents dans ces engrais pourraient avoir un impact sur la quantité sorbée dans le sol (Dhillon and Dhillon, 2000).

Par conséquent, l'extrapolation des simulations du comportement du Se(VI) dans le sol sur 10000 ans semble prématurée, cependant elles permettent de montrer (i) que la prise en compte de cinétiques de sorption pseudo-irréversible a un impact sur les simulations par rapport au modèle Kd, (ii) l'activité radioactive dans le sol est relativement identique pour les conditions où  $k_r^{biotique} = 0$  et pour les conditions où  $k_r^{biotique} \neq 0$ .

En effet, la prise en compte des cinétiques par rapport au modèle Kd, lequel décrit une sorption instantanée, engendre une accumulation lente dans le sol sans jamais atteindre l'état stationnaire durant les 10000 ans de la simulation. L'état stationnaire pourrait être atteint seulement dans le cas où le sol est saturé en Se, mais ce fac-

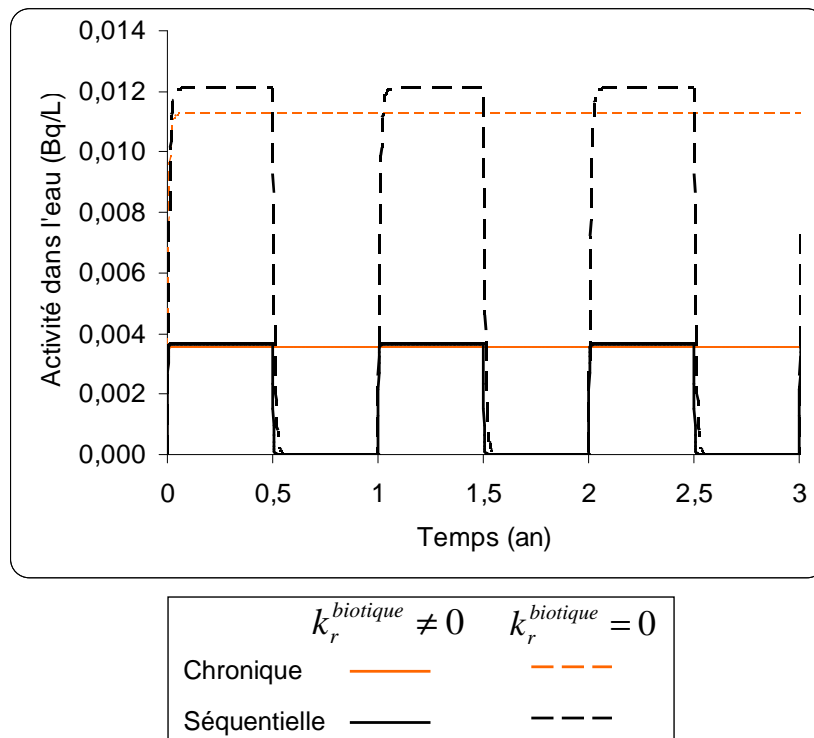


teur n'a pas été pris en compte dans les simulations, en raison de l'impertinence des valeurs de  $q(\max)_{solide}^{rev}$  et de  $q(\max)_{solide}^{p-irrev}$  évaluées lors des expériences en réacteurs à flux ouvert.

Concernant la différence d'activité radioactive dans le sol entre les conditions où  $k_r^{biotique} = 0$  et où  $k_r^{biotique} \neq 0$ , elle est en effet respectivement de 7 et 0 % pour les scénarii de contamination chronique et ponctuelle. L'évaluation du paramètre  $k_r^{biotique}$  a été effectuée, pour le sol B, dans des conditions « idéales » pour la croissance des microorganismes responsables de la sorption du Se(VI) (avec apport de cellulose). De plus, comme cela a été présenté dans le chapitre III, la sorption du Se(VI) dans le sol B, en conditions stériles ( $k_r^{biotique} = 0$ ) et en conditions non stériles et sans apport de cellulose est peu différente. Par conséquent, les simulations effectuées pour  $k_r^{biotique} = 0$  et pour  $k_r^{biotique} \neq 0$  couvrent une large gamme de conditions biotiques pouvant avoir lieu dans un sol de cette nature. Par conséquent, en considérant que les paramètres restent constants dans le sol durant 10000 ans, le rôle des microorganismes sur la sorption du Se(VI) dans le sol est peu important par rapport au rôle abiotique dans ces scénarii proposés.

## 4.2 SIMULATION DE L'ACTIVITE RADIOACTIVE DANS L'EAU A L'AIDE DU MODELE CINETIQUE

Les activités radioactives de l'eau, sortant de la couche de sol considéré, ont été évaluées à l'aide du modèle cinétique pour les différents scénarii de contamination (Figure 89).



**Figure 89** : simulation de l'activité radioactive du  $^{79}\text{Se(VI)}$  dans la solution à l'aide du modèle cinétique dans le scénario proposé par l'ANDRA

Lorsque  $k_r^{biotique} \neq 0$ , l'activité en solution n'excède pas 0,004 Bq/L. L'équilibre est atteint au bout d'un mois pour le scénario de contamination chronique tandis que l'activité varie entre 0 et 0,004 Bq/L pour le scénario de

contamination séquentielle. En effet, dans le scénario de contamination séquentielle, l'apport en  $^{79}\text{Se(VI)}$  a lieu tous les 6 mois, par conséquent, la concentration en solution augmente durant cette période. A contrario, lors de l'étape de rinçage, la concentration en solution devient très rapidement nulle en raison (i) du rinçage que cela implique et (ii) de la perte par sorption dans le sol. Lorsque  $k_r^{\text{biotique}} = 0$ , le même profil de courbe est observé pour  $k_r^{\text{biotique}} \neq 0$ .

Par conséquent, au vu de ces résultats, tout comme pour les simulations à l'aide du modèle Kd, l'activité radioactive totale (tous radionucléides confondus) dans les solutions est inférieure au bruit de fond naturel dans l'eau de pluie (0,5 Bq/L).

## 5 CONCLUSION

Les simulations effectuées dans ce chapitre ont permis de montrer que le choix du scénario de contamination ainsi que le modèle utilisé joue un rôle important (i) sur l'évaluation de l'activité radioactive totale dans le sol et (ii) sur le temps d'atteinte de l'état stationnaire du système eau/sol.

Bien que la sorption du  $^{79}\text{Se(VI)}$ , décrite à l'aide du modèle Kd, soit totalement réversible, les lessivages périodiques du scénario de contamination séquentielle n'empêcheraient pas le  $^{79}\text{Se(VI)}$  d'être sorbé dans le sol dans la gamme de valeur de Kd préconisée par l'AIEA. Quel que soit le scénario de contamination (chronique ou séquentielle), la valeur d'activité radioactive dans le sol et à l'équilibre, augmente avec la valeur du paramètre Kd. Il a été montré qu'avec la valeur maximale de Kd dans cette gamme, l'augmentation de l'activité dans le sol n'est que de maximum 30 % par rapport au bruit de fond naturel. Cependant, le temps d'atteinte de l'équilibre est deux fois plus important dans le scénario de contamination séquentielle par rapport au scénario de contamination chronique.

Dans un sol de même nature que le sol B, il a été montré avec le modèle cinétique, quel que soit le scénario de contamination, que l'équilibre entre l'eau et le sol n'était pas atteint sur 10000 ans de simulation. L'activité radioactive dans le sol serait de respectivement 2400 et 4750 Bq/kg pour les scénarii de contamination séquentielle et chronique.

De plus, il a été montré, qu'il y avait peu de différences entre les simulations effectuées pour  $k_r^{\text{biotique}} = 0$  et celles effectuées pour  $k_r^{\text{biotique}} \neq 0$ . L'évaluation du paramètre  $k_r^{\text{biotique}}$  ayant été effectuée dans des conditions « idéales » pour la croissance des microorganismes responsables de la sorption du Se(VI) dans ce type de sol, les simulations effectuées pour  $k_r^{\text{biotique}} = 0$  et pour  $k_r^{\text{biotique}} \neq 0$  seraient représentatives de l'ensemble des conditions biotiques.

Par conséquent, en considérant que les paramètres du modèle cinétique restent constants dans le sol durant 10000 ans, le rôle des microorganismes sur la sorption du Se(VI) dans le sol est peu important par rapport au rôle abiotique.

En effet, il a été considéré que les caractéristiques bio-physicochimiques du sol n'évoluaient pas dans le temps et par conséquent que les paramètres du modèle cinétique et du modèle Kd restaient constants. Cependant, de nombreux facteurs, pouvant avoir un rôle sur la sorption et l'évolution de la sorption du Se(VI), n'ont pas été pris en compte (présence de végétaux, activité anthropique, assèchement du sol, etc.). Dans ce sens, il est difficile de pouvoir prédire le comportement du  $^{79}\text{Se(VI)}$  dans le sol sans connaître l'ensemble des variations qu'il pourrait subir au cours du temps.



# CHAPITRE VII : CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES DE L'ETUDE

Cette étude a abordé la problématique du devenir du séléniate (Se(VI)) dans le sol de surface suite à un apport par une eau contaminée. Ceci présente un enjeu dans le cadre du futur stockage de matières nucléaires en couches géologiques profondes, puisque l'un des éléments, caractérisé comme étant potentiellement présent dans les eaux de pompage des nappes phréatiques avoisinant ces centres, est le sélénium 79. Le  $^{79}\text{Se(VI)}$  est l'une des formes majoritaires pouvant être présente dans l'eau de contamination. Ce dernier est radioactif et de période relativement importante ( $3,6 \cdot 10^5$  ans), il est donc nécessaire de pouvoir évaluer son comportement dans l'environnement, et surtout dans le sol, qui est un maillon important de transfert et d'accumulation de polluants dans les écosystèmes.

Actuellement, le modèle employé pour évaluer le devenir du Se(VI) dans un sol est le modèle Kd. Ce modèle considère que la sorption de l'élément est totalement réversible, linéaire avec la concentration de l'eau de contamination et instantanée. Cependant, en cas de réduction du Se(VI) en Se(IV), Se(0) et/ou en Se(-II), ou en cas de sorption de manière pseudo-irréversible, le modèle Kd présente des lacunes pour décrire l'évolution du comportement du Se dans le sol.

Dans ce sens, dans ce travail, un modèle alternatif au modèle Kd, de type cinétique, a été proposé. Afin d'étudier le rôle des microorganismes, des espèces dissoutes en solution ainsi que de la nature des phases solides, il a été choisi de décrire séparément ces phénomènes dans le modèle proposé. Pour cela, le modèle développé intègre les cinétiques de sorption du Se(VI) dans le sol selon deux mécanismes (i) biotiques (microorganismes) et (ii) abiotiques (solution + solides).

Pour répondre à cette problématique, l'étude a été réalisée sur deux sols d'intérêt, un sol basique argileux venant de Bure (Sol B ; France) et un sol acide limoneux venant de Rothamsted (sol R ; Royaume uni). Quatre axes ont ainsi été abordés :

- 1) la vérification des hypothèses associées au modèle Kd vis-à-vis de la sorption du Se(VI) sur deux sols (sol B et sol R). Ceci a permis, en complément d'une étude mécanistique de sorption, de faire le lien entre les mécanismes de sorption du Se(VI) sur les sols et la vérification des hypothèses associées au modèle Kd.
- 2) L'acquisition des paramètres cinétiques du modèle alternatif au modèle Kd à l'aide d'une méthodologie expérimentale en réacteurs à flux ouvert, spécialement mise en place pour cette étude.
- 3) L'étude des interactions du Se(VI) avec des phases porteuses potentiellement présentes dans le sol ainsi qu'avec des mélanges de phases pures avec les sols. Ceci a permis de mettre en évidence (i) les phases prépondérantes ayant un rôle important sur la sorption du Se(VI) de manière réversible et/ou pseudo-irréversible, (ii) d'identifier les interactions entre ces phases pouvant avoir un rôle sur la sorption du Se(VI) dans un sol (ex. coating).

- 4) La confrontation du modèle  $K_d$  et du modèle cinétique vis-à-vis de scénarii de contamination chronique ou séquentielle de la surface d'un sol.

## **1 RELATION ENTRE LA NATURE DE LA SORPTION DU SELENIATE DANS LE SOL ET SA MOBILITE**

### **1.1 NATURE DES COMPLEXES FORMES DANS LES SOLS ETUDIES**

L'étude de la nature des complexes formés entre le Se(VI) et les sols a été effectuée lors d'expériences en batch avec l'utilisation de sacs à dialyse dans lesquels différentes concentrations en compétiteurs ont été ajoutées.

Les compétiteurs utilisés étaient les acides humiques et les carbonates de calcium, qui peuvent entrer en compétition avec le Se(VI) pouvant être sorbé sous la forme de complexes de sphères internes (CSI). Outre la compétition qu'ils engendrent, les carbonates de calcium, présents sur les autres minéraux du sol, augmentent aussi la charge de surface ce qui a pour conséquence d'augmenter les sites de sorption sous la forme de complexes de sphères externes (CSE).

Par conséquent, l'ajout d'acides humiques dans un sol défavorise la sorption d'un élément sous la forme de CSI, tandis que l'ajout de carbonate de calcium favorise la sorption sous la forme de CSE.

Cela a permis de montrer que la sorption du Se(VI) au sein du sol B était fortement impactée par la présence d'acides humiques, tandis que sur le sol R, la présence d'acides humiques n'avait pas d'impact sur la sorption du Se(VI). De plus, la présence de carbonates de calcium dans le sol R engendrait une augmentation de la sorption du Se(VI) et n'avait pas d'impact sur la sorption du Se(VI) dans le sol B.

Par conséquent, ceci a permis de conclure que la quasi totalité du Se(VI) sorbée dans le sol R était sous la forme de CSE pour la concentration testée ( $10^{-8}$  M). Tandis que dans le sol B, la sorption était majoritairement sous la forme de CSI. L'ajout d'acides humiques à différentes concentrations dans le sol a permis d'estimer à 92 % les sites de sorption sous la forme de CSI au sein du sol B (il a été suggéré que les 8 % restant étaient sous la forme de précipités de Se(0)).

### **1.2 LIEN ENTRE LA NATURE DES COMPLEXES FORMES ET LA DESCRIPTION DE LA MOBILITE DU SELENIATE DANS LES SOLS**

La nature pseudo-irréversible des CSI a pu être confirmée lors d'expériences en batch (avec sac à dialyse) où la comparaison entre le  $K_{d_{\text{sorption}}}$  et le  $K_{d_{\text{désorption}}}$  montre que le Se(VI) était réversiblement sorbé dans le sol R pour des concentrations inférieures à  $10^{-6}$  M et qu'une fraction était pseudo-irréversiblement sorbée dans le sol B quelle que soit la concentration (de  $10^{-8}$  à  $10^{-3}$  M). La sorption du Se(VI) dans le sol R est probablement principalement sous forme de CSE et dans le sol B probablement principalement sous la forme de CSI ou sous la forme de précipités de Se(0) après réduction.

Outre le fait que la sorption du Se(VI) sous la forme de CSE peut être considérée comme réversible, il a aussi été suggéré que la cinétique de sorption sous la forme de CSE pouvait être instantanée ce qui a pu être vérifié dans le

cas de la sorption du Se(VI) au sein du sol R. Dans ce sens, en raison de la réversibilité et de l'instantanéité de la sorption du Se(VI), il a été montré que lorsque la concentration était de  $10^{-8}$  M, le modèle Kd était suffisant pour décrire sa mobilité au sein du sol R. A contrario, dans le sol B, la sorption du Se(VI) n'étant pas instantanément réversible, la sorption du Se(VI) n'a pas pu être modélisée à l'aide du seul modèle Kd dans les expériences en batch ou en réacteurs à flux ouvert. Il est nécessaire d'utiliser un modèle intégrant la notion de cinétique de sorption (modèle de Lee et al (2009) modifié ou le modèle cinétique) pour pouvoir décrire la sorption du Se(VI) dans ces expériences.

## **2 ROLE BIOTIQUE ET ABIOTIQUE SUR LA SORPTION DU SELENATE AU SEIN DES SOLS**

### **2.1 LES MECANISMES BIOTIQUES DE SORPTION DU SELENATE DANS LE SOL**

Lors des expériences de sorption réalisées en batch classique et en batch avec l'utilisation de sacs à dialyse, il a été montré que la présence de la cellulose des sacs à dialyse constituait un apport nutritif pour les microorganismes ayant un rôle sur la sorption du Se(VI) au sein du sol. La sorption du Se(VI) augmente de 95 % dans le sol B, en présence de sac à dialyse, par rapport à l'absence de sac. Dans ces conditions, le rôle biotique sur la sorption du Se(VI) dans le sol B est majoritaire.

Dans le sol B, il a été montré qu'une fraction importante de Se(VI) pouvait être réduite en Se(IV) et se retrouver en solution, les mécanismes biotiques de sorption étant majoritaires au sein du sol B, il est suggéré que la présence de Se(IV) dans la solution venait de la réduction biotique du Se(VI). La sorption du Se(VI) dans le sol B étant vraisemblablement majoritairement sous la forme de CSI cela a permis de conclure que la sorption du Se(VI) dans le sol s'effectuait en deux étapes. Le Se(VI) serait réduit en Se(IV) puis sorbé sous la forme de CSI au sein du sol. La sorption du Se(IV) n'étant pas totale, puisqu'une fraction a pu être mesurée en solution.

Concernant le sol R, étant donné que la sorption du Se(VI) est instantanément réversible, cela implique qu'il n'y a pas de transformation redox au sein de ce sol, malgré la présence de microorganismes dans le sol R.

### **2.2 LES MECANISMES ABIOTIQUES DE SORPTION DU SELENATE DANS LE SOL**

Pour le sol B, il a été montré que le Se(VI) ne pouvait pas être réduit par les espèces dissoutes en solution dans les temps expérimentaux de cette étude (maximum 1 mois). De plus, il a été montré dans les expériences en réacteurs à flux ouvert (avec confinement du sol dans un sac à dialyse), en conditions stériles, que la quasi-totalité du Se(VI), sorbée sur le sol B, l'était pseudo-irréversiblement. Par conséquent, les mécanismes abiotiques de sorption du Se(VI) dans le sol B induisent la sorption pseudo-irréversible du Se(VI) soit par réduction soit par la formation de CSI. Cependant, selon Struyk et Sposito (2001), les échanges électroniques entre le solide et un élément, peuvent s'effectuer seulement si la sorption est initialement sous la forme de CSE. Etant donné que les expériences avec l'utilisation de compétiteurs spécifiques ont montré que la sorption du Se(VI) ne s'effectuait pas sous la forme de CSE, cela signifie que les mécanismes abiotiques n'impliquent pas la réduction du Se(VI) au sein du sol B. Par conséquent, les mécanismes abiotiques de sorption pseudo-irréversible du Se(VI) au sein du sol B sont dus à la formation de CSI.

La nature des complexes formés à la surface des sols dépend fortement de la nature des phases organo-minérales présentes dans le sol. En effet, bien que la composition élémentaire des deux sols soit relativement similaire, le Se(VI) forme principalement des CSI et des CSE respectivement dans le sol B et dans le sol R.



L'ensemble des mécanismes de sorption du Se(VI) au sein des sols peut donc être résumé sur le schéma de la Figure 90.

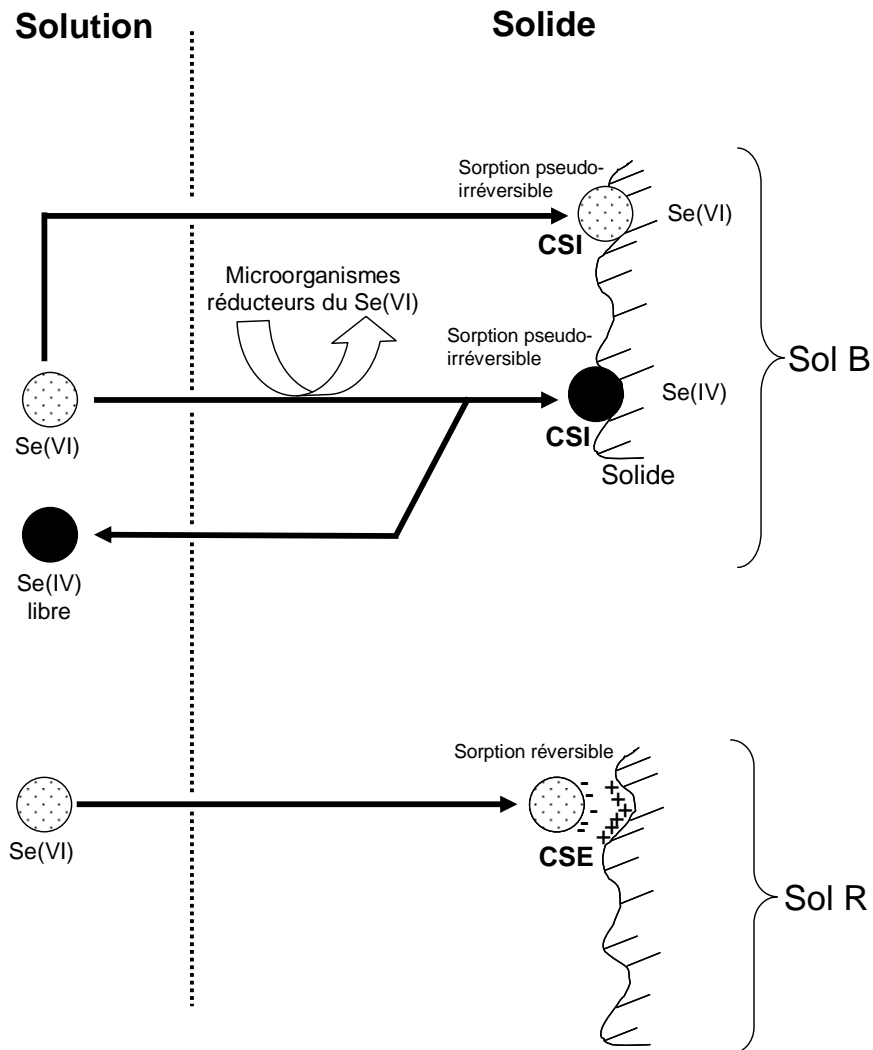


Figure 90 : schéma des mécanismes de sorption du Se(VI) au sein du sol B et R

### **3 ROLE DES PHASES ORGANIQUES ET MINERALES ET DE LEURS INTERACTIONS SUR LA MOBILITE DU SELENIATE DANS UN SOL**

#### **3.1 IDENTIFICATION DES PHASES PORTEUSES ET ROLE DES INTERACTIONS SOLIDE/SOLIDE SUR LA SORPTION DU SELENIATE**

Parmi les différentes phases pures étudiées et potentiellement présentes dans un sol, il a été montré que le Se(VI) pouvait être sorbé seulement sur les hydroxydes d'aluminium pour les pH = 5,2 et 8 et sur un oxyde de fer (goethite) pour un pH de 5,2. Concernant les carbonates de calcium, la bentonite (argile), les acides humiques et la silice, le Se(VI) n'a pas été sorbé pour des pH = 5,2 et 8. De plus, il a été montré qu'une fraction du Se(VI) sorbée sur l'hydroxyde d'aluminium l'était de manière pseudo-irréversible tandis que sur la goethite, lorsque la concentration en Se(VI) était inférieure à  $10^{-6}$  M, la sorption était totalement réversible.

Il a été montré que le Se(VI) était sorbé, selon les mécanismes abiotiques, sous la forme de CSI dans le sol B. Ceci pourrait être associé à la présence d'aluminium dans le sol qui engendrerait la sorption pseudo-irréversible du Se(VI). Cependant, bien que le sol R comporte aussi de l'aluminium, la sorption du Se(VI) y est totalement réversible. Par conséquent, il n'est pas possible d'évaluer de manière générique les mécanismes de sorption du Se(VI) au sein d'un sol, connaissant seulement sa composition élémentaire. Ceci peut s'expliquer en raison (i) du rôle de la spéciation du métal au sein du sol et (ii) des différentes interactions solide/solide ayant un rôle sur la quantité de sites disponibles vis-à-vis du Se(VI).

En effet, lors du mélange d'hydroxyde d'aluminium ou de goethite avec le sol B, il a été montré que la sorption du Se(VI) était fortement diminuée par rapport à celle attendue avec la théorie d'additivité. Etant donné que tous ces solides sont réactifs envers le Se(VI), il en a été conclu que les interactions entre ces solides engendraient une diminution du nombre de sites disponibles pour le Se(VI) par coating. A contrario, concernant le sol R, la présence d'aluminium et de goethite (dans le même sac) engendre une augmentation de la sorption du Se(VI) par rapport à celle attendue, probablement en raison de la modification des propriétés de surface des solides, dues aux interactions solide/solide (ex. augmentation de la charge de surface).

Lorsque la goethite est présente dans un sac séparé, la sorption correspond à celle attendue.

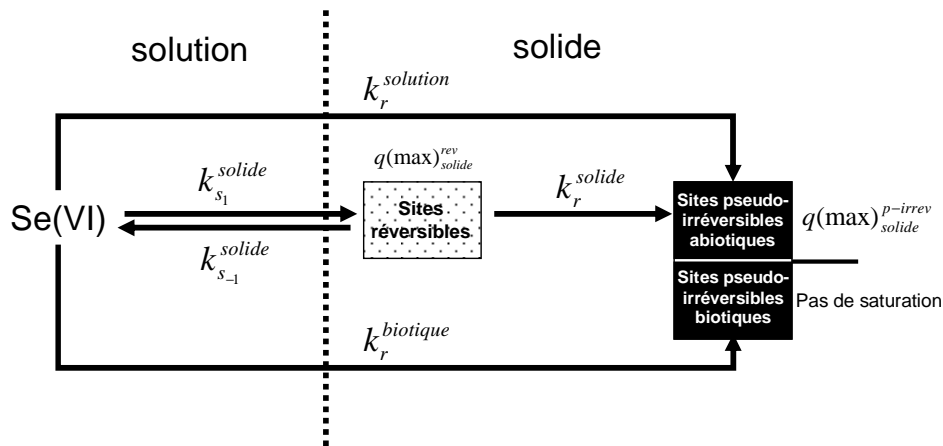
### 3.2 EVALUATION DE LA SORPTION DU SELENITE ET DU SELENATE SUR LES DIFFERENTES FRACTIONS COLLOÏDALES DES SUBSTANCES HUMIQUES

Les expériences réalisées en batch classique ont montré que la sorption du Se(VI) était nulle sur les substances humiques naturelles (pH = 5) et sur les substances humiques commerciales (pH 5 et 8). A contrario, près de 9 à 37 % du Se(IV) pouvaient être sorbé sur la fraction particulaire des substances humiques, probablement sous la forme de précipités de Se(0) à proximité de métaux tels que le fer l'aluminium et le manganèse (présents uniquement dans la fraction particulaire).

Par conséquent, dans un scénario où le Se(VI) serait réduit en Se(IV), les phases minérales associées aux substances humiques pourrait sorber le Se(IV) de manière pseudo-irréversible. Cependant, bien que cela impliquerait une diminution de la mobilité du Se, la solubilité des substances humiques étant dépendante du pH, le Se(IV) peut être facilement mobilisable en cas de modification du pH.

## 4 PROPOSITION DU MODELE CINETIQUE POUR DECRIRE LA SORPTION DU SELENATE DANS UN SOL : ACQUISITION DES PARAMETRES DU MODELE

Dans le cas du sol B où la sorption du Se(VI) ne pouvait être décrite à l'aide du modèle Kd, le modèle cinétique a été utilisé. L'évolution de la sorption du Se(VI) y est décrite vis-à-vis de trois types de sites : des sites de sorption réversible, des sites de sorption pseudo-irréversible avec saturation (abiotique) et des sites de sorption pseudo-irréversible sans saturation (biotique ; Figure 19).



**Figure 19** : schéma du modèle alternatif proposé ;  $k_{s_1}^{solide}$ ,  $k_{s_{-1}}^{solide}$ ,  $k_r^{solide}$ ,  $k_r^{solution}$  et  $k_r^{biotique}$  : paramètres cinétiques ;  $q(\max)_{solide}^{rev}$  et  $q(\max)_{solide}^{p-irrev}$  : concentration maximale sorbable respectivement sur les sites réversibles et sur les sites pseudo-irréversibles abiotiques

L'acquisition des paramètres cinétiques ( $k_{s_1}^{solide}$ ,  $k_{s_{-1}}^{solide}$ ,  $k_r^{solide}$ ,  $k_r^{solution}$  et  $k_r^{biotique}$ ) permettant de décrire l'évolution de la sorption du Se(VI) au sein de chaque site a été effectuée à l'aide des données acquises lors d'expériences en réacteurs à flux ouvert pour le sol B. Pour cela, le modèle cinétique a été mis en équation à l'aide du logiciel R, permettant d'obtenir la valeur des paramètres par ajustements numériques entre les données expérimentales et les données modélisées. En raison de l'utilisation de sac à dialyse, le phénomène de diffusion a été pris en compte.

Afin de diminuer le degré de liberté du modèle, l'acquisition des paramètres  $k_{s_1}^{solide}$ ,  $k_{s_{-1}}^{solide}$ ,  $k_r^{solide}$ ,  $q(\max)_{solide}^{rev}$  et  $q(\max)_{solide}^{p-irrev}$  a été effectuée sur les données mesurées pour trois débits d'injection différents dans les conditions stériles (car  $k_r^{biotique} = 0$ ). Tandis que le paramètre  $k_r^{biotique}$  a été déterminé lors des expériences en conditions non stériles, aussi sur les données mesurées pour trois débits d'injection différents ( $k_{s_1}^{solide}$ ,  $k_{s_{-1}}^{solide}$ ,  $k_r^{solide}$ ,  $q(\max)_{solide}^{rev}$  et  $q(\max)_{solide}^{p-irrev}$  étant fixé car ils ont été acquis en conditions stériles). Les paramètres acquis pour le sol B sont rappelés dans le Tableau 17.

**Tableau 17 : valeurs des paramètres du modèle cinétique et du modèle Kd pour le sol B**

	$k_{S_1}^{solide}$ (h <sup>-1</sup> )	$k_{S_{-1}}^{solide}$ (h <sup>-1</sup> )	$k_r^{solide}$ (mol/kg/h)	$k_r^{biotique}$ (h <sup>-1</sup> )	D (m <sup>2</sup> /s)	$q(\max)_{solide}^{rev}$ (mol/kg)	$q(\max)_{solide}^{p-irrev}$ (mol/kg)	Kd <sub>chapi- tre III</sub> (L/kg)	Kd <sub>ajusté</sub> (L/kg)
Ajustement sur l'ensemble des debits en conditions <b>stériles</b>	1,21.10 <sup>-2</sup>	1,28.10 <sup>-1</sup>	3,65.10 <sup>-8</sup>	0	2,24.10 <sup>-10</sup>	4,54.10 <sup>-3</sup>	5,68.10 <sup>-3</sup>	2	102
Ajustement sur l'ensemble des debits en conditions <b>non stériles</b>	1,21.10 <sup>-2</sup>	1,28.10 <sup>-1</sup>	3,65.10 <sup>-8</sup>	2,81.10 <sup>-2</sup>	2,24.10 <sup>-10</sup>	4,54.10 <sup>-3</sup>	5,68.10 <sup>-3</sup>	-	242

Il a été montré que le modèle Kd présentait des lacunes pour décrire la sorption du Se(VI) au sein du sol B, nécessitant l'utilisation du modèle cinétique pour améliorer la description de la sorption. Cependant, le modèle cinétique présente des lacunes pour décrire certaines parties des courbes expérimentales pour des raisons encore inconnues à ce jour. De plus, les valeurs  $q(\max)_{solide}^{rev}$  et  $q(\max)_{solide}^{p-irrev}$ , déterminées par ajustement, sont peu pertinentes, puisque n'importe quelle valeur, supérieure aux quantités maximales sorbées sur le sol durant l'expérience, auraient données les mêmes simulations.

## **5 CONFRONTATION DU MODELE KD ET DU MODELE CINETIQUE DANS LE CONTEXTE D'UNE SIMULATION D'IRRIGATION**

Dans le contexte de contamination d'un sol de surface par du  $^{79}\text{Se(VI)}$ , deux scénarii ont été proposés, l'un où la contamination est chronique et l'autre où la contamination est séquentielle (alternance contamination/lessivage tous les 6 mois). Les simulations du devenir du  $^{79}\text{Se(VI)}$  ont été effectuées à l'aide du modèle Kd et du modèle cinétique afin de les confronter.

### **5.1 SIMULATIONS DE SCENARIO A L'AIDE DU MODELE KD**

Dans le cas des simulations avec le modèle Kd, le rôle du scénario a un impact uniquement sur le temps pour atteindre l'équilibre entre la concentration en solution et la concentration dans le sol. La concentration à l'équilibre dans les différents compartiments étant identique pour une contamination chronique et pour une contamination séquentielle. En effet, dans le scénario de contamination séquentielle utilisé, l'équilibre est deux fois plus long à atteindre par rapport au scénario de contamination chronique.

De plus, outre le rôle du scénario sur l'atteinte de l'état stationnaire, la valeur du paramètre Kd joue un rôle primordial. En effet, plus la valeur du paramètre Kd est importante, plus le temps d'atteinte de l'équilibre de sorption entre le sol et la solution est important et plus l'activité radioactive dans le sol est importante (rappelle du Tableau 26 ci-dessous).

**Tableau 26** : augmentation de l'activité radioactive dans le sol par rapport à l'activité naturelle et pour les différents scénarii de contamination simulés à l'aide du modèle Kd

Kd (L/kg)	Pourcentage d'augmentation de l'activité radioactive à l'équilibre dans le sol par rapport à l'activité radioactive naturelle
8	0,12
12	0,18
20	0,3
220	3,3
2100	31

Lorsque l'équilibre est atteint, la concentration en  $^{79}\text{Se(VI)}$  dans l'eau sortant de la couche de sol considérée est identique à la concentration de la solution de contamination. Dans ce sens le  $^{79}\text{Se(VI)}$  est alors considéré comme très mobile. Néanmoins, avec les valeurs de Kd préconisées par l'AIEA, l'activité radioactive dans le sol augmenterait de maximum 31 % (pour Kd = 2100 L/kg) par rapport à l'activité radioactive naturelle dans un sol.

## 5.2 SIMULATIONS A L'AIDE DU MODELE CINETIQUE

Concernant le modèle cinétique, l'équilibre de sorption entre le sol et la solution de contamination n'est jamais atteint. Au bout de 10000 ans de simulation, l'activité radioactive dans le sol serait de respectivement 2400 et 4750 Bq/kg pour les scénarii de contamination séquentielle et chronique, ce qui représenterait une augmentation de 240 à 450 % par rapport au bruit de fond naturel. De plus, il a été montré que le rôle biotique avait peu d'impacte dans ces scénarii de contamination par rapport au rôle abiotique sur la sorption du  $^{79}\text{Se(VI)}$  dans le sol.

Par rapport au modèle  $K_d$ , l'estimation de l'activité radioactive maximale dans le sol à l'aide du modèle cinétique est de 7 à 15 fois plus importante, respectivement dans les scénarii de contamination séquentielle et chronique (pour  $K_d = 2100 \text{ L/kg}$ ). Cependant, ces scénarii ne tiennent pas compte de l'évolution du sol au cours du temps, qui pourrait impacter les valeurs des paramètres du modèle cinétique.

Ces valeurs sont cependant très criticables en raison de l'utilisation de paramètres acquis lors d'expériences, dont la durée n'excède pas 1 mois, pour simuler le comportement du  $\text{Se(VI)}$  sur 10000 ans.

## **6 PERSPECTIVES DE CETTE ETUDE**

### **6.1 PERSPECTIVES LIEES A L'UTILISATION DE SACS A DIALYSE EN REACTEURS A FLUX OUVERT**

Les expériences en réacteurs à flux ouvert sont habituellement effectuées en plaçant une suspension solide à l'intérieur d'un réacteur parfaitement agité. Des filtres sont alors disposés en entrée et en sortie des réacteurs afin de confiner la suspension de sol dans le réacteur. L'agitation de la suspension est effectuée à l'aide d'un barreau aimanté ou à l'aide d'une table à bascule sur laquelle le réacteur est positionné. Dans ces dispositifs, lorsque les expériences sont réalisées sur le long terme, des problèmes d'altération du sol et de colmatage des filtres peuvent impacter respectivement (i) la réactivité des sols et (ii) les débits d'injection.

En effet, l'agitation forte entraîne de la friction entre les particules du sol, modifiant leur surface spécifique comme le montrent Martin-Garin et al (2003) dans leur étude sur la calcite. Tandis que les expériences sur le très long terme sont difficiles à mettre en place, en raison d'un développement bactérien sur les membranes des filtres qui colmate et empêche la solution d'être injectée correctement dans le réacteur.

Pour pallier à ces problèmes, il a été choisi d'utiliser des sacs à dialyse pour confiner les sols. Cependant, comme cela a été montré dans cette étude, l'utilisation de sac à dialyse en cellulose régénérée, a engendré un apport nutritif pour les microorganismes responsables de l'augmentation de la sorption du Se(VI) au sein du sol. De plus, sur les expériences relativement longues (plus d'un mois), le développement bactérien a entraîné la fragilité des sacs, qui se déchiraient au moindre impact sur le dispositif.

Le confinement des sols a aussi engendré l'obligation de prendre en compte la diffusion, ce qui a compliqué le modèle cinétique spécifiquement mis en place pour acquérir les paramètres dans les expériences en réacteurs à flux ouvert.

L'étude pourrait donc se poursuivre en effectuant les expériences en réacteurs à flux ouvert avec l'utilisation d'un sac à dialyse, dont la composition n'implique pas d'apport nutritif pour les microorganismes (ex. silicone).

De plus, l'utilisation de sacs à dialyse de diamètre plus important pourrait pallier au problème de la diffusion.

Ceci pourrait alors être comparé avec des expériences réalisées sans l'utilisation de sac à dialyse, afin de vérifier si l'utilisation d'un sac à dialyse plus grand permet effectivement de négliger la diffusion ou pas.



## 6.2 PERSPECTIVES LIEES AUX MODELES DE SORPTION DANS LES SOLS

Dans cette étude, il a été choisi de distinguer le rôle biotique du rôle abiotique, dans le modèle cinétique, afin de mettre en évidence l'impact des espèces dissoutes en solution, du solide et des microorganismes sur la sorption du Se(VI) dans le sol. Le modèle de Lee et al (2009) modifié est cependant plus fonctionnel, car il agrège l'ensemble des phénomènes à l'origine de la sorption pseudo-irréversible du Se(VI) en un seul paramètre ( $\alpha$ ) contrairement au modèle cinétique, qui en compte trois pour décrire le même phénomène ( $k_r^{solution}$ ,  $k_r^{biotique}$  et  $k_r^{solide}$ ). De même que les phénomènes à l'origine de la sorption réversible sont décrits par deux paramètres ( $k_{S_1}$  et  $k_{S_{-1}}$ ) dans le modèle cinétique alors que le modèle de Lee et al (2009) modifié en compte un seul (f).

Afin de confronter ces deux modèles vis-à-vis de la sorption du Se(VI) dans les sols, l'acquisition des paramètres de chacun d'entre eux pourrait être effectuée pour différents types de sols de natures bio-physicochimiques différentes. De plus, afin de vérifier le domaine de validité des modèles, les expériences pourraient être effectuées à différents pH, force ioniques, concentration en Se(VI) et températures. Cela permettrait de décrire les mécanismes de sorption du Se(VI), pour différents sols, à l'aide du modèle cinétique et constituer une base de données du comportement du Se(VI) dans le sol. De plus, cela permettrait de vérifier si la description de la sorption réversible et/ou pseudo-irréversible du Se(VI) peut être effectuée avec seulement deux paramètres ( $\alpha$  et f).

Pour compléter cette étude, la description de la sorption du Se(IV) pourrait aussi être envisagée, ce qui permettrait d'avoir une description plus précise du comportement des deux formes principales potentiellement présentes dans les eaux de nappes phréatiques, situées autour des futurs centres de stockage des déchets radioactifs.

## 6.3 UTILISATION DU MODELE CINETIQUE POUR DECRIRE LA MOBILITE DU SELENATE DANS UNE COLONNE DE SOL

Dans les expériences en batch ou en réacteurs à flux ouvert, le sol est très largement saturé en eau, ce qui facilite l'évaluation de la sorption du Se(VI) au sein du sol (par déduction avec le dosage de la concentration en solution). Ces conditions sont cependant très rarement atteintes dans l'environnement pour lequel les sols sont souvent insaturés (hors période d'irrigation ou de précipitation). Afin de vérifier l'impact de la saturation en eau, sur la détermination des paramètres cinétiques, le modèle cinétique (et/ou Lee et al (2009) modifié) pourrait être utilisé pour décrire la sorption Se(VI) dans une colonne de sol avec les paramètres évalués lors des expériences en réacteurs à flux ouvert. Différents états de saturation pourraient être mis en place, ainsi que des cycles de contamination et de séchage du sol permettraient d'évaluer l'impact que cela aurait sur la mobilité du Se(VI) dans le sol.

De plus, dans le chapitre VI, il a été suggéré que les paramètres cinétiques pouvaient probablement évoluer dans le temps. Différentes expériences pourraient alors être effectuées en faisant vieillir artificiellement le sol, pendant différents temps, dans des incubateurs (c.f. design expérimental dans Chabroulet (Chabroulet, 2007)). Le sol pourrait alors être introduit dans des colonnes de sols avant d'être contaminées par du Se(VI). Ceci permettrait en effet, d'évaluer l'impact du vieillissement du sol sur la sorption du Se(VI).

Afin de compléter cette étude, un dispositif en colonne de sol dans lequel des végétaux seraient plantés et/ou dans lequel des organismes bioturbateurs seraient introduits, permettrait de se rapprocher des conditions environnementales. Le but étant de faire le lien entre comportement du Se(VI) *in vitro* et le comportement du Se(VI) *in situ*.



## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1</b> : filiation radioactive de l'uranium 238 jusqu'au radon 222 .....	20
<b>Figure 2</b> : schéma du devenir des matières nucléaires en France (selon le CEA : Commissariat à l'Energie Atomique) .....	21
<b>Figure 3</b> : schéma de classification des déchets radioactifs en France selon leur mode de gestion .....	22
<b>Figure 4</b> : répartition du volume par type de déchets radioactifs en France (ANDRA fin 2007) .....	23
<b>Figure 5</b> : tableau périodique des éléments de Mendeleiev et emplacement du sélénium dans le groupe VI.....	24
<b>Figure 6</b> : schéma représentant les voies de mobilité des radionucléides potentiellement présents dans les eaux de nappe phréatique (source) dans le contexte du stockage en couches géologiques profondes (ANDRA, 2005) .....	26
<b>Figure 7</b> : schéma du modèle EK ; $K_d$ (L/kg) correspond au coefficient de partage entre les sites 1 du solide absorbant et la solution ; $k_1$ et $k_{-1}$ ( $h^{-1}$ ) correspondent aux paramètres cinétiques d'ordre 1 décrivant la sorption et la désorption impliquant les sites 2 du solide .....	29
<b>Figure 8</b> : diagramme des différentes catégories de matière organique dans un sol (Pansu and Gautheyrou, 2003)	33
<b>Figure 9</b> : échelle des réactivités de sorption relatives, par rapport au $K_d$ , des minéraux métalliques vis-à-vis du Se (Se(IV) et Se(VI)) .....	37
<b>Figure 10</b> : représentation schématique de l'adsorption du Se(IV) sur un solide en présence de l'électrolyte de fond $NaNO_3$ : modèle triple couche selon Hayes et al (1987) ; CSI et CSE : complexes de sphères internes et complexes de sphères externes ; $\Psi$ : potentiel électrique (V).....	39
<b>Figure 11</b> : pourcentage de Se(VI) ( $1.10^{-4}$ M) adsorbé sur de la goethite (30 g/L) en fonction du pH et de la force ionique ( $NaNO_3$ ) (Hayes et al., 1987) .....	40
<b>Figure 12</b> : image en microscopie électronique avec sonde EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) A) à transmission et B) à balayage respectivement de la matière organique d'un sol contenant des précipités de Se(0) (Wen et al., 2006) et du Fe(0) sur lequel un précipité de Se(-II) est présent (qualification par XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) ; Olegario et al (2009) ; 1) précipité de Se(0) ; 2) matière organique ; 3) précipité de Se(-II) .....	42
<b>Figure 13</b> : diagramme Eh-pH du Se ( $[C] = 10^{-6}$ M) ; cadre hachuré : gamme des Eh-pH moyens des solutions de sols ; cadre non hachuré : gamme des Eh-pH recensés dans les solutions de sols environnementaux.....	43
<b>Figure 14</b> : spéciation du Se dans une suspension de sol et dans différentes conditions redox (Jayaweera and Biggar, 1996) .....	45
<b>Figure 15</b> : image de Shewanella sp. HN-41 en présence de "perles" de Se(0) prise à l'aide d'un microscope électronique à balayage (Lee et al., 2007) .....	46
<b>Figure 16</b> : schéma récapitulatif du devenir du Se dans un système sol/solution/atmosphère .....	47
<b>Figure 17</b> : modèle conceptuel du cycle du Se dans un système eau/sédiment où $k_i$ représente les paramètres cinétiques (Fujita et al., 2005) .....	48
<b>Figure 18</b> : schéma conceptuel du modèle de Lee et al (2009) appliqué au Se(VI) ; $\alpha$ et $f$ : respectivement les paramètres cinétique et de sorption instantanée du modèle .....	49
<b>Figure 19</b> : schéma du modèle cinétique proposé dans cette étude ; $k_{S_1}^{solide}$ , $k_{S_{-1}}^{solide}$ , $k_r^{solide}$ , $k_r^{solution}$ et $k_r^{biotique}$ : paramètres cinétiques ; $q(\max)_{solide}^{rev}$ et $q(\max)_{solide}^{p-irrev}$ : concentration maximale sorbable respectivement sur les sites réversibles et sur les sites pseudo-irréversibles abiotiques .....	49

<b>Figure 20</b> : schéma décrivant les mécanismes de sorption réversible et pseudo-irréversible du Se(VI) sur le solide	51
<b>Figure 21</b> : schéma décrivant les mécanismes de réduction du Se(VI) en solution et des interactions du produit de la réduction avec le solide .....	52
<b>Figure 22</b> : schéma décrivant les mécanismes de sorption pseudo-irréversible biotique du Se(VI) ; sorption pseudo-irréversible sous la forme de complexes de sphères internes ou par la formation de précipités de Se(0) qui resteraient bloqués dans la microporosité du sol .....	53
<b>Figure 23</b> : carte de l'Europe avec la localisation des lieux de prélèvement des deux sols ; Bure en France et Rothamsted en Grande Bretagne .....	57
<b>Figure 24</b> : schéma de fonctionnement d'un ICP-AES et photographie d'un ICP-AES Perkin Elmer Optima 4300 DV (Laboratoire de Radioécologie et d'écotoxicologie) .....	60
<b>Figure 25</b> : schéma de fonctionnement d'une chromatographie ionique en phase liquide et photographie d'une ILC Dionex ICS 3000 (Laboratoire de Radioécologie et d'écotoxicologie) .....	61
<b>Figure 26</b> : photographie d'un compteur en scintillation liquide de type Wallac quantulus 1400 (Laboratoire de Radioécologie et d'écotoxicologie) et schéma de fonctionnement du comptage en scintillation liquide.....	61
<b>Figure 27</b> : schéma du fonctionnement d'un COTmètre et photographie d'un Shimadzu 5000A (Laboratoire de Radioécologie et d'écotoxicologie) .....	62
<b>Figure 28</b> : schéma de fonctionnement d'un HGAAS et photographie d'un FIAS 100 et d'un spectrophotomètre 4110 ZL Perkin Elmer (Laboratoire de Radioécologie et d'écotoxicologie) .....	63
<b>Figure 29</b> : schéma de fonctionnement d'un MET et photographie d'un MET TecnaiG2 12 BioTwin avec sa sonde microanalyse X EDAX (Laboratoire de Radioécologie et d'écotoxicologie) .....	64
<b>Figure 30</b> : schéma du principe de fonctionnement d'un spectrofluorimètre et photographie d'un Molecular Device, Gemini XS (Laboratoire de Radioécologie et d'écotoxicologie) .....	65
<b>Figure 31</b> : schéma du protocole d'oxydation du Se(IV) en Se(VI) proposé par Van Deal et al (2004) .....	66
<b>Figure 32</b> : schéma du protocole utilisé pour oxyder la source de <sup>75</sup> Se(IV) en <sup>75</sup> Se(VI) .....	66
<b>Figure 33</b> : schéma illustrant le rôle du coating sur la quantité de Se(VI) sorbée .....	68
<b>Figure 34</b> : illustration des différents batchs utilisés dans l'étude de la sorption du Se(VI) ou du Se(IV) sur les différents sols et solides purs ; batch de type A : sorption/désorption du Se(VI) sur les sols et solides purs ; batch de type B : sorption du Se(VI) sur les sols en conditions stériles ; batch de type C : cinétique de réduction du Se(VI) en solution ; batch de type D et E : sorption du Se(IV) et du Se(VI) sur des substances humiques naturelles ; batch de type F : sorption du Se(VI) sur les sols (« batch classique ») .....	69
<b>Figure 35</b> : schéma du protocole d'évaluation de la cinétique de réduction du Se(VI) en solution (avec ou sans sol) .....	73
<b>Figure 36</b> : schéma du protocole d'évaluation du rendement de la réduction du Se(VI) en Se(IV) dans l'HCl 4 M ...	74
<b>Figure 37</b> : schéma des expériences d'ultrafiltration des SH .....	76
<b>Figure 38</b> : photographie d'un réacteur à flux ouvert contenant un sac à dialyse renfermant une suspension de sol (description détaillée du montage en annexe 5.2) .....	77
<b>Figure 39</b> : schéma de la chronologie des cycles d'acquisition lors des expériences en réacteurs à flux ouvert....	78
<b>Figure 40</b> : schéma et photographie du dispositif expérimental des réacteurs à flux ouvert .....	79
<b>Figure 41</b> : illustration des valeurs de C/C <sub>0</sub> , en fonction du volume de solution passé, en sortie d'un réacteur à flux ouvert (Martin-Garin et al., 2003); cas d'un traceur inerte en trait plein et d'un élément pouvant se sorber au sein du solide présent dans le réacteur en pointillés.....	80

<b>Figure 42</b> : schéma descriptif des flux de Se(VI) dans les expériences en batch avec utilisation d'un sac à dialyse contenant une suspension de solide.....	81
<b>Figure 43</b> : schéma illustrant la simplification appliquée sur le flux de diffusion dans les expériences en batch avec l'utilisation d'un sac à dialyse .....	82
<b>Figure 44</b> : schéma des couches théoriques d'un sac à dialyse, en coupe transversale, dans un réacteur à flux ouvert (échelle non respectée).....	87
<b>Figure 45</b> : schéma illustrant la simplification appliquée sur le flux de diffusion dans les expériences en réacteurs à flux ouvert avec l'utilisation d'un sac à dialyse.....	88
<b>Figure 46</b> : schéma de représentation des flux de sélénium engendrés au sein d'un système réacteurs à flux ouvert avec suspension de sol dans un sac à dialyse (échelle non respectée).....	90
<b>Figure 47</b> : schéma illustrant le rôle du confinement du sol dans un sac à dialyse sur l'estimation du $K_{d_{sorption}}$ .....	97
<b>Figure 48</b> : modélisation des $K_{d_{apparent}}$ au cours du temps dans les expériences en batch avec et sans utilisation de sacs à dialyse en conditions non stériles pour le sol R (valeurs moyennes des réplicats); $[Se(VI)] = 10^{-8}$ M ; $I = 3.10^{-3}$ M (NaCl) ; barres d'erreurs correspondants aux valeurs minimales et maximales des réplicats ; données numériques en annexe 6.2 et 6.3.....	97
<b>Figure 49</b> : simulation de l'évolution de la concentration en solution dans le compartiment batch et dans le compartiment sac à dialyse lors des expériences de sorption du Se(VI) sur le sol R ; simulation à l'aide du modèle diffusion + $K_{d_{sorption}}$ avec $K_{d_{sorption}} = 5$ L/kg.....	98
<b>Figure 50</b> : modélisation des $K_{d_{apparent}}$ au cours du temps dans les expériences en batch avec et sans utilisation de sacs à dialyse en conditions non stériles pour le sol B (valeurs moyennes des réplicats) ; $[Se(VI)] = 10^{-8}$ M ; $I = 3.10^{-3}$ M (NaCl) ; barres d'erreurs correspondants aux valeurs minimales et maximales des réplicats ; données numériques en annexe 6.2 et 6.3 .....	99
<b>Figure 51</b> : évolution des $K_{d_{apparent}}$ au cours du temps dans les expériences en batch avec utilisation de sacs à dialyse en conditions stériles et non stériles (valeurs moyennes des réplicats) ; valeurs du paramètre $K_{d_{sorption}}$ du modèle diffusion + $K_{d_{sorption}}$ : respectivement 2 et 2 L/kg pour le sol R et pour le sol B ; $[Se(VI)] = 10^{-8}$ M ; $I = 3.10^{-3}$ M (NaCl) ; barres d'erreurs correspondants aux valeurs minimales et maximales des réplicats ; données numériques en annexe 6.2 et 6.3 .....	100
<b>Figure 52</b> : photographies de colonies bactériennes sur des boites de culture sur gel TSA après étalement de solutions ayant été mis en contact 48 h avec le sol B et le sol R (conditions non stériles) ; photographies prises avec un appareil Leica DFC 420 C sur trépied à 30 cm des boites, sans grossissement.....	102
<b>Figure 53</b> : évolution des concentrations en solution au cours du temps dans les expériences de sorption et de désorption en conditions non stériles en batch avec utilisation de sacs à dialyse pour le sol B et pour le sol R (valeurs moyennes des réplicats) ; modèle diffusion + Lee et al (2009) modifié ; $[Se(VI)] = 10^{-8}$ , $10^{-6}$ et $10^{-3}$ M ; $I = 3.10^{-3}$ M (NaCl) ; barres d'erreurs correspondants aux valeurs minimales et maximales des réplicats .....	103
<b>Figure 54</b> : $K_{d_{sorption}}$ et $K_{d_{désorption}}$ du Se(VI) sur les sols (valeurs moyennes des réplicats) ; $K_{d_{désorption}}$ pour le sol B à $10^{-6}$ M non représenté ; $[Se(VI)] = 10^{-8}$ , $10^{-6}$ et $10^{-3}$ M ; $I = 3.10^{-3}$ M (NaCl) ; barres d'erreurs correspondants aux valeurs minimales et maximales des réplicats ; données numériques en annexe 6.2.....	106
<b>Figure 55</b> : $K_{d_{apparent}}$ des sols en présence ou non de compétiteurs (carbonates de calcium et acides humiques ; valeurs moyennes des réplicats) ; $[Se(VI)] = 10^{-8}$ M ; $I = 3.10^{-3}$ M (NaCl) ; barres d'erreurs correspondants aux valeurs minimales et maximales des réplicats ; données numériques en annexe 6.5.....	108
<b>Figure 56</b> : concentration de Se(VI) qui ne s'est pas sorbée sur le sol B par rapport aux expériences sans ajout d'acides humiques en fonction de la concentration en acides humiques (valeurs moyennes des réplicats) ;	

l'ajustement est effectué sur les deux points expérimentaux en passant par l'origine ; $[\text{Se(VI)}] = 10^{-8} \text{ M}$ ; $I = 3.10^{-3} \text{ M}$ ; barres d'erreurs correspondants aux valeurs minimales et maximales des réplicats .....	109
<b>Figure 57</b> : évaluation du rendement de réduction du Se(VI) en Se(IV) dans l'HCl 4 M pour les solutions du sol B et du sol R avec et sans sac à dialyse ; erreurs correspondants aux erreurs sur les mesures du Se(IV) par HGAAS (écart-type sur 5 mesures simultanées) .....	116
<b>Figure 58</b> : évolution de la spéciation du Se dans les solutions ayant été équilibrées au préalable avec les sols R et B ; pourcentage en solution par rapport à la quantité totale en solution ; $[\text{Se(VI)}]_0 = 5.10^{-5} \text{ M}$ ; $I = 3.10^{-3} \text{ M}$ (NaCl) ; erreurs calculées à partir des erreurs sur les mesures du Se(IV) et du Se total respectivement par HGAAS et par scintigraphie liquide (écart-type sur 5 mesures simultanées pour la mesure par HGAAS et comptage durant 5 minutes pour la mesure par scintigraphie) ; données numériques en annexe 6.6.2 .....	117
<b>Figure 59</b> : diagramme Eh-pH du Se ( $10^{-6} \text{ M}$ ) évalué pour $25^\circ\text{C}$ et 1 bar (Masscheleyn and Patrick Jr, 1993) ; points bleus : spéciation théorique du Se dans les solutions de sol B et R .....	118
<b>Figure 60</b> : évolution de la concentration en Fe, Al, Mg et Mn durant 21 jours, dans les solutions ayant été équilibrées avec le sol B et le sol R ; erreurs correspondants aux erreurs de mesures par ICP-AES (écart-type sur 5 mesures simultanées).....	119
<b>Figure 61</b> : évolution de la spéciation du Se dans les solutions contenant les sols R et B ; pourcentage en solution par rapport à la quantité totale en solution ; $[\text{Se(VI)}]_0 = 5.10^{-5} \text{ M}$ ; $I = 3.10^{-3} \text{ M}$ (NaCl) ; erreurs calculées à partir des erreurs sur les mesures du Se(IV) et du Se total respectivement par HGAAS et par scintigraphie liquide (écart-type sur 5 mesures simultanées pour la mesure par HGAAS et comptage durant 5 minutes pour la mesure par scintigraphie) ; données numériques en annexe 6.6.2 .....	120
<b>Figure 62</b> : pourcentage de Se total en solution dans les expériences en batch contenant le sol B (sans bullage) ; évaluation à partir des mesures de Se et de $^{79}\text{Se}$ respectivement effectuées par IP-AES et par scintigraphie liquide ; erreurs calculées à partir des erreurs sur les mesures du Se total par ICP-AES et par scintigraphie liquide (écart-type sur 5 mesures simultanées pour la mesure par ICP-AES et comptage durant 5 minutes pour la mesure par scintigraphie) .....	121
<b>Figure 63</b> : schéma des mécanismes biotiques potentiels de sorption pseudo-irréversible du Se(VI) sur le sol B ..	122
<b>Figure 64</b> : évolution du débit, mesuré dans les expériences en réacteur à flux ouvert, à l'étape de traçage et de contamination par la solution de $^{75}\text{Se(VI)}$ .....	123
<b>Figure 65</b> : évolution de la conductivité normalisée lors de l'étape de traçage dans les expériences en réacteurs à flux ouvert et pour les différentes conditions de débits moyens (Tableau 16) ; résidus entre les données expérimentales et les données modélisées avec un débit moyen ; erreur correspondant à $2 \times$ écart-type ( $N > 100$ ) ; données numériques en annexe 6.7 .....	125
<b>Figure 66</b> : évolution de la conductivité et de la température, lors de l'injection du $^{75}\text{Se(VI)}$ , dans les expériences en réacteurs à flux ouvert (sol B, sol R, conditions stériles et non stériles pour les différents débits) .....	127
<b>Figure 67</b> : évolution du pH et de l'absorbance UV, lors de l'injection du $^{75}\text{Se(VI)}$ , dans les expériences en réacteurs à flux ouvert (sol B, sol R, conditions stériles et non stériles pour les différents débits).....	128
<b>Figure 68</b> : concentration en Fe, Al, S et Ca en solution à la sortie des réacteurs à flux ouvert, en conditions stériles et non stériles pour le sol B et lors de l'étape d'injection du $^{75}\text{Se(VI)}$ ; valeurs de blanc correspondant aux expérience en réacteurs à flux ouvert non stérile et sans sol pour un débit de 0,1 mL/min ; erreurs correspondants aux erreurs de mesures par ICP-AES (écart-type sur 5 mesures simultanées).....	129

<b>Figure 69</b> : modélisation des expériences en réacteurs à flux ouvert pour le sol R à l'aide du modèle Kd ( $K_d = 8$ L/kg et $5$ L/kg ; $D = 1,54 \cdot 10^{-10}$ m <sup>2</sup> /s) ; résidus calculés à partir des écarts entre le modèle Kd et les données expérimentales ; erreur correspondant à 2*écart-type ( $N > 100$ ) ; données numériques en annexe 6.8.....	132
<b>Figure 70</b> : évolution de la concentration normalisée en Se en solution, pour le sol B, en fonction du volume passé dans les expériences en réacteurs à flux ouvert et pour les différents débits (entre $0,04$ et $0,48$ mL/min) ; erreur correspondant à 2*écart-type ( $N > 100$ ) ; données numériques en annexe 6.8.....	133
<b>Figure 71</b> : concentration apparente en Se dans le sol pour les différents débits des conditions stériles et non stériles dans les expériences en réacteurs à flux ouvert pour le sol B ; les flèches représentent le début du rinçage ; les détails sur la méthode d'évaluation sont exposés en annexe 2.3.....	134
<b>Figure 72</b> : modélisation des concentrations en solution du réacteur à flux ouvert pour le sol B à l'aide du modèle Kd et du modèle cinétique (paramètres de modélisation exposés dans le Tableau 17) ; données numériques en annexe 6.8.....	136
<b>Figure 73</b> : modélisation, à l'aide du modèle cinétique, des concentrations en sélénium sur les sites réversibles et sur les sites irréversibles du sol B (conditions stériles et non stériles) ; paramètres de modélisation exposés dans le Tableau 17 .....	138
<b>Figure 74</b> : ratios concentration dans le batch ( $C_{batch}$ ) sur concentration initiale ( $C_0$ ) dans les expériences sur les solides purs (valeurs moyennes des réplicats) ; les courbes pleines correspondent aux données modélisées à l'aide du couplage entre le modèle diffusion + Lee et al (2009) ; $[Se(VI)] = 10^{-8}$ , $10^{-6}$ et $10^{-3}$ M ; $I = 3 \cdot 10^{-3}$ M (NaCl) ; barres d'erreurs correspondant aux valeurs minimales et maximales des réplicats .....	143
<b>Figure 75</b> : $K_{d_{sorption}}$ et $K_{d_{désorption}}$ du Se(VI) sur les solides purs réactifs ; les $K_{d_{désorption}}$ pour l'hydroxyde d'aluminium pH 5,2 correspondent aux valeurs minimales estimées (valeurs moyennes des réplicats) ; $[Se(VI)] = 10^{-8}$ , $10^{-6}$ et $10^{-3}$ M ; $I = 3 \cdot 10^{-3}$ M (NaCl) ; barres d'erreurs correspondant aux valeurs minimales et maximales des réplicats ; données numériques en annexe 6.2.....	145
<b>Figure 76</b> : $K_{d_{apparent}}$ issus des expériences de mélanges (165 h) et $K_{d_{apparent}}$ théoriques calculés à partir des $K_{d_{apparent}}$ évalués sur les solides seuls et des pourcentages massiques de chaque solide dans le mélange (modèle d'additivité ; valeurs moyennes des réplicats) ; l'abscisse représente les solides qui ont été mélangés aux sols respectifs ; $[Se(VI)] = 10^{-8}$ M ; $I = 3 \cdot 10^{-3}$ M ; barres d'erreurs correspondant aux valeurs minimales et maximales des réplicats ; données numériques en annexe 6.4 .....	147
<b>Figure 77</b> : Spectre 3D de fluorescence des suspensions SH/Se(IV) $[Se(IV)] = 10^{-4}$ M ; valeurs normalisées d'intensité de fluorescence ; SH totales $568$ mg/L ; moyennes sur les réplicats du total pour $n = 3$ . A et C correspondent aux deux fluorophores caractéristiques des SH naturelles utilisées .....	150
<b>Figure 78</b> : Ratio $I_A/I_C$ pour les différents seuils de coupure et pour différentes concentrations en Se(IV) et Se(VI) (valeurs moyennes des réplicats) ; $[Se(IV)] = 3,4 \cdot 10^{-5}$ et $1,8 \cdot 10^{-7}$ M ; $[Se(VI)] = 2,7 \cdot 10^{-6}$ M ; SH totales sur les trois expériences $600$ mg/L ; barres d'erreurs correspondant aux valeurs minimales et maximales des réplicats.....	151
<b>Figure 79</b> : pourcentage de CO dans les différentes fractions après ultrafiltration ; $[Se(IV)] = 1,8 \cdot 10^{-7}$ M ; pH = 5 ; SH totales = $602$ mg/L ; valeurs moyennes des réplicats.....	151
<b>Figure 80</b> : Répartition du Se(IV) dans les différentes fractions des SH ( $[Se] = 3,4 \cdot 10^{-5}$ et $1,8 \cdot 10^{-7}$ M ; SH totales = $600$ mg/L ; valeurs moyennes des réplicats.....	152
<b>Figure 81</b> : Image au MET de substances humiques particulières a) et b) et spectre EDX des zones spécifiées c) et d) ; 1 et 2 : organites .....	153



Figure 82 : Pourcentage de Se, Fe, Al, S, Mn et Mg dans chaque fraction (particulaire, colloïdale et dissoute) proportionnellement à la teneur totale ; [Se(IV)= $1,8 \cdot 10^{-7}$ M ; SH totales = 609 mg/L ; erreurs calculées à partir des erreurs sur les mesures par ICP-AES (écart-type sur 5 mesures simultanées) .....	154
<b>Figure 83</b> : schéma du scénario proposé par l'ANDRA .....	158
<b>Figure 84</b> : schéma des séquences de de contamination du sol de surface utilisées .....	159
<b>Figure 85</b> : schéma de construction du modèle de simulation du devenir du $^{79}\text{Se(VI)}$ dans le sol.....	160
<b>Figure 86</b> : simulation de l'activité radioactive du $^{79}\text{Se(VI)}$ dans le sol à l'aide du modèle Kd .....	163
<b>Figure 87</b> : simulation de l'activité radioactive du $^{79}\text{Se(VI)}$ dans la solution à l'aide du modèle Kd .....	165
<b>Figure 88</b> : simulation de l'activité radioactive du $^{79}\text{Se(VI)}$ dans le sol à l'aide du modèle cinétique pour $k_r^{biotique} = 0$ et pour $k_r^{biotique} \neq 0$ .....	167
<b>Figure 89</b> : simulation de l'activité radioactive du $^{79}\text{Se(VI)}$ dans la solution à l'aide du modèle cinétique dans le scénario proposé par l'ANDRA .....	169
<b>Figure 90</b> : schéma des mécanismes de sorption du Se(VI) au sein du sol B et R.....	177
<b>Figure 91</b> : carte de stabilité des noyaux connus ; en noir : les isotopes stables ; les autres couleurs indiquent le mode de désintégration.....	202
<b>Figure 92</b> : schéma illustratif du parcours des différents rayonnements radioactifs au sein de la matière .....	203
<b>Figure 93</b> : exemple de courbe de décroissance radioactive pour le $^{75}\text{Se}$ ; T = 120 jours.....	204
<b>Figure 94</b> : présentation du panneau de contrôle du simulateur d'expériences en réacteurs à flux ouvert sous Goldsim (DashBoard) ; (1) entrée des données expérimentales ; (2) panneau de contrôle .....	208
<b>Figure 95</b> : schéma de construction du modèle avec Goldsim .....	209
<b>Figure 96</b> : rappel du schéma du protocole d'oxydation du Se(IV) en Se(VI) proposé par Van Deal et al (2004) ....	218
<b>Figure 97</b> : évolution des pertes en sélénium total lors des expériences d'oxydation du Se(IV) en Se(VI) ; solution initiales conditionnées dans du HCl 0,1 M.....	219
<b>Figure 98</b> : détail de construction d'un réacteur à flux ouvert.....	220
<b>Figure 99</b> : volume de solution évaporé en fonction du temps et en fonction du volume initial dans les flacons..	222
<b>Figure 100</b> : cinétique de sorption du Se(IV) et du Se(VI) sur des substances humiques particulières (valeurs moyennes des réplicats) ; $\text{Se(IV)}_i = 3,2 \cdot 10^{-9}$ M et $\text{Se(VI)}_i = 5,3 \cdot 10^{-8}$ M ; [SH] totales respectif 589 et 571 mg/L ; barres d'erreurs correspondants aux valeurs minimales et maximales des réplicats ; valeurs en annexe 6.9.1 .....	224
<b>Figure 101</b> : isotherme de sorption du Se(IV) sur la fraction particulaire des SH en suspension échelle logarithmique (valeurs moyennes des réplicats) ; [Se(IV)] : $3,3 \cdot 10^{-9}$ , $9,8 \cdot 10^{-8}$ , $9,7 \cdot 10^{-7}$ , $9,9 \cdot 10^{-6}$ et $1,0 \cdot 10^{-4}$ M ; [SH] = 564 mg/L ; barres d'erreurs correspondants aux valeurs minimales et maximales des réplicats ; données numériques en annexe 6.9.2 .....	225

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : proportion relative des isotopes du sélénium dans la croûte terrestre.....	25
Tableau 2 : valeurs de $K_d$ entre le Se(VI) et les oxydes recensées dans la littérature (comparaison avec le Se(IV))36	
Tableau 3 : valeurs de potentiels des demi-réactions redox (Handbook, 2001-2002) des espèces majoritaires dans les horizons surfaciques de sols.....	44
Tableau 4 : caractéristiques physico-chimiques des sols utilisés (analyse INRA ; valeurs brutes exposées en annexe 6.1) .....	58
Tableau 5 : granulométrie des sols utilisés en g/kg (analyse INRA ; valeurs brutes exposées en annexe 6.1) .....	58
Tableau 6 : caractéristiques physico-chimiques des solides commerciaux utilisés (analyse INRA ; valeurs brutes exposées en annexe 6.1).....	58
Tableau 7 : gamme d'étalonnage pour le dosage des métaux par ICP-AES.....	60
Tableau 8 : conditions de mélanges étudiées dans les expériences en batch .....	71
Tableau 9 : tableau récapitulatif des équations de flux (exprimés en mol/h) impliquées dans les expériences en réacteurs à flux ouvert avec l'utilisation d'un sac à dialyse .....	91
Tableau 10 : tableau récapitulatif des équations exprimant l'évolution des stocks impliquées dans les expériences en réacteurs à flux ouvert avec l'utilisation d'un sac à dialyse.....	92
Tableau 11 : valeurs des paramètres du modèle diffusion + $K_{d_{sorption}}$ pour les expériences en batch avec utilisation de sacs à dialyse en conditions non stériles ; le coefficient de corrélation $R^2$ est relatif à l'ajustement par les moindres carrés .....	98
Tableau 12 : valeurs des paramètres du modèle diffusion + $K_{d_{sorption}}$ pour les expériences en batch avec utilisation de sacs à dialyse en conditions non stériles pour le sol B ; le coefficient de corrélation $R^2$ est relatif aux écarts minimum évalués entre les valeurs mesurées et les valeurs modélisées .....	99
Tableau 13 : valeurs des paramètres du modèle diffusion + $K_{d_{sorption}}$ pour les expériences en batch avec utilisation de sacs à dialyse en conditions stériles ; le coefficient de corrélation $R^2$ est relatif aux écarts minimum évalués entre les valeurs mesurées et les valeurs modélisées .....	101
Tableau 14 : valeurs des coefficients de diffusion et des paramètres du modèle de Lee et al (2009) modifié pour les expériences en batch avec utilisation de sacs à dialyse en conditions non stériles pour $[Se(VI)] = 10^{-8}$ , $10^{-6}$ et $10^{-3}$ M ; $I = 3.10^{-3}$ M (NaCl) ; le coefficient de corrélation $R^2$ est relatif à l'ajustement entre les valeurs mesurées et les valeurs modélisées par la méthode des moindres carrés .....	104
Tableau 15 : $K_{d_{désorption}}/K_{d_{sorption}}$ (sans dimension) pour les sols et pour $[Se(VI)] = 10^{-8}$ , $10^{-6}$ et $10^{-3}$ M.....	106
Tableau 16 : valeurs de débits utilisées en contamination et en rinçage, lors des expériences en réacteurs à flux ouvert .....	126
Tableau 17 : valeurs des paramètres du modèle cinétique et du modèle $K_d$ pour le sol B .....	137
Tableau 18 : valeurs des coefficients de diffusion et des paramètres du modèle de Lee et al (2009) pour les solides purs ; $[Se(VI)] = 10^{-8}$ , $10^{-6}$ et $10^{-3}$ M ; $I = 3.10^{-3}$ M (NaCl) .....	144
Tableau 19 : recensement, dans la littérature, des temps pour atteindre l'état stationnaire lors d'expériences de contamination de solides par du Se(VI) à pH = 4 .....	144
Tableau 20 : $pH_{ZPC}$ relevés dans la littérature pour les solides purs .....	145
Tableau 21 : $K_{d_{désorption}}/K_{d_{sorption}}$ pour les solides purs et pour $[Se(VI)] = 10^{-8}$ , $10^{-6}$ et $10^{-3}$ M .....	146
Tableau 22 : demi-réactions redox concernant le fer, l'aluminium et le séléniate en solution (extrait du Tableau 3).....	146

<b>Tableau 23</b> : caractéristique de la couche de sol considérée .....	161
<b>Tableau 24</b> : valeurs des paramètres du modèle cinétique et du modèle Kd utilisées pour les simulations .....	161
<b>Tableau 25</b> : activité sur le sol à l'équilibre pour les simulations effectuées en contamination chronique et séquentielle .....	164
<b>Tableau 26</b> : augmentation de l'activité radioactive dans le sol par rapport à l'activité naturelle et pour les différents scénarii de contamination simulés à l'aide du modèle Kd .....	168
<b>Tableau 27</b> : augmentation de l'activité radioactive dans le sol par rapport à l'activité naturelle et pour les différents scénarii de contamination simulés à l'aide du modèle cinétique .....	168
<b>Tableau 28</b> : quelques exemples de périodes radioactives .....	204
<b>Tableau 29</b> : formules de report d'erreurs utilisées .....	205
<b>Tableau 30</b> : description des objets utilisés dans Goldsim .....	209
<b>Tableau 31</b> : présentation des objets contenus dans le container « Données » .....	210
<b>Tableau 32</b> : description des stocks.....	211
<b>Tableau 33</b> : description des flux .....	211
<b>Tableau 34</b> : valeurs des pertes et des rendements d'oxydation du Se(IV) en Se(VI) avec le protocole de Van Dael et al (2004) modifié .....	220
<b>Tableau 35</b> : pentes de régression linéaire entre le volume de solution restant dans les flacons en fonction du temps ; représentation des pentes de régression au vu des volumes initiaux dans les flacons ; représentation du coefficient de corrélation de la régression linéaire.....	222

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abrams, M.M., Burau, R.G. and Zasoski, R.J., 1990. Organic selenium distribution in selected California soils. *Soil Science Society of America Journal*, 54(4): 979.
- AIEA, 2010. Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments; Technical Reports Series 472.
- ANDRA, 2005. Référentiel du comportement des radionucléides et des toxiques chimiques d'un stockage dans le Callovo-Oxfordien jusqu'à l'homme, Site de Meuse Haute-Marne. Andra, Dossier HAVL-Argile 2005, Châtenay-Malabry (92), France, C.RP.ASTR.04.0032.A.
- Ashworth, D.J. and Shaw, G., 2006. Soil migration, plant uptake and volatilisation of radio-selenium from a contaminated water table. *Science of the Total Environment*, 370(2-3): 506.
- Baes III, C.F. and Sharp, R.D., 1983. A proposal for estimation of soil leaching and leaching constants for use in assessment models. *Journal of Environmental Quality*, 12(1): 17.
- Balistrieri, L.S. and Chao, T.T., 1990. Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(3): 739.
- Banuelos, G.S., Zambrzuski, S. and Mackey, B., 2000. Phytoextraction of selenium from soils irrigated with selenium-laden effluent. *Plant and Soil*, 224(2): 251.
- Bar-Yosef, B. and Meek, D., 1987. Selenium sorption by kaolinite and montmorillonite. *Soil Science*, 144(1): 11.
- Barceloux, D.G., 1999. Selenium. *Journal of Toxicology - Clinical Toxicology*, 37(2): 145.
- Basu, R., Haque, S.E., Tang, J., Ji, J. and Johannesson, K.H., 2007. Evolution of selenium concentrations and speciation in groundwater flow systems: Upper Floridan (Florida) and Carrizo Sand (Texas) aquifers. *Chemical Geology*, 246(3-4): 147.
- Boudreau, B.P., 1996. The diffusive tortuosity of fine-grained un lithified sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(16): 3139-3142.
- Brady, N.C., 1990. The nature and properties of soils (Tenth Edition). Macmillan Publishing Company.
- Bratlett, R.J. and James, B.R., 1993. Redox Chemistry of Soils. *Advances in Agronomy*, 50: 151.
- Bruggeman, C., Maes, A. and Vancluysen, J., 2007. The interaction of dissolved Boom Clay and Gorleben humic substances with selenium oxyanions (selenite and selenate). *Applied Geochemistry*, 22(7): 1371.
- Bruggeman, C., Maes, A., Vancluysen, J. and Vandemussele, P., 2005. Selenite reduction in Boom clay: Effect of FeS<sub>2</sub>, clay minerals and dissolved organic matter. *Environmental Pollution*, 137(2): 209.
- Bujdos, M., Mul'ova, A., Kubova, J. and Medved, J., 2005. Selenium fractionation and speciation in rocks, soils, waters and plants in polluted surface mine environment. *Environmental Geology*, 47(3): 353.
- Carter, D.O., Yellowlees, D. and Tibbett, M., 2007. Autoclaving kills soil microbes yet soil enzymes remain active. *Pedobiologia*, 51(4): 295.
- Chabroullet, C., 2007. Etude de la remobilisation d'éléments traces à partir d'un sol de surface contaminé : Influence du vieillissement des composés organiques du sol sur la remobilisation du sélénium, Thèse université Grenoble I, 233 pages. Rapport IRSN-2007/86.
- Charlet, L. et al., 2007. Electron transfer at the mineral/water interface: Selenium reduction by ferrous iron sorbed on clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(23): 5731.
- Chen, F., Burns, P.C. and Ewing, R.C., 1999. 79Se: Geochemical and crystallo-chemical retardation mechanisms, *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, pp. 1115.
- Coles, C.A. and Yong, R.N., 2006. Humic acid preparation, properties and interactions with metals lead and cadmium. *Engineering Geology*, 85(1-2): 26.
- Coppin, F., Berger, G., Bauer, A., Castet, S. and Loubet, M., 2002. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chemical Geology*, 182(1): 57.
- Coppin, F., Chabroullet, C. and Martin-Garin, A., 2009. Selenite interactions with some particulate organic and mineral fractions isolated from a natural grassland soil. *European Journal of Soil Science*, 60(3): 369.
- Coppin, F., Chabroullet, C., Martin-Garin, A., Balesdent, J. and Gaudet, J.P., 2006. Methodological approach to assess the effect of soil ageing on selenium behaviour: First results concerning mobility and solid fractionation of selenium. *Biology and Fertility of Soils*, 42(5): 379.
- Coussot, P. and Ancey, C., 1999. Rhéophysique des pâtes et des suspensions.
- Darcheville, O., 2008. Role des composantes géochimiques et microbiologiques d'un sol sur le comportement du sélénium en conditions oxiqes et anoxyqes. Thèse université d'Avignon, 225 pages.
- Darcheville, O. et al., 2007. Aqueous, solid and gaseous partitioning of selenium in an oxic sandy soil under different microbiological states. *Journal of Environmental Radioactivity*.
- Dhillon, K.S. and Dhillon, S.K., 1999. Adsorption-desorption reactions of selenium in some soils of India. *Geoderma*, 93(1-2): 19.
- Dhillon, S.K. and Dhillon, K.S., 2000. Selenium adsorption in soils as influenced by different anions. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 163(6): 577.

- Duc, M., Lefèvre, G. and Fédoroff, M., 2006. Sorption of selenite ions on hematite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(2): 556.
- Duc, M. et al., 2003. Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions. *Journal of Environmental Radioactivity*, 70(1-2): 61.
- Evenko, C.R. and Dzombak, D.A., 1998. Influence of Structural Features on Sorption of NOM-Analogue Organic Acids to Goethite. *Environmental Science and Technology*, 32: 2846-2855.
- Eyheraguibel, B., 2004. Caractérisation des substances humiques biomimétiques - Effet sur les végétaux. Thèse Institut national polytechnique de Toulouse, 229 pages. N° d'ordre : 2158.
- Fisher, R., 1955. Statistical Methods and Scientific Induction. *Journal of Royal Statistical Society*, 17(1): 69-78.
- Fujita, M. et al., 2005. Characterizing kinetics of transport and transformation of selenium in water-sediment microcosm free from selenium contamination using a simple mathematical model. *Chemosphere*, 58(6): 705.
- Fujita, M., Ike, M., Kashiwa, M., Hashimoto, R. and Soda, S., 2002. Laboratory-scale continuous reactor for soluble selenium removal using selenate-reducing bacterium, *Bacillus* sp. SF-1. *Biotechnology and Bioengineering*, 80(7): 755.
- Goldberg, S. and Glaubig, R.A., 1988. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil - selenium. *Soil Science Society of America Journal*, 52(4): 954.
- Handbook, 2001-2002. *Handbook of Chemistry and Physics*, 82ND Edition. CRC Press LLC.
- Haudin, C.S., Renault, P., Hallaire, V., Leclerc-Cessac, E. and Staunton, S., 2007. Effect of aeration on mobility of selenium in columns of aggregated soil as influenced by straw amendment and tomato plant growth. *Geoderma*, 141(1-2): 98.
- Hayes, K.F., Papelis, C. and Leckie, J.O., 1987. Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *Journal of Colloid And Interface Science*: 717.
- Hiemstra, T., Rietra, P.J.J.R. and Riemsdijk, W.H.V., 2007. Surface Complexation of Selenite on Goethite: MO/DFT Geometry and Charge Distribution. *Croatia Chemica Acta*, 80: 313-324.
- James, R.O. and Parks, G.A., 1982. Characterization of Aqueous Colloids by Their Electrical Double-Layer and Intrinsic Surface Chemical Properties. *Surface and Colloid Science*, 12: 116.
- Jayaweera, G.R. and Biggar, J.W., 1996. Role of redox potential in chemical transformations of selenium in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 60(4): 1056.
- Jenneman, G.E., Mc Inerney, M.J., Crocker, M.E. and Knapp, R.M., 1986. Effect of Sterilization by Dry Heat or Autoclaving on Bacterial Penetration through Berea Sandstone. *Applied and Environmental Microbiology*, 51(1): 39-43.
- Johnson, C.C., Ge, X., Green, K.A. and Liu, X., 2000. Selenium distribution in the local environment of selected villages of the Keshan disease belt, Zhangjiakou district, Hebei Province, People's Republic of China. *Applied Geochemistry*, 15(3): 385.
- Kamei-Ishikawa, N., Nakamaru, Y., Tagami, K. and Uchida, S., 2007. Sorption behavior of selenium on humic acid under increasing selenium concentration or increasing solid/liquid ratio. *Journal of Environmental Radioactivity*.
- Kirchner, G., 1997. Applicability of compartmental models for simulating the transport of radionuclides in soil. *Journal of Environmental Radioactivity*, 38(3): 339.
- Korah, J., Spieker, W.A. and Regalbutto, J.R., 2003. Why ion-doped, PZC-altered silica and alumina fail to influence platinum adsorption. *Catalysis Letters*, 85(1-2): 123.
- Kuan, W.H., Lo, S.L., Wang, M.K. and Lin, C.F., 1998. Removal of Se(IV) and Se(VI) from water by aluminum-oxide-coated sand. *Water Research*, 32(3): 915.
- Kulp, T.R. and Pratt, L.M., 2004. Speciation and weathering of selenium in Upper Cretaceous chalk and shale from South Dakota and Wyoming, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(18): 3687.
- Kurozawa, S. and Ueta, S., 2001. Effect of colloids on radionuclide migration for performance assessment of HLW disposal in Japan. *Pure and Applied Chemistry*, 73(12): 2027-2037.
- Ladeira, A.C.Q. and Ciminelli, V.S.T., 2004. Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. *Water Research*, 38(8): 2087.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *The Journal of the American Chemical Society*, 40(9): 1361.
- Lee, J.H., Han, J., Choi, H. and Hur, H.G., 2007. Effects of temperature and dissolved oxygen on Se(IV) removal and Se(0) precipitation by *Shewanella* sp. HN-41. *Chemosphere*, 68(10): 1898.
- Lee, S.J., Chung, S.G., Kim, D.J., Lee, C.E. and Choi, J.W., 2009. New method for determination of equilibrium/kinetic sorption parameters. *Current Applied Physics*, 9(6): 1323.
- Levesque, M., 1974. Selenium distribution in Canadian soil profiles. *Can. J. Soil Sci.*, 54: 63.
- Limousin, G. et al., 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22: 249-275.

- Liu, Q., Lazouskaya, V., He, Q. and Jin, Y., 2010. Effect of particle shape on colloid retention and release in saturated porous media. *Journal of Environmental Quality*, 39(2): 500.
- Lo, S.L. and Chen, T.Y., 1997. Adsorption of Se(IV) and Se(VI) on an iron-coated sand from water. *Chemosphere*, 35(5): 919.
- Lopez Valdivieso, A., Reyes Bahena, J.L., Song, S. and Herrera Urbina, R., 2006. Temperature effect on the zeta potential and fluoride adsorption at the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/aqueous solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(1): 1.
- Manceau, A. and Charlet, L., 1994. Mechanism of selenate adsorption on goethite and hydrous ferric oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 168(1): 87.
- Martin-Garin, A., Van Cappellen, P. and Charlet, L., 2003. Aqueous cadmium uptake by calcite: A stirred flow-through reactor study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(15): 2763.
- Martinez, M., Giménez, J., De Pablo, J., Rovira, M. and Duro, L., 2006. Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto magnetite. *Applied Surface Science*, 252(10): 3767.
- Masscheleyn, P.H. and Patrick Jr, W.H., 1993. Biogeochemical processes affecting selenium cycling in wetlands. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12(12): 2235.
- Mounier, S., Patel, N., Quilici, L., Benaim, J.Y. and Benamou, C., 1999. Three dimensional fluorescence of the dissolved organic carbon in the Amazon River. *Water Research*, 33(6): 1523.
- Murphy, A.P., 1988. Removal of selenate from water by chemical reduction. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 27(1): 187.
- Neal, R.H. and Sposito, G., 1991. Selenium mobility in irrigated soil columns as affected by organic carbon amendment. *Journal of Environmental Quality*, 20(4): 808.
- Neal, R.H., Sposito, G., Holtzclaw, K.M. and Traina, S.J., 1987a. Selenite adsorption on alluvial soils: I. Soil composition and pH effects. *Soil Science Society of America Journal*, 51(5): 1161.
- Neal, R.H., Sposito, G., Holtzclaw, K.M. and Traina, S.J., 1987b. Selenite adsorption on alluvial soils: II. Solution composition effects. *Soil Science Society of America Journal*, 51(5): 1165.
- Øgaard, A.F., Sogn, T.A. and Eich-Greatorex, S., 2006. Effect of cattle manure on selenate and selenite retention in soil. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 76(1): 39.
- Olegario, J.T., Yee, N., Miller, M., Sczepaniak, J. and Manning, B., 2009. Reduction of Se(VI) to Se(-II) by zerovalent iron nanoparticle suspensions. *Journal of Nanoparticle Research*: 1.
- Oremland, R.S. et al., 1999. Simultaneous reduction of nitrate and selenate by cell suspensions of selenium-respiring bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(10): 4385-4392.
- Oyanedel-Craver, V.A. and Smith, J.A., 2006. Effect of quaternary ammonium cation loading and pH on heavy metal sorption to Ca bentonite and two organobentonites. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2): 1102.
- Özacar, M., 2003. Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of phosphorus on calcined alunite. *Adsorption*, 9(2): 125.
- Pansu, M. and Gautheryrou, J., 2003. *L'analyse du sol minéralogique, organique et minérale*. Edition Springer.
- Parfitt, R.L. and Russell, J.D., 1977. Adsorption on Hydrous oxides. IV. Mechanisms of adsorption of various ions on goethite. *Journal of Soil Science*, 28: 297.
- Peak, D., 2006. Adsorption mechanisms of selenium oxyanions at the aluminum oxide/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 303(2): 337.
- Peak, D. and Sparks, D.L., 2002. Mechanisms of selenate adsorption on iron oxides and hydroxides. *Environmental Science and Technology*, 36(7): 1460.
- Reddy, K.J., Zhang, Z., Blaylock, M.J. and Vance, G.F., 1995. Method for detecting selenium speciation in ground-water. *Environmental Science and Technology*, 29(7): 1754.
- Roussel-Debet, S. and Colle, C., 2005. Comportement de radionucléides (Cs, I, Sr, Se, Tc) dans le sol : proposition de valeurs de K<sub>d</sub> par défaut. *Radioprotection*, 40(2): 203.
- Rovira, M. et al., 2008. Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto natural iron oxides: Goethite and hematite. *Journal of Hazardous Materials*, 150(2): 279.
- Sahai, N. and Sverjensky, D.A., 1997. Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(14): 2801.
- Sarathchandra, S.U. and Watkinson, J.H., 1981. Oxidation of Elemental Selenium to Selenite by *Bacillus megaterium*. *American Association for the Advancement of Science*, 211(4482): 600-601.
- Schlautman, M.A. and Morgan, J.J., 1994. Adsorption of aquatic humic substances on colloidal-size aluminium oxide particles: Influence of solution chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(20): 4293-4303.
- Schulthess, C.P. and Hu, Z., 2001. Impact of chloride anions on proton and selenium adsorption by an aluminum oxide. *Soil Science Society of America Journal*, 65(3): 710.
- Séby, F., Potin-Gautier, M., Giffaut, E. and Donard, O.F.X., 1998. Assessing the speciation and the biogeochemical processes affecting the mobility of selenium from a geological repository of radioactive wastes to the biosphere. *Analisis*, 26(5): 193.

- Séby, F., Potin Gautier, M., Lespés, G. and Astruc, M., 1997. Selenium speciation in soils after alkaline extraction. *Science of the Total Environment*, 207(2-3): 81.
- Sharmasarkar, S. and Vance, G.F., 2002. Selenite-selenate sorption in surface coal mine environment. *Advances in Environmental Research*, 7(1): 87.
- Siddique, T., Zhang, Y., Okeke, B.C. and Frankenberger Jr, W.T., 2006. Characterization of sediment bacteria involved in selenium reduction. *Bioresource Technology*, 97(8): 1041.
- Singh, B.R., 1991. Selenium content of wheat as affected by selenate and selenite contained in a Cl<sup>-</sup> or SO<sub>4</sub>-based NPK fertilizer. *Fertilizer Research*, 30(1): 1.
- Somasundaran, P. and Agar, G.E., 1967. The zero point of charge of calcite. *Journal of Colloid And Interface Science*, 24(4): 433.
- Sposito, G., 1989. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York.
- Sposito, G., De Wit, J.C.M. and Neal, R.H., 1988. Selenite adsorption on alluvial soils: III. Chemical modeling. *Soil Science Society of America Journal*, 52(4): 947.
- Stolz, J.F. and Oremland, R.S., 1999. Bacterial respiration of arsenic and selenium. *FEMS Microbiology Reviews*, 23(5): 615.
- Struyk, Z. and Sposito, G., 2001. Redox properties of standard humic acids. *Geoderma*, 102(3-4): 329.
- Su, C. and Suarez, D.L., 2000. Selenate and selenite sorption on iron oxides: An infrared and electrophoretic study. *Soil Science Society of America Journal*, 64(1): 101.
- Szenknect, S., Ardois, C., Gaudet, J.P. and Barthe's, V., 2005. Reactive transport of 85Sr in a chernobyl sand column: Static and dynamic experiments and modeling. *Journal of Contaminant Hydrology*, 76(1-2): 139.
- Taubaso, C., Dos Santos Afonso, M. and Torres Sanchez, R.M., 2004. Modelling soil surface charge density using mineral composition. *Geoderma*, 121(1-2): 123.
- Terry, N., Zayed, A.M., De Souza, M.P. and Tarun, A.S., 2000. Selenium in higher plants, *Annual Review of Plant Biology*, pp. 401.
- Tokunaga, T.K. et al., 1991. Soil selenium fractionation, depth profiles and time trends in a vegetated site at Kesterson Reservoir. *Water, Air, and Soil Pollution*, 57-58: 31.
- Toso, J.P. and Velasco, R.H., 2001. Describing the observed vertical transport of radiocesium in specific soils with three time-dependent models. *Journal of Environmental Radioactivity*, 53(2): 133.
- Trevors, J.T., 1996. Sterilization and inhibition of microbial activity in soil. *Journal of Microbiological Methods*, 26(1-2): 53.
- Van Dael, P., Lewis, J. and Barclay, D., 2004. Stable isotope-enriched selenite and selenate tracers for human metabolic studies: A fast and accurate method for their preparation from elemental selenium and their identification and quantification using hydride generation atomic absorption spectrometry. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 18(1): 75.
- Van Genuchten, M.T. and Wagenet, R.J., 1989. Two-Site/Two-Region Models for Pesticide Transport and Degradation: Theoretical Development and Analytical Solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 53(5).
- Wang, M.C. and Chen, H.M., 2003. Forms and distribution of selenium at different depths and among particle size fractions of three Taiwan soils. *Chemosphere*, 52(3): 585.
- Wang, X. and Liu, X., 2005. Sorption and desorption of radiocesium on calcareous soil and its solid components studied by batch and column experiments. *Applied Radiation and Isotopes*, 62(1): 1.
- Wang, Z. and Gao, Y., 2001. Biogeochemical cycling of selenium in Chinese environments. *Applied Geochemistry*, 16(11-12): 1345-1351.
- Wen, H., Carignan, J., Qiu, Y. and Liu, S., 2006. Selenium speciation in kerogen from two Chinese selenium deposits: Environmental implications. *Environmental Science and Technology*, 40(4): 1126.
- Wierenga, P.J. and Van Genuchten, M.T., 1989. Solute transport through small and large unsaturated soil columns. *Ground Water*, 27(1): 35.
- Wierenga, P.J., Van Genuchten Th, M. and Boyle, F.W., 1975. Transfer of boron and tritiated water through sandstone. *Journal of Environmental Quality*, 4(1): 83.
- Wijnja, H. and Schulthess, C.P., 1999. ATR-FTIR and DRIFT spectroscopy of carbonate species at the aged Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/water interface. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 55(4): 861.
- Wijnja, H. and Schulthess, C.P., 2000a. Interaction of carbonate and organic anions with sulfate and selenate adsorption on an aluminum oxide. *Soil Science Society of America Journal*, 64(3): 898.
- Wijnja, H. and Schulthess, C.P., 2000b. Vibrational spectroscopy study of selenate and sulfate adsorption mechanisms on Fe and Al (Hydr)oxide surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229(1): 286.
- Wijnja, H. and Schulthess, C.P., 2002. Effect of Carbonate on the Adsorption of Selenate and Sulfate on Goethite. *Soil Science Society of America Journal*, 66: 1190.

- Wright, M.T., Parker, D.R. and Amrhein, C., 2003. Critical evaluation of the ability of sequential extraction procedures to quantify discrete forms of selenium in sediments and soils. *Environmental Science and Technology*, 37(20): 4709.
- Zhang, P. and Sparks, D.L., 1990. Kinetics of selenate and selenite adsorption/desorption at the goethite/water interface. *Environmental Science and Technology*, 24(12): 1848.
- Zhang, Y. and Moore, J.N., 1996. Selenium fractionation and speciation in a wetland system. *Environmental Science and Technology*, 30(8): 2613.
- Zhang, Y., Wang, J., Amrhein, C. and Frankenberger Jr, W.T., 2005. Removal of selenate from water by zerovalent iron. *Journal of Environmental Quality*, 34(2): 487.
- Zuyi, T. and Wenming, D., 2003. Additivity rule and its application to the sorption of radionuclides on soils. *Radiochimica Acta*, 91(5): 299.



# ANNEXES

## 1 CULTURE GENERALE

### 1.1 PRESENTATION DE L'ANDRA

Créée en 1991, l'Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) est un établissement public à caractère industriel et commercial (Épic) dont les missions ont été complétées par la loi de programme n°2006-739 du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs.

Placée sous la tutelle des ministères en charge de l'énergie, de la recherche et de l'environnement, l'ANDRA est chargée de la gestion à long terme des déchets radioactifs produits en France. Dans le cadre de cette mission, l'Agence met son expertise et son savoir-faire au service de l'État pour concevoir des solutions de gestion et exploiter des centres de stockage de déchets radioactifs en protégeant l'homme et l'environnement de l'impact de ces déchets sur le long terme.

### 1.2 PRESENTATION DE L'IRSN

L'IRSN a été créé suite à l'article 5 de la loi n° 2001-398 du 9 mai 2001 et son fonctionnement a été précisé par le décret n° 2002-254 du 22 février 2002. Ce décret a été modifié le 7 avril 2007 pour tenir compte de la loi n° 2006-686 du 13 juin 2006, relative à la transparence et à la sécurité en matière nucléaire.

L'IRSN est un établissement public à caractère industriel et commercial placé sous la tutelle conjointe :

- Ministère l'Écologie, de l'Energie, du Développement durable et de la Mer (consulter le site internet du ministère)
- Ministère de l'Economie, de l'Industrie et de l'Emploi (consulter le site internet du ministère)
- Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche (consulter le site internet du ministère)
- Ministère de la Défense (consulter le site internet du ministère)
- Ministère de la Santé et des Sports (consulter le site internet du ministère).

Le champ de compétences de l'IRSN couvre l'ensemble des risques liés aux rayonnements ionisants, utilisés dans l'industrie ou la médecine, ou encore les rayonnements naturels. Plus précisément, l'IRSN exerce ses missions d'expertise et de recherche dans les domaines suivants :

- Surveillance radiologique de l'environnement et intervention en situation d'urgence radiologique
- Radioprotection de l'homme
- Prévention des accidents majeurs dans les installations nucléaires
- Sûreté des réacteurs
- Sûreté des usines, des laboratoires, des transports et des déchets
- Expertise nucléaire de défense

Les activités de recherche, réalisées le plus souvent dans le cadre de programmes internationaux, permettent à l'IRSN de maintenir et de développer son expertise et d'asseoir sa stature internationale de spécialiste des risques dans ses domaines de compétence.

## 1.3 LA RADIOACTIVITE

### 1.3.1 LES DIFFERENTS TYPES DE RAYONNEMENTS ET LEURS PROPRIETES

En se réarrangeant, l'atome radioactif émet un rayonnement sous la forme d'ondes électromagnétiques (ex. X, γ, etc.) et/ou sous la forme d'une particule énergétique pour laquelle la nature varie suivant la différence de population qu'il y a entre les protons et les neutrons au sein du noyau (quelques exemples : β, α, ν<sub>e</sub>, etc.).

Par exemple, s'il y a plus de neutrons dans le noyau par rapport aux protons, la particule émise sera préférentiellement de type β<sup>-</sup>. A contrario, s'il y a moins de neutrons dans le noyau par rapport aux protons, la particule émise sera préférentiellement de type β<sup>+</sup> (Figure 91).

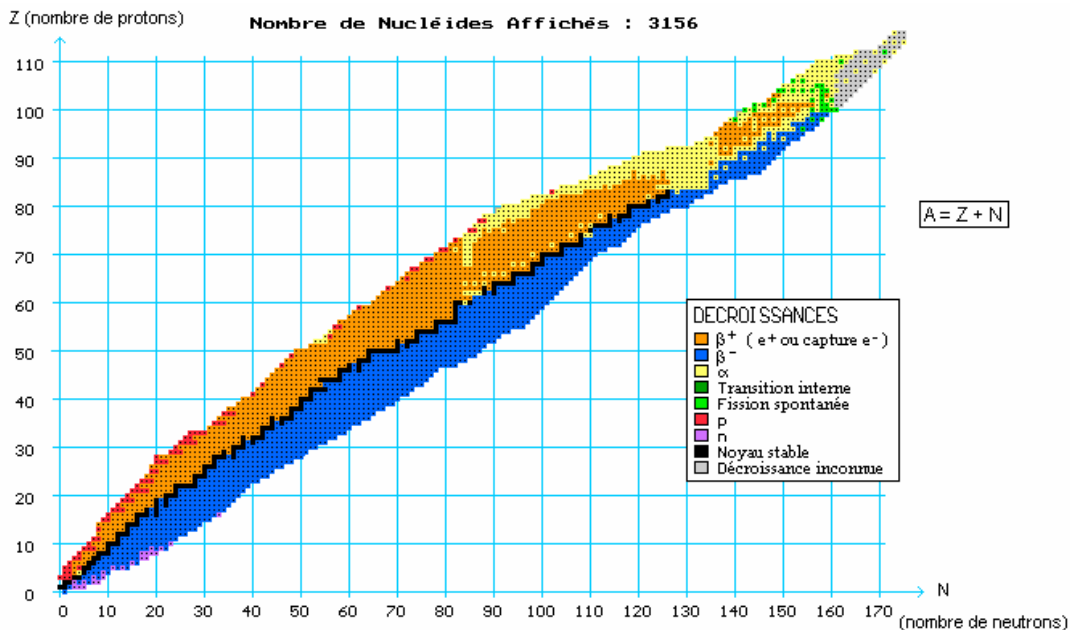


Figure 91 : carte de stabilité des noyaux connus ; en noir : les isotopes stables ; les autres couleurs indiquent le mode de désintégration

Les particules majoritairement émises dans la nature sont la bêta (β<sup>+</sup> ou β<sup>-</sup>) ainsi que l'alpha (α). Les équations de réarrangement sont exposées ci-dessus.

Emission alpha	${}^A_Z X \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2} Y + {}^4_2 He$	Emission d'une particule α (entre 4 et 10 MeV)
Emission bêta plus	${}^A_Z X \rightarrow {}^A_{Z-1} Y + e^+ + \nu_e^*$	Emission d'une particule β <sup>+</sup> (e <sup>+</sup> ) (entre 0,02 et 1 MeV)
Emission bêta moins	${}^A_Z X \rightarrow {}^A_{Z+1} Y + e^- + \bar{\nu}_e^{**}$	Emission d'une particule β <sup>-</sup> (e <sup>-</sup> ) (entre 0,02 et 1 MeV)

\* neutrino ; \*\* antineutrino

Outre l'émission de ces types de particules, il peut aussi se produire, en parallèle, une émission de type électromagnétique (γ ou X) de relativement faible énergie par rapport aux particules alpha (autour de 1 MeV).

Suivant leur nature et leur énergie, les particules émises n'ont pas la même capacité d'interaction avec la matière. Par exemple, la particule alpha, bien que très énergétique, pénètre difficilement au sein de la matière (quelques millimètres dans l'air). La particule bêta, qui est de plus petite taille, peut pénétrer plus loin au sein de la matière (quelques centimètres). En ce qui concerne le rayonnement électromagnétique, sa capacité de péné-

tration est de l'ordre du mètre. La Figure 92 est une représentation des distances d'interaction des différents types de rayonnements au sein de la matière.

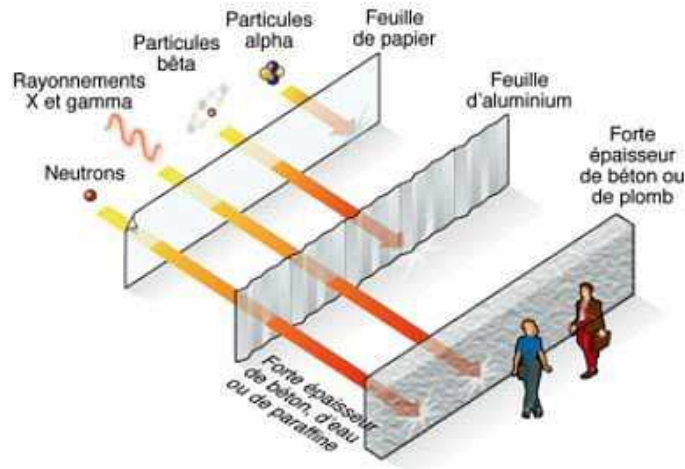


Figure 92 : schéma illustratif du parcours des différents rayonnements radioactifs au sein de la matière

### 1.3.2 UNITES CARACTERISTIQUES DES ELEMENTS RADIOACTIFS

#### L'Activité (Bq)

Un noyau radioactif se réarrange en un noyau plus stable avec une probabilité qui lui est propre. Au sein de la matière radioactive, cela peut se mesurer par un comptage des particules émises (alpha, bêta et/ou gamma) en fonction du temps. L'unité d'émission nucléaire par seconde est le Becquerel (1 Bq = 1 émission par seconde).

#### La période radioactive (T)

La période radioactive (T) correspond au temps pour lequel il ne reste plus que la moitié de l'activité initiale ( $A(T)=A_0/2$ ).

En suivant l'activité dans le temps d'un radionucléide (isotope radioactif), cette dernière diminue suivant une loi de décroissance exponentielle donnée par l'Équation 44 et directement dépendante de la période radioactive.

Équation 44 
$$A_0 = A(t) \times e^{-\lambda t} \quad \text{Avec } \lambda = \frac{\ln 2}{T}$$

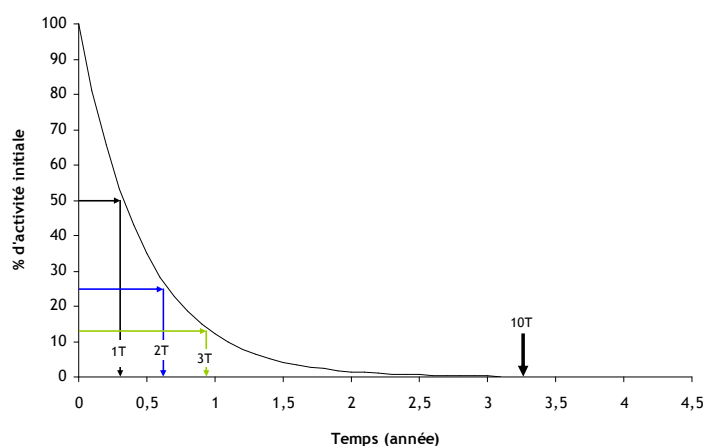
avec  $A_0$  l'activité à  $t_0$  (Bq);  $A(t)$  l'activité à l'instant  $t$  (Bq);  $\lambda$  constante radioactive propre à chaque radionucléide ( $\text{temps}^{-1}$ );  $t$  le temps

Cette période varie de quelques microsecondes à des milliards d'années suivant le radionucléide considéré (Tableau 28).

**Tableau 28** : quelques exemples de périodes radioactives

Isotopes		Période
polonium	$^{212}\text{Po}$	0,3 microsecondes
iode	$^{132}\text{I}$	2,3 heures
	$^{131}\text{I}$	8 jours
	$^{129}\text{I}$	17 millions d'années
sélénium	$^{75}\text{Se}$	120 jours
	$^{79}\text{Se}$	356 mille ans
uranium	$^{235}\text{U}$	710 millions d'années
	$^{238}\text{U}$	4,5 milliards d'années

En radioprotection, un élément initialement radioactif est considéré comme plus radioactif au bout de 10 périodes (Figure 93).



**Figure 93** : exemple de courbe de décroissance radioactive pour le  $^{75}\text{Se}$  ;  $T = 120$  jours

Cet aspect est aussi important dans le cadre de la faisabilité des futurs stockages de déchets radioactifs puisqu'ils sont censés pouvoir résister durant de très longues durées en raison des grandes périodes radioactives des radionucléides qui y sont stockés (ex.  $^{235}\text{U}$  ;  $10T = 7$  milliards d'années).

### Les doses radioactives et dose efficace (Gy ou Sv)

Les notions de dose radioactive et de dose efficace sont surtout utilisées dans le domaine médical ou dans le domaine de la radioprotection. Dans le cas d'une exposition externe, le dépôt d'énergie dans un tissu vivant est exprimé en Gray (Gy) et correspond à une quantité d'énergie reçue par l'organisme en fonction de la masse ( $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$ ).

Dans le paragraphe 1.3.1, il a été montré que chaque émission radioactive avait une capacité pénétrante plus ou moins importante. Il est alors attribué un coefficient correctif sans dimension, lié au type de rayonnement afin de pondérer les doses d'exposition en fonction du type de rayonnement. Cette mesure s'exprime en Sievert (Sv).

## 2 METHODES DE CALCULS UTILISEES

### 2.1 CALCUL DES ECART-TYPES ET DES COEFFICIENTS DE CORRELATION DANS LES EXPERIENCES DE CETTE ETUDE

Dans cette étude, toutes les valeurs mesurées ont une erreur associée qui correspond à 2 fois l'écart-type. Si le nombre de réplicats est suffisant (minimum supérieur à 6) l'écart-type correspond à l'intervalle de confiance sur les mesures des N réplicats (Équation 45).

Équation 45

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

$\sigma$  : écart-type

$x_i$  : valeur mesurée

$\bar{x}$  : moyenne des valeurs sur les N mesures

N : nombre de mesures

A contrario, s'il n'y a pas suffisamment de réplicats, l'écart-type mesure la dispersion d'une série de valeurs autour de leur moyenne. Dans ce dernier cas, le calcul de l'écart-type est identique à celui exposé à l'équation ci-dessus, mais les mesures correspondent aux N mesures effectuées par l'appareil sur le même échantillon.

Lorsqu'il a été nécessaire d'effectuer des opérations avec les valeurs qui avaient une erreur associée, l'évaluation de l'erreur sur le résultat de l'opération a été prise en compte en appliquant les règles de report d'erreurs exposées dans le Tableau 29.

**Tableau 29** : formules de report d'erreurs utilisées

	Opérations	Écart-type de y
Addition ou soustraction	$y=a+b-c$	$\sigma_y = \sqrt{\sigma_a^2 + \sigma_b^2 + \sigma_c^2}$
Multiplication ou division	$y=a.b/c$	$\sigma_y = y \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_c}{c}\right)^2}$
Exponentielle	$y=a^x$	$\sigma_y = y.x.\frac{\sigma_a}{a}$
Logarithme	$y=\text{Log}_{10}(a)$	$\sigma_y = 0,434 \times \frac{\sigma_a}{a}$
Exponentielle en base 10	$y=10^a$	$\sigma_y = 2,303 \times y.\sigma_a$
Fonction de x	$y=f(a)$	$\sigma_y = \sigma_a.\frac{dy}{da}$

Concernant les coefficients de corrélation, ceux-ci ont été calculés à l'aide de l'Équation 46 pour des droites de fonction  $y = ax + b$  (a : coefficient directeur et b : ordonnée à l'origine ; y et x : variables).

Équation 46

$$R = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

R : coefficient de corrélation

$x_i$  et  $y_i$  : valeurs à comparer

$\bar{x}$  et  $\bar{y}$  : respectivement moyennes des valeurs x et y

## 2.2 MODELISATION DE LA CONCENTRATION EN SELENIATE SORBE DANS LE SOL EN FONCTION DE LA QUANTITE DE COMPETITEURS PRESENTE DANS LE SAC A DIALYSE (CHAPITRE III)

Dans le but d'évaluer le rôle des acides humiques sur la sorption du Se(VI) dans un sol, un modèle basé sur le modèle de Langmuir (Langmuir, 1918) a été utilisé (Équation 47). Ce modèle permet de calculer la concentration d'acides humiques maximale qui impacte la sorption du Se(VI) sur le sol qui correspond à la quantité de sites bloqués par les SH vis-à-vis du Se(VI).

Équation 47

$$[Se(VI)]_{solution} = [AH]_{max} \times \frac{C_l \times [AH]}{1 + C_l \times [AH]}$$

Équation 48

$$\frac{[AH]}{[Se(VI)]_{solution}} = \frac{1}{[AH]_{max} C_l} + \frac{[AH]}{[AH]_{max}}$$

$$[Se(VI)]_{solution} = [Se(VI)]_{sansAH}^{solide} - [Se(VI)]_{avecAH}^{solide}$$

$[AH]_{max}$  : concentration d'acides humiques maximale qui impacte la sorption du Se(VI) sur le sol (M)

$C_l$  : coefficient (L/kg)

[AH] : concentration en acides humiques ajoutée (M)

## 2.3 EVALUATION DU STOCK DE SELENIUM DANS LE SAC A DIALYSE DANS LES EXPERIENCES EN REACTEURS A FLUX CONTINU

Le stock de Se(VI) augmente, au cours de l'injection du  $^{75}Se(VI)$  dans le réacteur et peut être évalué, à l'aide du flux de Se entrant, par l'Équation 49.

Équation 49

$$F_{entrée} = C_{injection}^{conta} \times Q \times \Delta t$$

$F_{entrée}$  : Flux instantané de Se(VI) entrant dans le réacteur (mol/h)

$C_{injection}^{conta}$  : concentration en Se(VI) dans la solution d'injection (M)

$\Delta t$  : pas de temps (h)

Q : Débit d'injection (L/h)

Le stock de Se dans le sac à dialyse peut être évalué par différence entre le stock entrant et le stock mesuré en sortie du réacteur, au cours du temps (Équation 50).

Équation 50

$$F_{sac} = F_{entrée} - F_{sortie}$$

Équation 51

Avec

$$F_{sortie} = C_{mesurée}^{conta} \times Q \times \Delta t$$

$F_{sortie}$  : Flux instantané de Se(VI) sortant du réacteur (mol/h)  
 $C_{mesurée}^{conta}$  : concentration en Se(VI) mesurée en sortie du réacteur (M)

A l'aide du bilan de masse, la quantité totale de Se dans le sac, normalisée par la masse de sol, peut être calculée à l'aide de l'Équation 52.

Équation 52

$$q_{sac}^{totale}(t + \Delta t) = \frac{F_{sac} \times \Delta t}{m_s} + q_{sac}^{totale}(t)$$

Équation 53

Avec

$$q_{sac}^{totale}(0) = 0$$

$q_{sac}^{totale}(0)$ ,  $q_{sac}^{totale}(t)$  et  $q_{sac}^{totale}(t + \Delta t)$  : concentration en Se dans le sac respectivement au temps initial au temps t et au temps t+Δt (mol/kg)

$m_s$  : masse de sol total dans le sac (kg)

## 2.4 EVALUATION DU COEFFICIENT DE PARTAGE THEORIQUE DANS LE CAS D'UN MELANGE DE SOLIDES (CHAPITRE V)

Le coefficient de partage théorique des mélanges a été calculé à partir des pourcentages massiques et des coefficients de partage, de chaque solide impliqué dans le mélange, par la relation décrite à l'Équation 54 (modèle d'additivité ; Zuyi et Wenming (2003)).

Équation 54

$$Kd_{théorique}^{mélange} = (\%m_{s_1} \times Kd_{s_1} + \%m_{s_2} \times Kd_{s_2}) \times 100$$

Avec  $\%m_{s_1} = \frac{m_{s_1}}{(m_{s_1} + m_{s_2})} \times 100$  et  $\%m_{s_2} = \frac{m_{s_2}}{(m_{s_1} + m_{s_2})} \times 100$

$Kd_{théorique}^{mélange}$  : coefficient de partage théorique dans le cas d'additivité réactionnelle des solides du mélange, vis-à-vis de l'élément considéré (L/kg)

$Kd_{s_1}$  et  $Kd_{s_2}$  : coefficients de partage respectifs du solide 1 et du solide 2, évalués expérimentalement (L/kg)

$m_{s_1}$  et  $m_{s_2}$  : masses respectives des solides 1 et 2 impliqués dans le mélange (kg)

$\%m_{s_1}$  et  $\%m_{s_2}$  : pourcentages massiques respectifs des solides 1 et 2 impliqués dans le mélange (%)

### 3 PROGRAMMATION DE LA SIMULATION DU COMPORTEMENT DU SELENATE DANS UN SOL AVEC LE MODELE KD ET LE MODELE CINETIQUE (CHAPITRE VI)

Goldsim est un logiciel permettant d'effectuer des simulations dynamiques et probabilistes développé par Goldsim Technology Group. Il repose sur une méthode hybride de simulation en combinant une simulation à événements discrets et un moteur de simulation dynamique de type Monte Carlo. Dans le cadre de cette étude, ce logiciel a été utilisé pour décrire le comportement du Se(VI) dans le scénario de contamination de sol fourni par l'ANDRA (chapitre VI).

#### 3.1.1 DESCRIPTION DE L'INTERFACE UTILISATEUR

Une interface permet à l'utilisateur de renseigner les conditions de simulation ainsi que les valeurs des paramètres du modèle cinétique ou du modèle Kd (Figure 94).

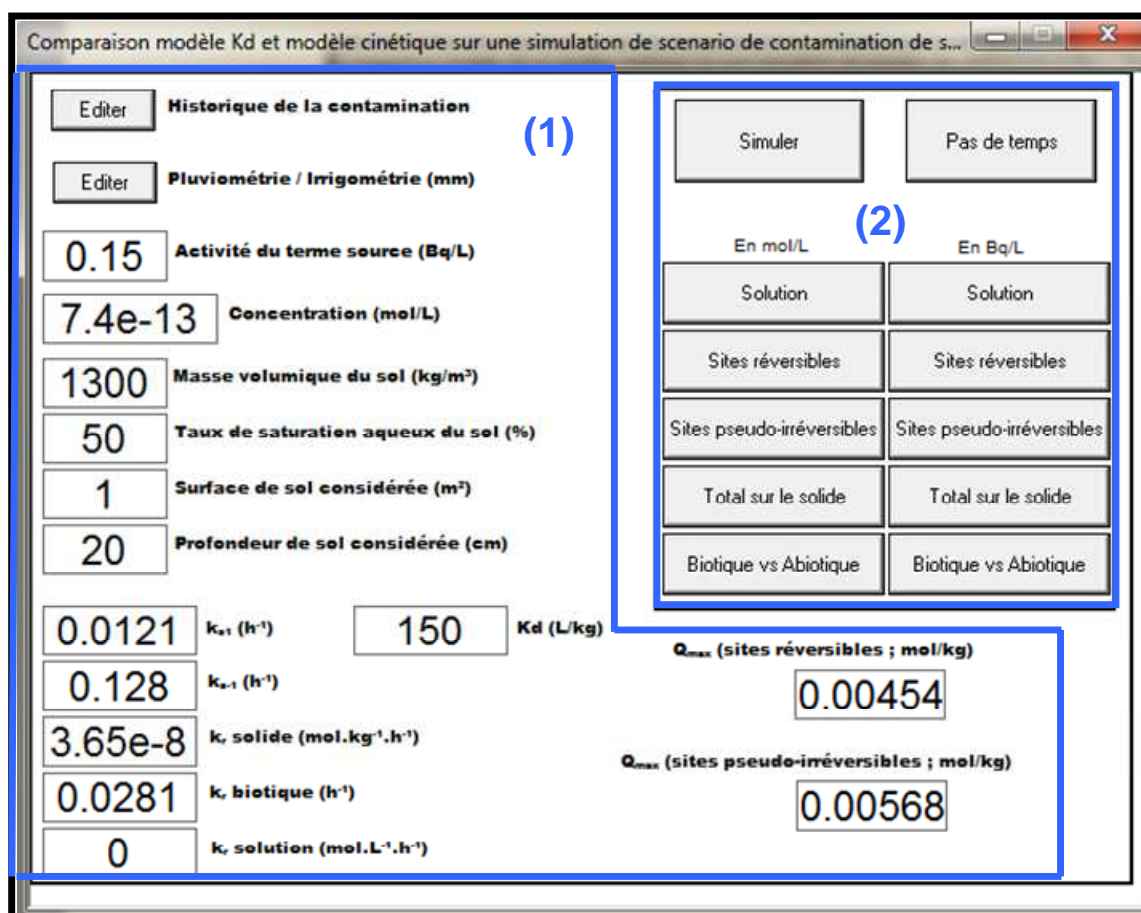


Figure 94 : présentation du panneau de contrôle du simulateur d'expériences en réacteurs à flux ouvert sous Goldsim (Dashboard) ; (1) entrée des données expérimentales ; (2) panneau de contrôle

Sur cette interface, deux parties peuvent être décrites, la première permet de renseigner les caractéristiques du scénario telles que l'activité radioactive de la solution contaminante, la pluviométrie, la surface de sol, etc.









La seconde partie permet de définir le pas de temps de calcul de l'itération numérique effectué par Goldsim, de lancer la simulation et de visualiser les graphiques de la simulation.

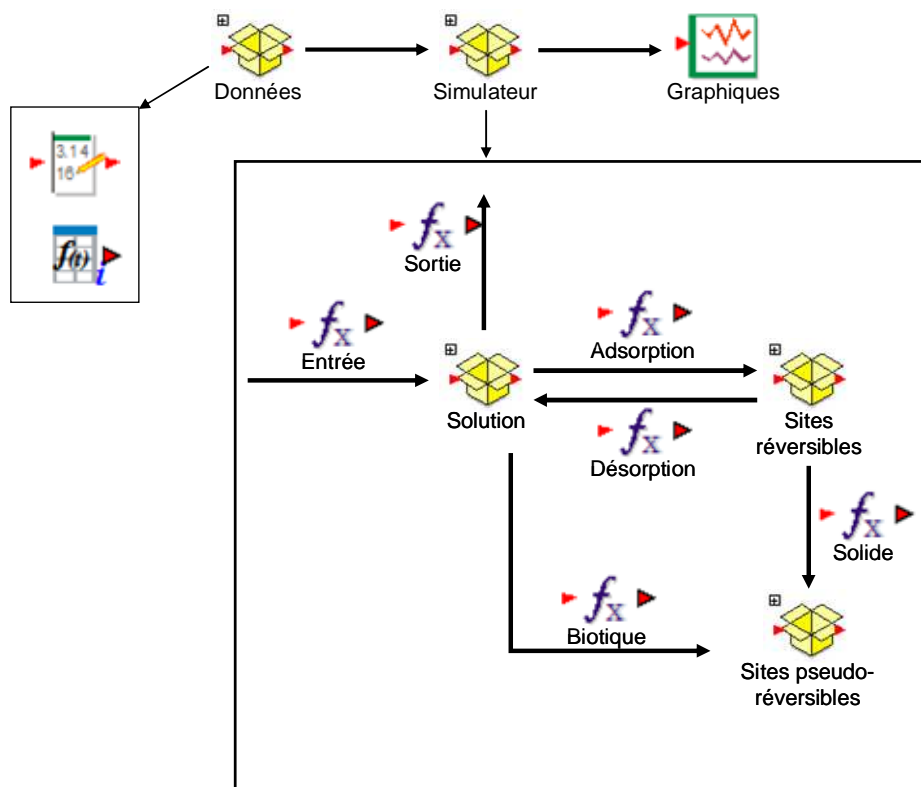
### 3.1.2 SCHEMA DE CONSTRUCTION DU MODELE DANS GOLDSIM

L'interface graphique fait appel à des données sous-jacentes et des fonctions qui utilisent différents objets ayant un rôle spécifique (Tableau 30).

**Tableau 30** : description des objets utilisés dans Goldsim

Objets	Nom	Description
	Master_Clock	Pas de temps de la simulation
	Container	Permet de regrouper un groupe d'objet
	Data	Donnée numérique
	Information time series	Ensemble de données numériques dépendantes du temps (tableau)
	Expression	Fonction permettant de décrire mathématiquement un processus
	Time history	Visualisation graphique d'une fonction dépendante du temps



Schématiquement, un container « données » alimente le container « Simulateur » pour pouvoir générer des graphiques (Figure 95) qui peuvent être visualisés via l'interface présentée dans le paragraphe précédent.



**Figure 95** : schéma de construction du modèle avec Goldsim

Le container « données » est alimenté via l'interface et l'ensemble des données sont décrites dans le Tableau 31.

Tableau 31 : présentation des objets contenus dans le container « Données »

Catégories d'objets	Noms des objets par catégorie	Description
	Densité	Densité du sol (kg /m <sup>3</sup> )
	Saturation	Pourcentage volumique de saturation en eau (%)
	Activité	Activité radioactive de la solution de contamination (Bq/L)
	Profondeur	Profondeur de la couche de sol considérée (m)
	Surface	Surface de sol considérée (m <sup>2</sup> )
	V_géométrique	Volume géométrique de la couche de sol considérée (m <sup>3</sup> ) => V_géométrique = Surface*Profondeur
	V_solution	Volume de solution dans le volume géométrique (L) => V_solution = Saturation*V_géométrique
	m_sol	Masse de sol dans le volume géométrique considéré (kg) => m_sol = Densite*Profondeur*surface
	Conc	Concentration dans la solution de contamination pour calculer l'Activité spécifique (M)
	Activite-spe	Activité spécifique de la solution de contamination (Bq/mol) => Activite-spe = Activite/Conc
	R	Ratio m/V (kg/L) => R = m_sol/V_solution
	Kd	Valeur du paramètre Kd (L/kg)
	Pourcent_Kd	Pourcentage sorbé avec le modèle Kd (%) => Pourcent_Kd = 1-(Kd*R)/(1+Kd*R)
	ks1	Paramètre cinétique $k_{S_1}^{solide}$ du modèle (h <sup>-1</sup> )
	ksm1	Paramètre cinétique $k_{S_{-1}}^{solide}$ du modèle (h <sup>-1</sup> )
	kr_biot	Paramètre cinétique $k_r^{biotique}$ du modèle (h <sup>-1</sup> )
	kr_solide	Paramètre cinétique $k_r^{solide}$ du modèle (mol/kg/h)
	Q_S1_max	Paramètre de stock max $q(\max)_{solide}^{rev}$ du modèle (mol/kg)
	Q_S2_max	Paramètre de stock max $q(\max)_{solide}^{p-irrev}$ du modèle (mol/kg)
	Theta_S1	Saturation en Se(VI) des sites réversibles => Théta_S1 = C_irrigation/Q_S1_max
Theta_S2	Saturation en Se(VI) des sites pseudo-irréversibles => Théta_S2 = C_irrigation/Q_S1_max	
	C_irrigation	Concentration en <sup>79</sup> Se(VI) dans la solution de contamination (est égale à 0 lors du lessivage) (M)
	Q_irrigation	Débit d'irrigation ou de contamination (L/h)

Tandis que le container « simulateur » fait appel à des fonctions permettant de décrire les flux de <sup>79</sup>Se(VI) entre les containers « stock » : solution, sites réversibles et sites pseudo-irréversibles.

### 3.1.3 DEFINITION DES STOCKS

L'ensemble des stocks sont référencés dans le Tableau 32, tandis que les flux qui permettent de les décrire sont référencés dans le paragraphe suivant.

**Tableau 32 : description des stocks**

Noms de l'objet	Description
Solution	Stock de <sup>79</sup> Se(VI) dans la solution (mol) Avec le modèle Kd => $Solution\_Kd = (F\_entrée - F\_sortie) * Pourcent\_Kd$ Avec le modèle cinétique => $Solution\_Cin = F\_entrée + F\_désorption - F\_sortie - F\_adsorption - F\_biotique$
Sites_rev	Stock de <sup>79</sup> Se sur les sites réversibles (mol) Avec le modèle Kd => $Sites\_rev\_Kd = (F\_entrée - F\_sortie) * (1 - Pourcent\_Kd)$ Avec le modèle cinétique => $Sites\_rev\_Cin = F\_adsorption - F\_désorption - F\_solide$
Sites_P-irrev	Stock de <sup>79</sup> Se sur les sites pseudo-irréversibles (mol) $Sites\_P-irrev = F\_solide + F\_biotique$

### 3.1.4 DEFINITION DES FLUX

L'ensemble des flux qui permettent de définir l'évolution des stocks sont référencés dans le Tableau 33.

**Tableau 33 : description des flux**

Noms des flux	Description
F_entrée	Flux d'entrée de la solution de contamination ou d'irrigation (mol/h) => $F\_entrée = C\_irrigation * Q\_irrigation * Surface$
F_sortie	Flux de sortie de la solution et de la couche de sol considérée (mol/h) Avec le modèle Kd => $F\_sortie\_Kd = (Solution\_Kd / V\_solution) * Q\_irrigation * Surface$ Avec le modèle Cinétique => $F\_sortie\_Cin = (Solution\_Cin / V\_solution) * Q\_irrigation * Surface$
F_adsorption	Flux de sorption du <sup>79</sup> Se de la solution vers les sites réversibles $F\_adsorption = \text{if}(Solution\_Cin < F\_adsorption\_max * MasterClock.Timestep\_Length, 0 \text{ mol/yr}, (1 - Theta\_S1) * ks1 * Solution\_Cin)$ Avec $F\_adsorption\_max = (1 - Theta\_S1) * ks1 * Solution\_Cin$
F_désorption	Flux de désorption du <sup>79</sup> Se des sites réversibles vers la solution $F\_désorption = \text{if}(Sites\_rev\_Cin < F\_désorption\_max * MasterClock.Timestep\_Length, 0 \text{ mol/yr}, ksm1 * Sites\_rev\_Cin)$ Avec $F\_adsorption\_max = ksm1 * Sites\_rev\_Cin$

F\_biotique Flux de sorption du <sup>79</sup>Se de la solution vers les sites pseudo-irréversibles  
F\_biotique=if(Solution\_Cin <F\_biotique\_max\*MasterClock.Timestep\_Length,0mol/yr,krbiot\*Solution\_Cin)  
Avec  
F\_biotique\_max = krbiot\*Solution\_Cin

F\_solide Flux de sorption du <sup>79</sup>Se des sites réversibles vers les sites pseudo-irréversibles  
F\_solide=min(F\_solide\_max.F\_solide\_pot)  
Avec  
F\_solide\_max = (1-Theta\_S2)\*m\_sol\*krsolide  
Et  
F\_solide\_pot = if(MasterClock.Timestep\_Length=0yr,0mol/s,Sites\_rev/ MasterClock.Timestep\_Length)

## 4 SCRIPT D'ACQUISITION DES PARAMETRES CINETIQUES DU MODELE AVEC LE LOGICIEL R

```

#modele de reacteur à flux avec diffusion et saturation des sites solides 1, 2 et 3
#initialisation des flux
Fstabsolide <- vector("numeric", ncouches)
#donnée interpolée dans le temps
if(t < t_lessivage)
{
  Cinput <- C_injection
  Qinput <- Q_conta
}
else
{
  Cinput <- 0
  Qinput <- Q_lessi
}
#calcul des variables complémentaires à t
Swater <- Cwater*Vwater2
Ssolid1 <- Csolid1*mcouche
Ssolid2 <- Csolid2*mcouche
Ssolid3 <- Csolid3*mcouche
Sreacteur <- Creacteur*Vreacteur

if(Csolid1max > 0)
  sat1 <- Csolid1/Csolid1max
else
  sat1 <- 1

if(Csolid2max > 0)
  sat2 <- Csolid2/Csolid2max
else
  sat2 <- 1

#calcul des flux à t pour des concentrations non imposées
if(!Cimposed)
{
  Finput <- Qinput*Cinput
  Foutput <- Qinput*Creacteur
}
else
{
  Finput <- 0
  Fout <- 0
}

#pour tous les processus, dans chaque couche, on utilise le volume
Vwater2,
#qui ne comprend pas le volume du reacteur pour la dernière couche
Fadsorption <- ks1*Vwater2*Cwater*(1-sat1) #avec saturation
(Langmuir)
Fdesorption <- km1*Ssolid1
Fstabbiotique <- krbiot*Vwater2*Cwater #pas de saturation
pour les sites 3
Fstabsolution <- krsolution*Vwater2*(1-sat2) #avec saturation
Fstabsolide <- krsolide*mcouche*(1-sat2)

if(D > 0)
{
  fdiff <- -1 * D * diff( c(Cwater[1], Cwater, Creacteur) )/dR
  if(Cimposed)
  fdiff <- -1 * D * diff( c(Cwater[1], Cwater, C_injection) )/dR

  divfdiff <- diff(Rdiff*fdiff)/Rmid/dR
}

library(deSolve)
dy5 <- fonction(t, y, parms, conditions, verbose=F)
{
  variables <- names(parms)
  if(!is.element("ks1", variables))
    parms$ks1 <- 0
  if(!is.element("km1", variables))
    parms$km1 <- 0
  if(!is.element("D", variables))
    parms$D <- 0 #pas de diffusion par défaut
  if(!is.element("krsolution", variables))
    parms$krsolution <- 0 #négligeable par défaut
  if(!is.element("krbiot", variables))
    parms$krbiot <- 0 #stérile par défaut
  if(!is.element("krsolide", variables))
    parms$krsolide <- 0
  if(!is.element("Csolid1max", variables))
    parms$Csolid1max <- 1e10 #non limitant par défaut
  if(!is.element("Csolid2max", variables))
    parms$Csolid2max <- 1e10 #non limitant par défaut
  if(!is.element("Cimposed", variables))
    parms$Cimposed <- F #pour imposer des conditions aux limites
  constantes
  variables <- names(conditions)
  if(!is.element("correction", variables))
    conditions$correction <- T
  if(!is.element("k", variables))
    conditions$k <- 2
  if(!is.element("l", variables))
    conditions$k <- 1

  with(c(parms, conditions),
  {
    if(verbose)
    {
      cat("ks1=", ks1, "\n")
      cat("km1=", km1, "\n")
      cat("Csolid1max=", Csolid1max, "\n")
      cat("Csolid2max=", Csolid2max, "\n")
      cat("D=", D, "\n")
      cat("krbiot=", krbiot, "\n")
      cat("krsolution=", krsolution, "\n")
      cat("krsolide=", krsolide, "\n")
      cat("deltat=", deltat, "\n")
    }

    #extraction des variables indépendantes (concentrations)
    Cwater <- y[1:ncouches]
    Csolid1 <- y[(ncouches+1):(2*ncouches)]
    Csolid2 <- y[(2*ncouches+1):(3*ncouches)]
    Csolid3 <- y[(3*ncouches+1):(4*ncouches)]
    Creacteur <- y[4*ncouches+1]

    #pour stabiliser l'algorithm, qui diverge lorsque la concentration est
    négative
    fCwater <- (Cwater < 0)
    Cwater[fCwater] <- 0
    fCsolid1 <- (Csolid1 < 0)
    Csolid1[fCsolid1] <- 0
    fCsolid2 <- (Csolid2 < 0)
    Csolid2[fCsolid2] <- 0
    fCreacteur <- (Creacteur < 0)
    Creacteur[fCreacteur] <- 0
  }
}

```

```

#flux résultants
Freacteur <- Finput - Foutput
Fwater <- - Fadsorption + Fdesorption - Fstabbiotique - Fstabsolu-
tion
Fsolid1 <- Fadsorption - Fdesorption - Fstabsolide
Fsolid2 <- Fstabsolide + Fstabsolution
Fsolid3 <- Fstabbiotique

if(correction)
{
#correction des flux pour respecter la positivité des stocks
#on n'enlève pas plus que le stock disponible
#concerne les compartiments avec cinétique sortante d'ordre 0: water
et solid1
#1) on enlève que ce qui est disponible: instable numériquement
#
# pour le flux stabsolide
#
#
filtre <- (Fstabsolide*deltat >= Ssolid1) #donne les couches
où il y aura épuisement du stock
Fstabsolidenew <- Fstabsolide #valeur originale
Fstabsolidenew[filtre] <- Ssolid1[filtre]/deltat #valeur corrigée
Fstabsolide <- Fstabsolidenew
#
# pour le flux stabsolution
#
filtre <- (Fstabsolution*deltat >= Swater) #donne les
couches où il y aura épuisement du stock
Fstabsolutionnew <- Fstabsolution #valeur originale
Fstabsolutionnew[filtre] <- Swater[filtre]/deltat #valeur corri-
gée
Fstabsolution <- Fstabsolutionnew
}

#nouveaux flux résultants
Freacteur <- Finput - Foutput
Fwater <- - Fadsorption + Fdesorption - Fstabbiotique - Fstabsolu-
tion
Fsolid1 <- Fadsorption - Fdesorption - Fstabsolide
Fsolid2 <- Fstabsolide + Fstabsolution
Fsolid3 <- Fstabbiotique

#flux s'appliquant aux concentrations: on divise par la densité des
composantes (constante dans le temps)
freacteur <- Freacteur/Vreacteur
fwater <- Fwater/Vwater2
if(D>0) #inclusion de la diffusion ici
{
fwater <- fwater - divfdiff
freacteur <- freacteur + divfdiff[ncouches]
}
fsolid1 <- Fsolid1/mcouche
fsolid2 <- Fsolid2/mcouche
fsolid3 <- Fsolid3/mcouche

list(c(fwater, fsolid1, fsolid2, fsolid3, freacteur))
})
}

### ctheo
### fonction qui fait les prédictions pour une serie à la fois
### et interpole les valeurs aux dates des mesures
### et retourne que la couche superficielle i.e. la concentration mesurée
dans l'eau
### pendant la manip
###
ctheo <- fonction(theta, mesures, conditions, model="dy5")
{
serie <- as.character(unique(conditions$manip))
if(length(serie)>1)
cat("erreur, ctheo ne marche que sur une serie!\n")

pars <- as.list(theta) #theta n'arrive pas en tant que liste dans
SCE2!
#as.list() force la conversion en une liste
#et supprime le message: "coercing LHS to a list"

variables <- names(pars)
if(!is.element("krsolution", variables))
pars$krsolution <- 0 #négligeable par défaut
if(!is.element("krbiot", variables))
pars$krbiot <- 0 #stérile par défaut
if(!is.element("krsolide", variables))
pars$krsolide <- 0
if(!is.element("ks2", variables))
pars$ks2 <- 0 #processus inexistant pas par défaut
if(!is.element("km2", variables))
pars$km2 <- 0 #processus inexistant pas par défaut

#test de stabilité 1:
#lambda*(dt/2) < 1 => dt < 2/lambda (dt/2 car on utilise ici RK4)
#on retient la moitié par sécurité
if(model != "Kd")
{
lambdamax <- with(pars, max(krbiot, ks1, km1, ks2, km2))
dtmax1 <- 1./lambdamax
}
else
dtmax1 <- +Inf

#test de stabilité 2:
#(D dt/2 /dR2) < 1/2 => dt < dR^2/D (dt/2 car on utilise ici RK4)
#on retient la moitié par sécurité
data <- getdata(conditions)
if(is.element("D", variables))
if(pars$D > 0)
dtmax2 <- with(c(data, pars), 0.5*dR^2/D)
else
dtmax2 <- +Inf
else
dtmax2 <- +Inf

dtmax <- min(dtmax1, dtmax2)
#cat("dtmax1=", dtmax1, "\n")
#cat("dtmax2=", dtmax2, "\n")

if(conditions$deltat > dtmax)
{
conditions$deltat <- dtmax
}

cat(" deltat =", conditions$deltat, " ")

#temps
tobs <- mesures[mesures$manip==serie,]$temps

#valeurs mesurées
cmes <- mesures[mesures$manip==serie,]$norma

```

```

#conditions de la manip courante
conditioni <- conditions[conditions$manip==serie,]

#données associées (variables fixées) à cette simulation
datai <- getdata(conditioni)

tpred <- seq(0, max(tobs)+conditioni$deltat, by=conditioni$deltat)
datai$deltat <- datai$deltat/2.

switch(model,
  dy5 = { y0 <- with(conditioni, rep(0, 4*ncouches+1));
  cpred <- ode(y=y0, times=tpred, func=dy5, parms=pars,
conditions=datai, method="rk4")[,1+4*datai$ncouches+1]/datai$C_injection
},
)
cat("ctheo: erreur: parametre model non defini\n")
)

nt <- length(tobs)
cprednew <- rep(NA, nt)
#interpolation linéaire aux points de mesure
for(i in 1:nt)
{
  ig <- max(which((tpred-tobs[i]) <= 0))
  id <- min(which((tpred-tobs[i]) >= 0))
  tg <- tpred[ig]
  td <- tpred[id]

  if(td==tg)
    cprednew[i] <- cpred[ig]

  if(td > tg)
    cprednew[i] <- cpred[ig]+(tobs[i]-tg)/(tpred[id]-tpred[ig])*(cpred[id]-
cpred[ig])
}

##recherche des points de calcul les plus proches des points de mesure
#for(i in 1:nt)
#{
# dmin <- min( abs(tpred- tobs[i]) )
# filtre <- abs(tpred- tobs[i]) == dmin
# cprednew[i] <- mean(cpred[filtre])
#}

cprednew
}

### ctheo3
### fonction qui fait les prédictions pour une serie à la fois
### pour une concentration imposée aux limites du cylindre!
### retourne les concentrations dans toutes les couches
### y compris les couches solides
###
ctheo3 <- fonction(theta, conditions, verbose=T, model="dy5")
{
  serie <- as.character(unique(conditions$manip))
  if(length(serie)>1)
    cat("erreur, ctheo ne marche que sur une serie!\n")

  pars <- as.list(theta) #theta n'arrive pas en tant que liste dans
SCE2!

  variables <- names(pars)

  if(!is.element("krsolution", variables))
    pars$krsolution <- 0 #négligeable par défaut

  if(!is.element("krbiot", variables))
    pars$krbiot <- 0 #stérile par défaut

  if(!is.element("krsolide", variables))
    pars$krsolide <- 0

```

```

if(!is.element("ks2", variables))
  pars$ks2 <- 0 #processus inexistant pas par défaut

if(!is.element("km2", variables))
  pars$km2 <- 0 #processus inexistant pas par défaut
#test de stabilité 1:
#lambda*(dt/2) < 1 => dt < 2/lambda (dt/2 car on utilise ici RK4)
#on retient la moitié par sécurité
if(model != "Kd")
{
  lambdamax <- with(pars, max(krbiot, ks1, km1, ks2, km2))
  dtmax1 <- 1./lambdamax
}

else
  dtmax1 <- +Inf

#test de stabilité 2:
# (D dt/2 /dR2) < 1/2 => dt < dR^2/D (dt/2 car on utilise ici RK4)
#on retient la moitié par sécurité
data <- getdata(conditions)
if(is.element("D", variables))
  if(pars$D > 0)
    dtmax2 <- with(c(data, pars), 0.5*dR^2/D)
  else
    dtmax2 <- +Inf
  else
    dtmax2 <- +Inf
dtmax <- min(dtmax1, dtmax2)

if(conditions$deltat > dtmax)
{
  conditions$deltat <- dtmax
}

cat("      deltat =", conditions$deltat, " ") #conditions de la manip
courante
conditioni <- conditions[conditions$manip==serie,]

#données associées (variables fixées) à cette simulation
datai <- getdata(conditioni)

tpred <- seq(0, conditioni$T, by=conditioni$deltat)

switch(model,
  dy5 = { y0 <- with(conditioni, rep(0, 4*ncouches+1));
  cpred <- ode(y=y0, times=tpred, func=dy5, parms=pars,
conditions=datai, method="rk4",
  verbose=verbose)[,1+(0:(4*datai$ncouches+1))]
},
)
cat("ctheo3: erreur: parametre model non defini\n")
)

### ecriture du critere de diffusion
cat("C=", with(c(datai,pars), D*deltat / (dR^2) ), "\n")

#normalisation de la concentration dans l'eau pour toutes les couches
cpred[,1+(1:datai$ncouches)] <-
cpred[,1+(1:datai$ncouches)]/datai$C_injection
if(model=="dy5")
  cpred[,1+(4*datai$ncouches+1)]<-
cpred[,1+(4*datai$ncouches+1)]/datai$C_injection
cpred
}

### SCE2: somme des carrés des écarts. fonction à minimiser
### fait appel aux solveurs du package deSolve
### et est donc versatile
### on a fixé l'appel au solveur RK4
### car on a besoin de précision et d'un pas de temps fixe connu à l'avance
###

```

```

SCE2 <- function(theta, mesures, conditions, thetafx=NULL, nomtheta=NULL, model="dy5", verbose=T)
{
  serie <- as.character(unique(conditions$manip))
  if(!is.null(nomtheta)) #astuce pour passer le nom du parametre avec
optimize
  names(theta) <- nomtheta
  mytheta <- c(theta, thetafx)
  mytheta <- as.list(mytheta)

  variables <- names(mytheta)
  cat(" ")
  for(var in variables)
  {
    l <- length(mytheta[[var]])
    cat(" ", var, " = ")
    if(l == 1)
      cat(mytheta[[var]], sep="")
    else
    {
      cat("[")
      for(il in 1:(l-1))
      {
        cat(mytheta[[var]][il], " ; ", sep="")
      }
      cat(mytheta[[var]][l], "]", sep="")
    }
  }
  if(!is.ok(mytheta))
  {
    sc <- 1e10
    cat(" parametres hors domaine de validite!\n")
    cat(" sc=", sc, "\n\n")
    return( sc )
  }
  cat("\n")

  sc <- 0
  for(seriei in serie)
  {
    cat(" serie=", seriei)
    mythetai <- mytheta
    if(length(mythetai$D)>1)
    {
      iD <- which(seriei == serie)
      mythetai$D <- mythetai$D[iD]
      cat(" D = ", mythetai$D, sep="")
    }
    #conditions et mesures de la manip courante
    mesuresi <- mesures[mesures$manip==seriei,]
    conditioni <- conditions[conditions$manip==seriei,]

    #prediction par le modèle aux points de mesure
    cpred <- ctheo(theta=mythetai, mesures=masuresi, conditions=conditioni, model=model)

    #calcul du critère SCE
    cmes <- mesuresi$cnorma
    sci <- + sum( (cpred - cmes)^2 )

    cat(" sci=", sci, "\n")
    sc <- sc + sci
  }

  cat(" sc=", sc, "\n\n")

  sc
}

### fonction qui retourne T si les paramètres theta sont dans leur domaine
### autorisé, et retourne F sinon
###
is.ok <- function(theta)
{
  variables <- names(theta)
  #cat(" ")
  out <- 0
  for(var in variables)
  {
    #cat(" ", var, "=", theta[[var]], sep="")
    test <- switch(var, #T si problème pour le paramètre
testé, F sinon
ks1 = (theta$ks1 < 0),
km1 = (theta$km1 < 0),
ks2 = (theta$ks2 < 0),
km2 = (theta$km2 < 0),
Csolid1max = (theta$Csolid1max < 0),
Csolid2max = (theta$Csolid2max < 0),
krsolution = (theta$krsolution < 0),
krsolide = (theta$krsolide < 0),
krbiot = (theta$krbiot < 0),
D = sum(theta$D < 0) + sum(theta$D > 1e-9),
Kd = (theta$Kd < 0),
F #si c'est un paramètre qu'on a pas prévu
)
    out <- out + test
    #cat(" test = ", test, "\n")
  }
  out == 0
}

### lance plusieurs optimisations
### à partir d'un point correct estimé préalablement
### le reste des données est en variables globales
### l'argument thetafx donne la liste des parametres fixés
### sur lesquels il n'y aura pas optimisation
###
optimn <- function(theta0, model="dy5", alpha=0.1, thetafx=NULL)
{
  #model<- "dy5"
  #alpha <- 0.1
  #fiti<- fit.Bure1NS.2
  #theta0 <- list(ks1=4.8210-6, km1=1.3310-5, D=2.03e-13,
Csolid1max=4.0310-6, krsolide=6e-10, Csolid2max=4.71e-7, krbiot=1)
  #theta0 <- fiti$par
  #rm(model, alpha, fiti, theta0)
  thetas <- theta0

  for(nom in names(theta0))
  {
    thetanew <- theta0
    thetanew[[nom]] <- 0
    thetas <- rbind(thetas, thetanew)
  }
  for(nom in names(theta0))
  {
    thetanew <- theta0
    thetanew[[nom]] <- theta0[[nom]]*(1+alpha)
    thetas <- rbind(thetas, thetanew)
  }

  for(nom in names(theta0))
  {
    thetanew <- theta0
    thetanew[[nom]] <- theta0[[nom]]*(1-alpha)
    thetas <- rbind(thetas, thetanew)
  }
  if(model == "dy5")
  {
    #l'ordre implicite est c("ks1", "km1", "Csolid1max", "krsolide", "Csolid2max", "krbiot")
    parnames <- c("ks1", "km1", "Csolid1max", "krsolide", "Csolid2max", "krbiot")
    pp <- c(6e-6, 1e-6, 1e-8, 5e-11, 1e-7, 1e-8) #echelle
  }

  n0 <- names(theta0)
  indices <- NA * (1:length(n0))
  for(i in 1:length(n0))
  {

```



```

#cat("recherche de :", n0[i])
  f <- parnames == n0[i]
  if(sum(f)>0)
    indices[i] <- which(f)
  else
  {
    #cat("... erreur: parametre manquant!\n")
  }
  #cat("... trouve en position ", indices[i], "\n")
}
pp <- pp[indices]

result <- NULL
for(i in 1:nrow(thetas))
{
  thetai <- thetas[i,]
  names(thetai) <- colnames(thetas)
  fiti <- optim(as.list(thetai),
    SCE2,
    mesures=mesures,
    conditions=conditions,
    model=model,
    thetafix=thetafix, ###
    verbose=F,
    method = "Nelder-Mead",
    #control = list( trace=6, parscale=pp, maxit=20000)
    control = list( parscale=pp, maxit=20000)
  )
  resulti <- c(fiti$par, value=fiti$value, convergence=fiti$convergence)
  print(resulti)
  result <- rbind(result, resulti)
}
result <- data.frame(result, row.names=NULL)
#result0 <- c(theta0, value=SCE2(theta0, mesures, conditions, theta-
fix=thetafix, model=model), convergence=0)
#result <- rbind(result0, result)
result
}

##
## selectionne la/les serie(s) donnée(s)
## et initialise les variables globales "mesures" et "conditions" en consé-
quence
##
select <- function(serie="Bure1S")
{
  #mesures
  mesures <- read.csv("cnorma.csv")
  mesures <- mesures[is.element(mesures$manip, serie) , names(mesures)
!= "tempsh" ]
  #conditions physiques
  conditions <- read.csv("conditions.csv")
  conditions <- conditions[is.element(conditions$manip, serie) ,]
  #parametres numeriques
  conditions$deltat <- 600 #10 minutes #0.6*3600
  conditions$ncouches <- 30
  conditions$correction <- T
  conditions$k <- 2
  conditions$l <- 1
  conditions$ncouches <- 30
}

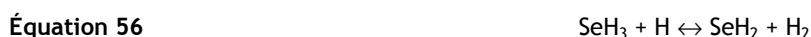
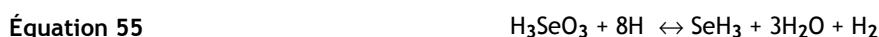
```

## 5 EXPERIENCES COMPLEMENTAIRES

### 5.1 OPTIMISATION DU PROTOCOLE D'OXYDATION DU SELENITE EN SELENATE SELON LA METHODE DE VAN DAEL ET AL (2004)

A partir du protocole de Van Dael et al (2004), un protocole d'oxydation d'une solution de Se(IV) en une solution de Se(VI), adapté aux solutions de cette étude est présentée dans ce paragraphe.

Contrairement aux solutions de cette étude, les solutions de Se(IV) utilisées dans le protocole de Van Dael et al (2004) ne sont pas conditionnées dans de l'HCl 0,1 M. Il est pourtant possible que le Se(IV) puisse être réduit en Se(-II) dans de l'HCl comme le montre les équations ci-dessous. Le H<sub>2</sub>Se étant réputé pour être volatil, cela pourrait engendrer des pertes en Se total lors de l'utilisation du protocole de Van Dael et al (2004) pour les solutions de cette étude.



Ceci a pu être vérifié en évaluant les pertes en Se à chaque étape du protocole de Van Dael et al (2004) et au besoin, le protocole a été modifié afin d'obtenir un rendement d'oxydation maximal avec un minimum de pertes.

#### 5.1.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Afin d'optimiser le protocole de Van Dael et al (2004) visant à oxyder une source de <sup>75</sup>Se(IV) en <sup>75</sup>Se(VI), dans la matrice HCl 0,1 M, des prélèvements de quelques microlitres de solution ont été effectués après chaque étape pour doser le <sup>75</sup>Se total par comptage en scintillation liquide, dans le but d'évaluer les pertes. Un rappel des étapes du protocole est exposé à la Figure 96.

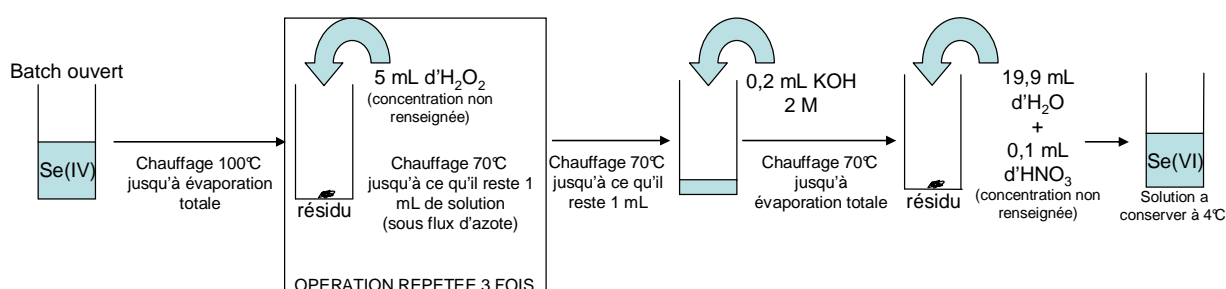


Figure 96 : rappel du schéma du protocole d'oxydation du Se(IV) en Se(VI) proposé par Van Deal et al (2004)

Pour cela, différentes concentrations initiales en Se(IV), radiomarqué par du <sup>75</sup>Se(IV) ont été utilisées (10<sup>-6</sup> à 10<sup>-3</sup> M dans HCl 0,1 M ; A = 800 Bq/mL). De plus, des prélèvements de quelques microlitres de solution, en début et en fin d'expériences ont permis de doser le Se(IV) (HGAAS) afin d'évaluer le rendement d'oxydation du Se(IV), dont la méthode de calcul est exposée à Équation 57.

Équation 57

$$R_{ox} = \left( 1 - \frac{C_f V_f}{(C_i V_i) \times \left( 1 - \frac{\%P}{100} \right)} \right) \times 100$$

$R_{ox}$  : rendement d'oxydation du Se(IV) en Se(VI) (%)

$C_i$  et  $C_f$  : respectivement les concentrations en Se(IV) mesurées en début et en fin d'expérience (M)

$V_i$  et  $V_f$  : respectivement les volumes de solutions en début et en fin d'expérience (L)

$\%P$  : pertes en Se total (%)

Suite à l'évaluation des pertes, le protocole proposé par ces auteurs a été réitéré en supprimant les étapes qui ont engendrées des pertes. De la même manière, le rendement a été évalué dans le protocole modifié à partir des mesures en Se(IV) effectuées en début et en fin d'expérience.

### 5.1.2 EVALUATION DES PERTES ET DU RENDEMENT D'OXYDATION DU SELENITE AVEC LE PROTOCOLE DE VAN DAEL ET AL (2004) ET LE PROTOCOLE MODIFIE

Le schéma de la Figure 97 représente les pertes cumulées lors des différentes étapes du protocole d'oxydation de Van Dael et al (2004). Ceci permet de constater que de 40 à 80 % de pertes, suivant la concentration initiale, s'effectuent principalement durant la première étape d'évaporation à sec.

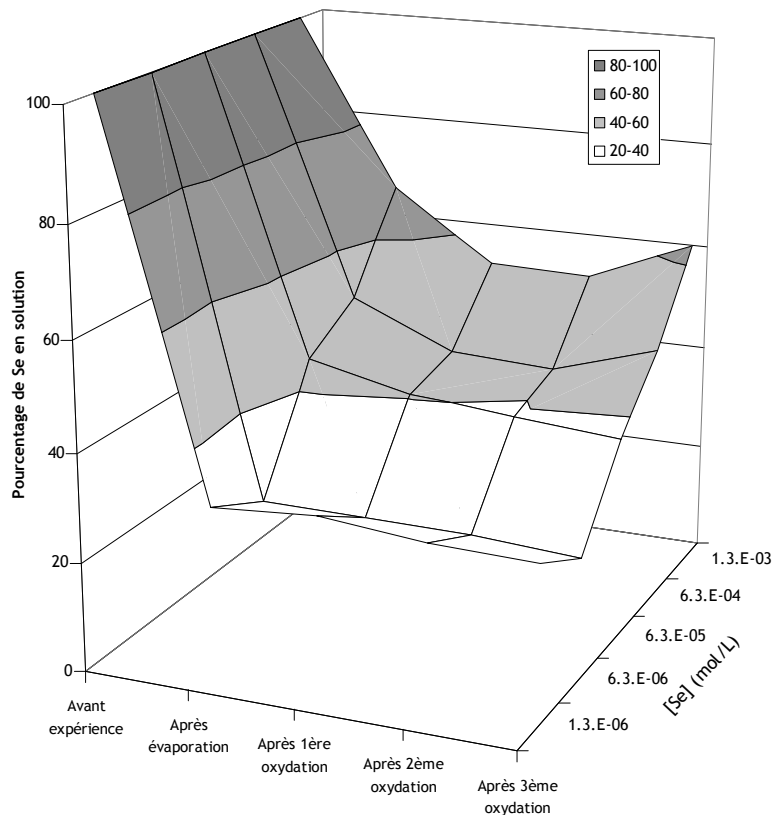


Figure 97 : évolution des pertes en sélénium total lors des expériences d'oxydation du Se(IV) en Se(VI) ; solution initiales conditionnées dans du HCl 0,1 M

En supprimant cette étape, la solution de Se(IV) est directement mélangée avec de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, rendant le milieu oxydant et empêchant le Se(IV) de se volatiliser suite à sa réduction en Se(-II) en milieu acide. En effet, après la suppression de cette étape, les pertes ont été estimées entre 6 à 9 % entre le début et la fin de l'expérience, suivant les concentrations initiales (Tableau 34). De plus, le rendement d'oxydation a été estimé entre 82 et 96 %. Par conséquent, la suppression de la première étape d'évaporation à sec est nécessaire pour l'oxydation du Se(IV) en Se(VI) lorsque celle-ci est initialement conditionnée dans de l'HCl 0,1 M.

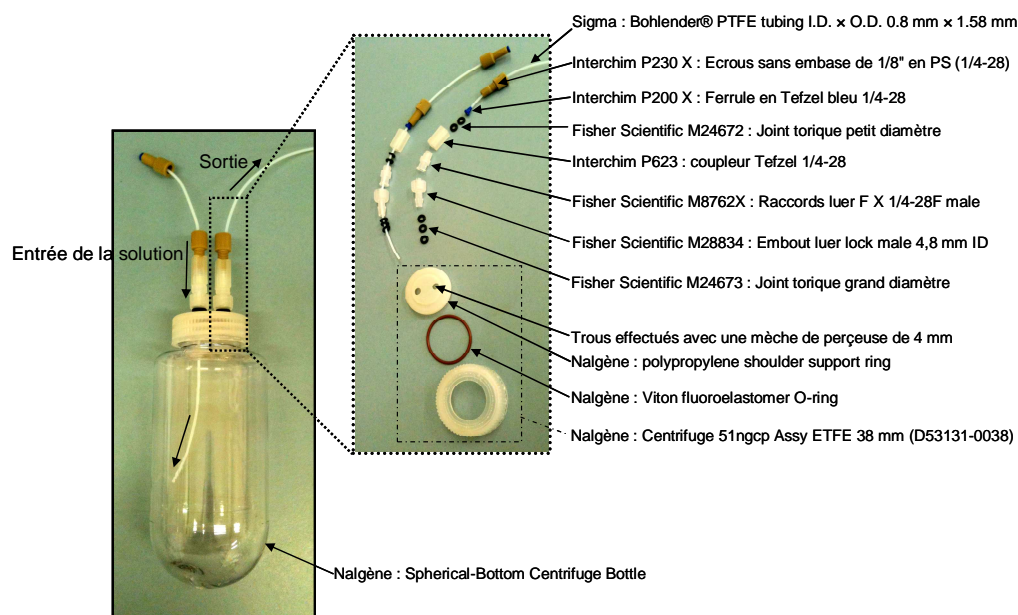
**Tableau 34** : valeurs des pertes et des rendements d'oxydation du Se(IV) en Se(VI) avec le protocole de Van Dael et al (2004) modifié

Concentration initiale en Se (M)	Pertes (%)	2*écart-type	Rendement d'oxydation (%)	2*écart-type
1.10 <sup>-3</sup>	8	4	96	2
6.10 <sup>-4</sup>	9	7	92	9
6.10 <sup>-5</sup>	7	5	92	1
6.10 <sup>-6</sup>	9	7	82	7
1.10 <sup>-6</sup>	6	13	91	2

## 5.2 FABRICATION DES REACTEURS A FLUX OUVERT

Les réacteurs à flux ouvert sont de fabrication « artisanale » avec l'utilisation de matériaux jetables dans le but de pouvoir utiliser des réacteurs neufs à chaque expérience.

Le schéma détaillé de la construction d'un réacteur à flux ouvert est exposé à la Figure 98.



**Figure 98** : détail de construction d'un réacteur à flux ouvert

Les trous effectués sur le capuchon polypropylène shoulder support ring peuvent s'effectuer en utilisant différentes tailles de mèches (de la plus petite à la plus grande) pour faciliter le perçage. Il est important d'effectuer les trous du côté interne pour éviter les copeaux qui entraveraient l'étanchéité du système.

L'insertion de l'embout luer lock male 4,8 mm ID dans les trous peut être facilitée en vissant le système Nalgène centrifuge 51ngcp Assy ETFE sur le réacteur afin d'avoir une meilleure prise en main. Les joints toriques doivent s'écraser lors de son insertion pour assurer l'étanchéité du système.

### **5.3 EVALUATION DU FACTEUR CORRECTIF DE CONCENTRATION EN FONCTION DU TEMPS D'OUVERTURE DES FLAcons ET DU VOLUME COLLECTÉ DANS LES EXPERIENCES EN REACTEURS A FLUX OUVERT**

Lors des expériences effectuées en réacteurs à flux ouvert, différents volumes d'échantillons ont été collectés à l'aide d'un collecteur d'échantillon placé au bout de la ligne analytique. Les flacons en verre de 20 mL, qui ont été utilisés pour la collecte, pouvaient rester ouverts durant des périodes allant jusqu'à deux jours avant d'être refermés et entreposés dans un réfrigérateur (environ 4 °C). La pièce dans laquelle se déroulait l'expérience en réacteurs à flux ouvert était thermorégulée à 25 °C, pouvant engendrer une évaporation partielle des volumes collectés et ainsi provoquer un biais sur l'évaluation des différentes mesures de concentration en métaux dans les solutions.

Le but de ce paragraphe est donc de proposer un modèle qui permet de quantifier le volume d'échantillon évaporé dans la pièce thermorégulée à 25 °C, en fonction du volume initial collecté ainsi que du temps d'ouverture des flacons. Ceci a permis de déterminer un facteur correctif de concentration des solutions collectées durant les expériences en réacteurs à flux ouvert.

Pour cela, différents flacons en verre de 20 mL, dans lesquels des volumes de solution NaCl  $3 \cdot 10^{-3}$  M (de 0,5 à 20 mL), ont été placés sur le « rack » du collecteur d'échantillons. La solution de NaCl a été utilisée afin de respecter les mêmes conditions de force ionique que les échantillons collectés lors des expériences en réacteurs à flux ouvert.

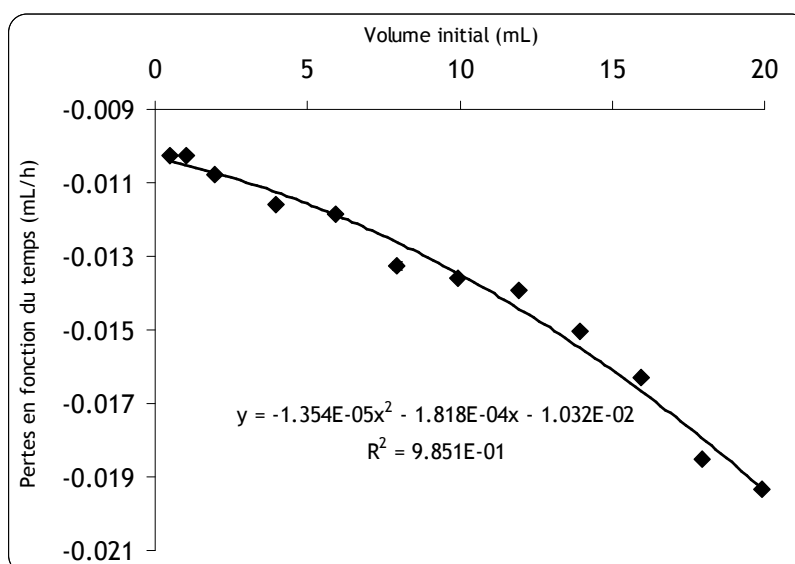
Chaque flacon a été pesé initialement et périodiquement (0, 4, 20, 28 et 47 h), à l'aide d'une balance précise à 0,001 g près, afin de suivre l'évolution des pertes de masse au cours du temps. La similitude entre la densité de l'eau et la densité de la solution de NaCl utilisée permet de relier la perte de masse avec la perte de solution en volume (1 g correspond à 1 mL).

La perte de volume peut être reliée au temps d'ouverture des flacons à l'aide de droites de régression linéaires dont les ordonnées à l'origine correspondent aux volumes de solution initialement introduits. Dans le Tableau 35, les pentes de ces droites de régression sont renseignées ainsi que les coefficients de corrélation pour chaque condition initiale de volume introduit.

**Tableau 35** : pentes de régression linéaire entre le volume de solution restant dans les flacons en fonction du temps ; représentation des pentes de régression au vu des volumes initiaux dans les flacons ; représentation du coefficient de corrélation de la régression linéaire

Volume initial (mL)	Pente de régression (mL/h)	R <sup>2</sup>
0,5	-0,010	1,000
1,0	-0,010	1,000
2,0	-0,011	1,000
4,0	-0,012	0,999
5,9	-0,012	1,000
7,9	-0,013	0,996
9,9	-0,014	0,999
11,9	-0,014	0,999
14,0	-0,015	1,000
16,0	-0,016	0,999
18,0	-0,019	0,999
19,9	-0,019	1,000

Les pentes de régression du tableau ci-dessus, qui correspond aussi aux pertes de volume en fonction du temps, peuvent être reliées au volume initial introduit à l'aide d'une fonction polynômiale d'ordre 2 (Figure 99).



**Figure 99** : volume de solution évaporé en fonction du temps et en fonction du volume initial dans les flacons

A partir de la régression polynômiale, la relation entre le temps d'ouverture des flacons, le volume initial dans les flacons ainsi que le volume évaporé peut être déterminée par la relation décrite à l'Équation 58.

**Équation 58** 
$$V_{\text{évaporé}} = (1,354 \cdot 10^{-5} \times V_{\text{initial}}^2 + 1,818 \cdot 10^{-4} \times V_{\text{initial}} + 1,032 \cdot 10^{-2}) \times t$$

$V_{\text{évaporé}}$  : volume de solution évaporé (mL)

$V_{\text{initial}}$  : volume initial dans le flacon (mL)

$t$  : temps d'ouverture du flacon (h)

Cependant, dans les expériences en réacteurs à flux ouvert, seuls les volumes finaux sont accessibles par pesées, par conséquent, il est nécessaire d'exprimer le volume initial en fonction du volume final à partir du volume évaporé (Équation 59).

En remplaçant les termes par leurs expressions (Équation 60 à Équation 62), l'expression du volume initial en fonction du volume final revient à trouver les solutions du polynôme du second degré de l'Équation 62.

Équation 59

$$V_{initial} = V_{final} + V_{\text{évaporé}}$$

Équation 60

$$V_{final} = V_{initial} - (1,354.10^{-5} \times V_{initial}^2 + 1,818.10^{-4} \times V_{initial} + 1,032.10^{-2}) \times t$$

Équation 61

$$V_{final} = (-1,354.10^{-5} \times t) \times V_{initial}^2 + (1 - 1,818.10^{-4} \times t) \times V_{initial} + (-1,032.10^{-2} \times t)$$

Équation 62

$$(-1,354.10^{-5} \times t) \times V_{initial}^2 + (1 - 1,818.10^{-4} \times t) \times V_{initial} + (-1,032.10^{-2} \times t - V_{final}) = 0$$

L'Équation 62 possède deux solutions qui correspondent aux racines du polynôme (Équation 63), cependant seule la solution  $V_{initial_1}$  est satisfaisante car le volume initial calculé avec la solution  $V_{initial_2}$  est très supérieur au volume maximal collectable (20 mL ; démonstration non représentée).

Équation 63

$$V_{initial_1} = \frac{-(1 - 1,818.10^{-4} \times t) - \sqrt{\Delta}}{2(-1,354.10^{-5} \times t)} \quad \text{et} \quad V_{initial_2} = \frac{-(1 - 1,818.10^{-4} \times t) + \sqrt{\Delta}}{2(-1,354.10^{-5} \times t)}$$

$$\text{Avec } \Delta = (1 - 1,818.10^{-4} \times t)^2 - 4 \times (-1,354.10^{-5} \times t) \times (-1,032.10^{-2} \times t - V_{final})$$

A l'aide de l'estimation du volume initial ainsi que de la détermination du volume final par pesée, il est possible de calculer un facteur de correction (FC) qui permette d'estimer la concentration en métaux avant l'évaporation ( $C_{initial}$ ) à partir des mesures de concentrations effectuées après évaporation ( $C_{mesurée}$  ; Équation 64).

Équation 64

$$C_{initial} = FC \times C_{mesurée}$$

$$\text{Avec } FC = \frac{V_{final}}{V_{initial_1}}$$

## 5.4 EXPERIENCES COMPLEMENTAIRES SUR LES SUBSTANCES HUMIQUES NATURELLES

### 5.4.1 VERIFICATION DU TEMPS POUR ATTEINDRE L'ETAT STATIONNAIRE DE SORPTION DU SELENITE ET DU SELENIATE SUR LES SH PARTICULAIRES

Le pourcentage de Se (Se(IV) ou Se(VI)) fixé sur la fraction particulaire ( $> 0,2 \mu\text{m}$ ) en fonction du temps, calculé à partir de L'Équation 65, est représenté Figure 100.

Équation 65 
$$\% Se_{\text{sorbé}} = \frac{[Se]_{\text{totale}} - [Se]_{\text{filtrée}}}{[Se]_{\text{totale}}} \times 100$$

$\% Se_{\text{sorbé}}$  : pourcentage de Se fixé sur les fractions  $> 0,2 \mu\text{m}$  des suspensions SH

$[Se]_{\text{totale}}$  : concentration en Se initial dans le batch (M)

$[Se]_{\text{filtré}}$  : concentration en Se dans le filtrat (M)

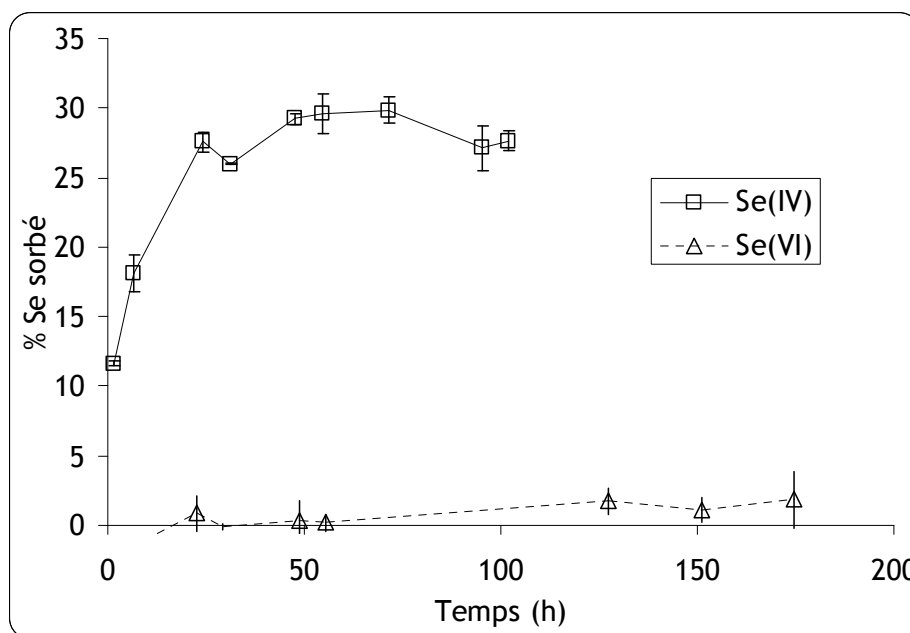


Figure 100 : cinétique de sorption du Se(IV) et du Se(VI) sur des substances humiques particulaires (valeurs moyennes des répliqués) ;  $Se(IV)_i = 3,2 \cdot 10^{-9} \text{ M}$  et  $Se(VI)_i = 5,3 \cdot 10^{-8} \text{ M}$  ;  $[SH]$  totales respectif 589 et 571 mg/L ; barres d'erreurs correspondants aux valeurs minimales et maximales des répliqués ; valeurs en annexe 6.10.1

Contrairement au Se(VI), qui ne présente pas d'affinité envers les SH particulaires, le temps pour atteindre l'état stationnaire de sorption du Se(IV) est de 48 h.

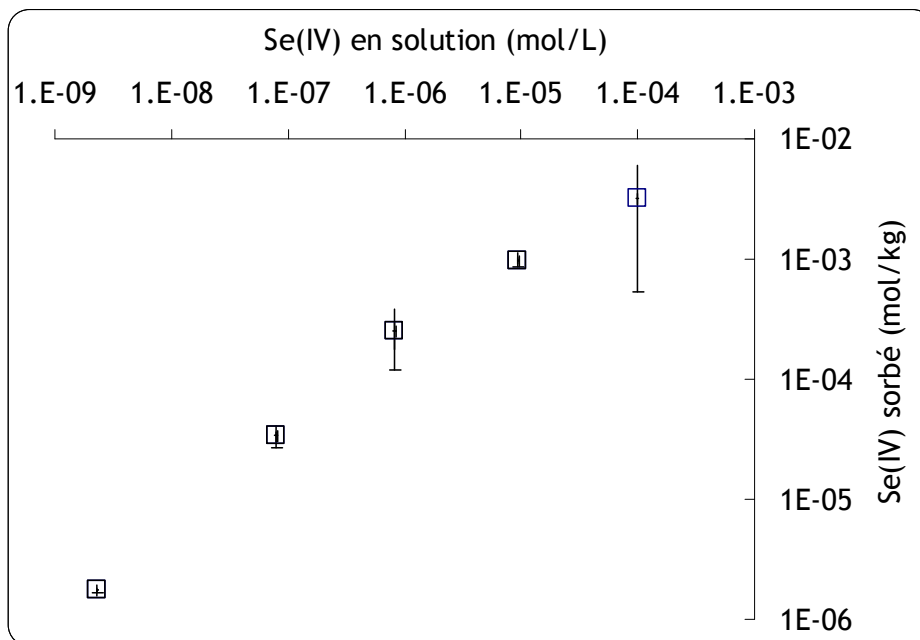
### 5.4.2 VERIFICATION DE LA NON SATURATION DES SH

Les isothermes de sorption du Se(IV) et Se(VI) sur les SH en suspension ont été réalisées pour différentes concentrations dans la gamme de  $10^{-9}$  à  $10^{-3} \text{ M}$  en Se. Le temps d'équilibre choisi était de 48 heures, correspondant au seuil atteint lors de l'étude cinétique réalisée avec le Se(IV).



La Figure 101 représente les concentrations en Se(IV) sorbées sur la fraction > 0,22 µm des SH en fonction du Se(IV) restant en solution.

Les concentrations en Se(IV) introduites supérieures à  $10^{-5}$  M semblent saturer les sites de sorption des SH avec une concentration maximale de Se sorbé de  $1,0 \cdot 10^{-3}$  molSe/kgC<sub>org</sub>.



**Figure 101** : isotherme de sorption du Se(IV) sur la fraction particulaire des SH en suspension échelle logarithmique (valeurs moyennes des répliqués) ; [Se(IV)] :  $3,3 \cdot 10^{-9}$ ,  $9,8 \cdot 10^{-8}$ ,  $9,7 \cdot 10^{-7}$ ,  $9,9 \cdot 10^{-6}$  et  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M ; [SH] = 564 mg/L ; barres d'erreurs correspondants aux valeurs minimales et maximales des répliqués ; données numériques en annexe 6.10.2

## 6 DONNEES EXPERIMENTALES

### 6.1 ANALYSES PHYSICOCHIMIQUES (INRA) DES SOLS ET DES SOLIDES PURS



LABORATOIRE  
D'ANALYSES DES SOLS  
D'ARRAS

ENVOI DES RESULTATS

Le : 06/05/10

#### RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3  
13115 SAINT PAUL LES DURANCE

Numero Echantillon: 200236594  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10



Version: 1

Votre Reference: SOL R

10-13

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole

#### SOL-0302 Granulométrie 5 fractions sans décarbonatation (NF X 31-107) - g/kg

Argile (< 2 µm)	281	g/kg
Limons fins (2/20 µm)	273	g/kg
Limons grossiers (20/50 µm)	297	g/kg
Sables fins (50/200 µm)	86	g/kg
Sables grossiers (200/2000 µm)	63	g/kg

#### SOL-0304 Granulometrie 5 fractions après decarbonatation ( NF X 31-107) - g/kg

Argile (< 2 µm)	284	g/kg
Limons fins (2/20 µm)	272	g/kg
Limons grossiers (20/50 µm)	300	g/kg
Sables fins (50/100 µm)	85	g/kg
Sables grossiers (200/2000 µm)	58	g/kg

#### SOL-0405 Carbone (C) organique et azote (N) total (NF ISO 10694 et NF ISO 13878) - g/kg

Carbone (C) organique	10.3	g/kg
Azote (N) total	0.952	g/kg
C/N	10.8	-
Matière organique	17.8	g/kg
Traitement Carbone	Par correction calcaire	-

#### SOL-0501 pH eau (NF ISO 10390)

pH	5.39	-
----	------	---

Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite du laboratoire.

Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse

Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol séché à l'air.

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS

Page 1 / 6



Le : 06/05/10

RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3  
13115 SAINT PAUL LES DURANCE

Numero Echantillon: 200236594  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10



Accreditation Cofrac N°1 1380  
Portée disponible sur  
www.cofrac.fr

Version: 1

Votre Reference: SOL R

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole

SOL-0503 pH KCL N (NF ISO 10390)

pH 4.11 -

SOL-0504 Calcaire (CaCO3) total (NF ISO 10693) - g/kg

Calcaire [CaCO3] total <1 g/kg

SOL-0604 Phosphore (P2O5) - méthode Olsen (NF ISO 11263) - g/kg

Phosphore (P2O5) 0.016 g/kg

SOL-0701 Capacité d'échange cationique méthode Metson (NF X 31-130) - cmol+/kg

CEC Metson 12.1 cmol+/kg

SOL-0710 Capacité d'échange cationique cobaltihexamine (spectrocolorimétrie) (NF X 31-130) - cmol+/kg

CEC cobaltihexamine 10.4 cmol+/kg

SOL-0717 Protons (H+) échangeables à la cobaltihexamine (titrimétrie) (méth. INRA) - cmol+/kg

Protons (H+) 0.132 cmol+/kg

*Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite du laboratoire.*

*Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse*

*Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol séché à l'air.*

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS

Page 2 / 6



RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3  
13115 SAINT PAUL LES DURANCE

Numero Echantillon: 200236594  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10



Accreditation Cofrac N°1-1380  
Portée disponible sur  
www.cofrac.fr

Version: 1

Votre Reference: SOL R

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les  
seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole

SOL-0719 Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al échangeables à la cobaltihexammine (ICP-AES)  
(méth. INRA) - cmol+/kg

Calcium (Ca)	7.59	cmol+/kg
Magnésium (Mg)	0.613	cmol+/kg
Sodium (Na)	0.0481	cmol+/kg
Potassium (K)	0.259	cmol+/kg
Fer (Fe)	0.0192	cmol+/kg
Manganèse (Mn)	0.818	cmol+/kg
Aluminium (Al)	0.646	cmol+/kg

SOL-0910 Si, Al, Fe méthode Merha-Jackson (ICP-AES) (méth. INRA) - g/100g

Silicium (Si)	0.103	g/100g
Aluminium (Al)	0.299	g/100g
Fer (Fe)	2.18	g/100g

SOL-1010 Phosphore (P2O5) total HF (ICP-AES) (selon NF EN ISO 11885) - g/100g

Phosphore (P2O5)	0.133	g/100g
------------------	-------	--------

SOL-1029 ICP1-Eléments traces totaux HF : Cr, Cu, Ni, Zn, Co (ICP-AES) (méth. INRA)  
- mg/kg

Chrome (Cr)	74.8	mg/kg
Cuivre (Cu)	19.9	mg/kg
Nickel (Ni)	32.7	mg/kg
Zinc (Zn)	80.8	mg/kg
Cobalt (Co)	23.5	mg/kg

Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite  
du laboratoire.

Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse

Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol  
séché à l'air.

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS



LABORATOIRE  
D'ANALYSES DES SOLS  
D'ARRAS

ENVOI DES RESULTATS

Le : 06/05/10

RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3  
13115 SAINT PAUL LES DURANCE


Numero Echantillon: 200236594  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10




Accreditation Cofrac N° 1-1380  
Portée disponible sur  
www.cofrac.fr

Version: 1

Votre Reference: SOL R

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les  
seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole 

 SOL-1031 ICP3-Eléments totaux HF : Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na (ICP-AES) (méth. INRA)

Aluminium (Al)	5.29	g/100g
Calcium (Ca)	0.197	g/100g
Fer (Fe)	3.46	g/100g
Potassium (K)	1.34	g/100g
Magnésium (Mg)	0.338	g/100g
Manganèse (Mn)	1620	mg/kg
Sodium (Na)	0.445	g/100g

SOL-1102 Silicium (Si) total après fusion alcaline (méth. INRA) - g/100g

Silicium (Si)	35.1	g/100g
---------------	------	--------

SOL-1105 Soufre (S) total (méth. INRA) - mg/kg

Soufre (S)	182	mg/kg
------------	-----	-------

SOL-1108 Sélénium (Se) total (HG-AAS) (méth. INRA) - mg/kg

Sélénium (Se)	0.444	mg/kg
---------------	-------	-------

SOL-1504 Conductivité totale sur extrait 1/25 (m/v) à 25°C (méth. INRA) - mS/cm

Conductivité	0.0214	mS/cm
--------------	--------	-------

SOL-1505 Conductivité totale sur extrait 1/5 (m/v) à 25°C (méth. INRA) - mS/cm

Conductivité	0.0537	mS/cm
--------------	--------	-------

**Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite du laboratoire.**

**Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse**

**Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol séché à l'air.**

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS

Page 4 / 6



LABORATOIRE  
D'ANALYSES DES SOLS  
D'ARRAS

ENVOI DES RESULTATS

Le : 06/05/10

RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3  
13115 SAINT PAUL LES DURANCE

Numero Echantillon: 200236594  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10



Version: 1

Votre Reference: SOL R

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole

SOL-1506 Calcium (Ca) soluble dans l'eau (AAF) (méth. INRA) - g/kg		
Calcium (Ca)	0.0223	g/kg
SOL-1507 Magnésium (Mg) soluble dans l'eau (AAF) (méth. INRA) - g/kg		
Magnésium (Mg)	0.00204	g/kg
SOL-1508 Potassium (K) soluble dans l'eau (EAF) (méth. INRA) - g/kg		
Potassium (K)	0.0102	g/kg
SOL-1509 Sodium (Na) soluble dans l'eau (EAF) (méth. INRA) - g/kg		
Sodium (Na)	0.006	g/kg
SOL-1510 Phosphore (P205) soluble dans l'eau (spectrocolorimétrie) (méth. INRA) - g/kg		
Phosphore (P205)	<0.002	g/kg
SOL-1511 Azote (N) total soluble dans l'eau (combustion) (méth. INRA) - mg/kg		
Azote (N)	26.5	mg/kg
SOL-1512 Chlorures (Cl) solubles dans l'eau (chromatographie ionique) (méth. INRA) - g/kg		
Chlorures (Cl)	0.016	g/kg
SOL-1513 Soufre (S) soluble dans l'eau (ICP-AES) (méth. INRA) - mg/kg		
Soufre (S)	3.56	mg/kg

*Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite du laboratoire.*

*Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse*

*Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol séché à l'air.*

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS

Page 5 / 6





LABORATOIRE  
D'ANALYSES DES SOLS  
D'ARRAS

ENVOI DES RESULTATS

Le : 06/05/10

RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3  
13115 SAINT PAUL LES DURANCE


Numero Echantillon: 200236594  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10



Accreditation Cofrac N°1 1380  
Portée disponible sur  
www.cofrac.fr

Version: 1

Votre Reference: SOL R

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les  
seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole 

SOL-1514 Carbone (C) (total et organique) soluble dans l'eau (combustion) (méth.  
INRA) - mg/kg

Carbone (C) organique	266	mg/kg
Carbone (C) total	273	mg/kg

Richard Antoine  
Directeur du Laboratoire

Fin du rapport de l'échantillon 200236594

Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite  
du laboratoire.

Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse

Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol  
séché à l'air.

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS

Page 6 / 6



RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3  
13115 SAINT PAUL LES DURANCE

Numero Echantillon: 200236595  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10



Version: 1

Votre Reference: SOL B

10-13

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole

SOL-0302 Granulométrie 5 fractions sans décarbonatation (NF X 31-107) - g/kg

Argile (< 2 µm)	506	g/kg
Limons fins (2/20 µm)	296	g/kg
Limons grossiers (20/50 µm)	159	g/kg
Sables fins (50/200 µm)	18	g/kg
Sables grossiers (200/2000 µm)	21	g/kg

SOL-0304 Granulométrie 5 fractions après décarbonatation (NF X 31-107) - g/kg

Argile (< 2 µm)	487	g/kg
Limons fins (2/20 µm)	284	g/kg
Limons grossiers (20/50 µm)	169	g/kg
Sables fins (50/100 µm)	21	g/kg
Sables grossiers (200/2000 µm)	10	g/kg

SOL-0405 Carbone (C) organique et azote (N) total (NF ISO 10694 et NF ISO 13878) - g/kg

Carbone (C) organique	28.1	g/kg
Azote (N) total	2.85	g/kg
C/N	9.85	-
Matière organique	48.5	g/kg
Traitement Carbone	Par correction calcaire	-

SOL-0501 pH eau (NF ISO 10390)

pH	7.74	-
----	------	---

Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite du laboratoire.

Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse

Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol séché à l'air.

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS





RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3

Numero Echantillon: 200236595  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10


13115 SAINT PAUL LES DURANCE



Accréditation Cofrac N° 1-1386  
Portée disponible sur  
www.cofrac.fr


Version: 1

Votre Reference: SOL B

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole 

 SOL-0503 pH KCL N (NF ISO 10390)

pH 7.28 -

 SOL-0504 Calcaire (CaCO3) total (NF ISO 10693) - g/kg

Calcaire (CaCO3) total 28.4 g/kg

 SOL-0504 Phosphore (P2O5) - méthode Olsen (NF ISO 11263) - g/kg

Phosphore (P2O5) 0.151 g/kg

 SOL-0701 Capacité d'échange cationique méthode Metson (NF X 31-130) - cmol+/kg

CEC Metson 22.8 cmol+/kg

 SOL-0710 Capacité d'échange cationique cobaltihexamine (spectrocolorimétrie) (NF X 31-130) - cmol+/kg

CEC cobaltihexamine 28.4 cmol+/kg

SOL-0717 Protons (H+) échangeables à la cobaltihexamine (titrimétrie) (méth. INRA) - cmol+/kg

Protons (H+) <0.05 cmol+/kg

*Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite du laboratoire.*

*Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse*

*Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol séché à l'air.*

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS



LABORATOIRE  
D'ANALYSES DES SOLS  
D'ARRAS

ENVOI DES RESULTATS

Le : 06/05/10

RAPPORT D'ESSAI


IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3  
13115 SAINT PAUL LES DURANCE

Numero Echantillon: 200236595  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10



Version: 1

Votre Reference: SOL B

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole 

SOL-0719 Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al échangeables à la cobaltihexammine (ICP-AES)  
(méth. INRA) - cmol+/kg

Calcium (Ca)	30.2	cmol+/kg
Magnésium (Mg)	0.523	cmol+/kg
Sodium (Na)	0.0276	cmol+/kg
Potassium (K)	0.975	cmol+/kg
Fer (Fe)	0.0207	cmol+/kg
Manganèse (Mn)	<0.005	cmol+/kg
Aluminium (Al)	0.116	cmol+/kg

SOL-0910 Si, Al, Fe méthode Merha-Jackson (ICP-AES) (méth. INRA) - g/100g

Silicium (Si)	0.148	g/100g
Aluminium (Al)	0.343	g/100g
Fer (Fe)	2.46	g/100g

SOL-1010 Phosphore (P2O5) total HF (ICP-AES) (selon NF EN ISO 11885) - g/100g

Phosphore (P2O5)	0.29	g/100g
------------------	------	--------

 SOL-1029 ICPI-Eléments traces totaux HF : Cr, Cu, Ni, Zn, Co (ICP-AES) (méth. INRA)  
- mg/kg

Chrome (Cr)	97.8	mg/kg
Cuivre (Cu)	18.7	mg/kg
Nickel (Ni)	37.5	mg/kg
Zinc (Zn)	108	mg/kg
Cobalt (Co)	13.9	mg/kg

Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite du laboratoire.

Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse

Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol séché à l'air.

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS

Page 3 / 6



RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3  
13115 SAINT PAUL LES DURANCE

Numero Echantillon: 200236595  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10



Version: 1

Votre Reference: SOL B

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole

SOL-1031 ICP3-Eléments totaux HF : Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na (ICP-AES) (méth. INRA)

Aluminium (Al)	7.43	g/100g
Calcium (Ca)	1.89	g/100g
Fer (Fe)	4.27	g/100g
Potassium (K)	2.09	g/100g
Magnésium (Mg)	0.595	g/100g
Manganèse (Mn)	911	mg/kg
Sodium (Na)	0.256	g/100g

SOL-1102 Silicium (Si) total après fusion alcaline (méth. INRA) - g/100g

Silicium (Si)	27.9	g/100g
---------------	------	--------

SOL-1105 Soufre (S) total (méth. INRA) - mg/kg

Soufre (S)	443	mg/kg
------------	-----	-------

SOL-1108 Sélénium (Se) total (HG-AAS) (méth. INRA) - mg/kg

Sélénium (Se)	0.375	mg/kg
---------------	-------	-------

SOL-1504 Conductivité totale sur extrait 1/25 (m/v) à 25°C (méth. INRA) - mS/cm

Conductivité	0.121	mS/cm
--------------	-------	-------

SOL-1505 Conductivité totale sur extrait 1/5 (m/v) à 25°C (méth. INRA) - mS/cm

Conductivité	0.349	mS/cm
--------------	-------	-------

**Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite du laboratoire.**

**Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse**

**Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol séché à l'air.**

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS



LABORATOIRE  
D'ANALYSES DES SOLS  
D'ARRAS

ENVOI DES RESULTATS

Le : 06/05/10

RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3  
13115 SAINT PAUL LES DURANCE

Numero Echantillon: 200236595  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10



Accreditation Cofrac N° 1-1385  
Portée disponible sur  
www.cofrac.fr

Version: 1

Votre Reference: SOL B

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les  
seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole

SOL-1506 Calcium (Ca) soluble dans l'eau (AAF) (méth. INRA) - g/kg		
Calcium (Ca)	0.306	g/kg
SOL-1507 Magnesium (Mg) soluble dans l'eau (AAF) (méth. INRA) - g/kg		
Magnésium (Mg)	0.00386	g/kg
SOL-1508 Potassium (K) soluble dans l'eau (EAF) (méth. INRA) - g/kg		
Potassium (K)	0.0315	g/kg
SOL-1509 Sodium (Na) soluble dans l'eau (EAF) (méth. INRA) - g/kg		
Sodium (Na)	0.0032	g/kg
SOL-1510 Phosphore (P2O5) soluble dans l'eau (spectrocolorimétrie) (méth. INRA) - g/kg		
Phosphore (P2O5)	0.003	g/kg
SOL-1511 Azote (N) total soluble dans l'eau (combustion) (méth. INRA) - mg/kg		
Azote (N)	324	mg/kg
SOL-1512 Chlorures (Cl) solubles dans l'eau (chromatographie ionique) (méth. INRA) - g/kg		
Chlorures (Cl)	0.011	g/kg
SOL-1513 Soufre (S) soluble dans l'eau (ICP-AES) (méth. INRA) - mg/kg		
Soufre (S)	7.35	mg/kg

**Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite  
du laboratoire.**

**Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse**

**Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol  
séché à l'air.**

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS

Page 5 / 6



LABORATOIRE  
D'ANALYSES DES SOLS  
D'ARRAS

ENVOI DES RESULTATS

Le : 06/05/10

RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3  
13115 SAINT PAUL LES DURANCE


Numero Echantillon: 200236595  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10



Accréditation Cofrac N°1-1380  
Portée disponible sur  
www.cofrac.fr

Version: 1

Votre Reference: SOL B

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les  
seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole 

SOL-1514 Carbone (C) (total et organique) soluble dans l'eau (combustion) (meth.  
INRA) - mg/kg

Carbone (C) organique	245	mg/kg
Carbone (C) total	356	mg/kg

*Richard Antoine*  
Directeur du Laboratoire

Fin du rapport de l'échantillon 200236595

Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite  
du laboratoire.

Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse

Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol  
séché à l'air.

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS

Page 6 / 6



RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3  
13115 SAINT PAUL LES DURANCE

Numero Echantillon: 200236596  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10



Accreditation Cofrac N° 1-1380  
Portée disponible sur  
www.cofrac.fr

Version: 1

Votre Reference: BENTONITE

10-13

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole

SOL-0403 Carbone (C) organique (NF ISO 10694) - g/kg

Carbone (C) organique	1.77	g/kg
Matière organique	3.07	g/kg
Traitement Carbone	Par correction calcaire	-

SOL-0504 Calcaire (CaCO3) total (NF ISO 10693) - g/kg

Calcaire (CaCO3) total	8.8	g/kg
------------------------	-----	------

SOL-0701 Capacité d'échange cationique méthode Metson (NF X 31-130) - cmol+/kg

CEC Metson	50.1	cmol+/kg
------------	------	----------

SOL-0719 Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al échangeables à la cobaltihexammine (ICP-AES)  
(meth. INRA) - cmol+/kg

Calcium (Ca)	27.2	cmol+/kg
Magnésium (Mg)	5.32	cmol+/kg
Sodium (Na)	68.4	cmol+/kg
Potassium (K)	1.34	cmol+/kg
Fer (Fe)	<0.005	cmol+/kg
Manganèse (Mn)	<0.005	cmol+/kg
Aluminium (Al)	0.0644	cmol+/kg

**Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite du laboratoire.**

**Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse**

**Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol séché à l'air.**

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS





LABORATOIRE  
D'ANALYSES DES SOLS  
D'ARRAS

ENVOI DES RESULTATS

Le : 06/05/10

RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3  
13115 SAINT PAUL LES DURANCE

Numero Echantillon: 200236596  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10



Accreditation Cofrac N°1-1380  
Portée disponible sur  
www.cofrac.fr

Version: 1

Votre Reference: BENTONITE

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les  
seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole

SOL-1029 ICP1-Eléments traces totaux HF : Cr, Cu, Ni, Zn, Co (ICP-AES) (méth. INRA)  
- mg/kg

Chrome (Cr)	3.67	mg/kg
Cuivre (Cu)	5.25	mg/kg
Nickel (Ni)	3.79	mg/kg
Zinc (Zn)	65	mg/kg
Cobalt (Co)	1.9	mg/kg

SOL-1031 ICP3-Eléments totaux HF : Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na (ICP-AES) (méth. INRA)

Aluminium (Al)	10.5	g/100g
Calcium (Ca)	0.81	g/100g
Fer (Fe)	2.68	g/100g
Potassium (K)	0.314	g/100g
Magnésium (Mg)	1.62	g/100g
Manganèse (Mn)	67.5	mg/kg
Sodium (Na)	1.76	g/100g

SOL-1105 Soufre (S) total (méth. INRA) - mg/kg

Soufre (S)	2300	mg/kg
------------	------	-------

SOL-1108 Selenium (Se) total (HG-AAS) (méth. INRA) - mg/kg

Sélénium (Se)	0.196	mg/kg
---------------	-------	-------

Richard Antoine  
Directeur du Laboratoire

Fin du rapport de l'échantillon 200236596

Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite  
du laboratoire.

Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse

Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol  
séché à l'air.

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS

Page 2 / 2



LABORATOIRE  
D'ANALYSES DES SOLS  
D'ARRAS

ENVOI DES RESULTATS

Le : 06/05/10

RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3  
13115 SAINT PAUL LES DURANCE

Numero Echantillon: 200236597  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10



Version: 1

Votre Reference: GOETHITE

10-13

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole

SOL-0403 Carbone (C) organique (NF ISO 10694) - g/kg

Carbone (C) organique	0.413	g/kg
Matière organique	0.714	g/kg
Traitement Carbone	Par correction calcatoire	-

SOL-0504 Calcaire (CaCO3) total (NF ISO 10693) - g/kg

Calcaire (CaCO3) total	<1	g/kg
------------------------	----	------

SOL-0701 Capacité d'échange cationique méthode Metson (NF X 31-130) - cmol+/kg

CEC Metson	2.45	cmol+/kg
------------	------	----------

SOL-0719 Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al échangeables à la cobaltihexammine (ICP-AES)  
(méth. INRA) - cmol+/kg

Calcium (Ca)	0.324	cmol+/kg
Magnésium (Mg)	0.171	cmol+/kg
Sodium (Na)	0.208	cmol+/kg
Potassium (K)	0.0625	cmol+/kg
Fer (Fe)	0.359	cmol+/kg
Manganèse (Mn)	0.0225	cmol+/kg
Aluminium (Al)	0.0453	cmol+/kg

*Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite du laboratoire.*

*Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse*

*Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol séché à l'air.*

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS

Page 1 / 2





RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3  
13115 SAINT PAUL LES DURANCE

Numero Echantillon: 200236597  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10



Accreditation Cofrac N°1-1330  
Portée disponible sur  
www.cofrac.fr

Version: 1

Votre Reference: GOETHITE

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les  
seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole

SOL-1029 ICP1-Eléments traces totaux HF : Cr, Cu, Ni, Zn, Co (ICP-AES) (méth. INRA)  
- mg/kg

Chrome (Cr)	17.5	mg/kg
Cuivre (Cu)	71.8	mg/kg
Nickel (Ni)	199	mg/kg
Zinc (Zn)	1300	mg/kg
Cobalt (Co)	122	mg/kg

SOL-1031 ICP3-Elements totaux HF : Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na (ICP-AES) (méth. INRA)

Aluminium (Al)	2.9	g/100g
Calcium (Ca)	<0.02	g/100g
Fer (Fe)	34	g/100g
Potassium (K)	1.44	g/100g
Magnésium (Mg)	0.444	g/100g
Manganèse (Mn)	19500	mg/kg
Sodium (Na)	0.032	g/100g

SOL-1105 Soufre (S) total (méth. INRA) - mg/kg

Soufre (S)	193	mg/kg
------------	-----	-------

SOL-1108 Sélénium (Se) total (HG-AAS) (méth. INRA) - mg/kg

Sélénium (Se)	0.134	mg/kg
---------------	-------	-------

Richard Antoine  
Directeur du Laboratoire

Fin du rapport de l'échantillon 200236597

Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite  
du laboratoire.

Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse

Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol  
séché à l'air.

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS



RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3  
13115 SAINT PAUL LES DURANCE

Numero Echantillon: 200236598  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10



Version: 1

Votre Reference: CARBONATE DE CALCIUM

10-13

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole

SOL-0403 Carbone (C) organique (NF ISO 10694) - g/kg

Carbone (C) organique	0.599	g/kg
Matière organique	1.04	g/kg
Traitement Carbone	Par décarbonatation	-

SOL-0504 Calcaire (CaCO3) total (NF ISO 10693) - g/kg

Calcaire (CaCO3) total	977	g/kg
------------------------	-----	------

SOL-0505 Calcaire (CaCO3) actif (NF X 31-106) - g/100g

Calcaire (CaCO3) actif	57.4	g/100g
------------------------	------	--------

SOL-0701 Capacité d'échange cationique méthode Metson (NF X 31-130) - cmol+/kg

CEC Metson	0.76	cmol+/kg
------------	------	----------

SOL-0719 Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al échangeables à la cobaltihexammine (ICP-AES)  
(méth. INRA) - cmol+/kg

Calcium (Ca)	4.67	cmol+/kg
Magnésium (Mg)	0.0629	cmol+/kg
Sodium (Na)	0.028	cmol+/kg
Potassium (K)	0.0533	cmol+/kg
Fer (Fe)	<0.005	cmol+/kg
Manganèse (Mn)	<0.005	cmol+/kg
Aluminium (Al)	0.0668	cmol+/kg

Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite du laboratoire.

Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse

Sauf indication contraire (p<sub>sec</sub>) les résultats sont exprimés par rapport à un sol séché à l'air.

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS



RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3  
13115 SAINT PAUL LES DURANCE

Numero Echantillon: 200236598  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10



Accréditation Cofrac N° 1-1386  
Portée disponible sur  
www.cofrac.fr

Version: 1

Votre Reference: CARBONATE DE CALCIUM

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les  
seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole

SOL-1029 ICP1-Eléments traces totaux HF : Cr, Cu, Ni, Zn, Co (ICP-AES) (méth. INRA)  
- mg/kg

Chrome (Cr)	2.28	mg/kg
Cuivre (Cu)	2.17	mg/kg
Nickel (Ni)	3.46	mg/kg
Zinc (Zn)	13	mg/kg
Cobalt (Co)	<1	mg/kg

SOL-1031 ICP3-Eléments totaux HF : Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na (ICP-AES) (méth. INRA)

Aluminium (Al)	0.129	g/100g
Calcium (Ca)	38.8	g/100g
Fer (Fe)	0.094	g/100g
Potassium (K)	0.0364	g/100g
Magnésium (Mg)	0.0973	g/100g
Manganèse (Mn)	249	mg/kg
Sodium (Na)	<0.02	g/100g

SOL-1105 Soufre (S) total (méth. INRA) - mg/kg

Soufre (S) 120 mg/kg

SOL-1108 Sélénium (Se) total (HG-AAS) (méth. INRA) - mg/kg

Sélénium (Se) <0.1 mg/kg

Richard Antoine  
Directeur du Laboratoire

Fin du rapport de l'échantillon 200236598

Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite  
du laboratoire.

Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse

Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol  
séché à l'air.

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS



RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3  
13115 SAINT PAUL LES DURANCE

Numero Echantillon: 200236599  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10



Accreditation Cofrac N°1-1380  
Portée disponible sur  
www.cofrac.fr

Version: 1

Votre Reference: HYDROXYDE D ALUMINIUM

10-13

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole

SOL-0403 Carbone (C) organique (NF ISO 10694) - g/kg

Carbone (C) organique	5.94	g/kg
Matière organique	10.3	g/kg
Traitement Carbone	Par correction calcaire	-

SOL-0504 Calcaire (CaCO3) total (NF ISO 10693) - g/kg

Calcaire (CaCO3) total	155	g/kg
------------------------	-----	------

SOL-0505 Calcaire (CaCO3) actif (NF X 31-106) - g/100g

Calcaire (CaCO3) actif	1.42	g/100g
------------------------	------	--------

SOL-0701 Capacité d'échange cationique méthode Metson (NF X 31-130) - cmol+/kg

CEC Metson	1.99	cmol+/kg
------------	------	----------

SOL-0719 Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al échangeables à la cobalthexammine (ICP-AES)  
(méth. INRA) - cmol+/kg

Calcium (Ca)	0.416	cmol+/kg
Magnésium (Mg)	0.03	cmol+/kg
Sodium (Na)	2.33	cmol+/kg
Potassium (K)	0.0586	cmol+/kg
Fer (Fe)	<0.005	cmol+/kg
Manganèse (Mn)	<0.005	cmol+/kg
Aluminium (Al)	0.536	cmol+/kg

**Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite du laboratoire.**

**Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse**

**Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol séché à l'air.**

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS



RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3  
13115 SAINT PAUL LES DURANCE

Numero Echantillon: 200236599  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10



Accreditation Cofrac N°1-1380  
Portee disponible sur  
www.cofrac.fr

Version: 1

Votre Reference: HYDROXYDE D ALUMINIUM

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les  
seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole

SOL-1029 ICP1-Eléments traces totaux HF : Cr, Cu, Ni, Zn, Co (ICP-AES) (méth. INRA)  
- mg/kg

Chromé (Cr)	<2	mg/kg
Cuivre (Cu)	<1	mg/kg
Nickel (Ni)	<1	mg/kg
Zinc (Zn)	<5	mg/kg
Cobalt (Co)	<1	mg/kg

SOL-1031 ICP3-Eléments totaux HF : Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na (ICP-AES) (méth. INRA)

Aluminium (Al)	28.5	g/100g
Calcium (Ca)	0.0988	g/100g
Fer (Fe)	<0.02	g/100g
Potassium (K)	<0.02	g/100g
Magnésium (Mg)	<0.02	g/100g
Manganèse (Mn)	<10	mg/kg
Sodium (Na)	0.0976	g/100g

SOL-1105 Soufre (S) total (méth. INRA) - mg/kg

Soufre (S)	435	mg/kg
------------	-----	-------

SOL-1108 Sélénium (Se) total (HG-AAS) (méth. INRA) - mg/kg

Sélénium (Se)	<0.1	mg/kg
---------------	------	-------

Richard Antoine  
Directeur du Laboratoire

Fin du rapport de l'échantillon 200236599

Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite  
du laboratoire.

Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse

Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol  
séché à l'air.

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS





RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3

Numero Echantillon: 200236600  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10

13115 SAINT PAUL LES DURANCE



Accreditation Cofrac N°1 1380  
Portée disponible sur  
www.cofrac.fr

Version: 1

Votre Reference: ACIDES HUMIQUES

10-13

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole

SOL-0403 Carbone (C) organique (NF ISO 10694) - g/kg

Carbone (C) organique	352	g/kg
Matière organique	609	g/kg
Traitement Carbone	Par correction calcaire	-

SOL-0504 Calcaire (CaCO3) total (NF ISO 10693) - g/kg

Calcaire (CaCO3) total	7.7	g/kg
------------------------	-----	------

SOL-0701 Capacité d'échange cationique méthode Metson (NF X 31-130) - cmol+/kg

CEC Metson	143	cmol+/kg
------------	-----	----------

SOL-0719 Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al échangeables à la cobaltihexammine (ICP-AES)  
(méth. INRA) - cmol+/kg

Calcium (Ca)	24.8	cmol+/kg
Magnésium (Mg)	4.7	cmol+/kg
Sodium (Na)	137	cmol+/kg
Potassium (K)	1.31	cmol+/kg
Fer (Fe)	0.006	cmol+/kg
Manganèse (Mn)	0.0301	cmol+/kg
Aluminium (Al)	0.681	cmol+/kg

*Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite du laboratoire.*

*Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse*

*Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol séché à l'air.*

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS



RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3  
13115 SAINT PAUL LES DURANCE

Numero Echantillon: 200236600  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10



Accreditation Cofrac N°1-1280  
Portée disponible sur  
www.cofrac.fr

Version: 1

Votre Reference: ACIDES HUMIQUES

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole

SOL-1029 ICP1-Eléments traces totaux HF : Cr, Cu, Ni, Zn, Co (ICP-AES) (méth. INRA) - mg/kg

Chromé (Cr)	72.9	mg/kg
Cuivre (Cu)	54.5	mg/kg
Nickel (Ni)	55.8	mg/kg
Zinc (Zn)	28	mg/kg
Cobalt (Co)	9.75	mg/kg

SOL-1031 ICP3-Eléments totaux HF : Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na (ICP-AES) (méth. INRA)

Aluminium (Al)	4.62	g/100g
Calcium (Ca)	10.639	g/100g
Fer (Fe)	1.43	g/100g
Potassium (K)	0.177	g/100g
Magnésium (Mg)	0.115	g/100g
Manganèse (Mn)	28.8	mg/kg
Sodium (Na)	3.47	g/100g

SOL-1105 Soufre (S) total (méth. INRA) - mg/kg

Soufre (S)	4240	mg/kg
------------	------	-------

SOL-1108 Sélénium (Se) total (HG-AAS) (méth. INRA) - mg/kg

Sélénium (Se)	3.47	mg/kg
---------------	------	-------

*Richard Antoine*  
Directeur du Laboratoire

Fin du rapport de l'échantillon 200236600

Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite du laboratoire.

Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse

Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol séché à l'air.

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS



RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3  
13115 SAINT PAUL LES DURANCE

Numero Echantillon: 200236601  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10



Accréditation Cofrac N° 1-1350  
Portée disponible sur  
www.cofrac.fr

Version: 1

Votre Reference: SILICE

10-13

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole

SOL-0403 Carbone (C) organique (NF ISO 10694) - g/kg

Carbone (C) organique	0.05	g/kg
Matière organique	0.0865	g/kg
Traitement Carbone	Par correction calcaire	-

SOL-0504 Calcaire (CaCO3) total (NF ISO 10693) - g/kg

Calcaire (CaCO3) total	<1	g/kg
------------------------	----	------

SOL-0701 Capacité d'échange cationique méthode Metson (NF X 31-130) - cmol+/kg

CEC Metson	<0.5	cmol+/kg
------------	------	----------

SOL-0719 Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al échangeables à la cobaltihexammine (ICP-AES)  
(meth. INRA) - cmol+/kg

Calcium (Ca)	0.0432	cmol+/kg
Magnésium (Mg)	<0.005	cmol+/kg
Sodium (Na)	0.0374	cmol+/kg
Potassium (K)	<0.02	cmol+/kg
Fer (Fe)	0.008	cmol+/kg
Manganèse (Mn)	<0.005	cmol+/kg
Aluminium (Al)	0.0249	cmol+/kg

**Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite du laboratoire.**

**Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse**

**Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol séché à l'air.**

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS





LABORATOIRE  
D'ANALYSES DES SOLS  
D'ARRAS

ENVOI DES RESULTATS

Le : 06/05/10

RAPPORT D'ESSAI

IRSN SG D3S UFC  
M NICOLAS LOFFREDO  
BATIMENT 186  
BP 3  
13115 SAINT PAUL LES DURANCE

Numero Echantillon: 200236601  
Soumission: 100083803  
Date de Reception: 05/03/10  
Date de mise en analyse: 29/03/10



Accreditation Cofrac N°1-1380  
Portée disponible sur  
www.cofrac.fr

Version: 1

Votre Reference: SILICE

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les  
seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole

SOL-1029 ICP1-Eléments traces totaux HF : Cr, Cu, Ni, Zn, Co (ICP-AES) (méth. INRA)  
- mg/kg

Chrome (Cr)	<2	mg/kg
Cuivre (Cu)	1.55	mg/kg
Nickel (Ni)	<1	mg/kg
Zinc (Zn)	<5	mg/kg
Cobalt (Co)	<1	mg/kg

SOL-1031 ICP3-Eléments totaux HF : Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na (ICP-AES) (méth. INRA)

Aluminium (Al)	<0.02	g/100g
Calcium (Ca)	0.0406	g/100g
Fer (Fe)	<0.02	g/100g
Potassium (K)	<0.02	g/100g
Magnésium (Mg)	<0.02	g/100g
Manganèse (Mn)	<10	mg/kg
Sodium (Na)	<0.02	g/100g

SOL-1105 Soufre (S) total (méth. INRA) - mg/kg

Soufre (S)	6.8	mg/kg
------------	-----	-------

SOL-1108 Sélénium (Se) total (HG-AAS) (méth. INRA) - mg/kg

Sélénium (Se)	<0.1	mg/kg
---------------	------	-------

Richard Antoine  
Directeur du Laboratoire

Fin du rapport de l'échantillon 200236601

Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite  
du laboratoire.

Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse

Sauf indication contraire (p\_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol  
séché à l'air.

Laboratoire d'Analyses des sols d'Arras 273 Rue de Cambrai  
62000 ARRAS

Page 2 / 2

## 6.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES

### 6.2.1 CONDITIONS EXPERIMENTALES POUR LES EXPERIENCES EN BATCH AVEC SAC A DIALYSE

Nom de l'expérience	Sols	Phases pures	Conditions et concentrations en Se(VI) étudiées (M)		Masse totale de solide (g)	% massique de sol	% massique de phase pure	Volume de solution NaCl 3.10 <sup>-3</sup> M (mL)	Ratio m/V (g/mL)
Vérification des hypothèses associées au modèle Kd	Sol B		Non stérile	10 <sup>-8</sup>	31	100		60	0,510
				10 <sup>-6</sup>	31	100		60	0,518
				10 <sup>-3</sup>	31	100		60	0,519
	Sol R		Non stérile	10 <sup>-8</sup>	31	100		60	0,509
				10 <sup>-6</sup>	30	100		60	0,501
				10 <sup>-3</sup>	30	100		60	0,504
Identification des phases porteuses	pH 5,2	Silice		10 <sup>-8</sup>	30		100	60	0,503
				10 <sup>-6</sup>	30		100	60	0,506
				10 <sup>-3</sup>	30		100	60	0,505
		Goethite		10 <sup>-8</sup>	31		100	60	0,510
				10 <sup>-6</sup>	30		100	60	0,502
				10 <sup>-3</sup>	30		100	60	0,501
		Hydroxyde d'Al		10 <sup>-8</sup>	30		100	91	0,332
				10 <sup>-6</sup>	30		100	110	0,273
				10 <sup>-3</sup>	30		100	90	0,331
		Bentonite		10 <sup>-8</sup>	2		100	60	0,038
				10 <sup>-6</sup>	2		100	60	0,037
				10 <sup>-3</sup>	2		100	60	0,033
	Carbonate de Ca		10 <sup>-8</sup>	30		100	50	0,607	
			10 <sup>-6</sup>	30		100	60	0,505	
			10 <sup>-3</sup>	30		100	60	0,503	
	AH		10 <sup>-8</sup>	6		100	100	0,060	
			10 <sup>-6</sup>	6		100	100	0,065	
			10 <sup>-3</sup>	6		100	100	0,061	
	pH 8	Silice		10 <sup>-8</sup>	30		100	60	0,499
				10 <sup>-6</sup>	31		100	60	0,521
				10 <sup>-3</sup>	32		100	60	0,532
		Goethite		10 <sup>-8</sup>	30		100	60	0,498
				10 <sup>-6</sup>	30		100	60	0,509
				10 <sup>-3</sup>	30		100	60	0,509
Hydroxyde d'Al			10 <sup>-8</sup>	30		100	100	0,303	
			10 <sup>-6</sup>	31		100	100	0,308	
			10 <sup>-3</sup>	31		100	90	0,340	
Bentonite			10 <sup>-8</sup>	2		100	60	0,035	
			10 <sup>-6</sup>	2		100	60	0,041	
			10 <sup>-3</sup>	2		100	60	0,035	
Carbonate de Ca		10 <sup>-8</sup>	30		100	60	0,507		
		10 <sup>-6</sup>	31		100	60	0,513		
		10 <sup>-3</sup>	31		100	60	0,512		
AH		10 <sup>-8</sup>	9		100	170	0,054		
		10 <sup>-6</sup>	6		100	100	0,064		
		10 <sup>-3</sup>	6		100	100	0,060		
Identification des interactions entre les phases pures et les sols	Sol B	Goethite Hydroxyde d'Al AH Ca	pH 8	10 <sup>-8</sup>	30	49,9	50,1	59	0,513
					30	99,1	0,9	59	0,511
					30	97,5	2,5	58	0,517
					30	98,9	1,1	59	0,512
					30	95,9	4,1	58	0,514
					30	97,7	2,3	59	0,514
	Sol R	Goethite Hydroxyde d'Al AH Ca	pH 5,2	10 <sup>-8</sup>	30	50,0	50,0	58	0,513
					30	99,0	1,0	58	0,513
					30	97,5	2,5	59	0,510
					30	98,9	1,1	59	0,508
					30	96,1	3,9	59	0,513
					30	97,9	2,1	58	0,515
	Sol B				15	100		59	0,255
	Sol R				15	100		59	0,253
		Goethite pH 5,2	Préparation pour les sacs séparés		15		100	59	0,254
		Goethite pH 8			15		100	59	0,255
		Hydroxyde d'Al pH 5,2			0,151		100	58	0,003
		Hydroxyde d'Al pH 8			0,190		100	59	0,003
Evaluation de la cinétique de réduction du Se(VI) en solution	Sol B			10 <sup>-5</sup>	150	100		142	1,056
	Sol R			10 <sup>-5</sup>	150	100		91	1,649

### 6.2.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES POUR LES EXPERIENCES EN BATCH CLASSIQUE

Sol	Concentration initiale en Se(VI) (M)	Activité (Bq/mL)	Volume de solution dans le batch (mL)	Masse de solide totale dans le batch (g)	Ratio m/V (g/mL)
Sol B	$3,3 \cdot 10^{-7}$	13	38	4,6	0,12
Sol R	$3,1 \cdot 10^{-7}$	12	38	4,5	0,12

### 6.2.3 CONDITIONS EXPERIMENTALES DES EXPERIENCES EN REACTEURS A FLUX OUVERT

		Débit (mL/min)	Masse totale de solide (g)	Volume du réacteur (mL)	Ratio m/V (g/mL)
Sol B	Non stérile	0,04	23	263	0,09
		0,20	34	264	0,13
		0,34	31	264	0,12
	Stérile	0,04	8	268	0,03
		0,11	28	264	0,11
		0,48	30	264	0,11
Sol R	Non stérile	0,13	33	264	0,13

### 6.3 $K_{D_{SORPTION}}$ ET $K_{D_{DESORPTION}}$ EN FONCTION DU TEMPS POUR LES SOLIDES ABSORBANTS DANS LES EXPERIENCES EN BATCH AVEC UTILISATION DE SACS A DIALYSE

		Temps (h)		3	17	23	47	73	94	164
$K_{D_{SORPTION}}$ apparent (L/kg)	Sol B	[Se(VI)] = $10^{-8}$ M	Valeur	1	4	3	9	15	20	70
			±	0	1	0	0	0	0	5
		[Se(VI)] = $10^{-6}$ M	Valeur	0	1	1	1	3	6	10
			±	0	0	0	0	0	0	0
		[Se(VI)] = $10^{-3}$ M	Valeur	0	1	1	1	1	1	1
			±	0	0	0	0	0	0	0
	Sol R	[Se(VI)] = $10^{-8}$ M	Valeur	2	5	6	7	8	8	NM
			±	0	0	0	0	0	0	NM
		[Se(VI)] = $10^{-6}$ M	Valeur	1	3	5	5	6	8	8
			±	2	0	0	0	0	0	0
		[Se(VI)] = $10^{-3}$ M	Valeur	1	1	1	2	2	2	2
			±	0	0	0	0	0	0	0
	Hydroxyde d'aluminium pH 5,2	[Se(VI)] = $10^{-8}$ M	Valeur	13	35	37	100	207	329	918
			±	3	7	6	26	118	235	713
		[Se(VI)] = $10^{-6}$ M	Valeur	57	NM	1765	2950	NM	2883	3267
			±	0	NM	0	0	NM	0	0
		[Se(VI)] = $10^{-3}$ M	Valeur	28	75	1072	1877	3106	5618	13735
			±	0	1	26	47	320	182	639
Hydroxyde d'aluminium pH 8	[Se(VI)] = $10^{-8}$ M	Valeur	34	124	256	445	488	520	735	
		±	1	3	6	7	1	4	3	
	[Se(VI)] = $10^{-6}$ M	Valeur	27	67	246	294	403	595	880	
		±	5	8	36	37	0	0	0	
	[Se(VI)] = $10^{-3}$ M	Valeur	12	21	41	43	56	83	119	
		±	1	1	0	1	0	1	1	
Goethite pH 5,2	[Se(VI)] = $10^{-8}$ M	Valeur	7	24	34	49	51	53	52	
		±	1	0	0	3	4	6	5	
	[Se(VI)] = $10^{-6}$ M	Valeur	9	18	56	64	80	79	76	
		±	0	1	2	2	0	2	2	
	[Se(VI)] = $10^{-3}$ M	Valeur	2	3	3	3	3	4	4	
		±	0	0	0	0	0	0	0	

		Temps (h)		65	89
Kd <sub>désorption</sub> apparent (L/kg)	Sol B	[Se(VI)] = 10 <sup>-8</sup> M	Valeur ±	499 0	541 0
		[Se(VI)] = 10 <sup>-6</sup> M	Valeur ±	NM NM	NM NM
		[Se(VI)] = 10 <sup>-3</sup> M	Valeur ±	16 1	14 1
	Sol R	[Se(VI)] = 10 <sup>-8</sup> M	Valeur ±	5 0	5 0
		[Se(VI)] = 10 <sup>-6</sup> M	Valeur ±	39 1	24 4
		[Se(VI)] = 10 <sup>-3</sup> M	Valeur ±	26 0	26 0
	Hydroxyde d'aluminium pH 5,2	[Se(VI)] = 10 <sup>-8</sup> M	Valeur ±	21627 242	21611 261
		[Se(VI)] = 10 <sup>-6</sup> M	Valeur ±	17124 709	17251 714
		[Se(VI)] = 10 <sup>-3</sup> M	Valeur ±	15122 3781	15185 35
	Hydroxyde d'aluminium pH 8	[Se(VI)] = 10 <sup>-8</sup> M	Valeur ±	4102 155	3495 59
		[Se(VI)] = 10 <sup>-6</sup> M	Valeur ±	4359 3267	369 81
		[Se(VI)] = 10 <sup>-3</sup> M	Valeur ±	1010 25	1087 20
	Goethite pH 5,2	[Se(VI)] = 10 <sup>-8</sup> M	Valeur ±	52 6	48 5
		[Se(VI)] = 10 <sup>-6</sup> M	Valeur ±	114 4	71 1
		[Se(VI)] = 10 <sup>-3</sup> M	Valeur ±	34 1	27 2

NM : non mesuré

## 6.4 K<sub>D</sub><sub>SORPTION</sub> EN FONCTION DU TEMPS POUR LES EXPERIENCES COMPLEMENTAIRES (SANS SAC A DIALYSE, AVEC SAC A DIALYSE EN CONDITIONS STERILES ET NON STERILES)

Avec sac à dialyse (stériles)			Sans sac à dialyse (stériles)				Sans sac à dialyse (non stérile)					
Temps (h)	Sol B		Sol R		Sol B		Sol R		Sol B		Sol R	
	Kd sorption (L/kg)	erreur	Kd sorption (L/kg)	erreur	Kd sorption (L/kg)	erreur	Kd sorption (L/kg)	erreur	Kd sorption (L/kg)	erreur	Kd sorption (L/kg)	erreur
0	2	0	1	0	0	0	2	0	0	0	4	0
4	4	0	2	0	0	0	1	0	1	1	3	0
8	4	0	3	0	0	0	1	0	3	2	3	0
24	4	0	4	0	0	0	2	0	0	0	6	1
123	5	0	4	0	0	0	4	1	0	0	3	0
269	5	0	4	0	0	0	0	0	0	0	5	0

## 6.5 $K_{D\text{SORPTION}}$ POUR LES SOLS EN PRESENCE OU NON DE PHASES PURES (EXPERIENCES A $10^{-8}$ M)

		$K_{d\text{apparent}}$ (L/kg)				Kd calculés (modèle d'additivité) (L/kg)	
		Même sac	erreur	Sacs séparés	erreur	Même sac	Sacs séparés
Sol B	Goethite	9	3	NM	NM	36	-
	Hydroxyde d'aluminium 1 %	11	2	149	60	77	80
	Hydroxyde d'aluminium 3 %	8	1	149	60	87	80
Sol R	Goethite	27	0	71	5	30	30
	Hydroxyde d'aluminium 1 %	105	8	3054	99	17	23
	Hydroxyde d'aluminium 3 %	155	38	3054	99	30	23

## 6.6 $K_{D\text{SORPTION}}$ DES SOLS EN PRESENCE OU NON DE COMPETITEURS (EXPERIENCES A $10^{-8}$ M)

		$K_{d\text{apparent}}$ (L/kg) erreur		Kd calculés (modèle d'additivité) (L/kg)
Sol B	Acides Humiques 1 %	20	5	155
	Acides Humiques 4 %	4	0	152
	Carbonates de calcium 2 %	185	36	153
	Carbonates de calcium 10 %	112	14	142
Sol R	Acides Humiques 1 %	4	1	4
	Acides Humiques 4 %	4	2	5
	Carbonates de calcium 2 %	23	16	4
	Carbonates de calcium 10 %	13	2	5

## 6.7 EXPERIENCES D'EVALUATION DE LA SPECIATION DU SELENIUM EN SOLUTION

### 6.7.1 RENDEMENT DE REDUCTION DU SELENIATE EN SELENITE DANS L'ACIDE CHLORIDRIQUE 4 M

Sol B		Sol R		Solution B		Solution R	
Temps (j)	% Se(VI) réduit	Temps (j)	% Se(VI) réduit	Temps (j)	% Se(VI) réduit	Temps (j)	% Se(VI) réduit
0	31	0	30	0	26	0	25
3	19	3	21	3	21	3	19
7	17	7	21	7	25	7	31
14	21	14	31	14	29	14	27
21	29	21	27	21	32	21	33

### 6.7.2 EVOLUTION DE LA SPECIATION DU SELENIUM EN SOLUTION

Avec sol B									
Temps (j)	% Se tot solution	erreur	% Se(IV) solution	erreur	% Se(VI) solution	erreur	% Se(0) solution	erreur	
0	100	4	0	0	89	6	11	6	
3	88	3	2	0	91	5	6	5	
7	70	2	9	0	145	10	-53	-9	
14	43	3	15	1	178	19	-93	-17	
21	26	1	28	3	203	24	-131	-23	

Solution B									
Temps (j)	% Se tot solution	erreur	% Se(IV) solution	erreur	% Se(VI) solution	erreur	% Se(0) solution	erreur	
0	100	6	0	0	114	8	-15	-6	
3	104	8	0	0	103	7	-3	-4	
7	100	7	0	0	137	10	-38	-8	
14	100	13	0	0	91	12	9	6	
21	100	9	0	0	104	11	-4	-7	

Avec sol R									
Temps (j)	% Se tot solution	erreur	% Se(IV) solution	erreur	% Se(VI) solution	erreur	% Se(0) solution	erreur	
0	100	7	0	0	118	8	-18	-6	
3	81	4	0	0	110	5	-10	-6	
7	76	5	0	0	133	9	-34	-7	
14	71	4	0	0	107	7	-7	-7	
21	67	4	1	0	83	8	16	8	

Solution R									
Temps (j)	% Se tot solution	erreur	% Se(IV) solution	erreur	% Se(VI) solution	erreur	% Se(0) solution	erreur	
0	100	5	0	0	119	6,85	-20	-7	
3	97	6	0	0	96	5,87	4	4	
7	95	5	0	0	120	8,24	-20	-7	
14	95	8	0	0	116	11,02	-16	-7	
21	99	8	0	0	91	9,73	9	7	

## 6.8 TRAÇAGE DES REACTEURS A FLUX OUVERT

Traçage Sol B															Traçage Sol R					
Débit (mL/min)																				
0,04			0,20			0,34			0,04			0,11			0,48			0,13		
V/V0	C/C0	2σ	V/V0	C/C0	2σ	V/V0	C/C0	2σ	V/V0	C/C0	2σ	V/V0	C/C0	2σ	V/V0	C/C0	2σ	V/V0	C/C0	2σ
0,0	0,00	0,00	0,2	0,24	0,03	0,1	0,29	0,02	0,1	0,02	0,00	0,1	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,08	0,14	0,00
0,1	0,08	0,00	0,7	0,57	0,02	0,6	0,64	0,01	0,1	0,11	0,01	0,2	0,15	0,01	0,6	0,56	0,03	0,17	0,23	0,03
0,2	0,16	0,00	1,1	0,75	0,01	1,1	0,80	0,00	0,2	0,18	0,01	0,4	0,30	0,01	1,2	0,79	0,01	0,25	0,31	0,00
0,2	0,22	0,00	1,6	0,85	0,01	1,7	0,86	0,00	0,3	0,24	0,01	0,5	0,42	0,01	1,7	0,90	0,01	0,34	0,38	0,00
0,3	0,27	0,00	2,1	0,92	0,01	2,2	0,91	0,01	0,4	0,31	0,00	0,7	0,52	0,01	2,3	0,95	0,01	0,43	0,44	0,00
0,4	0,34	0,00	2,5	0,95	0,00	2,7	0,94	0,00	0,4	0,35	0,00	0,8	0,60	0,01	2,9	0,96	0,01	0,52	0,49	0,00
0,5	0,42	0,00	3,0	0,97	0,00	3,2	0,96	0,01	0,5	0,39	0,00	1,0	0,65	0,01	3,4	0,97	0,02	0,60	0,54	0,00
0,5	0,48	0,00	3,5	0,99	0,00	3,7	0,98	0,01	0,6	0,44	0,01	1,1	0,71	0,01	4,0	0,98	0,02	0,69	0,58	0,00
0,6	0,49	0,00	3,9	0,99	0,00	4,2	0,98	0,00	0,7	0,52	0,02	1,4	0,80	0,02	5,1	1,00	0,01	0,78	0,62	0,00
0,7	0,49	0,00	4,4	0,99	0,00	4,7	0,99	0,00	0,8	0,56	0,01	1,6	0,82	0,01	5,7	0,98	0,01	0,87	0,65	0,01
0,7	0,55	0,01	4,9	1,00	0,01	5,2	0,99	0,00	0,9	0,59	0,01	1,7	0,85	0,01	6,3	0,98	0,01	0,95	0,69	0,00
0,8	0,57	0,00	5,3	1,00	0,01	5,7	1,00	0,01	1,0	0,62	0,01	1,9	0,87	0,01	6,8	0,98	0,01	1,04	0,71	0,01
0,9	0,66	0,01	5,8	1,01	0,01	6,3	1,00	0,01	1,0	0,64	0,01	2,1	0,89	0,01	7,4	0,99	0,01	1,13	0,74	0,00
1,0	0,67	0,00	6,3	0,91	0,03	6,8	0,96	0,02	1,1	0,65	0,01	2,2	0,89	0,01	8,0	0,97	0,01	1,22	0,76	0,00
1,0	0,67	0,02	7,0	0,59	0,01	7,3	0,52	0,01	1,2	0,67	0,01	2,4	0,91	0,01	8,5	0,98	0,01	1,31	0,78	0,00
1,1	0,74	0,01	7,4	0,43	0,01	7,8	0,29	0,00	1,3	0,66	0,01	2,5	0,91	0,05	9,1	0,98	0,01	1,39	0,80	0,00
1,2	0,75	0,00	7,9	0,32	0,01	8,3	0,16	0,00	1,3	0,66	0,01	2,6	0,88	0,01	9,3	0,91	0,05	1,48	0,82	0,00
1,3	0,77	0,00	8,4	0,23	0,01	8,8	0,09	0,00	1,4	0,69	0,01	2,7	0,78	0,01	9,9	0,52	0,03	1,57	0,83	0,00
1,3	0,80	0,04	8,8	0,17	0,00	9,3	0,06	0,00	1,4	0,65	0,01	2,9	0,68	0,01	10,5	0,31	0,01	1,66	0,85	0,00
1,4	0,80	0,00	9,3	0,12	0,00	9,8	0,04	0,00	1,5	0,60	0,01	3,0	0,58	0,01	11,0	0,17	0,01	1,74	0,86	0,00
1,5	0,78	0,00	9,8	0,08	0,00	10,3	0,03	0,00	1,6	0,56	0,01	3,2	0,50	0,01	11,6	0,10	0,00	1,83	0,87	0,00
1,6	0,83	0,00	10,2	0,06	0,00	10,9	0,03	0,00	1,7	0,50	0,01	3,3	0,45	0,01	12,2	0,06	0,00	1,92	0,88	0,00
1,6	0,81	0,01	10,7	0,04	0,00	11,4	0,03	0,00	1,7	0,46	0,01	3,5	0,39	0,01	12,7	0,03	0,00	2,01	0,90	0,00
1,7	0,75	0,06	11,1	0,03	0,00	11,9	0,03	0,00	1,8	0,42	0,01	3,6	0,34	0,01	13,3	0,01	0,00	2,09	0,90	0,00
1,8	0,78	0,05	11,7	0,02	0,00	12,4	0,02	0,00	1,9	0,39	0,01	3,8	0,30	0,00	13,8	0,01	0,00	2,18	0,91	0,00
1,9	0,78	0,01	12,2	0,01	0,00	12,9	0,02	0,00	2,0	0,37	0,02	3,9	0,26	0,00	14,4	0,00	0,00	2,27	0,92	0,00
1,9	0,85	0,00	12,6	0,01	0,00	13,4	0,02	0,00	2,0	0,35	0,04	4,1	0,24	0,00	15,0	0,00	0,00	2,36	0,92	0,00
2,0	0,87	0,00	13,1	0,01	0,00	13,9	0,02	0,00	2,1	0,31	0,00	4,3	0,20	0,00	15,5	0,00	0,00	2,44	0,93	0,00
2,1	0,87	0,03	13,6	0,00	0,00	14,4	0,02	0,00	2,2	0,30	0,02	4,4	0,18	0,00	16,1	0,00	0,00	2,53	0,93	0,00
2,2	0,91	0,14	14,0	0,00	0,00	14,9	0,02	0,00	2,3	0,29	0,01	4,6	0,16	0,00	16,7	0,00	0,00	2,62	0,94	0,01
2,2	0,90	0,12				15,4	0,02	0,00	2,3	0,28	0,00	4,7	0,15	0,00	17,2	0,00	0,00	2,71	0,94	0,00
2,3	0,87	0,00				16,0	0,02	0,00	2,4	0,25	0,00	4,9	0,13	0,00	17,8	0,00	0,00	2,84	0,97	0,00
2,4	0,71	0,01							2,5	0,23	0,00	5,0	0,11	0,00	18,4	0,00	0,00	2,92	0,96	0,00
2,4	0,56	0,01							2,6	0,22	0,01	5,2	0,10	0,00	18,9	0,00	0,00	3,01	0,96	0,00
2,5	0,43	0,00							2,6	0,21	0,00	5,3	0,09	0,00	19,5	0,00	0,00	3,10	0,98	0,00
2,6	0,31	0,00							2,7	0,18	0,00	5,5	0,07	0,00	20,1	0,00	0,00	3,19	1,00	0,00
2,7	0,21	0,00							2,8	0,17	0,01	5,6	0,06	0,00	20,6	0,00	0,00	3,27	0,99	0,00
2,7	0,19	0,00							2,9	0,16	0,00	5,8	0,04	0,00	21,2	0,00	0,00	3,36	0,98	0,00
2,8	0,13	0,00										5,9	0,04	0,00	21,8	0,00	0,00	3,45	0,99	0,00
2,9	0,09	0,00																3,54	1,00	0,00
3,0	0,07	0,00																3,62	1,00	0,00
3,0	0,05	0,00																3,71	0,99	0,00
3,1	0,04	0,00																3,80	0,99	0,07
3,2	0,03	0,00																3,89	1,00	0,00
3,3	0,01	0,00																3,98	0,96	0,00
																		4,06	0,83	0,09
																		4,15	0,75	0,01
																		4,24	0,68	0,01
																		4,33	0,63	0,01
																		4,41	0,55	0,01
																		4,50	0,49	0,00
																		4,59	0,44	0,00
																		4,68	0,41	0,00
																		4,76	0,37	0,00
																		4,85	0,33	0,00
																		4,94	0,30	0,03
																		5,03	0,28	0,02
																		5,11	0,26	0,00
																		5,20	0,24	0,00
																		5,29	0,21	0,00
																		5,38	0,20	0,00
																		5,47	0,19	0,00
																		5,55	0,17	0,00
																		5,64	0,15	0,00
																		5,73	0,14	0,00
																		5,82	0,14	0,00
																		5,90	0,13	0,00
																		5,99	0,11	0,00
																		6,08	0,10	0,00
																		6,17	0,10	0,00
																		6,25	0,10	0,00





## 6.10 EXPERIENCES AVEC LES SUBSTANCES HUMIQUES NATURELLES

### 6.10.1 CINETIQUE DE SORPTION DU SELENITE ET DU SELENATE SUR LES SUBSTANCES HUMIQUES

Temps (h)	% Se(VI) sorbé	erreur	Temps (h)	% Se(IV) sorbé	erreur
1,35	0,00	0,5	1,50	11,60	0,2
5,48	0,00	0,3	6,80	18,13	1,3
22,55	0,83	1,3	24,15	27,57	0,7
29,43	0,00	0,2	31,06	26,00	0,1
48,89	0,31	1,5	47,74	29,24	0,4
55,48	0,17	0,6	54,76	29,63	1,4
127,31	1,72	0,9	71,45	29,85	1,0
151,27	1,10	0,9	95,30	27,12	1,6
174,43	1,86	2,0	101,99	27,63	0,7

### 6.10.2 ISOTHERMES DE SORPTION DU SELENITE ET DU SELENATE SUR LES SUBSTANCES HUMIQUES

Se(IV) sorbé (mol/kg)	erreur	Se(IV) solution (M)	erreur
$2,3 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0
$7,9 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-9}$
$8,3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-8}$
$9,4 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-8}$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0	0

