

FRCEA-TH... 573  
FR 960 1102

9571  
db6

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE  
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

## THESE

Présentée à  
l'Institut National Polytechnique de Lorraine  
pour obtenir le grade de  
DOCTEUR DE L'INPL  
par

Marie-Hélène Fauré  
ingénieur ENSIC

---

Sujet:

### MIGRATION DE PARTICULES ET DE SOLUTES EN MILIEU POREUX

Modélisation du transport simultané de particules argileuses  
et de radionucléides sous l'effet d'un gradient de salinité.

---

Soutenue publiquement devant la Commission d'Examen  
le 29 mars 1994

Jury

Rapporteurs:

G. BIDOGLIO  
C. DEGUELDRE

Examineurs:

J. DODDS  
M. SARDIN  
P. VITORGE

VOL 27314

## AVANT-PROPOS

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre:

- le Laboratoire de Sciences du Génie Chimique (LSGC), laboratoire propre du CNRS abrité dans les locaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC) à Nancy. Mes premiers mois de thèse se sont déroulées dans l'équipe des Procédés Transitoires en Milieux Poreux Naturels animée par Michel Sardin.
- la Section de Géochimie (SGC) du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) à Fontenay-aux-Roses. La suite de ma thèse s'est effectuée au Laboratoire de chimie des Actinides et d'études des Transferts (LAT) dirigé par Pierre Vitorge.

*Je remercie ici tous ceux qui m'ont accueillie, encouragée, aidée, écoutée, distraite, conseillée... durant l'élaboration de ce travail.*

## Résumé

L'évaluation de la sûreté des stockages de déchets radioactifs à vie longue et à haute activité en profondeur demande une connaissance et une quantification des différents processus pouvant avoir lieu. La présence de colloïdes dans les eaux souterraines est suggérée comme pouvant accélérer la migration des radioéléments dans les formations géologiques naturelles. L'objectif de ce travail de thèse est de maîtriser le mouvement des particules au sein du milieu poreux afin de prévoir quantitativement leur migration.

Des colonnes de chromatographie liquide sont remplies d'un sable argileux. Le volume poreux est de 3 ( $\pm 0,5$ ) ml, le débit d'alimentation est de 1 ml/mn, le pourcentage massique de l'argile dans le milieu poreux est de 5 %. Lorsque la colonne est alimentée par une solution de NaCl de concentration décroissante, les particules d'argile passent en solution et migrent à travers la colonne. Dans un premier temps, une expérience type, reproductible d'une colonne sur l'autre et permettant d'étudier la sortie des particules lors d'un gradient de salinité, est mise au point.

Pour obtenir des expériences reproductibles, il faut éviter les variations brutales de concentrations de NaCl et ne pas arrêter la sortie des particules par une augmentation de la concentration en NaCl. L'instant où les particules sortent est l'instant où la concentration en NaCl de la solution d'alimentation passe en dessous d'une concentration seuil,  $C_s$ . La quantité de particules qui sortent de la colonne dépend uniquement des concentrations initiale,  $C_i$ , et finale,  $C_f$ , en NaCl de la solution d'alimentation. De ce fait, la concentration en particules en sortie de colonne est d'autant plus grande que le volume de solution utilisé pour passer  $C_i$  à  $C_f$  est faible. D'après ces observations, il ressort que toutes les particules ne se déstabilisent pas à la même concentration de NaCl. L'épuisement de la colonne et la présence de concentrations seuils  $C_s$  en NaCl sont pris en compte par l'introduction de la notion de quantité  $P_d([\text{NaCl}])$  de particules disponibles à la migration en fonction de la concentration en NaCl. Des expériences sont faites dans d'autres conditions (variations du pourcentage d'argile dans le milieu, de la longueur de colonne, du pH, du débit) afin de poser les limites expérimentales des grandeurs mesurées.

Lorsque le milieu poreux n'a subi aucune chute de salinité, l'écoulement est proche d'un écoulement piston. Dès qu'il subit une chute de salinité, avant même d'apercevoir une sortie de particules, le milieu poreux se détériore: des chemins préférentiels se créent. Ces modifications sont interprétées par le modèle étagé des mélangeurs en cascade avec zones stagnantes. Les injections de traceur de l'eau sont bien simulées par ce modèle (programme CHROMATO).

L'adsorption des cations est décrite par l'échange d'ions. Des injections de  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{45}\text{Ca}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{237}\text{Np}$  (Np(V)) en trace en milieu NaCl et carbonate pour le Np(V), permettent de déterminer les valeurs des constantes d'échanges Na/Cs, Na/Ca et les possibles mécanismes d'adsorption du neptunium en milieu NaCl et carbonate. Ces injections, effectuées dans différentes configurations

hydrodynamiques, sont également simulées de façon jugée satisfaisante quoique moins précise que dans le cas des injections de traceur de l'eau.

Un modèle simulant la sortie de particules lors d'un gradient de salinité est élaboré en couplant le modèle hydrodynamique précédent avec la loi empirique  $P_d([\text{NaCl}])$  pour des concentrations en NaCl variant de 0,5 à 0,015 mol/l, dans les conditions expérimentales décrites plus haut. Le milieu poreux est entouré d'une zone stagnante. Les particules d'argile passent en solution dans la zone de fluide immobile suivant la loi empirique  $P_d([\text{NaCl}])$ . Le transfert de masse entre les zones de fluide mobile et immobile est gouverné par une cinétique du premier ordre, de temps caractéristique  $t_c$  pour le soluté et  $t_{c,p}$  pour les particules. A ce modèle, est ensuite ajouté la possibilité de prendre en compte le transport de solutés s'adsorbant sur le milieu poreux et sur les particules. Les simulations effectuées des injections de radioéléments en trace lors de l'alimentation de la colonne par une solution de concentration en NaCl décroissante entraînant une sortie de particules sont en accord avec les expériences. La solution de radioélément est injectée avant la décroissance de salinité de la solution d'alimentation. A cause des chemins préférentiels, la concentration en radioéléments en sortie de colonne augmente dès les premiers  $V_p$  après l'injection. La baisse de la concentration en NaCl entraîne une baisse de la concentration en radioéléments due à la baisse de la compétition d'adsorption entre  $\text{Na}^+$  et le cation injecté sur le milieu poreux. Lorsque les particules commencent à sortir, des cations injectés sont adsorbés dessus et la concentration totale en radioéléments augmente à nouveau.

Il ressort que le transport de particules, sans colmatage du milieu poreux, a lieu dans des conditions physico-chimiques particulières. Le transport de solutés dans un milieu poreux peut être modifié par la présence de particules si celles-ci véhiculent le soluté, en proportion d'autant plus importante que l'affinité du soluté pour l'argile est élevée et que la concentration en NaCl est faible. De plus, le transport de particules modifie les propriétés hydrodynamiques du milieu poreux en créant des zones de fluide stagnant et des chemins préférentiels.

Reste posée la signification physique de la fonction  $P_d([\text{NaCl}])$ : loi de dispersion-agglomération de l'argile, filtration des particules par le milieu poreux, arrangement de l'argile dans le milieu poreux ? Et la généralisation possible de cette approche à d'autres colloïdes et milieux poreux.

## Sommaire

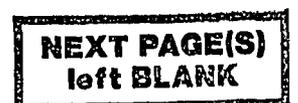
Résumé .....	3
Sommaire.....	5
I. Introduction et Bibliographie.....	9
I.1 Transport de solutés en milieu poreux.....	10
I.1.1 Ecoulement dans un milieu poreux. ....	11
I.1.2 Les interactions entre solutés et milieu poreux .....	11
I.2 Transport de particules.....	12
I.2.1 Particules en solution.....	13
1° Interface solide-liquide: la double couche électrique .....	13
2° Forces colloïdales.....	13
I.2.2 Ecoulement de particules en milieu poreux.....	14
1° Capture des particules dans un milieu poreux .....	14
2° Relargage de particules - Déstabilisation des sols. ....	16
I.3 Discussion.....	18
II Technique expérimentale.....	20
II.1 Base théorique et outils de simulation: .....	20
II.1.1 Description de l'écoulement .....	20
1° La distribution des temps de séjour DTS .....	21
a. Notion de DTS:.....	21
b. Propriétés de la DTS du fluide .....	21
c. Détermination expérimentale de la DTS au moyen d'un traceur.....	22
d. Interprétation hydrodynamique des mesures de DTS .....	23
2° Modélisation de l'écoulement.....	24
a. Ecoulement dans un milieu homogène.....	24
b. Ecoulement en présence de zones stagnantes.....	26
II.1.2 Ecoulement en présence d'interactions physico-chimiques .....	31
1° Adsorption des ions sur le milieu poreux: l'échange d'ions .....	31
2° Modélisation du transport de soluté en présence d'interactions physico-chimiques .....	34
a. Cas général.....	34
b. Cas de l'adsorption linéaire.....	35
II.1.3 Dimensionnement: calcul a priori du temps de rétention .....	37
1° Mesure de la capacité d'échange cationique en milieu sodique: injection de $^{22}\text{Na}$ .....	37
2° Coefficient d'échange sodium/calcium .....	38
3° Coefficient d'échange sodium/césium.....	38
4° Np (V) .....	39
II.2 Outils expérimentaux.....	42
II.2.1 Montage de chromatographie liquide.....	42
II.2.2 Le milieu poreux .....	43
1° Le sable .....	44
2° L'argile.....	44

## Sommaire

II.2.3 Préparation des solutions de radioéléments .....	45
II.2.4 Analyses .....	45
1° Dosage des radioéléments .....	45
2° Séparation argile-solution .....	45
II.3 Mise au point des protocoles expérimentaux .....	46
II.3.1 Valeurs limites des paramètres expérimentaux essais préliminaires .....	46
1° Choix de l'argile et de la solution d'alimentation .....	46
2° Mode de variation de la salinité .....	46
3° Reproductibilité .....	47
4° Dimension des colonnes .....	48
II.3.2 Expérience type .....	48
III Mouvement de particules dans un gradient de salinité .....	51
III.1. Résultats expérimentaux et interprétation .....	51
III.1.1 Paramètres contrôlant la migration de particules .....	52
1° Instant de sortie et concentration seuil de NaCl .....	52
2° Quantité de particules et concentration finale du gradient .....	55
3° Concentration en particules et valeur du gradient de NaCl .....	58
4° Synthèse et discussion sur les observations précédentes .....	58
III.1.2 Validité de l'interprétation dans d'autres conditions expérimentales .....	64
1° Variation de la proportion d'argile dans la colonne .....	65
2° Influence de la longueur du milieu poreux .....	66
3° Influence du débit .....	67
4° Milieu basique .....	69
5° Colmatage .....	71
6° Conclusion générale sur les paramètres influant sur la sortie des particules .....	72
III.2 Modélisation de la migration de particules .....	72
III.2.1 Caractérisation hydrodynamique .....	73
1° Evolution des caractéristiques hydrodynamiques au cours de la chute de salinité .....	73
2° Interprétation et modélisation .....	75
III.2.2 Transport de particules .....	85
1° Eléments de base de la modélisation .....	86
a. Quantité de particules disponibles: $P_d$ .....	86
b. Interaction entre particules et milieu poreux: prise en compte des caractéristiques hydrodynamiques .....	88
c. Mise en équations .....	88
d. Simulations: détermination de $t_{e,p}$ .....	92
2° Comparaison expérience et simulation .....	95
3° Nature de l'interaction particules-milieu poreux .....	98
4° Injection de particules .....	102
IV Transport de particules et de solutés .....	105
IV.1 Transport de solutés ioniques .....	105
IV.1.1 Détermination expérimentale de constantes d'échange de cations en trace en milieu NaCl .....	105
IV.1.2 Echange sodium/calcium .....	106

*Sommaire*

IV.1.3 Echange sodium/césium .....	108
IV.1.4 Echange sodium/neptunium.....	110
1° Milieu NaCl.....	111
2° Milieu carbonate.....	111
IV.2 Transport de particules et de solutés.....	113
IV.2.1 Prévision .....	114
IV.2.2 Expériences et simulation .....	117
1° Calcium .....	118
2° Césium.....	119
IV.2.3 Comparaison qualitatives entre divers éléments .....	122
1° Comparaison de l'influence de la sortie de particules sur le transport du calcium et du sodium.....	123
2° Restitution du neptunium: influence des particules et de la nature du milieu.....	126
IV.3 Synthèse et discussion.....	128
Conclusion.....	131
Annexes .....	135
Bibliographie.....	173
Notations.....	179



## I. Introduction et Bibliographie

Garantir la sûreté des stockages des déchets radioactifs est aujourd'hui un enjeu pour la poursuite du développement de l'utilisation de l'énergie nucléaire. Actuellement, en France, les déchets radioactifs de faible activité, une fois conditionnés, sont stockés en surface dans le centre de la Manche (La Hague) et à Soulaines (Aube). La gestion des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue est régie par la loi du 30 décembre 1991. Le Gouvernement doit adresser chaque année au Parlement un rapport faisant état de l'avancement des recherches et des travaux menés, d'une part sur la séparation et la transmutation des éléments radioactifs, d'autre part sur la possibilité de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains et enfin sur les procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets. D'ici quinze ans, le Gouvernement doit adresser au Parlement un rapport global d'évaluation accompagné, le cas échéant, d'un projet de loi autorisant la création d'un centre de stockage. Compte tenu des délais techniques et législatifs, l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) n'envisage pas de procéder aux premiers stockages avant 2020.

De nombreuses formations géologiques se prêtent aux confinements à long terme: sel, argiles, schistes, basaltes, tufs et roches cristallines comme le granit. Le 5 Janvier 1994, C. Bataille, chargé d'une mission de concertation pour la recherche de sites en vue de l'implantation de deux laboratoires souterrains, a proposé au gouvernement trois sites argileux situés dans le Gard, la Meuse, la Haute-Marne et un site granitique situé dans la Vienne. Après environ un an de "confirmation géologique",

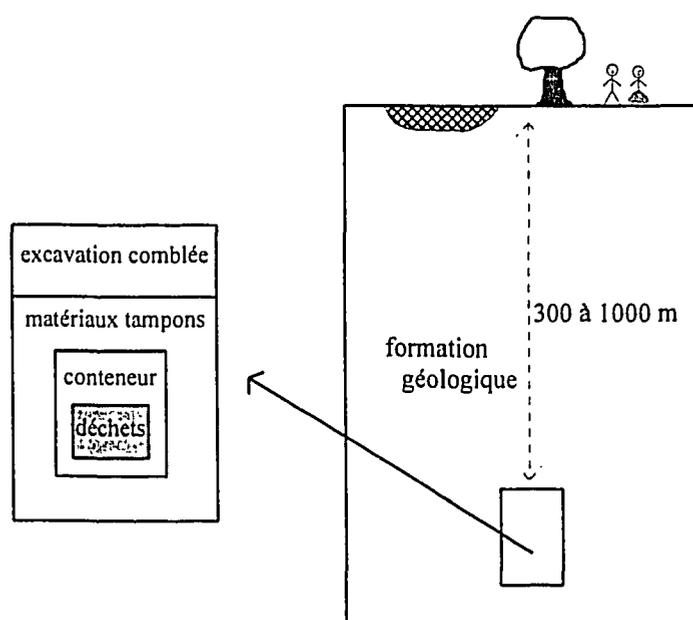


Figure 1.1: Représentation schématique d'un concept possible de stockage de déchets radioactifs à haute activité et à vie longue en profondeur.

deux sites seront choisis.

Quelle que soit la formation géologique retenue, la sûreté du stockage en profondeur repose sur le concept de barrières multiples: les déchets sont conditionnés puis mis en conteneur, le milieu extérieur est isolé par une barrière ouvragée, puis par la formation géologique naturelle (Figure 1.1). L'analyse de sûreté nécessite une bonne connaissance scientifique de tous les aspects du système afin d'extrapoler à long terme (10 000 ans): les propriétés physico-chimiques des déchets et des conteneurs (source), les interactions chimiques et les phénomènes de transport dans les différentes barrières. Ces programmes font l'objet de nombreuses coopérations internationales par l'intermédiaire d'organisations telles que L'Agence de l'OCDE pour l'Energie Nucléaire, L'Agence Internationale de l'Energie Atomique de Vienne ou la Commission des Communautés Européennes. Les expériences en laboratoire, in-situ (laboratoires souterrains) doivent permettre d'élaborer des modèles mathématiques décrivant les principaux processus susceptibles de se produire. Ces modèles doivent ensuite être validés notamment par l'étude des analogues naturels.

L'étude sur le transport de particules et de soluté dans les milieux poreux effectuée ici s'inscrit dans le cadre d'études sur la conception et la sûreté du stockage des déchets radioactifs et plus précisément sur les risques de contamination par les eaux souterraines. Un des risques principaux est la migration des solutés par les eaux souterraines. Elle est limitée par la solubilité des éléments chimiques et par leur rétention sur les matériaux constituant les barrières tels que l'argile. Les eaux souterraines peuvent contenir des colloïdes provenant soit du milieu naturel soit de la lixiviation des colis par les eaux [AVOGADRO A. et DE MARSILY G., 1984] et sur lesquels les éléments peuvent se fixer. Les colloïdes peuvent être également des radioéléments précipités. La migration des colloïdes dans les sols peut accélérer la propagation de la pollution si ceux-ci ne se fixent pas sur le milieu poreux. Il est donc nécessaire d'étudier l'importance des perturbations que peut entraîner la présence de particules sur le transport de solutés.

Le transport de particules et de solutés dans les milieux poreux fait appel a priori à plusieurs spécialités: la chimie en solution, la mise en suspension des particules dans le fluide, l'écoulement dans les milieux poreux, les interactions physico-chimiques entre solutés et milieux poreux, particules et milieux poreux, solutés et particules. Nous allons donc faire une revue bibliographique de ces points. Nous terminerons ce chapitre en présentant le plan de la thèse.

## I.1 Transport de solutés en milieu poreux

Le milieu poreux est défini comme un lit de matériaux granuleux à travers lequel une solution peut circuler. Le transport d'un soluté dans un milieu poreux dépend d'une part des propriétés hydrodynamiques du milieu poreux et d'autre part des interactions physico-chimiques entre le milieu poreux et le soluté.

### I.1.1 Ecoulement dans un milieu poreux.

L'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux peut faire l'objet de descriptions soit microscopique soit macroscopique. Cette dernière approche est utilisée en mécanique des milieux continus où le milieu poreux est divisé en volumes élémentaires. Le génie chimique utilise également cette approche en donnant une signification physique aux volumes élémentaires conduisant à un modèle étagé. La comparaison entre ces deux modèles et la justification de notre choix sont présentées en annexe 1.

La description de l'écoulement utilisée est une "approche systémique" complémentaire de la mécanique des fluides. Elle a été élaborée initialement par Danckwerts [DANCKWERTS, 1953] puis développée et utilisée en génie de la réaction chimique [LEVENSPIEL O., 1972; VILLERMAUX J., 1982]. Elle repose sur la description statistique du devenir des différentes fractions de fluide dans les réacteurs. Des bilans de population permettent de définir des fonctions de distribution accessibles par l'expérience et qui donnent des indications sur les propriétés de l'écoulement. La principale de ces fonctions est la distribution des temps de séjour (DTS), sa signification et son emploi sont détaillés plus loin (§ II.1.1.1°).

### I.1.2 Les interactions entre solutés et milieu poreux

Le transport d'un soluté n'est pas fonction que de la structure de l'écoulement. Il dépend également des réactions chimiques homogènes ou hétérogènes ainsi que des cinétiques chimiques ou cinétiques de transfert de masse entre les différentes phases ou zones (Figure 1.2). La phase mobile

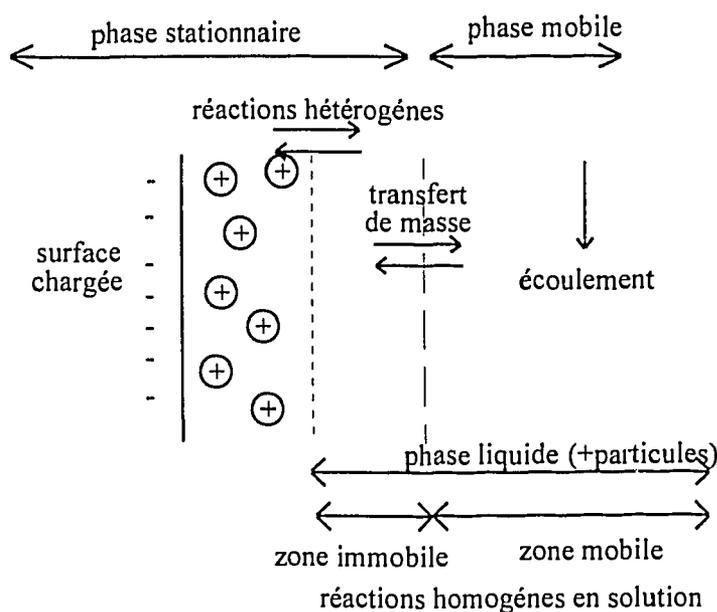


Figure 1.2: Schéma des différentes phases et zones considérées dans un écoulement.

est constituée du fluide en mouvement, la phase stationnaire du solide, de l'interface solide-liquide et éventuellement d'une zone de fluide immobile (Figure 1.2).

Dans la phase liquide, des réactions de dissolution, précipitation, complexation peuvent avoir lieu suivant les conditions physico-chimiques. Nous nous intéressons principalement à l'adsorption des cations. Les ions présents dans la double couche électrique (paragraphe suivant) sont capables de s'échanger avec ceux de la phase liquide si ceux-ci présentent une plus grande affinité pour le solide. Ainsi certains ions introduits dans le système par la phase aqueuse peuvent être adsorbés à la surface du solide. La modélisation de l'adsorption d'ions est un problème encore ouvert. L'échange d'ions et la complexation de surface sont les deux grandes théories utilisées pour la modéliser. La complexation de surface [DAVIS J.A. et al., 1978; VAN RIEMSDIJK W.H. et al., 1986; WESTALL J. et HOHL H., 1980] est basée sur la description de la double couche et nécessite de connaître ou d'ajuster de nombreux paramètres tels que les capacitances de chaque couche, les constantes de formation des sites ionisables. L'échange d'ions [BOLT F.H. et al., 1982] considère l'échange entre les espèces adsorbées et celles en solution et n'introduit que des paramètres directement mesurables. Ce modèle est en cours d'étude par des expériences d'adsorption en batch et sur colonne [LY J. et al., 1991; GORGEON L., 1994; LEFEVRE F. et al., 1993; JAUZEIN M., 1988]. L'adsorption des cations sera, ici, décrite par l'échange d'ions (§ II.1.2.1°).

L'approche systémique a été largement utilisée et développée pour élaborer les théories de la chromatographie dans le domaine linéaire avec limitation cinétique [VILLERMAUX J., 1981; SCHWEICH M. et al. 1991; TEVISSSEN E., 1993] dans le domaine non-linéaire [TONDEUR D., 1968; HELFFERICH F., 1967], à multicomposants dont l'aboutissement est le code IMPACT [JAUZEIN M., 1988].

Nous utiliserons les résultats de ces études (§ II.1) qui sont suffisamment développées et adaptées au problème posé.

## I.2 Transport de particules

Les colloïdes sont définis d'après leur taille: selon l'IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry), ce sont des particules ou molécules qui ont, au moins dans une direction, une dimension comprise entre 1 nm et 1  $\mu$ m environ. Une solution colloïdale est une phase dispersée, distribuée de façon homogène dans un milieu dispersant. Nous emploierons préférentiellement le terme de particules en considérant qu'elles sont capables de s'agglomérer ou de se disperser suivant les conditions physico-chimiques où elles sont placées. Dans un premier paragraphe, les causes de ce comportement (agglomération, dispersion) sont rapidement expliquées. Ensuite, sont présentées les différentes approches publiées pour l'étude du transport des particules et les principaux résultats.

### 1.2.1 Particules en solution

[Revue de JIA X. et WILLIAMS R.A., 1990; BOLT G.H. et al., 1982; JAMES R.O. et PARKS J.A., 1981; BRIANT J., 1990].

#### 1° Interface solide-liquide: la double couche électrique

De nombreux solides peuvent développer, au contact de solutions aqueuses, des charges de surface soit à cause de substitution isomorphe dans le solide soit par réaction de surface entre le solide et le soluté: ionisation, adsorption d'ions ou dissolution d'ions. Pour compenser ces charges-là, à l'interface solide-liquide se développe une double couche électrique composée d'un excès de co-ions par rapport au sein de la solution. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés avec l'ambition de décrire de manière quantitative la répartition des ions dans cette double couche. Classiquement ce sont les théories de Gouy-Chapman (1913) et Debye-Huckel (1923) modifiées par Stern (1924) ou Grahame (1948) qui sont considérées. Suivant les modèles, la double couche électrique est décrite comme une succession d'une ou plusieurs couches ioniques, la dernière étant une couche diffuse se terminant dans la solution.

#### 2° Forces colloïdales

Les particules en solution peuvent, soit se disperser, soit coaguler suivant la force ionique de la solution. Nous expliquons d'abord qualitativement ce phénomène. Lorsque la solution a une force ionique élevée, il y a beaucoup d'ions en solution pour venir compenser les charges de surface, l'étendue de la double couche électrique est alors faible. Les forces d'attraction sont prépondérantes devant les forces de répulsion et les particules peuvent coaguler. Lorsque la force ionique de la solution diminue, l'étendue de la double couche électrique augmente également et, pour les particules de même signe de charges de surface; les forces de répulsion deviennent prépondérantes sur les forces d'attraction qui sont des interactions à faible distance. Les particules se repoussent, sont dispersées. Pour des solutions de force ionique modérées, le comportement des particules est plus difficile à prévoir, leur agglomération ou dispersion pouvant avoir un caractère cinétique [RUCKENSTEIN E. et PRIEVE D.C., 1976].

Les forces responsables des interactions de surface entre solides sont:

- les interactions entre double couche. Ces forces sont répulsives ou attractives suivant les charges des doubles couches électriques considérées.
- l'action des forces attractives de London-van der Waals. Elles agissent à très courte distance. Ce sont elles qui rendent possible l'attraction entre deux particules de même charge.

La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) suppose que ces interactions sont additives. Certains auteurs rajoutent la force répulsive de Born [RUCKENSTEIN E. et PRIEVE D.C., 1976] due au recouvrement des nuages électroniques ou une force hydrodynamique [HALLOW J.S., 1973]. La somme de toutes les forces, pour des conditions physico-chimiques données, permet d'obtenir l'énergie totale d'interaction indiquant le caractère plus ou moins attractif de l'interaction.

Pour mener à bien ces calculs d'interactions, il est nécessaire de connaître les caractéristiques des surfaces considérées: potentiel de surface, charge de surface, diamètre et d'estimer la constante de Hamaker. La connaissance de la géométrie des surfaces est très importante pour déterminer les profils de potentiel d'interaction. Les calculs se font en supposant constant soit la charge de surface, soit le potentiel de surface.

Ces théories expliquent qualitativement les phénomènes de coagulation et de dispersion des particules. Par contre, la prévision quantitative est beaucoup plus difficile et nécessite de connaître de nombreuses caractéristiques du solide plus ou moins faciles à mesurer.

### I.2.2 Ecoulement de particules en milieu poreux

Même en l'absence d'interaction physico-chimique avec le milieu poreux, la trajectoire des particules peut être différente de celle des filets d'eau. Si la taille de pore ne diffère pas d'au moins un ordre de grandeur par rapport à celle des particules, celles-ci n'échantillonnent pas toutes les vitesses interstitielles du fluide. C'est le phénomène d'exclusion volumique qui a pour conséquence de réduire le temps de séjour des particules dans le milieu poreux. La chromatographie hydrodynamique [DODDS J., 1982; SMALL H., 1974] est une application de cet effet. Les particules peuvent également sédimenter ou s'agréger si la suspension n'est pas stable pendant le temps de transport.

Suivant les conditions physico-chimiques les particules peuvent traverser le milieu poreux, être capturées ou être relarguées par le milieu poreux lui-même. Nous aborderons successivement la capture puis le relargage des particules dans un milieu poreux car ils font l'objet d'approches différentes dans la littérature.

#### 1° Capture des particules dans un milieu poreux

La capture des particules peut être de nature mécanique (piégeage) et/ou de nature physico-chimique (forces colloïdales).

La capture mécanique dépend du rapport entre la taille des pores et la taille des particules [RODIER E., 1993; KHILAR K.C. et FOGGLER H.S., 1987; GRUESBECK C. et COLLINS R.E., 1982]. On distingue la filtration de surface et la filtration en profondeur.

De nombreuses études ont été menées afin de prévoir la proportion de particules retenues lors de l'injection d'une solution de particules sur un milieu poreux dans des conditions physico-chimiques fixées [ADAMCZICK Z. et al., 1984a, 1984b, 1987; DAHNEKE B., 1974; SHARMA M.M. et al., 1992]

Ce sujet a été étudié de manière théorique et phénoménologique. Il existe deux grandes approches théoriques de la prédiction du taux de déposition [JIA X. et WILLIAMS R.A., 1990]. La première est basée sur l'analyse de la trajectoire des particules (méthode Lagrangienne), souvent appliquée dans le cas de particules non-Brownienne ( $> 5\mu\text{m}$ ). La trajectoire limite des particules est calculée en sommant toutes les forces agissant sur les particules et en considérant diverses formes de collecteurs. Cette méthode est également utilisée en filtration en profondeur [TIEN C. et PAYATAKES A.C., 1979]. La seconde approche cherche à obtenir la distribution dans l'espace des particules (méthode Eulerienne) en prenant en compte le mouvement Brownien. Ruckenstein et Priève [RUCKENSTEIN E. et PRIEVE D.C., 1976] représente la diffusion des particules à proximité de la surface par une réaction chimique réversible dans le cas de forces ioniques modérées. Des études expérimentales ont été effectuées visant à mesurer le taux de déposition des particules dans différentes conditions [BOWEN B.D. et EPSTEIN N., 1979; RODIER E., 1993; McDOWELL-BOYER L., 1992]. Pour des conditions favorables à la déposition un bon accord entre théorie et expérience est trouvé. Par contre pour des surfaces de même charge, les prévisions théoriques restent qualitatives. Le taux de déposition est augmenté par les diminutions de la vitesse interstitielle et par l'augmentation de la force ionique de la solution.

Une approche plus phénoménologique est également utilisée en filtration en profondeur [HERZIG J.P et al., 1970]. Elle repose sur l'établissement d'une équation de bilan en particules et l'introduction d'un coefficient de filtration. Les prévisions de ces modèles sont assez limitées. Les études effectuées en filtration en profondeur introduisent également la notion de chute de perméabilité ou d'augmentation de pression.

Les particules considérées peuvent être des minéraux: (argile, silice...), des radionucléides ou des particules organiques (virus, bactéries, acides humiques ou fulviques...). Outre les interactions précédentes, il faut éventuellement considérer la réactivité chimique des particules. Dans ce cas là, P. Chenevière [CHENEVIÈRE P., 1987] a étudié la rétention de cellules bactériennes sur un sable de quartz pur. Il a modélisé les mécanismes d'interactions dans l'hypothèse de l'équilibre local ou en présence d'effets cinétiques par une approche phénoménologique. L'originalité de sa théorie de condensation-relaxation des interfaces solide-liquide réside dans l'approche moléculaire du phénomène d'adsorption des particules. Le partage des particules entre solution et solide poreux est décrit par une réaction entre les sites des deux solides (S et P) formant des sites mixtes (SP).

La plupart des études décrites précédemment s'intéressant aux problèmes de la capture de particules dans les milieux poreux ont été menées pour comprendre et prévoir le colmatage en

filtration, en filtration en profondeur, pour optimiser la régénération des lits de filtration, ou les techniques de séparation de particules en chromatographie. Dans ces systèmes, les conditions physico-chimiques (salinité, pH, ...) et opératoires (débit, taille de particules, perméabilité du lit...) sont fixées. Ce sont des paramètres d'optimisation de fonctionnement des procédés. Or, le problème posé ici est inverse: la déstabilisation du milieu, dans lequel le relargage de particules est dû à la variation de paramètres physico-chimiques ou opératoires. Les études précédemment décrites ne correspondent pas exactement au problème posé, cependant elles nous sensibilisent aux autres phénomènes qui peuvent influencer sur le transport de particules: vitesse du fluide, rapport de tailles entre particules et pores, longueur du milieu poreux... Dans le paragraphe suivant sont présentées les études effectuées sur le relargage des particules et en particulier sur la déstabilisation des sols.

### 2° Relargage de particules - Déstabilisation des sols.

Les conséquences de la migration de particules sont nombreuses et touchent plusieurs domaines [Revue de McDOWELL-BOYER L. et al., 1986; KHILAR H.S. et FOGLER K.C., 1987]. En génie pétrolier, l'injection d'eau douce lors de l'exploitation d'un gisement provoque la migration de particules et une chute de perméabilité dans la formation sableuse [GRUESBECK C. et COLLINS R.E., 1982; GRAY D.H. et REX R., 1966; JONES F.O., 1964; BOUDRACCO J. et TARDY Y., 1987]. En génie chimique, le relargage de particules d'un milieu poreux peut être recherché pour, par exemple, la régénération des lits de filtration [KALLAY, 1982]. En génie civil, la migration de particules, provoquée par exemple par l'eau de pluie, provoque l'érosion des sols [ARULANANDAN B. et al., 1975; SHAINBERG I. et al., 1992]. Les particules peuvent également véhiculer une pollution [EICHHOLZ G.C. et al., 1982; PULS R.W. et al., 1992; SALTELLI A. et al., 1984]. Dans ces cas là, les particules ne sont pas injectées. Une arrivée soudaine d'eau douce, d'un polluant ou l'injection de solutions de salinité différentes provoquent un changement des conditions physico-chimiques qui entraînent une déstabilisation des particules présentes dans le milieu. Les particules peuvent soit être transportées en solution soit se redéposer, boucher le milieu poreux et provoquer une chute de perméabilité et éventuellement un colmatage.

La chute de salinité dans un bloc de sable argileux provoque une chute de la perméabilité à travers ce bloc et la migration de particules. La plupart des études sur la déstabilisation des sols portent sur la mesure de la chute de perméabilité lors de l'arrivée d'un front d'eau sur un bloc de sable argileux équilibré par une solution saline [KIA S.F. et al., 1987], lors de la baisse de la concentration en sel de la solution d'alimentation [KHILAR K.C. et al., 1983] ou lors de l'augmentation du pourcentage de sodium dans le cas d'une solution d'alimentation mixte Ca/Na. Boudracco trouve également une chute de perméabilité lors de l'alimentation d'un grès meuble par une solution de force ionique 2 N [BOUDRACCO J. et TARDY Y., 1987]. La chute de perméabilité est faible lorsque l'argile est saturée par des ions divalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ). Pour les ions monovalents, l'importance

de la chute dépend de l'ion considéré. Elle est plus importante pour le sodium et le lithium que pour le potassium [JONES F.O., 1964; KHILAR K.C. et FOGLER H.S., 1984].

L'importance de la chute de perméabilité dépend également du mode de variation de salinité. Khilar et Fogler en faisant décroître exponentiellement la salinité dans un bloc de sol argileux ont trouvé qu'il existe un taux critique de décroissance de salinité (CRSD: Critical Rate of Salinity Decrease) [KHILAR K.C. et al., 1983]. Au-dessus de ce taux, la sortie de particules s'accompagne d'une réduction importante de la perméabilité, par contre en dessous de ce taux la chute de perméabilité est inférieure à 20%. Ce taux est l'inverse du temps mis pour passer d'une alimentation en 0,51 mol/l NaCl à une alimentation en eau pure, il s'exprime en  $h^{-1}$ . Le CRSD, exprimé en temps, varie avec la vitesse interstitielle du fluide. Pour une vitesse interstitielle de  $6,7 \cdot 10^{-6}$  m/s la CRSD est de  $0,1 h^{-1}$ , elle augmente à  $0,35 h^{-1}$  (soit 2,85 h pour passer d'une solution de NaCl 0,51 mol/l à de l'eau) lorsque la vitesse interstitielle est de  $7,11 \cdot 10^{-5}$  m/s.

Il semble difficile de relier la chute de perméabilité à la quantité de particules qui migrent. On peut supposer une influence de la longueur du milieu poreux, du mode de chute de salinité, de la température... La déstabilisation des particules d'argile a lieu à partir d'une concentration en sel critique (CSC) [KHILAR K.C. et al., 1983]. Cette concentration, pour un milieu poreux donné, dépend de la nature de l'ion monovalent, du pH et de la température [KHILAR K.C. et FOGLER H.S., 1984; KIA S.F. et al., 1987]. Pour une solution de NaCl, elle est de l'ordre de 0,1 mol/l [ROWEL D.L. et al., 1969], 0,25 mol/l [QUIRK 1955], 0,07 mol/l [KHILAR K.C. et FOGLER H.S., 1984] suivant la nature de l'argile. Pour les cations divalents tels que le calcium, la chute de perméabilité et la sortie de particules n'ont lieu que pour des forces ioniques très basses, inférieures à  $10^{-4}$  M. [QUIRK J.P. et SCHOFIELD R.K., 1955]. Ces mesures de CSC sont supposées analogues aux mesures de Concentration Critique de Coagulation\* (CCC) effectuées en batch. Nous citons en référence la revue effectuée par S. Goldberg et H.S. Forster [GOLDBERG S. et FORSTER H.S., 1990]. Pour des pH de l'ordre de 6,5, la kaolinite a une très faible CCC lorsqu'elle est saturée en sodium (de 0 à  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l), saturée en calcium elle est toujours stable. Pour la montmorillonite, la CCC est de 7 à  $20 \cdot 10^{-3}$  mol/l en NaCl et de 0,17 à  $20 \cdot 10^{-3}$  mol/l en  $CaCl_2$ . La CCC de la montmorillonite saturée en sodium augmente légèrement avec le pH : de 24 mmol/l pour pH 6,5 à 32 mmol/l pour pH 9.

Les particules d'argile peuvent également être déstabilisées mécaniquement. Gruesbeck [GRUESBECK C. et COLLINS R.E., 1982], Gabriel [GABRIEL G.A. et al., 1983] en injectant des solutions à différents débits sur un bloc de sol argileux, trouvent qu'il existe des vitesses critiques du fluide, dépendant de sa viscosité, au-dessus desquelles la perméabilité chute. Pour une solution 2% KCl, elle est de l'ordre de 0,01 cm/s.

---

\* C'est la concentration minimale en électrolyte pour flocculer une certaine suspension colloïdale en un temps donné [VAN OLPHEN H., 1977]

De leurs expériences, Khilar et al. [KHILAR K.C et al., 1983] tirent comme conclusion que pour une chute de concentration donnée, la quantité de particules relarguées par le milieu poreux est indépendante du taux de cette chute. Par contre la quantité de particules capturées dépend de la concentration en particules, donc du taux de chute de salinité. Selon eux, la quantité de particules sorties dépend donc de ce taux. Ils modélisent la sortie de particules par un modèle de capture-relargage des particules. Ils considèrent que les particules ne sont capturées que lorsque leur concentration atteint une concentration critique,  $C_{pc}$ . Le coefficient de relargage est pris nul tant que la concentration en NaCl de la solution d'alimentation est supérieure à la CSC, puis augmente linéairement quand la concentration en NaCl de la solution d'alimentation diminue. Ce modèle est utilisé pour prévoir l'évolution de la CRSD en fonction de la vitesse du fluide à l'intérieur du bloc de sable argileux.

### I.3 Discussion

La description du transport de solutés dans les milieux poreux est suffisamment développée pour prévoir et interpréter avec une bonne approximation les injections de radioéléments sur un sable argileux. L'étude bibliographique sur le transport de particules dans un milieu poreux et plus particulièrement la déstabilisation des sols montre qu'il existe de nombreux travaux sur la caractérisation des colloïdes, sur la conception de modèles théoriques de transport ou sur l'observation des conséquences de la migration de particules mais aucune théorie prédictive. Cependant elle nous a fourni des idées sur un moyen d'étude du transport de particules et de solutés et sur les phénomènes pouvant intervenir.

En utilisant comme milieu poreux, un mélange sable-argile 5% massique, nous pourrions coupler expérimentalement le transport de particules et de solutés. Comme nous venons de le voir, l'argile est un échangeur de cations. Les cations injectés (Na, Cs, Ca, Np) sont retenus dans le milieu poreux sur l'argile et sortent avec un temps de retard par rapport au traceur de l'eau. Les particules d'argile en solution ont des surfaces chargées, de ce fait, suivant la force ionique de la solution, elles peuvent soit s'agglomérer soit se disperser. Lorsque la force ionique de la solution circulant à travers le bloc de sable argileux diminue, les particules d'argile, jusqu'alors stable dans le milieu poreux, passent en solution. Pour éviter le colmatage du milieu poreux, le taux de chute de salinité ne doit pas être trop important. Les particules commencent à sortir pour une valeur de la concentration de la solution d'alimentation inférieure à une concentration seuil,  $C_s$ .

Le transport de solutés peut être modélisé en prenant en compte l'hydrodynamique du milieu poreux, la chimie en solution et l'adsorption des solutés sur le milieu poreux. Pour modéliser le transport de particules il semble qu'il faille prendre en compte leurs propriétés de coagulation et de dispersion, de leur vitesse d'écoulement. Faut-il obligatoirement introduire une loi de capture-relargage? Pour modéliser le transport de solutés en présence de particules suffit-il de coupler les phénomènes

précédents?

- Nous commencerons par présenter une méthodologie reposant sur l'approche suivante: expérimentation (pilote, maquette) et modélisation mathématique à partir de bases théoriques, en liaison permanente avec l'expérimentation. C'est à dire que les bases théoriques donnent la structure du modèle, des expériences spécifiques permettent de déterminer les paramètres encore inconnus. Le modèle complété est ensuite validé par des expériences plus complexes. Cette méthode est déjà employée pour étudier le transport de solutés. Puis nous exposerons les outils expérimentaux dont nous disposons. Nous vérifierons ensuite si la déstabilisation des particules dans un sable argileux provoquée par un gradient de salinité est un moyen d'étude possible du transport de particules. Pour cela, nous mettrons au point une expérience type, reproductible. Nous chercherons à maîtriser le moment de sortie des particules, la quantité de particules qui sortent, la concentration des particules en solution. Nous contrôlerons ensuite les propriétés hydrodynamiques du milieu poreux. Enfin nous passerons au couplage expérimental des transports de particules et de radioéléments.

## II Technique expérimentale

Dans ce chapitre, sont présentés les outils théoriques et méthodologiques nécessaires au dimensionnement et l'interprétation des expériences de transport de particules et de solutés lors de la chute de salinité dans un sol argileux. Les transports de solutés et de particules feront l'objet dans un premier temps de traitements séparés. Les travaux sur le transport de solutés dans les milieux poreux sont suffisamment développés pour nous fournir les outils nécessaires à la compréhension et à la prévision des expériences en colonne. Les outils théoriques pour modéliser le transport de particules en milieu poreux ne sont pas encore opérationnels. L'étape expérimentale visant à dégager les principaux comportements est l'essentiel de ce travail de thèse. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'approche systémique du transport de soluté qui sera également celle utilisée pour l'étude du transport de particules. Les moyens expérimentaux mis en oeuvre pour cette étude sont décrits dans la seconde partie du chapitre. La dernière partie concerne la mise au point méthodologique: nous cherchons à reproduire et à maîtriser le transport de particules lors de la chute de salinité. Nous dégageons les paramètres importants à mesurer et mettons au point une expérience type reproductible permettant de mesurer ces paramètres.

### II.1 Base théorique et outils de simulation:

L'objectif de ce chapitre est de présenter les équations décrivant le transport de solutés dans un milieu poreux. On distingue les contributions dues aux propriétés hydrodynamiques du système et celles dues aux interactions physico-chimiques. Des codes de calcul, reposant sur les notions de fonction de transfert, sont disponibles: CHROMATO pour le transport de solutés interagissant linéairement avec le milieu poreux et en présence de cinétiques de transfert [SARDIN M. et al., 1991], IMPACT [JAUZEIN M., 1988] pour le transport de solutés multicomposants à l'équilibre. Ces outils de simulations seront utilisés pour dimensionner les expériences.

#### II.1.1 Description de l'écoulement

Pour faciliter l'approche de la description de l'écoulement, on fait les hypothèses classiques [VILLERMAUX J., 1982] pour le système expérimental employé c'est à dire la colonne de laboratoire ayant une entrée et une sortie, alimentée par une solution aqueuse à débit  $Q$  constant.

- Le fluide est incompressible.
- Le fluide est en régime d'écoulement permanent.
- Le système étudié est un milieu poreux possédant une entrée et une sortie.
- L'écoulement à l'entrée et à la sortie se fait par convection forcée.
- L'écoulement est déterministe.

D'après la courbe de restitution, mesure expérimentale, on définit la fonction de distribution des temps de séjour (DTS). L'étude de cette fonction permet de définir des paramètres macroscopiques et mesurables expérimentalement. Ils permettent de caractériser l'écoulement et la géométrie des systèmes ainsi que la répartition des phases.

### 1° La distribution des temps de séjour DTS

#### a. Notion de DTS:

Effectuons l'expérience suivante: Dans une colonne de laboratoire garnie d'un milieu poreux, traversée par un fluide en écoulement permanent de débit  $Q$ , injectons instantanément une quantité,  $n_0$ , d'un traceur parfait du fluide à l'entrée. En sortie, on observe la variation de concentration,  $C(t)$ , de ce traceur au cours du temps. Appelons  $t_s$  le temps que met une molécule pour aller de l'entrée à la sortie de la colonne. Elle représente la fraction de débit du fluide qui a séjourné le temps  $t_s$  dans le système. La fraction de traceur qui sort entre les temps  $t_s$  et  $t_s+dt_s$  a séjourné un temps  $t_s$  dans le milieu poreux. La courbe  $C(t_s)$  est donc une représentation de la distribution des temps de séjour (DTS) du fluide au sein du système. Il suffit de normer  $C(t_s)$  pour atteindre la distribution des temps de séjour  $E(t_s)$  au sens de la théorie des distributions.

$$E(t_s).dt_s = \frac{C(t_s).dt_s}{\int_{t_s=0}^{t_s=\infty} C(t).dt} \quad (2.1)$$

#### b. Propriétés de la DTS du fluide

Comme toute distribution, elle est normée  $\int_0^{\infty} E(t_s).dt_s = 1$  et peut être caractérisée par ses moments. En les calculant, on atteint certaines caractéristiques de l'écoulement telles que le temps de séjour moyen, la dispersion, etc., indépendamment de toute modélisation.

$$\text{Le moment d'ordre } n \text{ est } \mu_n = \int_0^{\infty} t^n E(t).dt. \quad (2.2)$$

Le moment d'ordre 1,  $\mu_1$ , est le temps de séjour moyen,  $\bar{t}_s$ :

$$\bar{t}_s = \mu_1 = \int_0^{\infty} t E(t).dt \quad (2.3)$$

La variance de la distribution,  $\sigma^2$ , est définie d'après les moments d'ordre 1 et 2. Elle caractérise l'étalement de la distribution autour de la moyenne.

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 \quad (2.4a)$$

On appelle variance réduite:  $\sigma_0^2 = \frac{\mu_2 - \mu_1^2}{\mu_1^2}$  (2.4b)

Les moments d'ordre supérieur indiquent l'asymétrie de la distribution, son aplatissement, etc. Ils sont peu usités car ils donnent un grand poids à la traînée de la courbe (fortes valeurs de t), ce qui rend peu précis la détermination des paramètres à partir des DTS expérimentales.

La fonction de transfert, G(s), du système considéré est la transformée de Laplace de E(t<sub>s</sub>):

$$G(s) = \int_0^{\infty} E(t) \cdot e^{-st} dt \quad (2.5)$$

La fonction G(s) a de nombreuses propriétés, on utilise en particulier:

- La fonction G(s) de systèmes en série est le produit des fonctions G<sub>i</sub>(s) de chaque système:

$$G(s) = G_1(s) \cdot G_2(s) \dots \quad (2.6)$$

- La fonction G(s) est reliée aux moments de la fonction E(t<sub>s</sub>) par la relation de Van Der Laan:

$$\mu_n = (-1)^n \lim_{s \rightarrow 0} \left( \frac{\partial^n G}{\partial s^n} \right) \quad (2.7)$$

### c. Détermination expérimentale de la DTS au moyen d'un traceur

La méthode du traceur consiste à injecter des molécules et à mesurer l'évolution de leur concentration en sortie en fonction du temps. Le traceur doit avoir les mêmes propriétés d'écoulement que le fluide, il ne doit pas interagir avec le milieu poreux et doit être détectable à la sortie. Un signal est appliqué à l'aide du traceur à l'entrée sans perturber l'écoulement. Sa réponse est mesurée en sortie. Elle donne des renseignements sur le comportement du fluide dans le milieu poreux. L'allure de la courbe de restitution dépend également de la forme du signal injecté. Il faut en tenir compte lors de l'analyse de cette courbe.

Dans le cas d'une injection impulsion (Dirac), la courbe de sortie normée est directement la fonction E(t<sub>s</sub>). Une telle injection n'est pas toujours utilisable pour des raisons de détection.

On peut alors utiliser une injection échelon. A un temps t<sub>0</sub>, la concentration en traceur passe brusquement de 0 à C<sub>0</sub>. La courbe représentant les variations de C(t<sub>s</sub>)/C<sub>0</sub> s'appelle la courbe F.  $F(t_s) = \int_0^{t_s} E(t) dt$ . Elle fournit les mêmes informations que la courbe E(t<sub>s</sub>). Cette injection nécessite une grande quantité de traceur, ce qui n'est pas toujours souhaitable, on effectue alors une injection quelconque.

Dans le cas d'une injection de forme quelconque x(t), pour un système linéaire, on utilise les propriétés de la fonction de transfert G(s) (équations 2.6 et 2.7) pour déduire de la réponse globale du système le  $\tilde{t}_s$  et le  $\sigma^2$  de la colonne seule [VILLERMAUX J., 1982]. Le temps de séjour moyen  $\tilde{t}_s$  est

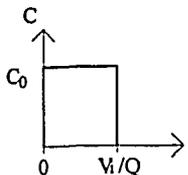
alors la différence entre le moment d'ordre 1,  $t_y$ , du signal de sortie  $y(t)$  et celui,  $t_x$ , du signal d'injection,  $x(t)$ . La variance,  $\sigma^2$ , de la DTS est la différence de la variance,  $\sigma_y^2$ , du signal de sortie et de celle,  $\sigma_x^2$ , du signal d'entrée.

$$t_0 = t_y - t_x$$

$$\text{et } \sigma^2 = \sigma_y^2 - \sigma_x^2$$

Une des applications des relations précédentes est le calcul de  $\tilde{t}_s$  et  $\sigma^2$  d'un milieu poreux garnissant une colonne. Le résultat brut prend en compte la colonne de chromatographie, le système d'injection et de détection mais également le volume de l'injection. Pour cela, on effectue une première injection avec un volume poreux de la colonne de chromatographie nul (piston bout à bout) et on mesure directement la réponse du système d'injection et de détection  $t_x$ . Si ce n'est pas possible, le volume des systèmes d'injection et de détection est estimé par mesure de la longueur des tuyaux, des volumes de cellules... On calcule ensuite la réponse théorique ( $t'_x$  et  $\sigma_x'^2$ ) du volume d'injection que l'on retranche, de même que les autres perturbations, à la mesure globale ( $t_y$  et  $\sigma_y^2$ ) pour obtenir les caractéristiques de la colonne ( $t_0$  et  $\sigma^2$ )

*Par exemple: la réponse à une injection créneau d'un volume  $V_i$ , de débit  $Q$ , de concentration  $C_0$ , en supposant un écoulement piston est:*

$0 < t < V_i/Q$	$C(t) = C_0$	$E(t) = Q/V_i$	
$V_i/Q < t$	$C(t) = 0$	$E(t) = 0$	

Donc  $t'_x = V_i/(2Q)$  et  $\sigma_x'^2 = (V_i/Q)^2/12$

Généralement, nous injectons une solution de concentration légèrement différente de la solution d'équilibre. La différence de concentration permet de suivre la réponse du traceur en sortie par mesure de conductivité. Cette variation de concentration doit être minime pour éviter les effets hydrodynamiques dus à la variation de densité du fluide.

#### d. Interprétation hydrodynamique des mesures de DTS

L'examen de la forme de la DTS, en absence de tout modèle donne des informations qualitatives sur la nature du remplissage du milieu poreux [VILLERMAUX J., 1982]: remplissage homogène, présence de court-circuit, de volume mort ou de zone stagnante. La Figure 2.1 illustre les comportements les plus souvent observés dans le cas d'injection impulsion. Un raisonnement analogue peut se faire sur des injections échelon.

⊙ Le pic de restitution est quasi symétrique, le milieu poreux est homogène. L'élargissement

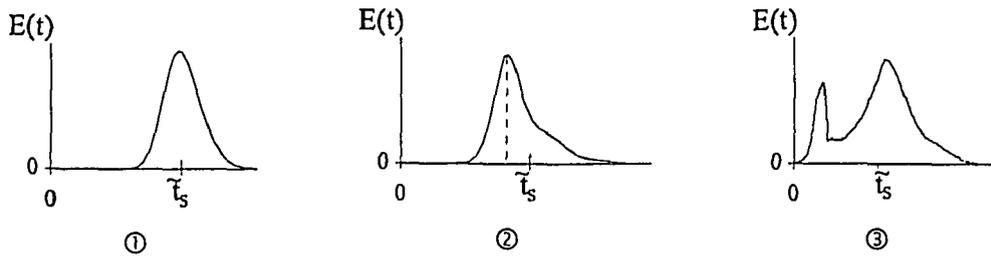


Figure 2.1: Réponse  $E(t_s)$  à une injection impulsion. Cas d'une répartition homogène ①, de la présence de zones stagnantes ② ou d'un court-circuit ③.

de la courbe de restitution est dû à la dispersion radiale et axiale du milieu poreux.

② La courbe de restitution comporte une traînée et le maximum de la courbe se situe à un temps inférieur au temps de séjour moyen. Ceci traduit la présence de zones stagnantes échangeant lentement avec la partie de fluide mobile. Une partie du traceur n'explore pas ces zones là et sort à des temps inférieurs au temps de séjour moyen. Par contre une partie du traceur passe dans ces zones qui sont d'accès (et de sortie) plus difficile et sort à des temps plus élevés que le temps de séjour moyen en formant une traînée.

③ La courbe de restitution comporte un premier pic à un temps proche du temps d'injection. Ce pic immédiat révèle en général la présence d'un court-circuit, d'un passage préférentiel.

Il s'agit là d'une caractérisation qualitative de l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux. Dans la partie suivante, la caractérisation quantitative de l'écoulement est abordée.

## 2° Modélisation de l'écoulement

Nous considérons d'abord le cas d'un écoulement convectif-dispersif monodimensionnel (cas de la colonne de laboratoire) en l'absence de zones stagnantes.

### a. Ecoulement dans un milieu homogène

Classiquement, en mécanique des milieux continus, un écoulement convectif-dispersif monodimensionnel est décrit par un modèle continu (annexe 1). Dans ce paragraphe, nous décrivons le modèle étagé des mélangeurs en cascade provenant du génie chimique. Les deux résultent d'une approche macroscopique du milieu. L'analogie entre les deux modèles est présentée en annexe 1. Nous utiliserons le modèle des mélangeurs en cascade qui discrétise l'espace en volume où la turbulence réalise un mélange uniforme. Il traduit également la dispersion hydrodynamique.

#### ◆ modèle étagé des mélangeurs en cascade

Dans ce modèle, la colonne est assimilée à une série de  $J$  cellules de même volume.

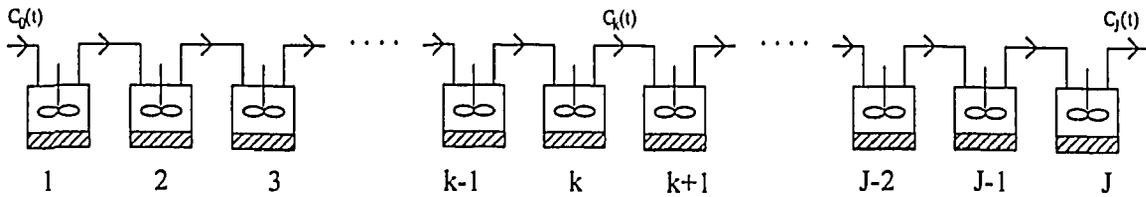


Figure 2.2: Modèle étagé des mélangeurs en cascade. Représentation de la colonne de laboratoire

Une cellule est considérée comme un réacteur parfaitement agité: la composition de la phase mobile est la même dans toute la cellule et est égale à la composition de sortie. Chaque cellule contient la même proportion de phase mobile et stationnaire que la colonne.

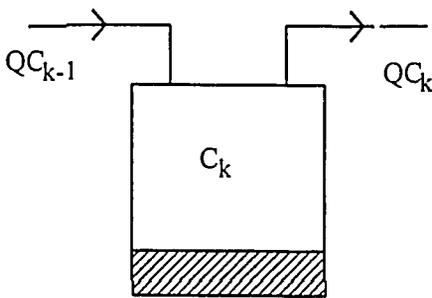


Figure 2.3:  $k^{\text{ième}}$  cellule du modèle étagé des mélangeurs en cascade. Indication des flux d'entrée et de sortie ainsi que de la concentration dans la cellule.

$Q$  : débit dans la colonne

$C_k$  : Concentration dans la cellule  $k$

Le modèle ainsi développé comporte deux paramètres:

- $V_p$  le volume poreux accessible au fluide.
- $J$  le nombre de cellules.  $J$  est directement relié de la dispersion par  $J \approx Pe/2$  (annexe 1) où  $Pe$  est le nombre de Peclet.

Le bilan de matière d'un traceur parfait dans une cellule  $k$  s'écrit:

(Flux entrant) = (Flux sortant) + (Flux d'accumulation)

$$QC_{k-1} = QC_k + \frac{V_p}{J} \frac{dC_k}{dt} \quad (2.10)$$

$Q$  est le débit,  $C_k$  est la concentration de l'espèce considérée dans la  $k^{\text{ième}}$  cellule. On effectue un bilan analogue pour les  $J$  cellules.

On obtient ainsi un système de  $J$  équations différentielles du premier ordre à coefficients constants. En appliquant à ces équations la transformée de Laplace, on obtient un système de  $J$  équations algébriques que l'on résout de proche en proche pour relier les concentrations d'entrée et de sortie.

$$G(s) = \frac{\hat{C}_J}{\hat{C}_0} = \left[ 1 + s \frac{V_p}{QJ} \right]^{-J} \quad (2.11)$$

$G(s)$  est par définition la fonction de transfert du système. Par la relation de Van der Laan, on peut calculer les moments de  $E(t_s)$  à partir de  $G(s)$ :

On obtient alors:

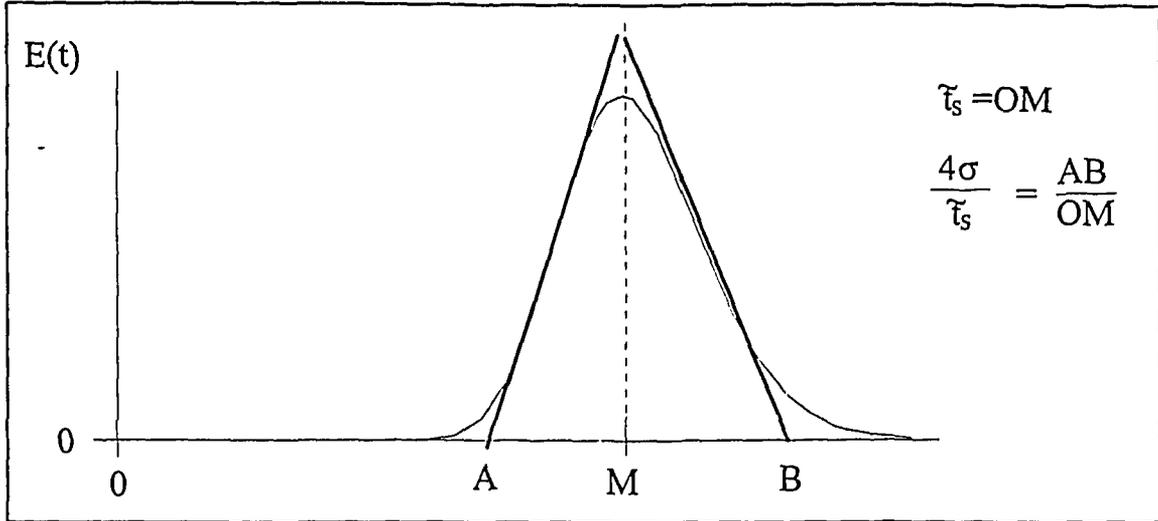


Figure 2.4: Détermination graphique de  $\tilde{\tau}_s$  et de  $J$

$$\mu_1 = \tilde{\tau}_s = \frac{V_p}{Q} = \tau \quad (2.12)$$

$$\sigma^2 = \frac{\tilde{\tau}_s^2}{J} \quad (2.13)$$

$\tilde{\tau}_s$  est le moment d'ordre 1 en général tandis que  $\tau$  est le temps de séjour d'un traceur parfait dans le milieu poreux considéré.

Dans le cas du modèle des mélangeurs en cascade les paramètres caractéristiques de la DTS sont le temps moyen de séjour  $\tilde{\tau}_s$  et le nombre de cellules  $J$ . Nous présentons sur la figure 2.7 l'influence du paramètre  $J$  sur la DTS. Les courbes  $E(t)$  sont tracées en fonction de  $V/V_p$ . A débit  $Q$  constant,  $V/V_p$  est proportionnel au temps de séjour et a l'avantage d'être adimensionnel. Lorsque  $J$  tend vers l'infini, on se rapproche de l'écoulement piston. La fonction  $G(s)$  tend alors vers  $e^{-s\tilde{\tau}_s}$ , fonction de transfert d'un système a retard pur. Ce comportement est obtenu lorsque l'écoulement est parfaitement piston. La diminution de  $J$  provoque un étalement et un affaissement du pic de restitution, rendant compte ainsi du phénomène de dispersion (Figure 2.7).

Les paramètres  $\tilde{\tau}_s$  et  $J$  peuvent également être déterminés graphiquement d'après la courbe de DTS expérimentale [VILLERMAUX J., 1982] (Figure 2.4).

#### b. Ecoulement en présence de zones stagnantes

Les courbes de DTS peuvent présenter des déformations dues à des phénomènes de transfert de masse. Pour modéliser ces courbes il est nécessaire de faire appel à une description plus détaillée [COATS K.H. and SMITH B.D., 1964; VILLERMAUX J., 1974].

Supposons que les agrégats poreux réactifs sont entourés d'une zone de fluide. Par opposition au fluide restant, cette zone est appelée zone de fluide immobile (Figure 2.5). La zone de fluide mobile constitue la phase mobile, la zone de fluide immobile et les agrégats constituent la phase stationnaire définie précédemment (§ I.1.2, Figure 1.2).

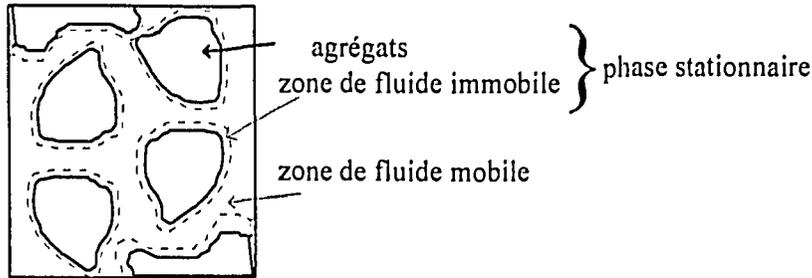


Figure 2.5: Représentation des différentes zones et phases considérées dans le milieu poreux

La zone aqueuse de la cellule k (Figure 2.6) est divisée en deux parties. Une partie de volume  $(1-\theta_m)V_p/J$  représente la zone mobile, l'autre partie de volume  $\theta_{im}V_p/J$  représente la zone stagnante en contact avec le milieu poreux argileux.

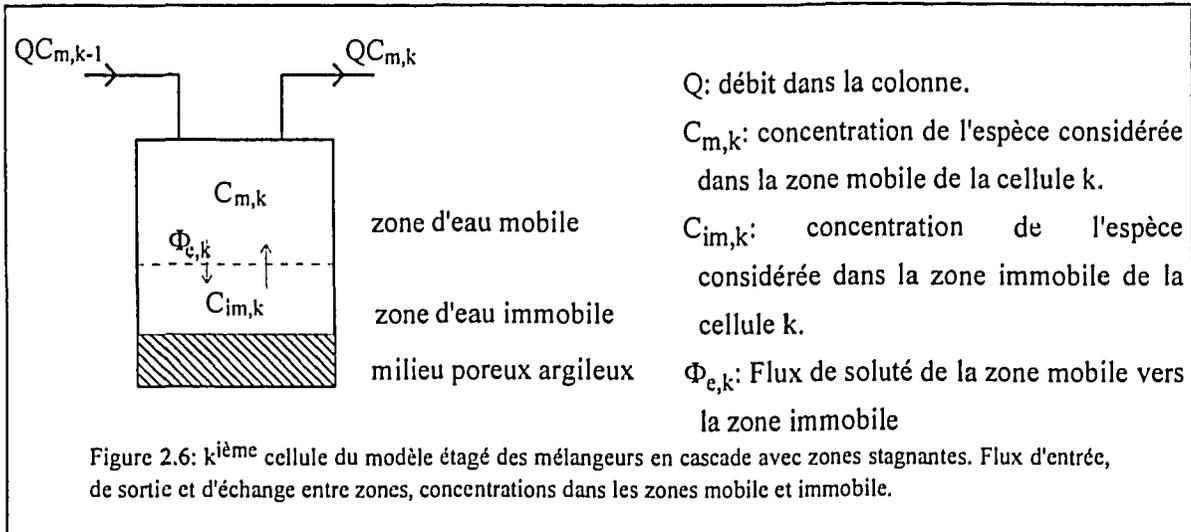


Figure 2.6: k<sup>ième</sup> cellule du modèle étagé des mélangeurs en cascade avec zones stagnantes. Flux d'entrée, de sortie et d'échange entre zones, concentrations dans les zones mobile et immobile.

Les équations de bilan pour un traceur parfait de l'eau sont, dans chaque zone:

$$\text{zone mobile} \quad QC_{m,k-1} = QC_{m,k} + \frac{\theta_m V_p}{J} \frac{dC_{m,k}}{dt} + \Phi_{e,k} \quad (2.14)$$

$$\text{zone immobile} \quad \frac{\theta_{im} V_p}{J} \frac{dC_{im,k}}{dt} = \Phi_{e,k} \quad (2.15)$$

On suppose que le flux,  $\Phi_{e,k}$ , entre zones mobile et immobile, est gouverné par une cinétique du premier ordre:

$$\Phi_{e,k} = \frac{\theta_{im} V_p}{J} \frac{C_{m,k} - C_{im,k}}{t_e} \quad (2.16)$$

$t_e$  est le temps caractéristique de transfert d'un soluté entre les zones d'eau mobile et immobile.

En calculant la fonction de transfert (2.5), on a connaissance des moments d'ordre 1 et 2.

$$\mu_1 = \bar{t}_s = \frac{V_p}{Q} = \theta_m \frac{V_p}{Q} (1 + K_{im}) = t_m (1 + K_{im}) \quad (2.17)$$

$$\sigma_0^2 = \frac{1}{J} + \frac{2K_{im}}{1 + K_{im}} \frac{t_M}{\bar{t}_s} \quad (2.18)$$

$$\text{avec } K_{im} = \frac{\theta_{im}}{\theta_m} \quad (2.19)$$

$$\text{et } t_M = t_e \quad (2.20)$$

Si on compare au modèle des mélangeurs en cascade simple (sans zone stagnante), le temps de séjour moyen ne varie pas, par contre la variance comporte un terme supplémentaire dû au transfert entre les deux zones.  $t_m$  indique le temps de séjour du traceur de l'eau dans la zone mobile.  $t_M$  est un temps de transfert global tandis que  $t_e$  est le temps de transfert caractéristique pour le soluté, uniquement entre les zones mobile et immobile.

Les processus d'échange entre zones ou phases peuvent être de nature diffusive ou convective [MAGNICO P., 1990]. M. Sardin et al. [SARDIN M. et al., 1991] proposent des approximations de  $\phi_{e,k}$  suivant des cas d'échange de matière par diffusions externes ou internes. Dans le cas d'un échange convectif entre zones mobile et immobile, le transfert de masse peut être caractérisé par un débit,  $q$ , entre les deux zones. L'écriture des équations de bilan de masse, le calcul des moments d'ordre 1 et de la variance (annexe 1) et une simple identification aux équations précédentes (2.14) et (2.15) conduit à:

$$t_e = \frac{\theta_{im} V_p}{Jq} \quad (2.21)$$

Dans le cas d'un régime purement convectif, le débit  $q$  varie proportionnellement avec le débit  $Q$  d'alimentation de la colonne. Dans le cas d'un régime purement diffusif, la vitesse d'échange entre les deux zones reste constante quel que soit le débit d'alimentation  $Q$ . La valeur du temps caractéristique de transfert entre zones  $t_e$  est alors dépendant du débit d'alimentation,  $Q$ , uniquement à travers les variations d'épaisseur de la couche limite. La combinaison des équations (2.18) et (2.19) montrent que, si  $\theta_{im}$  est constant, la variance réduite est proportionnelle au rapport  $Q/q$ . Des expériences à différents débits d'alimentation,  $Q$ , peuvent permettre de connaître le type du régime entre les deux zones, c'est ce que nous verrons dans le paragraphe III.2.1.2°.

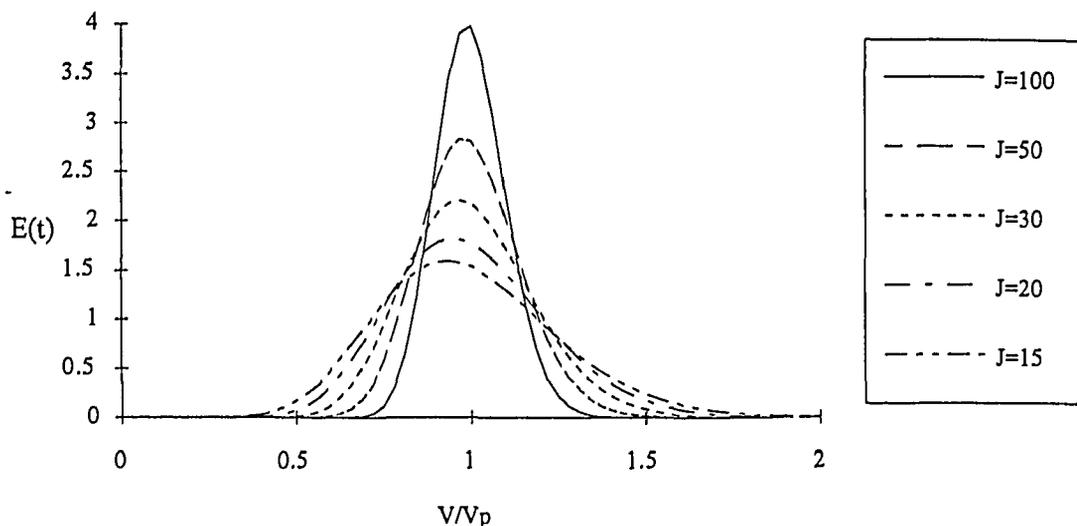


Figure 2.7: Influence du nombre de cellules  $J$  sur la DTS. Modèle des mélangeurs en cascade simple.

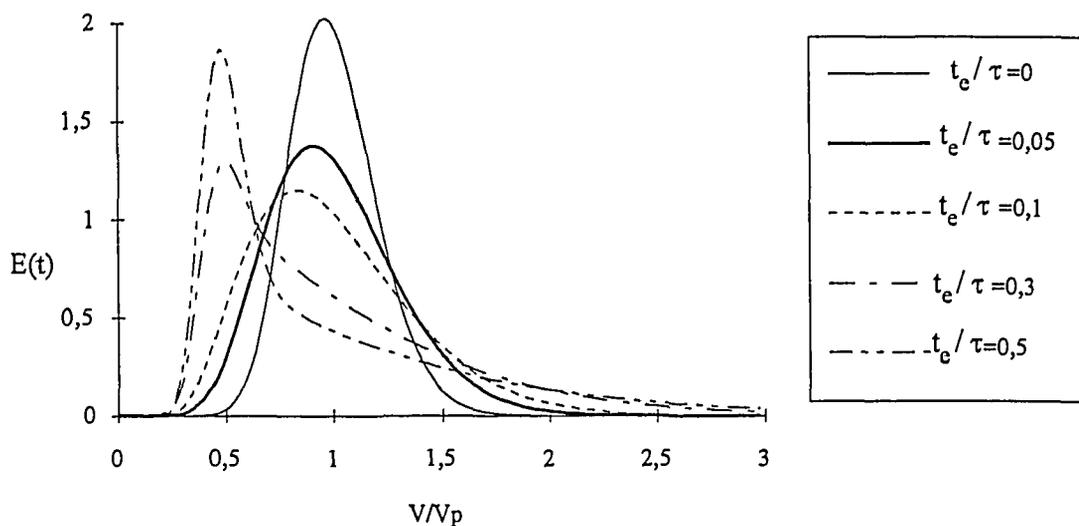


Figure 2.8: Influence du temps de transfert  $t_e$  entre zones sur la DTS. Modèle des mélangeurs en cascade avec zones stagnantes ; Simulations effectuées avec  $J=25$  et  $K_{im}=1$

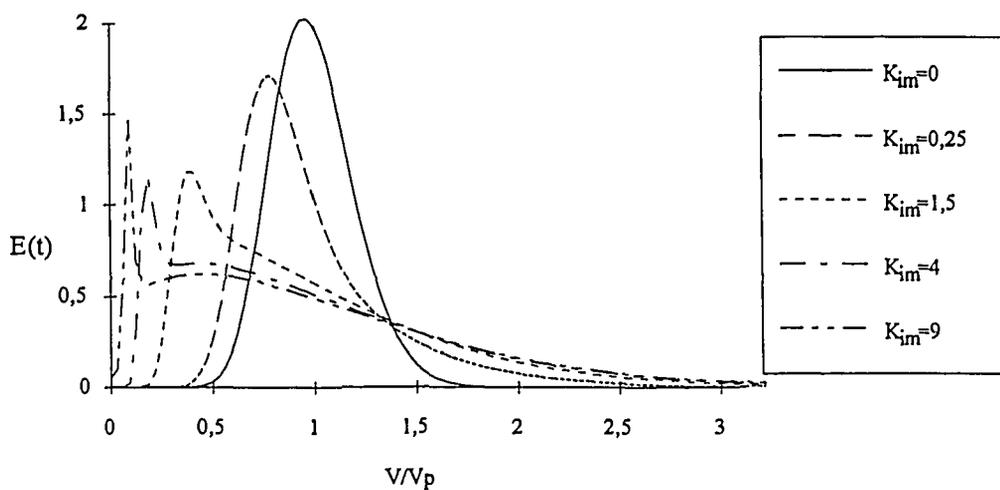


Figure 2.9: Influence du rapport de fraction de zones immobile et mobile,  $K_{im}$ , sur la DTS. Modèle des mélangeurs en cascade avec zones stagnantes. Simulations effectuées avec  $J=25$  et  $t_e/\tau=0,3$

En utilisant le modèle des mélangeurs en cascade avec zones stagnantes pour décrire l'écoulement d'un traceur dans le milieu poreux, les paramètres caractéristiques de la DTS sont:

- le temps de séjour  $\bar{t}_s$
- le nombre de cellules  $J$
- le rapport entre fractions de zones mobile et immobile  $K_{im}$
- le temps caractéristique de transfert de masse entre zones  $t_e$

Nous avons représenté l'influence du temps de transfert,  $t_e$ , (figure 2.8) et de la fraction de zone immobile,  $K_{im}$ , (figure 2.9) sur les courbes de distribution du temps de séjour. L'augmentation de la fraction immobile ou du temps de transfert tend dans un premier temps à affaisser les courbes de DTS. Lorsque ces valeurs augmentent encore, le maximum du pic se déplace vers le temps de séjour  $t_M$  du fluide dans la zone mobile et la traînée de la courbe augmente. En effet lorsque la fraction de fluide immobile ou le temps de transfert augmente, ces zones sont plus difficiles d'accès. Une partie du traceur ne les explore pas et sort au temps  $t_e$  inférieur au temps de séjour moyen  $\bar{t}_s$ . La part de traceur qui entre dans ces zones d'accès ou de sortie difficile séjourne plus longtemps dans le milieu poreux. Ceci cause la traînée de la courbe. Ces constatations expliquent bien l'allure des courbes obtenues. Par contre, il semble difficile de déterminer avec une seule courbe de DTS les parts de déformations dues à la fraction de volume immobile et au temps de transfert.

Pour effectuer ces simulations, nous avons utilisé le programme de calcul CHROMATO développé au LSGC par D. Schweich et M. Sardin [SARDIN M. et al., 1991]. Il permet, en utilisant le modèle des mélangeurs en cascade avec échange (MCE):

- de simuler des courbes de DTS connaissant les paramètres caractéristiques de la DTS ( $t_m$ ,  $J$ ,  $K_{im}$ ,  $t_M$ ).
- d'optimiser les valeurs d'un ou plusieurs paramètres caractéristiques de la DTS ( $t_m$ ,  $J$ ,  $K_{im}$ ,  $t_M$ ) en connaissant la courbe  $E(t)$  expérimentale.

Il est évident qu'avec 4 paramètres, il est facile d'ajuster une seule courbe [VILLERMAUX J. et ANTOINE B., 1978]. Lorsqu'on effectue un ajustement d'après la courbe DTS expérimentale, il paraît plus raisonnable de mesurer préalablement les paramètres. Nous avons choisi la démarche suivante:

- 1° le nombre de cellules  $J$  est mesuré graphiquement ( Figure 2.4)
- 2° La fraction de fluide immobile est évaluée graphiquement sur la courbe  $E(t)$  (Figure 2.10)
- 3° le calcul du moment d'ordre 1 fournit la valeur du temps de séjour moyen  $\bar{t}_s$
- 4° le calcul de la variance permet d'obtenir une valeur de  $t_M$  d'après les valeurs de  $\bar{t}_s$ ,  $J$  et  $K_{im}$  déterminées précédemment (équation 2.19).

Le programme CHROMATO permet de simuler d'autres cas plus élaborés: transfert externe et interne avec adsorption instantanée ou avec une cinétique d'adsorption (adsorption linéaire), plusieurs sites en parallèle ou en série. Ces cas sont présentés dans la revue sur la modélisation du transport transitoire de solutés dans un milieu poreux en présence d'interactions linéaires effectuée par Sardin et

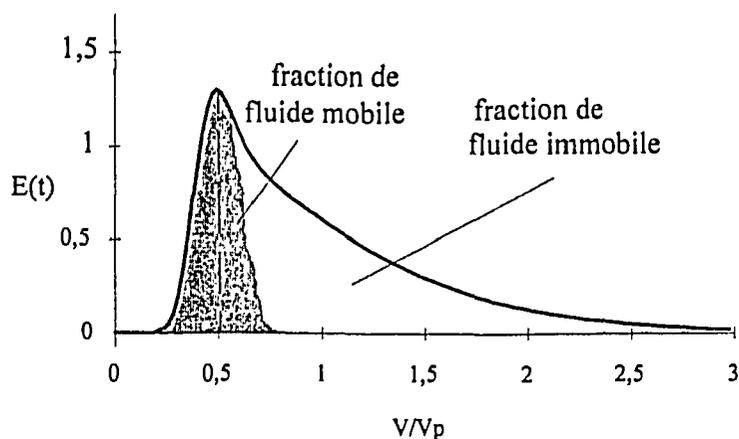


Figure 2.10: estimation graphique de la fraction de zone mobile  
al. [SARDIN M. et al., 1991].

Le modèle étagé des mélangeurs en cascade est flexible, il présente de nombreuses possibilités d'interconnexion permettant de simuler des écoulements plus complexes.

### II.1.2 Ecoulement en présence d'interactions physico-chimiques

Nous abordons maintenant l'étude du transport transitoire de solutés interagissant avec le milieu poreux et plus particulièrement des ions qui font l'objet de cette étude. Les interactions physico-chimiques qui peuvent intervenir sont la sorption sur le milieu poreux, la dissolution, la précipitation... Nous rappelons (Figure 1.2) les deux phases considérées: la phase mobile qui est la zone de fluide mobile et la phase stationnaire comprenant la zone de fluide immobile, l'interface solide liquide et le milieu poreux.

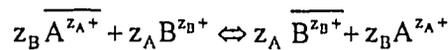
Nous présentons dans ce paragraphe les éléments que nous allons utiliser pour prévoir et interpréter les expériences de transport de solutés. Un premier paragraphe est consacré à la sorption des cations sur le milieu poreux décrit par le modèle d'échange d'ions. Nous n'abordons pas les autres interactions physico-chimiques car elles n'interviennent pas dans les cas étudiés. Dans le deuxième paragraphe, nous couplons le modèle des mélangeurs en cascade à la présence d'interactions physico-chimiques et présentons les approximations possibles conduisant à des formules approchées du temps de rétention et de la variance. Le dernier paragraphe est consacré à l'application de ces théories à la prévision d'une partie de nos expériences.

#### 1° Adsorption des ions sur le milieu poreux: l'échange d'ions

Nous appelons le nombre de moles d'ions échangeables pour un site donné Capacité

d'Echange (CEC= Capacité d'Echange Cationique). Des études récentes [LY J, 1991] ont montré que les variations de la CEC en fonction du pH peuvent être interprétées en considérant q'un échangeur d'ions peut avoir plusieurs types de sites réactionnels, le nombre de ces sites par unité de masse du solide étant limité. La CEC est usuellement exprimée en eq/g d'échangeur. La notation [CEC] indiquera que la capacité d'échange est exprimée en eq/l de solution ( $V_p$ ).

Considérons un site négatif de charge moins un ( $S^-$ ) et deux ions compensateurs,  $A^{z_A^+}$  et  $B^{z_B^+}$ . Le site est initialement sous forme  $(S^-)_{z_A} A^{z_A^+}$ . L'ion  $B^{z_B^+}$  peut s'échanger avec l'ion  $A^{z_A^+}$ . Le site est alors sous la forme  $(S^-)_{z_B} B^{z_B^+}$ . Pour simplifier l'écriture des équations, nous noterons les ions adsorbés sous la forme  $\overline{A^{z_A^+}}$ . La réaction d'échange d'ion s'écrit alors:



Cette réaction respecte les conditions d'électroneutralité des phases stationnaire (surface) et mobile (solution). Les deux espèces adsorbées sont reliées par la relation:

$$[CEC] = Z_A [\overline{A}] + Z_B [\overline{B}]. \quad (2.23)$$

On introduit la constante d'équilibre [HELFFERICH F., 1962] défini par:

$$K'_{N_{A/B}} = \frac{\overline{X}_B^{1/Z_B} [A]^{1/Z_A}}{\overline{X}_A^{1/Z_A} [B]^{1/Z_B}} \quad (2.24)$$

Elle fait intervenir les concentrations des espèces en solution ( $[A]$  et  $[B]$ ) et les fractions ioniques des espèces adsorbées ( $\overline{X}_A$  et  $\overline{X}_B$ ) [GAINES G.L. et THOMAS H.C., 1953].

$$\overline{X}_A = \frac{z_A [\overline{A}]}{[CEC]} = \frac{z_A \overline{A}}{CEC} \quad (2.25)$$

$K'_N$  dépend donc de la composition des deux phases par l'intermédiaire des coefficients d'activité. On sait calculer les coefficients d'activité des espèces en solutions pour éventuellement faire les corrections lors de variation de la force ionique. Par contre, on ne sait pas calculer les coefficients d'activité des espèces adsorbées, on ne les prend donc pas en compte.

Les résultats de mesure de rétention sont souvent présentés sous la forme d'un coefficient de distribution  $K_d$ , par exemple de l'espèce B, défini par:

$$K_d = \frac{\overline{B}}{C_B} \quad (2.26)$$

$C_B$  est la concentration totale de l'espèce B en solution.  $\overline{B}$  est la quantité totale d'élément B fixé sur le solide par unité de masse du solide. Ce coefficient est donc exprimé en (unité de volume)/(unité de masse), le plus souvent les valeurs sont données en ml/g. Il faut être très prudent dans l'utilisation et

la comparaison de ces  $K_d$ . Ils dépendent de l'échange considéré, de la concentration des deux ions en solutions, de la capacité d'échange du matériau considéré. Nous définissons également le coefficient de distribution  $K'_d$  adimensionnel, rapport de la concentration en espèce B fixée,  $[\bar{B}]$ , sur la concentration en espèce B en solution,  $C_B$ .

$$K'_d = \frac{[\bar{B}]}{C_B} = \frac{M}{V_p} K_d \quad (2.27)$$

Classiquement, le coefficient de distribution  $K_d$  est mesuré. Connaissant, les conditions opératoires, on peut calculer la constante d'échange correspondante:

Considérons que l'échange suivant:  $z_B \overline{A^{z_A^+}} + z_A B^{z_B^+} \leftrightarrow z_A \overline{B^{z_B^+}} + z_B A^{z_A^+}$ , a lieu sur un matériau de capacité d'échange cationique CEC (meq/g). La valeur de coefficient de distribution  $K_d$  (ml/g) pour l'espèce B est connue pour une concentration  $[A^{z_A^+}]_0$  de  $A^+$ . Le coefficient de distribution  $K_d$  peut s'exprimer en fonction de la constante d'équilibre  $K'_{N_{A/B}}$ . La relation entre la concentration de l'ion en solution et la concentration totale de l'espèce est:

$$C_B = \alpha_B [B^+] \quad (2.28)$$

$\alpha_B$  est calculé d'après les constantes de formation des complexes de  $B^+$  avec les ligands présents dans la solution d'équilibre: chlorures, carbonates, hydroxydes... Dans ces conditions expérimentales, la relation entre  $K'_{N_{A/B}}$  et  $K_d$  est:

$$K'_{N_{A/B}} = \left( \frac{\alpha_B z_B K_d}{CEC} \right)^{1/z_B} \left( \frac{CEC [A^{z_A^+}]_0}{CEC - z_B K_d C_B} \right)^{1/z_A} \quad (2.29)$$

Cette relation montre que la valeur du  $K_d$  dépend des conditions expérimentales. Si elles sont constantes ou peuvent être considérées comme telles, le  $K_d$  est constant. C'est ce que nous allons voir çà-dessous.

♦ Cas où l'un des cations est en trace

Examinons le cas où le cation  $B^{z_B^+}$  est en trace, sa concentration reste donc toujours négligeable devant celle du cation  $A^{z_A^+}$ . L'argile est alors majoritairement sous forme  $(S^-)_{z_A} A^{z_A^+}$ . Donc  $\bar{X}_A \approx 1$ . Le rapport  $K_d$  s'écrit, en fonction de  $K'_{N_{A/B}}$  (2.29):

$$K_d \approx \frac{K'^{z_B}_{N_{A/B}}}{z_B \alpha_B} \frac{CEC}{z_A \sqrt[z_A]{[A^{z_A^+}]^{z_B}}} \quad (2.30)$$

Si la concentration en  $A^{Z_A+}$  est constante, ainsi que la CEC, alors  $K_d$  est constant. On dit que le cation  $B^{Z_B+}$  s'adsorbe sur le milieu poreux suivant une loi linéaire.

## 2° Modélisation du transport de soluté en présence d'interactions physico-chimiques

Les interactions physico-chimiques augmentent le temps de séjour du soluté dans le milieu poreux par rapport à celui d'un traceur (figure 2.11). Outre un temps de retard, ces interactions peuvent provoquer suivant les conditions physico-chimiques des surconcentrations en sortie, un taux de restitution incomplet ou une traînée de la courbe de restitution. Nous allons voir que ces caractéristiques peuvent être déterminées par la considération simultanée des équilibres physico-chimiques et des équations de bilan de matière.

### a. Cas général

Nous présentons ici le transport de soluté dans un milieu poreux en présence d'interactions physico-chimiques dans le cas d'un écoulement convectif dispersif monodimensionnel avec ou sans zones stagnantes. Nous supposons que l'adsorption sur le milieu poreux est instantanée.

#### ◆ Modèle des mélangeurs en cascade

A l'équation de base du modèle d'écoulement des mélangeurs en cascade (2.7), on ajoute un terme de production dans la phase mobile et un terme d'équilibre avec la phase stationnaire. Le bilan dans la cellule  $k$  de la cascade s'écrit:

$$QC_{k-1} = QC_k + \frac{V_p}{J} \frac{dC_k}{dt} + \frac{M}{J} \frac{d\bar{C}_k}{dt} + \Phi_k \quad (2.31)$$

$C_k$  est la concentration du soluté dans le fluide en mol/l.

$\bar{C}_k$  est la concentration du soluté sur le milieu poreux en mol/kg de milieu poreux.

$M$  est la masse de milieu poreux dans la colonne en, en kg.

$\Phi_k$  est le flux de consommation du soluté par réaction chimique ou par dissolution-précipitation.

Ce type d'équation est utilisé dans le code IMPACT [JAUZEIN M., 1988] qui permet de calculer la spéciation de solutions et d'effectuer des simulations du transport transitoire de soluté en présence d'interactions physico-chimiques. Il prend en compte quatre classes de mécanismes phénoménologiques: les réactions homogènes (ionisation, complexation), l'échange d'ions, la précipitation ou dissolution de solide et la dissolution de gaz. La phase mobile est la phase aqueuse. La phase solide est immobile, ce code ne peut donc pas être utilisé pour rendre compte du transport de colloïdes.

♦ Modèle des mélangeurs en cascade avec zones stagnantes

Dans ce modèle, on considère que la phase stationnaire (milieu poreux) est entourée d'une zone de fluide stagnant (§ II.1.2.b). On ajoute aux équations de bilan dans les zones de fluide mobile (2.14) et immobile (2.15) un terme de consommation ( $\Phi_{m,k}$  et  $\Phi_{im,k}$ ) par réaction chimique ou dissolution-précipitation. Un terme d'équilibre avec la phase stationnaire est également ajouté dans l'équation bilan du soluté dans la zone immobile pour tenir compte de l'adsorption des ions.

$$\left. \begin{array}{l} \text{zone mobile:} \\ \text{zone immobile:} \end{array} \right\} \quad QC_{m,k-1} = QC_{m,k} + \frac{\theta_m V_p}{J} \frac{dC_{m,k}}{dt} + \Phi_{e,k} + \Phi_{m,k} \quad (2.32)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{zone immobile:} \end{array} \right\} \quad \frac{\theta_{im} V_p}{J} \frac{dC_{im,k}}{dt} + \frac{M}{J} \frac{d\bar{C}_{im,k}}{dt} + \Phi_{im,k} = \Phi_{e,k} \quad (2.33)$$

b. Cas de l'adsorption linéaire

Le cas de l'adsorption linéaire a été souvent considéré car il permet de simplifier le calcul et conduit à des solutions analytiques simples. Physiquement les lois d'adsorption sont rarement linéaires. Cependant dans certaines conditions expérimentales (paragraphe précédent), la loi d'adsorption est linéaire. On ne traitera ici que le cas qui nous intéresse: adsorption linéaire sans réaction chimique ou précipitation-dissolution ( $\Phi_k=0$ ).

$$\text{Dans le cas où l'adsorption est linéaire, alors } \bar{C} = K_d C \quad (2.34)$$

♦ Dans le cas du modèle des mélangeurs en cascade, l'équation bilan devient:

$$QC_{k-1} = QC_k + \frac{V_p}{J} \frac{dC_k}{dt} (1 + K') \quad (2.35)$$

$$\text{avec } K' = \frac{M}{V_p} K_d \quad (2.36)$$

Cette équation est semblable à celle modélisant la DTS. La courbe de restitution du soluté est la même que celle d'un traceur dilatée de  $1+K'$  selon l'échelle des temps (Figure 2.11).

$$\text{Le moment d'ordre 1 est } \mu_1 = \tilde{t}_s = t_m (1 + K') \quad (2.37)$$

$$\text{Le moment d'ordre 2 est inchangé, } \sigma^2 = \frac{\tilde{t}_s^2}{J} \quad (2.13)$$

$K'$  est appelé facteur de capacité. Dans ce cas-ci, il représente le retard dû aux interactions physico-chimiques. D'après une détermination expérimentale de la DTS, on peut déduire le coefficient  $K'$  et inversement connaissant le coefficient  $K_d$  on peut prévoir le temps de restitution du soluté.

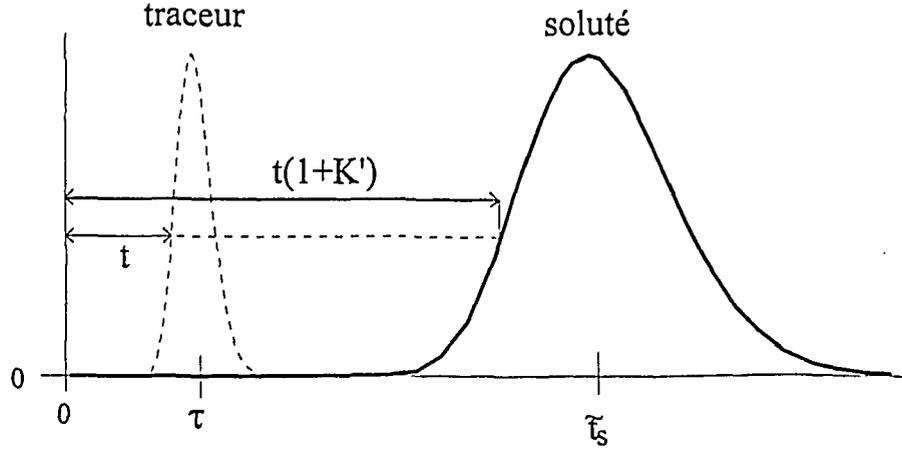


Figure 2.11: Courbe théorique d'élué d'un soluté en trace. La seule interaction est l'adsorption sur le milieu poreux. La courbe de restitution est dilatée d'un facteur  $1+K'$

♦ Pour le modèle des mélangeurs en cascade avec zones stagnantes, dans le cas d'une adsorption linéaire, les équations générales de bilan de masse, (2.32) et (2.33), deviennent:

$$\left. \begin{array}{l} \text{zone mobile:} \\ \text{zone immobile:} \end{array} \right\} \quad QC_{m,k-1} = QC_{m,k} + \frac{\theta_m V_p}{J} \frac{dC_{m,k}}{dt} + \Phi_{e,k} \quad (2.38)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{zone mobile:} \\ \text{zone immobile:} \end{array} \right\} \quad \frac{\theta_{im} V_p}{J} \frac{dC_{im,k}}{dt} + \frac{M}{J} \frac{d\bar{C}_{im,k}}{dt} = \Phi_{e,k} \quad (2.39)$$

$$\text{On a toujours } \Phi_{e,k} = \frac{\theta_{im} V_p}{J} \frac{C_{m,k} - C_{im,k}}{t_e} \quad (2.16)$$

Le calcul du moment d'ordre 1 et de la variance donne:

$$\mu_1 = \tilde{t}_s = t_m(1+K') \quad (2.40)$$

$$\sigma_0^2 = \frac{1}{J} + \frac{2K'}{1+K'} \frac{t_M}{\tilde{t}_s} \quad (2.41)$$

$$\text{avec } K' = K_{im} \left( 1 + \frac{M}{\theta_{im} V_p} K_d \right) \quad (2.42)$$

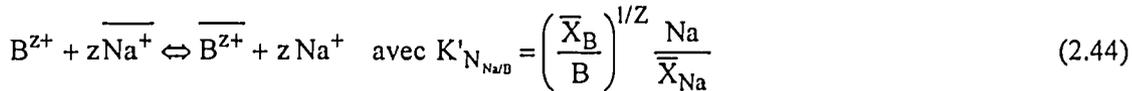
$$t_M = t_e \left( 1 + \frac{M}{\theta_{im} V_p} K_d \right) \quad (2.43)$$

Dans ce cas là, le facteur de capacité,  $K'$ , comprend un terme dû à la présence de zones stagnantes et un autre dû à l'adsorption du soluté sur le milieu poreux. De même, le temps de transfert global,  $t_M$ , dépend du temps de transfert entre zones pour un soluté sans interaction mais aussi d'un terme dû à l'adsorption du soluté sur le milieu poreux.

### II.1.3 Dimensionnement: calcul a priori du temps de rétention

Avant d'effectuer des injections de sodium, césium, calcium et neptunium, il est intéressant de connaître l'ordre de grandeur du temps de rétention, c'est à dire le temps de restitution du pic d'injection.

Les éléments (Na, Cs, Ca, Np) sont injectés en traces avec du chlorure de sodium comme sel de fond. L'argile est alors principalement sous forme sodique. Le choix des conditions expérimentales est - présenté dans le paragraphe II.3.1. La réaction d'échange entre le sodium et l'élément  $B^{z+}$  s'écrit:



$B^{z+}$  étant en trace, on se trouve (§ II.1.2.1°) dans le cas d'une adsorption linéaire si la concentration en  $Na^+$  est constante. D'après (2.30):

$$K_d = K'_{N_{Na/B}} \frac{CEC}{Z[Na]^Z} \quad (2.45)$$

Connaissant la valeur de la constante dans nos conditions expérimentales et d'après les équations (2.36), (2.45) et (2.37) reliant le temps de rétention et le coefficient de distribution d'un soluté donné, on obtient:

$$\tilde{t}_s = \tau \left( 1 + \frac{M}{V_p} K'_{N_{Na/B}} \frac{CEC}{Z[Na]^Z} \right) \quad (2.46)$$

#### 1° Mesure de la capacité d'échange cationique en milieu sodique: injection de $^{22}Na$

Le temps de séjour moyen  $\tilde{t}_s = \tau$  d'un traceur de l'eau est connu par l'injection d'une solution de chlorure de sodium de concentration légèrement différente de la solution d'équilibre. L'injection d'une solution marquée de sodium permet de déterminer la capacité d'échange. Les sites ne font pas la différence entre les deux isotopes, la constante  $K'_{N_{Na/^{22}Na}}$  est donc égale à 1. En mesurant expérimentale le temps de restitution du sodium dans des conditions expérimentales données, le nombre de sites accessibles est alors:

$$CEC = \frac{V_p}{M} \left( \frac{\tilde{t}_s}{\tau} - 1 \right) [Na] \quad (2.47)$$

2° Coefficient d'échange sodium/calcium

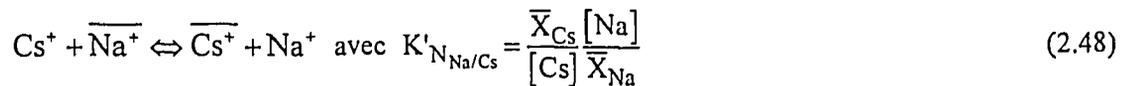
Les sols contiennent souvent de la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). Lors de l'étude de l'échange sodium/calcium il faut donc prendre en compte les réactions calco-carboniques: précipitation, dissolution de la calcite, équilibre avec les ions carbonates [SCHWEICH D., 1988]. Nos expériences s'effectuent sans calcite. La connaissance de la constante d'échange sodium/calcium suffit donc à prévoir le temps de restitution dans le cas simple de l'adsorption linéaire.

- Les valeurs de  $K'_N$  mesurés pour l'échange  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  sur une argile de type montmorillonite sont de l'ordre de 1,4 à 5 [BOLT G. et al., 1982] suivant les différentes conditions opératoires.

3° Coefficient d'échange sodium/césium

L'adsorption du césium est un phénomène complexe. Le comportement du césium en trace varie suivant le type d'argile considérée [SAWHNEY B.L., 1972]. Le césium a une énergie d'hydratation faible, il peut facilement se déshydrater et aller se fixer dans l'espace interfoliaire pour compenser les charges négatives, il présente alors une grande affinité. Ce type d'interaction ne concerne que certains sites. Notre but n'est pas de d'étudier l'isotherme d'échange sodium/césium, nous voulons simplement être capables de décrire l'adsorption du césium en trace, en milieu NaCl.

Considérons l'échange sodium/césium et la constante d'échange,  $K'_N$ , attaché à cette réaction:



Nous désirons connaître l'ordre de grandeur de  $K'_{N_{\text{Na/Cs}}}$  dans nos conditions expérimentales. L'argile utilisée est du type montmorillonite. Le césium est en trace et la concentration en sodium reste constante, elle se situe entre 0,5 et 0,001 mol/l suivant les expériences. Pour la montmorillonite, aucune cinétique de sorption n'a été observée [SAWHNEY B.L., 1965]. Russel [RUSSEL J.L. and THOMAS C.H., 1963] et Eliason [ELIASON J.R., 1966] ont étudié l'échange sodium/césium sur une montmorillonite. Ils ont déterminé la valeur de  $K'_{N_{\text{Na/Cs}}}$  en fonction de la fraction de césium dans la solution. Nous reportons dans le tableau 2.1, les valeurs trouvées pour des conditions expérimentales proche des nôtres.

[Na <sup>+</sup> ]+[Cs <sup>+</sup> ] mol/l	X <sub>Cs</sub>	ln K' <sub>N<sub>Na/Cs</sub></sub>	type d'expérience
0,05	0,1 à 0,7	≈3,6	Batch [RUSSEL J.L. and THOMAS C.H., 1963]
0,04	0,001	3,98	Batch et colonne [ELIASON J.R., 1966]

Tableau 2.1: Valeurs bibliographiques de K'<sub>N<sub>Na/Cs</sub></sub>. X<sub>Cs</sub> est la fraction de césium dans la solution d'équilibre.

Les valeurs déterminées sont du même ordre de grandeur, pour prévoir nos expériences, nous prendrons  $\ln K'_{N_{Na/Cs}} = 3,8 \pm 0,2$  soit  $K'_{N_{Na/Cs}} = 45$ . Ces valeurs conduisent, d'après (2.46), aux temps de restitution suivants:

$$[CEC] = 0,1 \text{ mol/l} \quad [Na^+] = 0,5 \text{ mol/l} \quad \tilde{\tau}_s = 9 \tau$$

$$[Na^+] = 0,05 \text{ mol/l} \quad \tilde{\tau}_s = 90 \tau$$

Le temps de restitution est acceptable pour une expérience à 0,5 mol/l en sodium par contre il est important pour une concentration en sodium de 0,05 mol/l. Dans le cas où le temps de séjour moyen,  $\tau$ , est de l'ordre de 180 secondes, le temps de restitution d'un Dirac de césium serait donc de l'ordre de 4h30.

#### 4° Np(V)

L'ion  $NpO_2^+$  forme des complexes avec les carbonates, les hydroxydes et les chlorures (annexe 2). Ses propriétés de rétention varient suivant les conditions physico-chimiques.

L'équilibre entre solution aqueuse de neptunium et phase argileuse n'est pas instantanée. La sorption du neptunium aurait une cinétique d'une dizaine d'heures [BIDOGLIO, G. et al., 1987; DOLO J-M., 1991].

Dolo a étudié la sorption du Np(V) en milieu  $NaClO_4$  pour des pH variant de 3 à 9. Ces expériences ont été faites en batch sur une argile Foca7 purifiée ( $CEC = 0,675 \text{ meq/g.}$ ) à différentes concentrations de sodium. Pour des pH inférieurs à 6,5, il trouve des  $K_d$  pratiquement constants et voisins de 10 ml/g. A partir de cette valeur, il constate une brusque augmentation du  $K_d$  qui atteint des valeurs de 1000 ml/g à un pH de 8. Il interprète ses résultats par un modèle d'échange d'ions à deux sites. Pour chaque site, il considère les constantes d'échange  $Na^+/H^+$  et  $Na^+/NpO_2^+$ .

$$K_{Na^+/H^+} = \frac{[Na^+][H^+]}{[Na^+][H^+]} \quad \text{et} \quad K_{Na^+/NpO_2^+} = \frac{[Na^+][NpO_2^+]}{[Na^+][NpO_2^+]}$$

	fraction de CEC	$K_{Na+/H+}$	$K_{Na+}/NpO_2^+$
site1	0,72	80	2,5
site2	0,28	$3 \cdot 10^8$	600

Ces valeurs traduisent que le site1 est sous forme sodique, par contre le site2 est protoné jusqu'à des pH de 8. Cette modélisation représente bien la brusque montée aux alentours de pH 6,5. Elle est limitée à la gamme de pH de 3 à 9, domaine de prédominance de l'ion  $NpO_2^+$ .

Bidoglio a étudié la rétention et la migration du Np(V) sur un sable argileux par des expériences en batch et en colonne. La concentration en sodium et en carbonate total des solutions utilisées est de  $2,4 \cdot 10^{-3}$  mol/l. Le taux de neptunium adsorbé est mesuré pour des pH allant de 8 à 10, la concentration de l'ion  $CO_3^{2-}$  varie alors de  $10^{-5}$  à  $2,4 \cdot 10^{-3}$  mol/l. Lorsque la concentration en ion carbonate augmente, le coefficient de distribution total du neptunium diminue. Cependant, il remarque que cette baisse est moins importante que celle qu'il avait prévue en ne considérant que la sorption des espèces cationiques. Il interprète ces résultats par une sorption simultanée des espèces  $NpO_2^+$  et  $NpO_2CO_3^-$ . Il propose les coefficients de distribution individuels suivants:

$$K_{d1} = \frac{\overline{NpO_2^+}}{NpO_2^+} = 169 \text{ (ml/g)} \quad \text{et} \quad K_{d2} = \frac{\overline{NpO_2CO_3^-}}{NpO_2CO_3^-} = 78 \text{ (ml/g)}$$

Sa description du mécanisme de sorption du Np(V) comprend également une réaction de lente interconversion entre  $NpO_2^+$  et  $NpO_2CO_3^-$  représentant le caractère cinétique du phénomène. Son étude se situe dans le domaine de prédominance de l'ion  $NpO_2CO_3^-$ .

En milieu perchlorate de sodium, Gorgeon [GORGEON L.,1994] arrive à rendre compte, par le modèle d'échange d'ions, de ces résultats expérimentaux d'adsorption du neptunium sur différentes argiles, pour des pH de 2 à 11. L'adsorption est décrite par deux sites d'échange  $H^+/NpO_2^+$  et un site d'échange  $Na^+/NpO_2^+$ . Aucune sorption d'anion n'est observée.

Différents mécanismes de rétention sont donc proposés dans la littérature: l'échange d'ions entre  $NpO_2^+$  et  $Na^+$  ou  $H^+$  et la sorption  $NpO_2CO_3^-$ . La prédominance d'une réaction sur l'autre dépend bien entendu des valeurs des constantes d'équilibre. Cependant le coefficient de distribution dû à chaque mécanisme atteint un maximum pour des conditions chimiques différentes.

Pour chaque mécanisme, nous avons tracé la variation du  $\lg K_d$ , d'après les données de Dolo et Bidoglio, en fonction du pH pour des solutions en équilibre avec l'air (figure 2.12) et en fonction de la concentration en carbonate de sodium pour un système fermé (figure 2.13).. Le  $K_d$  (ml/g) total est la somme de ceux calculés pour chaque type d'adsorption. La courbe est tracée en unité lg, le  $\lg K_d$  total est pratiquement l'enveloppe supérieure des courbes tracées. Nous avons tracé le  $K_d$  car il nous

manque des données pour reporter tous les résultats à la constante de Gaines-Thomas. Pour l'échange  $\text{Na}^+ \backslash \text{NpO}_2^+$ , le  $\lg K_d$  reste constant tant que l'ion  $\text{NpO}_2^+$  reste l'espèce prédominante, ensuite il diminue. Le  $\lg K_d$  de  $\text{NpO}_2^+$  lors de l'échange  $\text{H}^+ \backslash \text{NpO}_2^+$  augmente tant que le pH augmente et que  $\text{NpO}_2^+$  reste majoritaire (pH inférieur à 8,5 ou  $[\text{CO}_3^{2-}]$  inférieure à  $\beta_1 = 6,3 \cdot 10^{-5}$  mol/l), lorsque l'espèce à un carbonate devient prépondérante, le  $K_d$  chute. A ces valeurs-là, la rétention du  $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$  atteindrait son maximum, elle diminuerait lorsque l'espèce à deux carbonates deviendrait prédominante c'est à dire lorsque pH dépasserait 9,5 ou  $[\text{CO}_3^{2-}]$  deviendrait supérieur à  $\beta_2/\beta_1 = 4,8 \cdot 10^{-2}$  mol/l. Les résultats numériques de Gorgeon ne sont pas représentés ici car non encore publiés.

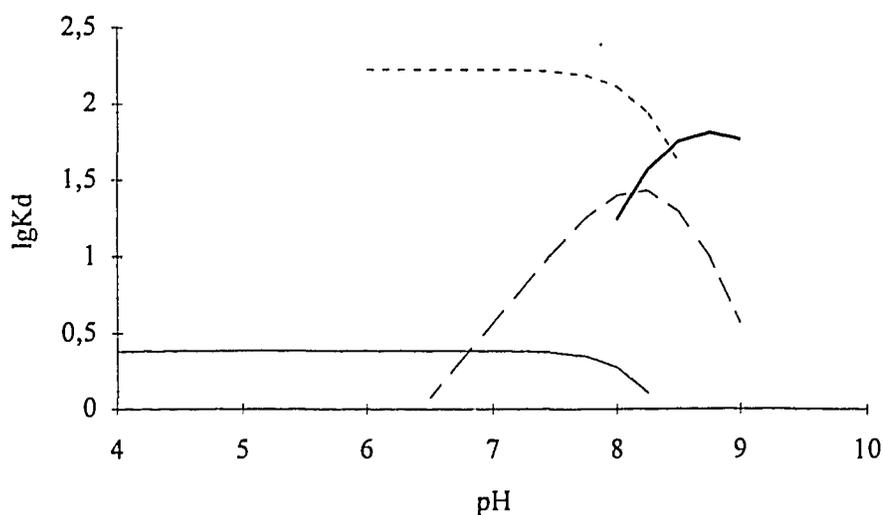


Figure 2.12:  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$  atm. Variation de la valeur du  $K_d$  suivant le mécanisme de sorption considéré

Données Dolo ——— échange  $\text{Na}^+/\text{NpO}_2^+$  site1      - - - - échange  $\text{Na}^+/\text{NpO}_2^+$  site2  
 Données Bidoglio      - · - · - adsorption  $\text{NpO}_2^+$       ——— adsorption  $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$

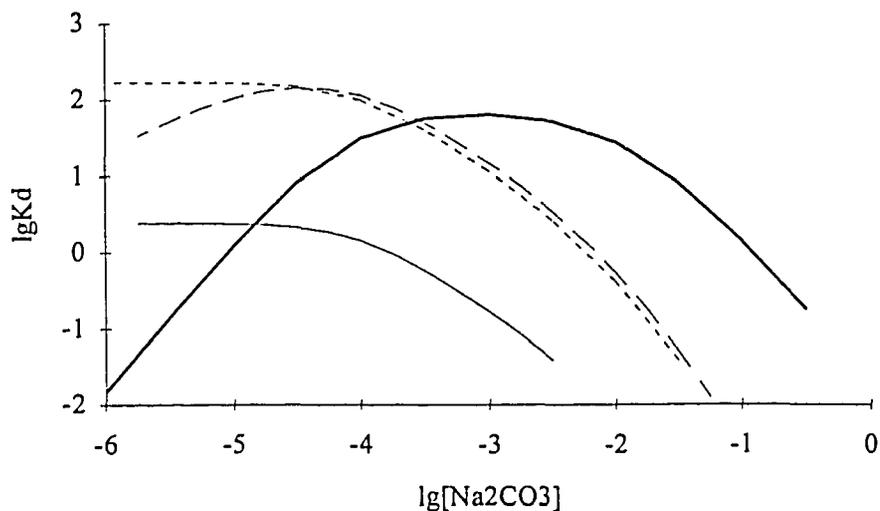


Figure 2.13: Système fermé. Variation de la valeur du  $K_d$  suivant le mécanisme d'adsorption considéré.

Nous voulons prévoir des expériences d'injection de neptunium en milieu NaCl et en milieu carbonate. Ces prévisions sont difficiles car lors de nos expériences l'équilibre n'est pas atteint et nous manquons de données dans certains domaines expérimentaux. En milieu NaCl (pH=6,5), nous nous trouvons dans les conditions expérimentales de Dolo. La même argile a été utilisée, dans les mêmes conditions expérimentales le temps de rétention est directement obtenu par:

$$\bar{t}_s = \tau (1 + M/V \cdot K_d) \quad (2.49)$$

[Na <sup>+</sup> ] mol/l	K <sub>d</sub> (ml/g)	K'	$\bar{t}_s/\tau$
0,5	63	9	10

Valeurs obtenues avec M = 0,43 g. et V = 3 ml.

Soit un volume de rétention d'environ dix fois le volume poreux. Les expériences en milieu carbonate ([CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] > 10<sup>-2</sup> mol/l) sont plus difficiles à prévoir car les résultats expérimentaux de Bidoglio se situent en milieu carbonate moins concentré. De plus ces résultats sont sous la forme de K<sub>d</sub> et la capacité d'échange n'est pas donnée. Cependant, nous pouvons estimer que la rétention sera moins importante qu'en milieu NaCl.

Dans cette partie, nous avons vu que le transport transitoire de solutés dépend des propriétés hydrodynamiques du milieu poreux et des interactions. Dans un premier temps, l'injection d'un traceur et l'étude de sa courbe de restitution permet de déterminer les caractéristiques hydrodynamiques de l'écoulement. Ensuite connaissant les interactions physico-chimiques, on peut déterminer la courbe de restitution du soluté. Inversement, l'étude des courbes de restitution permet de caractériser les phénomènes prépondérants lors du transport du soluté. Cette partie est une présentation des études effectuées sur le transport transitoire de solutés. Nous allons utiliser la même méthodologie pour étudier le transport de particules dans un gradient de salinité.

## II.2 Outils expérimentaux

### II.2.1 Montage de chromatographie liquide

Le montage classique de chromatographie liquide à basse pression se décompose en trois parties : l'alimentation, la colonne et les détecteurs.

Les deux pompes à pistons sont commandées en débit par un programmeur de gradient. Elles sont munies d'un manomètre. Nous avons choisi de commander l'arrêt des pompes lorsque la pression dépasse 1 MPa pour éviter des fuites dues à une surpression dans le circuit. L'augmentation de pression indique généralement un début de colmatage dans la colonne ou la formation d'un

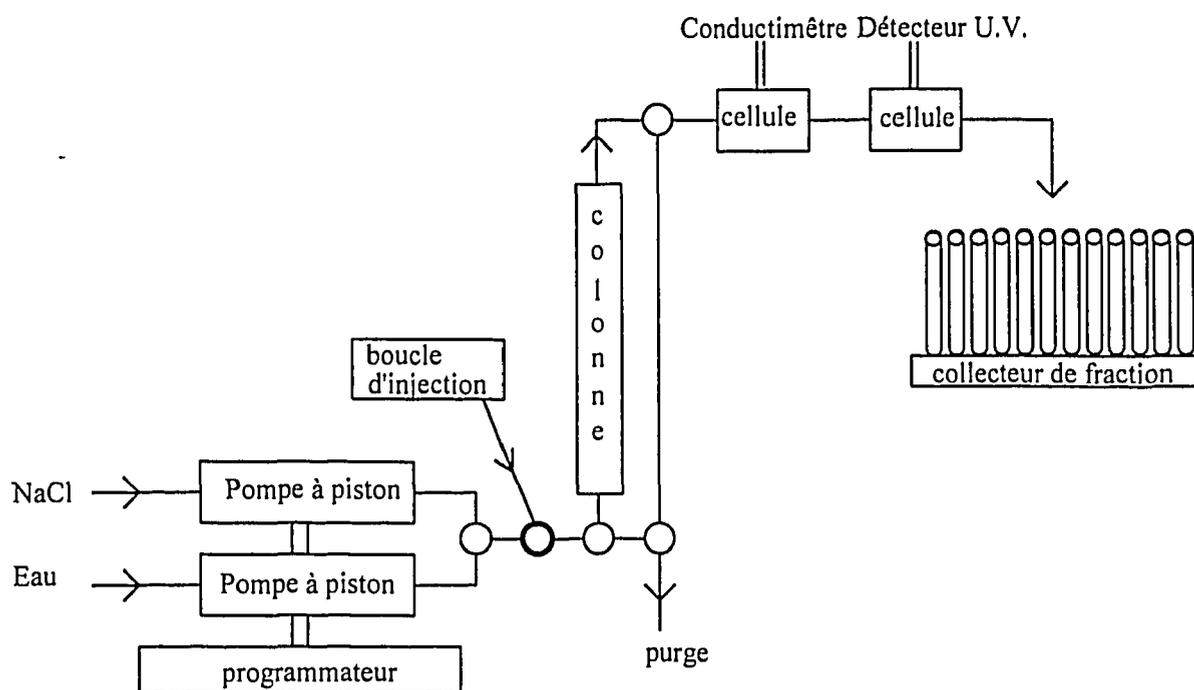


Figure 2.14: Montage expérimental

bouchon dans le circuit. L'une des pompes est alimentée par une solution saline, l'autre par de l'eau. Une boucle de 0,5 ml permet l'injection de diverses solutions.

La colonne, garnie du milieu poreux à étudier, est alimentée de bas en haut pour limiter les effets de la gravité. Son diamètre est de 16 mm, la hauteur de lit peut varier de 1 à 17 cm grâce à un piston ajustable. Avec ce type de colonne, les pistons ne peuvent pas être mis bout à bout. Nous déterminons donc par le calcul les perturbations apportées par le signal d'injection (§ II.1.1.1.c). En sortie de colonne, nous détectons en ligne:

- la variation de la concentration en sel par l'intermédiaire d'une cellule de conductivité.
- la concentration en particules grâce à une cellule de détection U.V. à 280 nm préalablement étalonnée (voir annexe 2).

La longueur des tuyaux reliant les différents éléments doit être minimisée pour limiter les volumes morts. La colonne peut être court-circuitée pour, par exemple, étalonner les détecteurs.

Pour injecter des radioéléments, nous reproduisons un second montage sous hotte fermée ventilée. Les deux pompes et le programmeur se trouvent à l'extérieur, le reste du montage à l'intérieur. Les radioéléments sont introduits par la boucle d'injection.

## II.2.2 Le milieu poreux

Le milieu poreux est un mélange de sable et d'argile 5% massique. Sauf indication contraire,

le mélange est effectué à sec. Le mélange est versé dans la colonne puis tassé par quelques chocs externes, sans vibrations pour éviter les ségrégations.

La colonne est balayée par un courant de  $\text{CO}_2(\text{g})$  pour éviter la présence de bulles d'air. Elle est ensuite équilibrée avec une solution de  $\text{NaCl}$  0,5 mol/l. Cette solution chasse le gaz carbonique. Si des bulles de  $\text{CO}_2$  restent coincées dans le milieu poreux, celles-ci se dissolvent dans la solution. Durant l'opération de saturation en  $\text{NaCl}$ , nous observons un pic de sortie de fines sur deux  $V_p$ , représentant environ  $7,5 \cdot 10^{-3}$  % en masse du mélange.

### 1° Le sable

Les expériences ont été effectuées avec deux sables différents.

- Le sable d'Entraigues (En38) qui est un sable de quartz (81%  $\text{SiO}_2$ ), sans calcite [POIRIER J.E., 1984].

- Le sable, fourni par le Laboratoire de Mécanique et de physico-chimie des matériaux naturels (CEA/DESD/SCS/SEM/LMN), est un sable de quartz (99%  $\text{SiO}_2$  totale). Ce sable est commercialisé par la société SIKA. Son fuseau granulométrique est donné entre 0,125 et 0,500 mm. Avant de l'utiliser, le sable est lavé de l'acide chlorhydrique puis rincé à l'eau et séché à l'air.

### 2° L'argile

Lors des premiers essais, nous avons utilisé une argile de type kaolinite caractérisée par J.E. Poirier [POIRIER J-E, 1984]. Nous l'avons rapidement abandonnée car elle a tendance à se déposer dans les tuyaux et dans les cellules de mesure et ne migre qu'à de basses concentrations en  $\text{NaCl}$  (§ I.3 et II.3.1°). Nous avons ensuite utilisé deux lots différents d'argile de Fourges-Cahaignes FOCA3. Nous avons obtenu des résultats similaires avec ces deux lots. Cette argile est une bentonite, smectite interstratifiée de kaolinite, déjà étudiée au CEA en vue de l'utiliser dans les barrières ouvragées des stockages des déchets radioactifs

Capacité d'échange cationique de la FOCA 3:

La mesure de la CEC, effectuée pour le LMN, par déplacement des ions échangeables ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) par de l'acétate d'ammonium donne une valeur de 69,4 meq/100g.

Nous avons mesuré la CEC sur par injection d'une solution de sodium marqué sur une des colonnes (§II.1.2.3.a). Pour des pH de 6,5 et 8,8, nous obtenons une valeur de 71 meq/100g. Pour un pH de 11,2, nous mesurons une CEC de 78 meq/100g (annexe 3). Pour un milieu poreux à 5% massique

d'argile, la CEC est donc de 3,55 meq/Kg.

### II.2.3 Préparation des solutions de radioéléments

Nous injectons les éléments en trace afin de ne pas changer la phase argileuse. Pour les éléments ayant des isotopes stables ( $^{22}\text{Na}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{45}\text{Ca}$ ), nous préparons les solutions à la concentration voulue et ajoutons le radioélément en trace (annexe 4). Pour le neptunium, sa solubilité relativement faible et la limite de détection de  $^{237}\text{Np}$  obligent à trouver un compromis sur la concentration à utiliser (annexes 2 et 5). Les solutions de Np sont d'environ  $10^{-5}$  mol/l.

### II.2.4 Analyses

Les analyses effectuées ont pour but de connaître la concentration en soluté dans la phase aqueuse et sur l'argile (annexe 5)

#### 1° Dosage des radioéléments

Les rayonnements  $\alpha$  et  $\beta$  sont absorbés par les solutions et les parois des tubes. Pour être dosés, les échantillons contenant  $^{45}\text{Ca}$ , émetteur  $\beta$ , et  $^{237}\text{Np}$ , émetteur  $\alpha$ , sont mélangés à un liquide scintillant qui absorbe ces rayonnements et réémet des photons. Ce sont eux que le photomultiplicateur détecte.

Le sodium ( $^{22}\text{Na}$ ) et le césium ( $^{137}\text{Cs}$ ) sont des émetteurs  $\gamma$ , ces rayonnements traversant la solution et le tube, les échantillons peuvent être comptés directement sans aucune autre manipulation.

#### 2° Séparation argile-solution

Pour les émetteurs  $\gamma$ , la fraction collectée est directement dosée. L'échantillon est ensuite filtré et le filtrat dosé. Les quantités de radioéléments présentes dans la solution et sur l'argile sont ainsi connues.

Pour doser les émetteurs  $\alpha$  ou  $\beta$  dans une solution, elle doit être mélangée au liquide scintillant. Il faut donc procéder d'une autre façon: l'échantillon est d'abord filtré et le filtrat dosé. Deux ou trois ml de NaCl 1M (ou de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pour le Np) sont injectés à travers le filtre afin de désorber le radioélément fixé sur l'argile. Le filtrat recueilli est dosé pour connaître la quantité de radioéléments fixée sur l'argile. Un étalonnage préliminaire a montré qu'un seul lavage était suffisant.

Nous venons de décrire le montage et les techniques expérimentales mises en oeuvre pour l'étude de transport de solutés et de particules. Dans la partie suivante, nous justifions le choix des particules (argile), des solutions d'alimentation, du mode de variation de la concentration en sel et la taille des colonnes utilisées. Nous testons les conditions de reproductibilité des expériences. D'après ces premières observations, nous concevons une expérience type qui permettra de mettre en évidence les caractéristiques de la déstabilisation de particules d'argile lors d'une chute de la salinité.

## II.3 Mise au point des protocoles expérimentaux

### II.3.1 Valeurs limites des paramètres expérimentaux essais préliminaires

Nous voulons déstabiliser l'argile qui se trouve dans la colonne. Lorsque la force ionique de la solution d'alimentation décroît, l'argile présente dans la colonne se disperse et migre avec l'éluant. Pour être dans de bonnes conditions d'études, la force ionique de déstabilisation doit être assez élevée et la concentration en particules d'argile dans l'éluant doit être maîtrisée afin de se trouver dans le domaine de linéarité de la cellule de détection U.V. Ces conditions dépendent notamment des propriétés de l'argile utilisée et de la solution d'alimentation.

#### 1° Choix de l'argile et de la solution d'alimentation

Nous avons d'abord utilisé une argile de type kaolinite. Sa déstabilisation intervient à des concentrations de NaCl inférieures à  $10^{-3}$  mol/l.

Avec l'argile de type montmorillonite, nous n'obtenons pas de déstabilisation lorsqu'elle est saturée en calcium. Par contre, lorsqu'elle est sous forme sodique, nous constatons une déstabilisation dès 0,16 mol/l NaCl. Ces premiers résultats sont cohérents avec les études expérimentales déjà menées sur la floculation et la déstabilisation des argiles (§ I.3). Nous avons donc adopté cette argile sous forme sodique.

#### 2° Mode de variation de la salinité

Nous pouvons faire décroître la salinité d'une concentration initiale  $C_i$  à une concentration finale  $C_f$ :

- soit brutalement (échelon). La solution initiale d'alimentation de concentration  $C_i$  est remplacée par la solution de concentration  $C_f$ .
- soit progressivement, par un gradient constant de concentration. La solution initiale est peu à peu

mélangée à de l'eau pour atteindre la concentration finale. La variation de concentration que nous imposons est linéaire avec le temps. Elle est également linéaire par rapport au volume élué puisque nous travaillons à débit constant. Généralement nous l'exprimons en  $dC/dV$ .

Pour obtenir des résultats reproductibles d'une colonne à l'autre, il ne faut pas introduire de perturbations brutales dans la colonne, nous avons donc décidé de travailler principalement avec des gradients. Ceci permet également de déterminer plus facilement la concentration en NaCl à laquelle les particules commencent à sortir.

### 3° Reproductibilité

Sur une colonne, la concentration en NaCl de la solution d'alimentation décroît de  $C_i$  à  $C_f$  puis est augmentée à nouveau à  $C_i$ . Cette expérience est répétée plusieurs fois sur la même colonne. Lors des chutes successives de salinité, les courbes représentant les variations de concentrations en particules en sortie de colonne ne sont pas les mêmes. Au bout d'un certain nombre de chutes de salinité de ce type, plus aucune particule ne sort de la colonne. Par contre une même série d'expériences est reproductible d'une colonne sur l'autre. Nous introduisons donc les notions d'*épuisement* et d'*histoire* de la colonne. Lorsque nous parlons d'une expérience, nous indiquons donc toujours les expériences qui l'ont précédée.

Sur deux colonnes identiques (figure 2.15), on diminue la concentration en NaCl de la

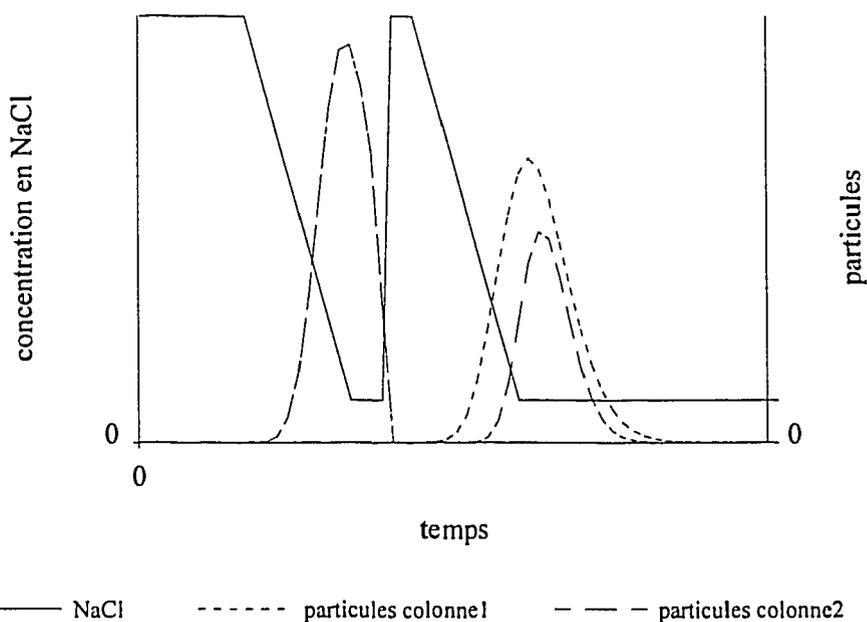


Figure 2.15: Expériences pour lesquelles la sortie de particules a été stoppée par une augmentation de la concentration en NaCl de la solution d'alimentation. Le deuxième pic de sortie de particules lors de la seconde diminution de la concentration en NaCl n'est pas suffisamment reproductible d'une colonne sur l'autre.

solution d'alimentation de  $C_i$  à  $C_f$ , puis on la maintient constante à  $C_f$ . Alors que les particules sont encore en train de sortir, la concentration en NaCl est brutalement augmentée jusqu'à  $C_i$ . La sortie de particules cesse. Puis on diminue à nouveau la concentration en NaCl, dans les deux colonnes les particules recommencent à sortir mais de manière différente. Pour obtenir des résultats reproductibles, il faut éviter de restabiliser les particules alors qu'elles sont en train de sortir. Nous nous fixons donc comme règle générale de ne pas augmenter la concentration en chlorure de sodium de la solution d'alimentation alors que des particules d'argile sont encore en train de sortir.

#### 4° Dimension des colonnes

Pour effectuer les premiers essais, nous avons utilisé des colonnes courtes (2 cm). Ces petites colonnes présentent l'avantage d'être assez rapide à confectionner et à équilibrer (1 h.). Elles ont des temps de séjour d'environ 3 mn (pour le débit usuel de 1 ml/mn) ce qui permet de faire des expériences de l'ordre de 1 à 2 heures. Ces considérations de temps sont très importantes car le transport de particules étant mal connu, nous avons dû faire de nombreux essais avant d'avoir des expériences exploitables (résultats reproductibles, domaine de linéarité de la détection U.V., domaine de concentration en chlorure de sodium.). Les colonnes sont détruites au cours de l'expérience, nous devons donc confectionner une colonne à chaque fois. Lorsque l'étude préliminaire a été finie, nous avons décidé d'utiliser les petites colonnes pour avoir des temps d'expériences raisonnables ne dépassant pas la journée. Nous avons cependant effectué une expérience avec une colonne plus grande afin de voir l'influence de la longueur du milieu poreux sur la sortie des particules (§ III.1.2.2°). Pour ces petites colonnes, le volume, d'environ 0,4 ml, représenté par les tuyaux et les cellules n'est pas négligeable. Le signal d'injection, un créneau de 0,5 ml, ne peut pas être considéré comme un Dirac. Nous devons donc effectuer les corrections nécessaires (§II.1.1.1.c) lors de l'estimation des temps de restitution. Ceci peut être la source d'imprécision dans la détermination des constantes d'échange (§II.1.2.2.b) d'après les temps de restitution. Cependant la précision que nous obtenons suffit pour la prévision de nos expériences.

Pour confectionner les colonnes, nous utilisons de 8 à 10 grammes de mélange sable-argile ce qui conduit à des volumes poreux de 2,5 à 3 ml et à des hauteurs de 2,9 à 3,5 cm. La porosité est d'environ 0,43. Pour le débit usuel de 1 ml/mn, la vitesse en fût vide est de  $8,28 \cdot 10^{-5}$  m/s et la vitesse de pore est de  $1,93 \cdot 10^{-4}$  m/s soit 16,65 m/jour. L'écoulement est en régime laminaire: le nombre de Reynolds de grain est de  $6 \cdot 10^{-3}$  (annexe 6).

### II.3.2 Expérience type

Après ces premiers essais, nous avons conçu une expérience type qui nous permet d'analyser le phénomène de déstabilisation des particules. Il s'agit d'effectuer un gradient décroissant de salinité.

La colonne est équilibrée avec une solution de concentration  $C_i$ . Elle est ensuite alimentée par une solution passant de la concentration  $C_i$  à la concentration  $C_f$  en un certain nombre de  $V_p$ , nous continuons d'alimenter la colonne à la concentration  $C_f$  tant des particules sortent (figure 2.16). Nous avons reporté la variation de concentration en chlorure de sodium et en particules à la sortie de la colonne en fonction de  $V/V_p$  (volume élué sur le volume poreux).

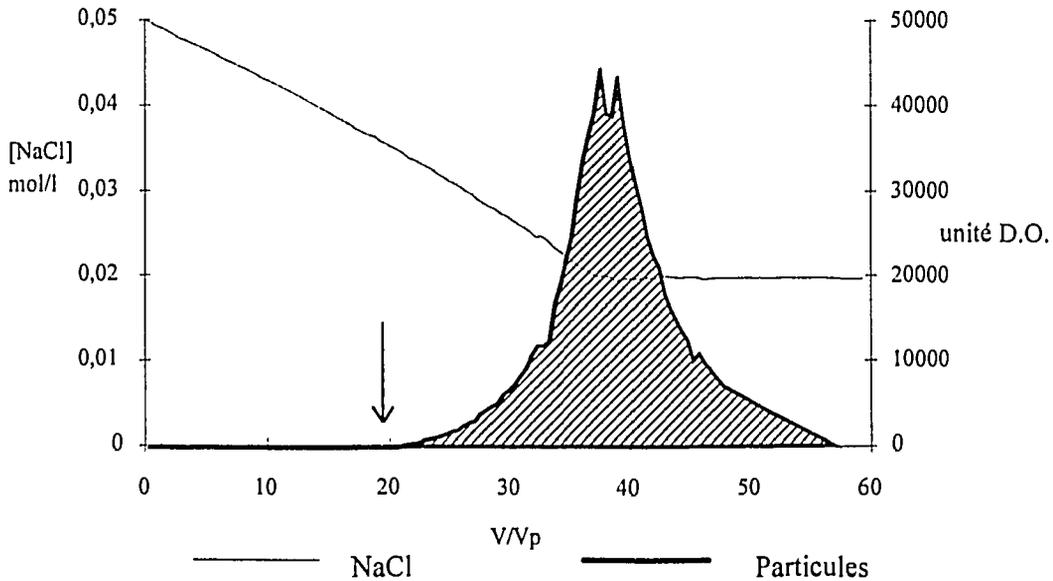
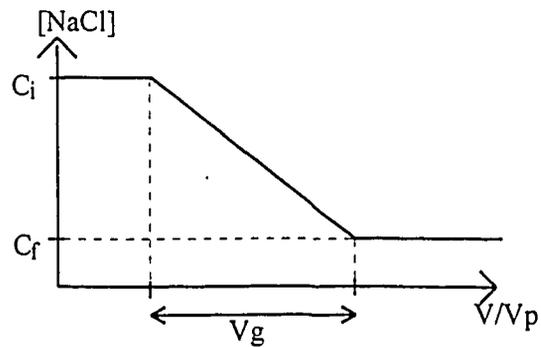


figure 2.16 : Expérience type. Sortie de particules provoquée par l'alimentation de la colonne par une solution de concentration en NaCl décroissante.

$$\frac{dC}{dV} = \frac{C_f - C_i}{V_g}$$



La colonne est à l'équilibre avec une concentration en sodium  $C_i$ , aucune particule ne sort. A  $V/V_p=0$ , la concentration en NaCl décroît. A partir d'un volume d'élué déterminé, les particules commencent à sortir. La concentration en particules dans l'élué augmente tant que la concentration en NaCl diminue. Lorsque la concentration en NaCl de la solution d'alimentation atteint  $C_f$ , elle est maintenue constante. On constate alors une diminution de la concentration en particules qui finit par s'annuler.

Cette expérience type met en évidence les caractéristiques de la sortie de particules lors d'un gradient décroissant de salinités. Elles sont:

- le volume élué auquel les particules commencent à sortir.
- la quantité totale de particules qui sont sorties entre les concentrations  $C_s$  et  $C_f$ . Cette quantité est représentée par l'aire sous la courbe [particules] vs volume élué.

- la forme de la courbe de sortie représentant les variations de concentrations en particules, qui traduit entre autres les interactions particules-milieu poreux.

Nous précisons le vocabulaire employé pour décrire le gradient décroissant de salinité. Il s'effectue d'une concentration initiale  $C_i$  en sodium à une concentration finale  $C_f$  ( $C_i > C_f$ ). Le taux de décroissance peut être exprimé par le volume élué  $V_g$ , le temps  $t_g$ , par les dérivées  $dC/dV$  ou  $dC/dt$ . Pour définir la valeur du gradient, nous utilisons  $V_g$  exprimé en nombre de volume poreux de la colonne. Ceci permet de comparer plus facilement les résultats obtenus pour des colonnes de volume poreux légèrement différents. La valeur de  $V_g$  est également plus parlante que  $dC/dV$ , elle permet d'évaluer immédiatement la durée de l'expérience.

Dans cette dernière partie, nous avons justifié le choix des matériaux et des conditions expérimentales. Nous avons mis au point une expérience type mettant en évidence les caractéristiques de la sortie des particules lors de la chute de salinité. Cette expérience type réalisé dans différentes conditions va nous permettre de caractériser le transport de particules.

### III Mouvement de particules dans un gradient de salinité

L'expérience type que nous avons mis au point dans le chapitre précédent est la base de l'étude du mouvement de particules dans un gradient de salinité. Dans ce chapitre, nous allons voir l'influence des différents paramètres qui définissent l'expérience type: les concentrations initiale,  $C_i$ , et finale,  $C_f$ , et le gradient de salinité  $dC/dV$ , sur la restitution des particules. Nous regarderons ensuite l'influence d'autres paramètres tels que la longueur du milieu poreux, le pourcentage d'argile dans le milieu poreux, le débit d'alimentation. Puis, nous interpréterons ces résultats de manière qualitative puis quantitative afin de traduire mathématiquement les phénomènes régissant le comportement des particules d'argile lors d'un gradient de salinité.

Dans la deuxième partie, nous proposerons une modélisation de la migration des particules. Pour cela, nous couplerons les phénomènes mis en évidence auparavant avec le modèle d'écoulement des mélangeurs en cascade présenté dans le chapitre précédent (§ II.1.1.2°)

#### III.1 Résultats expérimentaux et interprétation

Dans un premier temps, nous recherchons à contrôler la sortie de particules dans les conditions expérimentales suivantes: alimentation d'une colonne, dont le volume poreux est compris entre 2,5 et 3 ml, par une solution de NaCl à un débit de 1 ml/mn. Pour cela, nous utilisons "l'expérience type". Ensuite, nous cherchons les limites de notre interprétation en étendant le domaine expérimental.

Pour mettre au point l'expérience type, nous avons fait de nombreuses expériences. Une fois les principaux phénomènes régissant le transport de particules mis en évidence, nous avons repris ces expériences préliminaires pour les exploiter. Le terme colonne est employé pour désigner le milieu poreux constitué d'un mélange de sable et d'argile (5% massique). Nous ne présentons que les courbes expérimentales les plus intéressantes. Pour les courbes expérimentales présentées, nous indiquons le nom de l'expérience et entre parenthèses le nom de la colonne sur laquelle elle a été faite. On pourra ainsi en se rapportant à l'annexe 7 (historique des colonnes) connaître toutes les caractéristiques utiles de l'expérience et de la colonne.

Lors des premiers essais, il est apparu que tant que la concentration en NaCl de la solution d'alimentation est supérieure ou égale à 0,5 mol/l, il n'y a pas de sortie de particules mis à part quelques fines, comme indiqué dans le chapitre précédent (§ II.2.2). La courbe de restitution d'un traceur parfait de l'eau est symétrique et ne présente pas de traînée. Les propriétés d'écoulement du milieu poreux sont proches de celles d'un écoulement piston. Pour ne pas détruire la colonne immédiatement et pour avoir un bon compromis entre la durée de l'expérience et la concentration en particules dans l'éluent (en évitant la saturation de la cellule de détection U.V.), nous avons choisi

d'étudier la sortie de particules sur deux domaines de concentrations en NaCl. Le premier domaine d'étude est situé pour des concentrations en NaCl entre 0,5 et 0,05 mol/l, le second pour des concentrations en NaCl de 0,05 à 0,02 ou 0,015 mol/l.

### III.1.1 Paramètres contrôlant la migration de particules

Nous avons vu dans le chapitre précédent (§ II.3.2) que lors de l'alimentation de la colonne par une solution de NaCl de concentration décroissante, la sortie de particules est caractérisée par trois grandeurs: l'instant où les particules commencent à sortir, la quantité totale de particules qui sort et la forme de la courbe de sortie des particules. L'expérience type de chute de salinité est définie par trois paramètres: la concentration initiale  $C_i$  en NaCl, la concentration finale  $C_f$  en NaCl et la valeur du gradient  $dC/dV$ . Nous allons voir la relation entre ces paramètres et la sortie des particules.

#### 1° Instant de sortie et concentration seuil de NaCl

Lorsque la concentration en NaCl à l'intérieur de la colonne passe en dessous d'une concentration seuil, une partie de l'argile se déstabilise et les particules commencent à sortir. L'instant où les particules sortent est à donc lié à la concentration en NaCl dans la colonne. Si des phénomènes tels que des transferts entre la solution et le milieu poreux, des transferts au sein du milieu poreux ... interviennent de façon importante, l'instant de sortie des particules peut également dépendre du temps de contact entre la solution saline et l'argile ou du volume élué (§ I.2).

Nous étudions l'influence d'un des paramètres de l'expérience type sur l'instant de sortie des particules: la valeur  $dC/dV$  du gradient. Pour ne pas confondre l'influence de ce paramètre avec les autres, nous fixons  $C_i$ ,  $C_f$  et le débit d'alimentation  $Q$ . Dans ces conditions faire varier  $dC/dV$  revient à faire varier le volume d'élué,  $V_g$ .

Nous avons effectué des expériences sur plusieurs colonnes. Lors de chaque expérience, la concentration en NaCl de la solution d'alimentation varie soit de 0,5 mol/l à 0,05 mol/l soit de 0,05 mol/l à 0,02 mol/l selon une valeur fixée  $dC/dV$  du gradient. Nous mesurons en sortie de colonne la concentration en particules et examinons les variations de concentration en NaCl. Les courbes représentant les variations des concentrations en NaCl et en particules en sortie de colonne ont l'allure de celles de l'expérience type (Figure 2.14). Nous étudions l'instant où les particules sortent et plus particulièrement sa relation avec la concentration en NaCl en sortie de colonne. Pour cela, d'après les deux courbes représentant les variations de concentrations en NaCl et en particules, nous traçons une courbe représentant les variations de concentrations en particules en fonction de celles de NaCl (Figure 3.1).

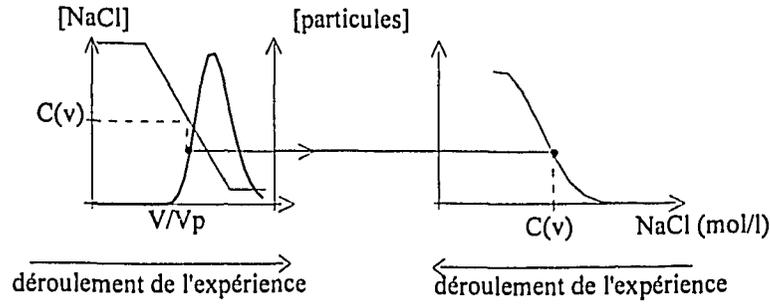


Figure 3.1: Transformation des courbes des variations de concentration en NaCl et en particules en fonction du volume élué enregistrées en sortie de colonne en une courbe concentration en particules vs concentration en NaCl.

remarque: Le gradient de salinité est décroissant, sur la courbe particules vs [NaCl], le temps (ou le volume élué) est représenté en abscisse dans le sens des [NaCl] décroissants.

◆ Influence de la valeur du gradient de salinité dans le domaine de concentration en NaCl de 0,5 mol/l à 0,05 mol/l

Les colonnes sont équilibrées par une solution de chlorure de sodium 0,5 mol/l. Après détermination du volume poreux,  $V_p$ , de la colonne (II.1.1.1°), elle est alimentée par une solution de concentration en NaCl décroissante de 0,5 à 0,05 mol/l. Pour chacune de ces expériences, la valeur de gradient  $dC/dV$  est différente, elle est comprise entre  $2,2 \cdot 10^{-3}$  et  $0,237$  mol/l/ (unité de  $V_p$ ).

Pour établir une relation entre l'instant de sortie des particules et la concentration en NaCl lors d'un gradient de salinité de 0,5 à 0,05 mol/l, nous traçons la variation de la concentration en particules

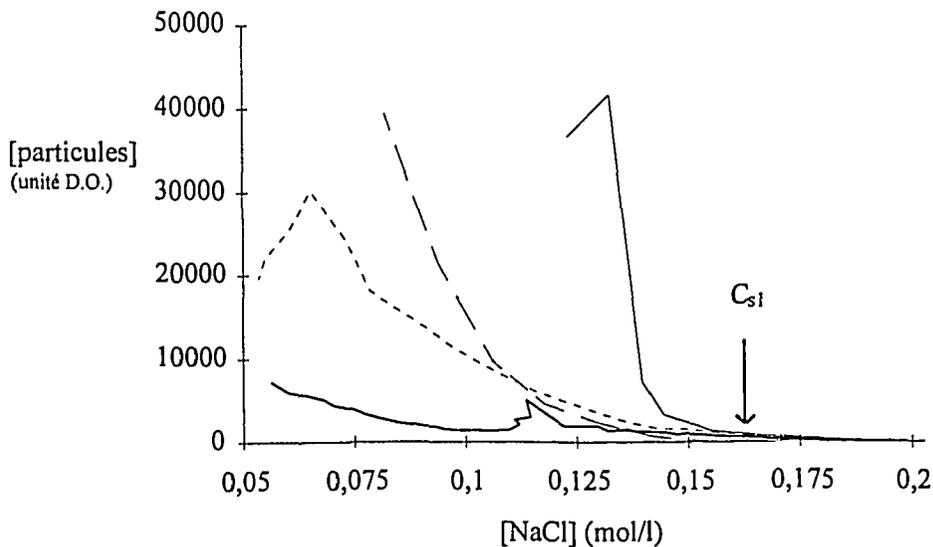


Figure 3.2: Influence de  $dC/dV$  sur la sortie de particules en fonction de la concentration en NaCl de la solution d'alimentation.

———  $dC/dV=0,237$  ca2 (colA3)      - - - -  $dC/dV=0,045$  cs10 (colA2)  
 - - - -  $dC/dV=0,0193$  dest66 (col20)      ———  $dC/dV=2,2 \cdot 10^3$  dest56 (col19)

en sortie de colonne en fonction de la concentration en NaCl à ce même moment (Figure 3.2). Pour des concentrations en sodium supérieures à  $0,16 (\pm 0,01)$  mol/l, les particules ne sortent pas de la colonne. A partir de cette concentration en sodium, les particules commencent à sortir quelle que soit la valeur  $dC/dV$  du gradient de salinité. Au fur et à mesure que la concentration en NaCl décroît, la concentration en particules en sortie de colonne augmente. Nous remarquons que plus  $dC/dV$  est faible, plus la concentration en particules en fonction de  $[NaCl]$  est élevée (§ III.1.1.3°). La 'bosse' de la courbe à faible  $dC/dV$  peut soit exister parce que des particules d'argile se sont collées temporairement sur la cellule de mesure de densité optique, soit être due à un phénomène physico-chimique (§ III.1.1.4°).

Nous appelons **concentration seuil**  $C_{s1}$ , la concentration en NaCl à laquelle les particules commencent à sortir.  $C_{s1}=0,16$  mol/l.

◆ Gradient de salinité à partir de 0,05 mol/l NaCl

Des expériences ont déjà été effectuées sur ces colonnes ( historique des colonnes annexe 7), mais la concentration de NaCl injectée n'a jamais été inférieure à 0,05 mol/l. Les colonnes sont équilibrées par une solution de NaCl 0,05 mol/l. Elles sont ensuite alimentées par une solution de concentration en NaCl décroissante de 0,05 mol/l à 0,025 ou 0,02 mol/l. Pour chaque expérience, nous imposons une valeur du gradient  $dC/dV$  différente. Au cours de cette étude,  $dC/dV$  varie d'un facteur 500 de  $7 \cdot 10^{-5}$  à  $10^{-2}$  mol/l/ $V_p$ .

Comme précédemment, nous traçons la variation de concentration en particules en sortie de colonne en fonction de la concentration en NaCl également en sortie (Figure 3.3). Lorsque la concentration en NaCl en sortie de colonne est comprise entre 0,05 mol/ et 0,035 mol/l, aucune sortie de particules n'est mesurée. Quand la concentration en NaCl en sortie atteint  $0,035 (\pm 0,002)$  mol/, les particules commencent à sortir. La concentration en particules en sortie de colonne augmente au fur et à mesure que la concentration en NaCl de la solution d'alimentation diminue, quelle que soit la valeur de  $dC/dV$ . Cette concentration est d'autant plus grande que la valeur de  $dC/dV$  est grande (§III.1.1.3°). Nous constatons à nouveau une concentration seuil  $C_{s2}$  en NaCl, concentration à laquelle les particules commencent à sortir quelle que soit la valeur  $dC/dV$  du gradient.  $C_{s2}=0,035$  mol/l.

Lors de ces expériences, nous avons examiné l'instant de sortie des particules dans un gradient décroissant de salinité en faisant varier le paramètre  $dC/dV$  d'un facteur 500. Nous avons effectué ces expériences pour deux domaines de concentration en NaCl: de 0,5 à 0,05 mol/l et de 0,05 mol/l à 0,025 ou 0,02 mol/l. Dans chaque domaine, quelle que soit la valeur de  $dC/dV$ , nous avons trouvé une concentration seuil  $C_s$ , à partir de laquelle les particules commencent à sortir.

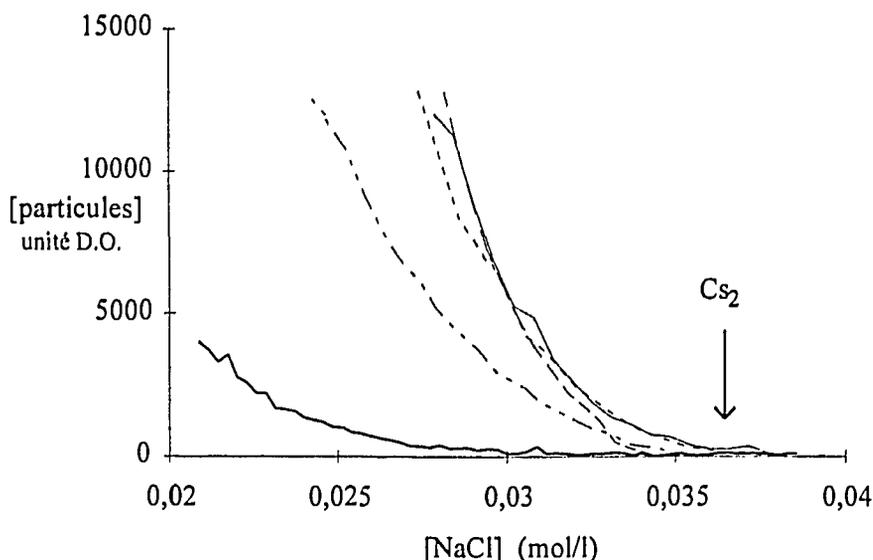


Figure 3.3: Influence de  $dC/dV$  sur la sortie de particules en fonction de la concentration en NaCl de la solution d'alimentation à partir de 0,05 mol/l.

—	$dC/dV=0,01$	cs13 (colA2)	- - -	$dC/dV=0,011$	grad25 (col6)
- - -	$dC/dV=0,0008$	grad23 (col3)	—	$dC/dV=0,00007$	dest58 (col19)
- - -	$dC/dV=0,0016$	grad35 (col9)			

**Résultat 1:** Les particules commencent à sortir quand la concentration en sodium à l'intérieur de la colonne atteint une des concentrations seuils. Ces concentrations seuil sont indépendantes de la valeur du gradient de salinité  $dC/dV$ ,  $dC/dV$  variant d'un facteur 500.

Nous discutons plus loin sur la présence et les valeurs des deux concentrations seuil (§ III.1.1.4°). Les légères variations des valeurs des concentrations seuil peuvent être dues à un phénomène hydrodynamique. Nous aborderons ce problème plus loin, lors d'expérience à différents débits (§ III.1.2.3°).

### 2° Quantité de particules et concentration finale du gradient

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à la quantité totale de particules qui sort lors d'une expérience type: alimentation de la colonne par une solution de concentration en NaCl décroissante, de gradient  $dC/dV$ , d'une concentration initiale  $C_i$  à une concentration finale  $C_f$ , puis alimentation par une solution de NaCl de concentration  $C_f$ . Nous avons fait deux sortes d'expériences.

- ◆ expériences à gradient  $dC/dV$  constant,  $C_f$  varie.

Ces expériences ont été faites avec le sable d'Entraigues sur deux petites colonnes (PC5 et PC6) de 9 mm de diamètre. Le lot d'argile utilisé n'est pas le même (§ II.2.2.2°), les valeurs des concentrations seuils en NaCl de la solution d'alimentation ne sont donc pas les mêmes que

précédemment. Les volumes poreux sont d'environ 0,55 ml (annexe 7). Ils sont déterminés, sur la colonne équilibrée en 0,5 mol/l, par un échelon de NaCl à 0,25 mol/l. La colonne est ensuite équilibrée en 0,1 mol/l NaCl.

Nous alimentons la première colonne par une solution de chlorure de sodium de concentration variant de 0,1 mol/l à 0,025 mol/l. La solution de NaCl d'alimentation de la seconde colonne varie de 0,1 mol/l à 0,001 mol/l. Dans les deux cas la valeur du gradient  $dC/dV$  est de  $2,1 \cdot 10^{-4}$  (mol/(l unité de  $V_p$ )). En sortie de colonne, nous mesurons les concentrations en NaCl et en particules suivant le volume élué (Figure 3.4).

Lors de la décroissance de salinité de 0,1 mol/l à 0,001 mol/l, les particules commencent à sortir à partir d'environ  $200 V_p$ . Ce volume correspond à une concentration seuil en NaCl. Ensuite la concentration en particules dans l'éluent augmente tant que la concentration de NaCl diminue. Lorsque la concentration en NaCl est maintenue constante, la concentration en particules décroît et finit par s'annuler. Lors du gradient de 0,1 mol/l à 0,025 mol/l sur une deuxième colonne, la courbe représentant les variations de concentrations en particules a la même allure: elle augmente à partir du même volume d'élution puis commence à diminuer lorsque la concentration en NaCl devient constante. Dans les deux cas, les particules commencent à sortir au même moment, donc à la même concentration en NaCl. Les courbes représentant la sortie des particules sont superposables tant que la concentration en NaCl de la solution injectée est la même.

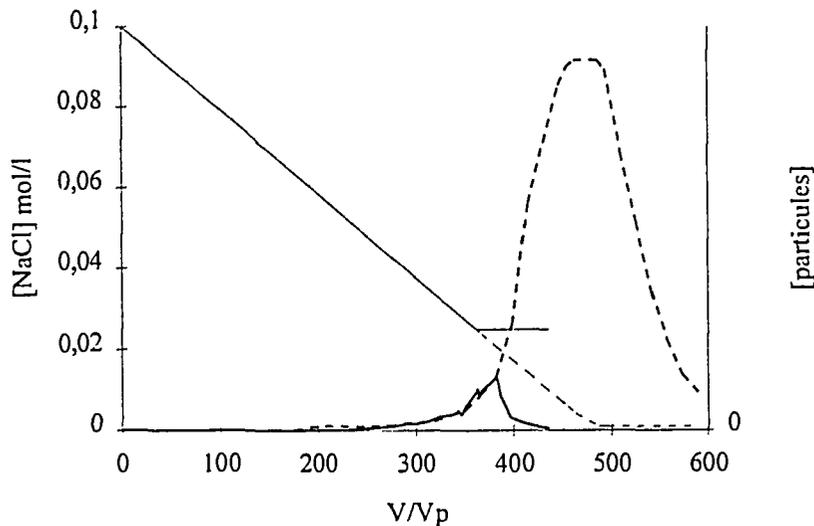


Figure 3.4: Influence de  $C_f$  sur la quantité de particules qui sortent de la colonne. Concentration en NaCl et en particules en sortie de colonne en fonction du volume élué exprimé en unité de volume poreux.

PC5	NaCl 0,1-->0,001 mol/l	—————	NaCl	—————	particules
PC6	NaCl 0,1-->0,025 mol/l	- - - - -	NaCl	- - - - -	particules

Résultat 2: Pour deux expériences types de même concentration initiale,  $C_i$ , en NaCl et de même taux de décroissance, la concentration finale,  $C_f$ , en NaCl fixe la quantité de particules qui sort.

♦ influence de la valeur du gradient sur la quantité de particules qui sortent: expériences à même  $C_f$ ,  $dC/dV$  varie

Nous imposons maintenant des valeurs différentes de gradient de décroissance de salinité d'une expérience à l'autre. Nous conduisons cette étude pour des décroissances de concentrations en NaCl de 0,5 à 0,05 mol/l ainsi que pour des concentrations en NaCl variant de 0,05 à 0,015 mol/l (historique des colonnes en annexe 7). Nous connaissons la quantité d'argile sortie lors de la décroissance de salinité en calculant l'aire sous la courbe représentant les variations de concentrations en particules en fonction du volume élué (annexe 8). Pour pouvoir comparer les quantités d'argile sortie lors de la décroissance de salinité sur les différentes colonnes, nous reportons cette quantité à la masse d'argile mise dans la colonne. Nous comparons la quantité d'argile (en aire D.O./g.) sortie lors des diverses expériences pour des chutes de concentrations en NaCl de 0,5 à 0,05 mol/l (figure 3.5) et de 0,05 à 0,015 mol/l (figure 3.6) en fonction de  $V_g$ .  $V_g$  est le volume élué lors du gradient de concentration,  $V_g = (C_i - C_f) / (dC/dV)$ . Nous reportons ici les valeurs obtenues pour des expériences effectuées en chlorure de sodium (pH=6,5), à débit de 1 ml/mn sur des colonnes contenant à l'origine de 0,4 à 0,5 g. d'argile.

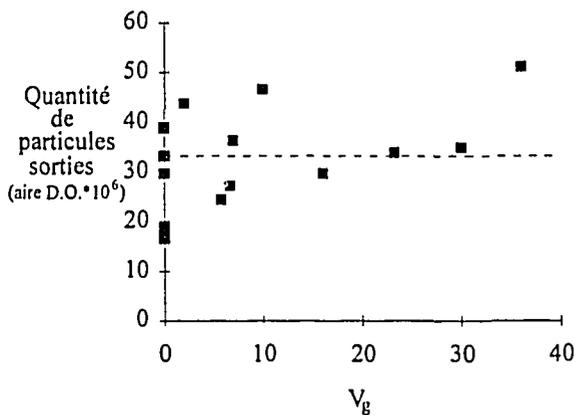


Figure 3.5: Quantité de particules sortie lors de la variation de la solution d'alimentation de NaCl de 0,5 mol/ à 0,05 mol/l en fonction du volume élué,  $V_g$ , pour passer de 0,5 à 0,05 mol/l

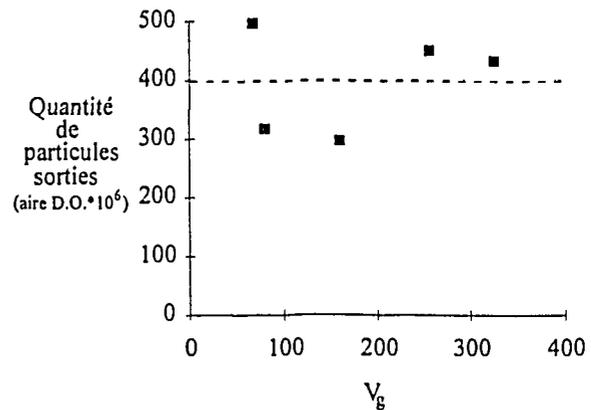


Figure 3.6: Quantité de particules sortie lors de la variation de la solution d'alimentation de NaCl de 0,5 mol/ à 0,05 mol/l en fonction du volume élué,  $V_g$ , pour passer de 0,05 à 0,015 mol/l.

Suivant les expériences,  $V_g$  est différent. La quantité de particules est exprimée en unité arbitraire qui correspond aux valeurs fournies par le détecteur U.V. (annexe 3)

Les aires représentant la quantité de particules sorties quand NaCl diminue  $C_i$  à  $C_f$  pour différentes valeurs de  $V_g$  sont dispersées autour d'une valeur moyenne (Figures 3.5 et 3.6). La dispersion ne semble pas dépendre de la valeur de  $V_g$ . Nous l'attribuons à la différence de remplissage

des colonnes, à des problèmes liés au dépôt de particules sur les parois de la cellule de détection U.V. qui mesure la concentration en particules dans l'éluent, aux incertitudes sur le calcul de l'aire du pic: estimation de la ligne de base, de pics parasites.

Lorsque nous comparons la quantité de particules sorties entre 0,5 et 0,05 mol/l (Figure 3.5) et entre 0,05 et 0,015 mol/l (Figure 3.6), cette quantité diffère d'un facteur 13.

Résultat 3: Lors de la décroissance de salinité de la solution d'alimentation de concentrations initiale,  $C_i$ , et finale,  $C_f$ , fixées, la quantité de particules qui sortent est indépendante de la valeur du gradient.

### 3° Concentration en particules et valeur du gradient de NaCl

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que:

- les particules commencent à sortir à partir d'une concentration seuil en NaCl (Résultat 1).
- que la quantité de particules qui sortent est fixée par la valeur de la concentration finale en NaCl. Cette quantité est indépendante du temps et du volume mis pour passer de  $C_i$  à  $C_f$  (Résultats 2 et 3)

Donc pour un gradient de NaCl de mêmes concentrations initiale et finale, la même quantité de particules va sortir. Par conséquent, si le volume d'éluent ( $V_g$ ) utilisé pour passer de  $C_i$  à  $C_f$  est plus grand, les particules vont être plus diluées au sein de la solution. Ceci signifie que la concentration en particules dans l'éluent dépend de la valeur  $dC/dV$  du gradient ( $dC/dV=(C_i-C_f)/V_g$ ).

C'est effectivement ce qui se passe. Nous reprenons les figures 3.2 et 3.3 qui représentent les variations de la concentration en particules en sortie de colonne en fonction de la concentration en NaCl au même moment, pour des colonnes alimentées par des gradients de salinité de valeur différente. Nous constatons que pour une valeur [NaCl] donnée, la concentration en particules en sortie de colonne est d'autant plus élevée que la valeur du gradient d'alimentation est élevée.

Résultat 4: La concentration en particules en sortie de colonne dépend de la valeur,  $dC/dV$ , du gradient d'alimentation de la colonne.

Cependant la loi de dépendance n'est pas simple et fera l'objet de la modélisation de la sortie de particules (§ III.2.2).

### 4° Synthèse et discussion sur les observations précédentes

Dans les paragraphes précédents, nous avons appris à maîtriser la sortie des particules:

- le moment où les particules sortent en choisissant l'instant où la concentration en NaCl atteint une concentration seuil  $C_s$ .
- la quantité totale de particules qui sort en choisissant la concentration finale,  $C_f$ .
- la concentration des particules en sortie de colonne en fixant la valeur  $dC/dV$  du gradient de concentration en NaCl de la solution d'alimentation de la colonne.

Nous pouvons tirer d'autres renseignements des expériences faites sur le transport de particules dans un gradient de salinité. Lors de cette étude, nous avons fait le parallèle entre deux domaines de concentration de NaCl: de 0,5 à 0,05 mol/l et de 0,05 à 0,015 mol/l. Dans chacun de ces domaines, nous avons trouvé une concentration seuil en NaCl. Nous nous attendions à trouver une concentration seuil à partir de laquelle les particules commencent à sortir, concentration correspondant à la concentration critique de coagulation (§ 1.3) des études en batch. Par contre la présence d'une seconde concentration seuil est moins attendue.

La plupart des expériences (historique annexe 7) sont faites en alimentant la colonne par une solution de NaCl dont la concentration varie de 0,5 à 0,05 mol/l suivi d'un plateau à 0,05 mol/l puis d'un gradient de 0,05 à 0,02 (ou 0,015) mol/l. Pour vérifier que cette seconde concentration seuil n'est pas due à l'inertie de la colonne après l'alimentation de la colonne par un plateau de concentration en NaCl, nous avons fait des expériences en supprimant ce plateau. Lors d'une variation continue ( $dC/dV$  est constant sur toute la durée de l'expérience) de la concentration de la solution d'alimentation de 0,2 mol/l à 0,015 mol/l (expérience dest68 sur col21, Figure 3.7), nous observons effectivement deux pics de sortie de particules. Le premier pic correspond bien à la concentration seuil de 0,16 mol/l, il s'annule lorsque la concentration en NaCl atteint 0,05 mol/l. Le second pic correspond bien à la

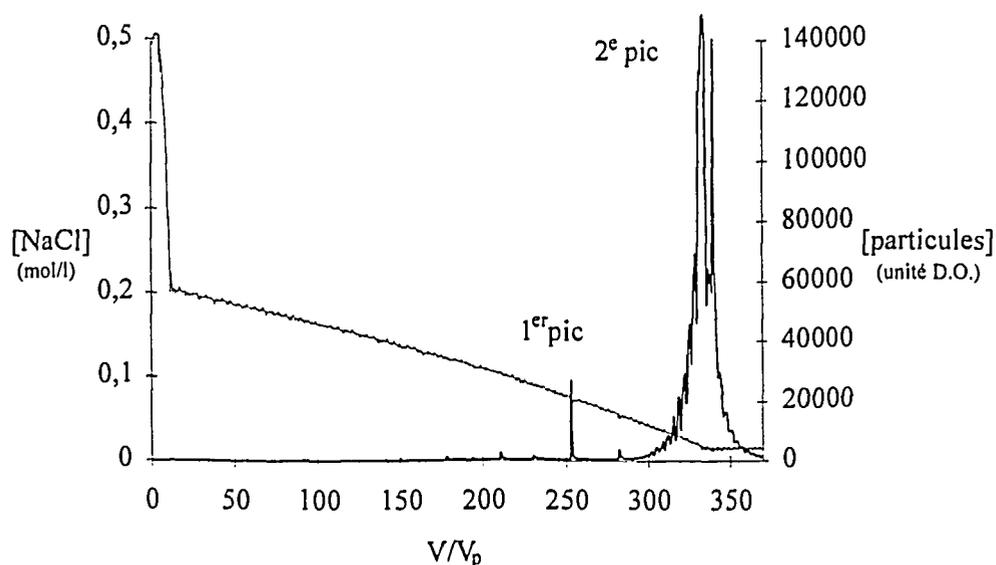


figure 3.7: Mise en évidence directe des deux concentrations seuil  $C_{s1}$  et  $C_{s2}$ , elles correspondent à chacun des pics. Gradient de NaCl de 0,2 à 0,015 mol/l en  $336 V_p$ . expérience dest68 (col21)

————— NaCl                      ————— particules

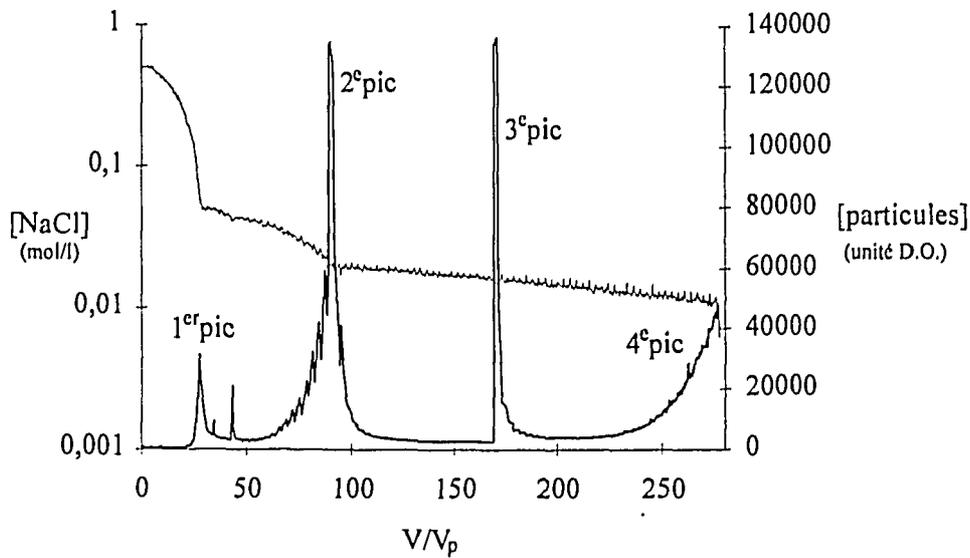


figure 3.8: Recherche de nouvelles concentrations seuil en NaCl. col 20, dest66, gradients de NaCl de 0,5 à 0,05 mol/l en 23  $V_p$  puis de 0,05 à 0,02 mol/l en 62  $V_p$  et de 0,02 à 0,01 mol/l en 197  $V_p$

————— NaCl                      ————— particules

concentration seuil de 0,035 mol/l, il s'annule lorsque la concentration en NaCl devient constante. L'aire du premier pic est beaucoup moins importante (facteur 13) que celle du second (§III.1.1.2°).

D'après ces observations, nous voyons qu'il existe plusieurs domaines de concentrations en NaCl où les particules d'argile sont capables de sortir de la colonne. Pour mieux observer ces différents domaines de déstabilisation et pour obtenir des concentrations en particules du même ordre de grandeur lors des différentes sorties, nous faisons une nouvelle expérience en imposant des valeurs,  $dC/dV$ , du gradient différentes suivant les domaines de concentrations de NaCl. Lorsque la concentration en NaCl de la solution d'alimentation passe de 0,5 à 0,05 mol/l, la quantité de particules disponibles à la migration est plus faible que lorsqu'elle passe de 0,05 à 0,015 mol/l (Figures 3.5 et 3.6). Au début de la décroissance de salinité (de 0,5 à 0,05 mol/l NaCl), nous ferons décroître  $[NaCl]$  en un volume,  $V_g$ , inférieur à celui choisi par la suite (concentrations en NaCl inférieures à 0,05 mol/l). Ainsi, nous faisons une expérience (dest66 sur col20) où la solution d'alimentation varie de 0,5 à 0,05 mol/l en 23  $V_p$ , de 0,05 à 0,02 mol/l en 62  $V_p$  et de 0,02 à 0,01 mol/l en 197  $V_p$  (Figure 3.8). Le premier pic est situé entre 0,16 mol/l et 0,05 mol/l. Le second pic sort entre 0,035 mol/l et 0,02 mol/l. Un troisième pic apparaît aux alentours de 0,016 mol/l. Ce pic a une allure différente des deux précédents: il a une montée brutale, la cellule de l'U.V. est saturée et sa descente est également brutale. Lors de plusieurs expériences de ce type (cf Figure 3.14) nous retrouvons un pic ayant cette forme. Cependant la valeur en NaCl à laquelle il est situé diffère suivant les expériences. Nous n'exploitons pas ce pic. Un début de quatrième pic apparaît à une concentration en NaCl de 0,011 mol/l. Ensuite, il y a eu une augmentation de pression à l'alimentation déclenchant l'arrêt des pompes indiquant un début de colmatage.

Le premier domaine de déstabilisation a comme borne supérieure la première concentration seuil: 0,16 mol/l ( $\pm 0,01$ ). La quantité de particules qui sortent lors de la décroissance de salinité de 0,5 à 0,05 mol/l suivi d'un plateau à 0,05 mol/l et la quantité de particules représentée par l'aire du premier pic lors de la chute continue de salinité de 0,5 mol/l à une concentration inférieure à 0,05 mol/ sont les mêmes. Nous considérons donc que la borne inférieure du premier domaine de déstabilisation est égale à 0,05 mol/l.

Le deuxième domaine de déstabilisation a comme borne supérieure la seconde concentration - seuil: 0,035 mol/l ( $\pm 0,002$ ) (Figure 3.3). La quantité de particules sorties lors de la chute de concentration en NaCl de 0,05 à 0,02 mol/l est inférieure à celle obtenue lors de la diminution de la concentration en NaCl de 0,05 mol/ à une concentration inférieure à 0,02 mol/l. La borne inférieure de ce second domaine est donc inférieure à 0,02 mol/l. Lorsque la colonne est alimentée par une solution de concentration en NaCl diminuant de 0,05 à 0,015 mol/l avec un volume d'élution  $V_g$  suffisamment grand (par exemple dest66 sur col20 ou dest119 sur col31), la concentration en particules s'annule pour une valeur de concentration en NaCl de 0,019 mol/l ( $\pm 0,0005$ ) (Figure 3.9). Nous prenons cette valeur comme borne inférieure du deuxième domaine de déstabilisation.

Le troisième domaine de déstabilisation des particules a comme borne supérieure une concentration en NaCl de 0,012 mol/l. Nous ne pouvons pas descendre plus bas en concentration de NaCl en vue d'étudier cette nouvelle zone de sortie de particules. En effet, dans nos conditions

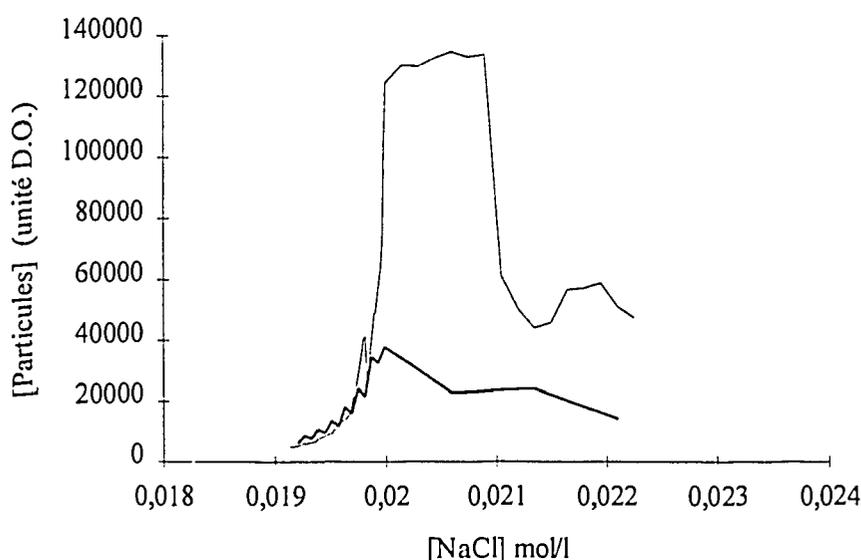


Figure 3.9: Mise en évidence de la borne inférieure du deuxième domaine de déstabilisation. Variations de concentration en particules en sortie de colonne en fonction de la concentration en NaCl au même instant. Partie d'expérience où la concentration en NaCl en sortie de colonne est comprise entre 0,022 et 0,019 mol/l lors de l'alimentation de la colonne par une solution dont la concentration en NaCl diminue de 0,05 à 0,02 mol/l en  $62 V_p$  (dest66) ou en  $80 V_p$  (dest119), puis de 0,02 à 0,01 mol/l en  $197 V_p$  (dest66) ou en  $254 V_p$  (dest 119).

— dest 66 (col20)

— dest 119 (col31)

expérimentales habituelles (débit 1 ml/mn, milieu NaCl à pH=6,5,  $V_p=3\pm 0,5$  ml) lorsque la concentration en NaCl atteint 0,01 mol/l, la colonne se colmate (§ III.1.2.5°). Il peut donc exister d'autres domaines de déstabilisation à des concentrations en NaCl inférieures.

Pour détecter les différents pics, la colonne doit être alimentée par une solution dont la valeur du  $dC/dV$  gradient de concentration est suffisamment faible. Si la valeur du gradient est trop élevée, les pics se confondent. En alimentant les colonnes par des gradients de concentration encore plus faible, on pourrait trouver des sous-domaines.

Nous avons donc défini deux domaines de concentrations en NaCl dans lesquels nous pouvons effectuer nos expériences. Chacun de ces domaines est caractérisé par une borne supérieure et une borne inférieure de concentration en NaCl (Tableau 3.3). Lorsque la concentration en NaCl à l'intérieur de la colonne se trouve dans un de ces domaines, une déstabilisation des particules est possible.

NaCl pH=6,5	borne supérieure mol/l	borne inférieure mol/l
domaine 1	0,16	0,05
domaine 2	0,035	0,019
domaine 3	0,012	?
?	?	?

Tableau 3.3: bornes supérieure et inférieure des différents domaines de concentration en NaCl où une déstabilisation des particules est possible.

Ayant déterminé l'existence de plusieurs domaines de déstabilisation de l'argile, il nous semble intéressant d'estimer la proportion d'argile qui sort dans ces différents domaines. Pour cela, nous allons tracer la quantité de particules qui sortent lors de l'alimentation de la colonne par une solution de concentration en NaCl décroissante en fonction de sa concentration finale en NaCl atteinte par la solution. Ces valeurs de mesure sont récapitulées en annexe 8, elles sont (comme pour l'étude du §III.1.1.2°) rapportées à 1 gramme d'argile dans la colonne.

♦ domaine 1: de 0,16 mol/l à 0,05 mol/l en NaCl. Nous reportons sur la figure 3.10, la quantité de particules sorties lors de l'alimentation de la colonne par une solution de NaCl dont la concentration diminue de 0,5 à 0,05 mol/l en fonction de la concentration finale en NaCl, soit 0,05 mol/l. Ces valeurs sont celles déjà utilisée au § III.1.1.2° sur la figure 3.5. Les expériences sur les colonnes 14, 17 et 18 donnent des valeurs de quantités de particules sorties lors de la diminution de concentration en NaCl de la solution d'alimentation de 0,5 mol/l à 0,1 et 0,075 mol/l.

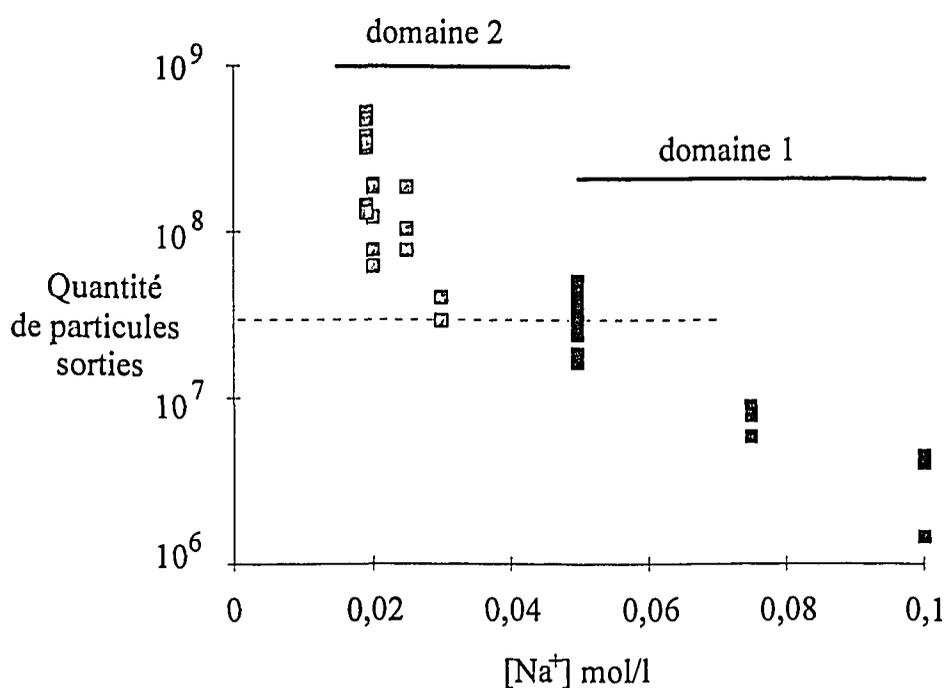


Figure 3.10: Quantité de particules (aire D.O./g.) sorties de la colonne en fonction de la concentration [NaCl] minimale de la solution d'alimentation. Visualisation des domaines 1 (■) et 2 (⊠).

♦ domaine 2: de 0,035 mol/l à 0,019 mol/l. Sur la figure 3.10; nous reportons la quantité totale de particules sorties lors de la diminution de la concentration en NaCl de la solution d'alimentation entre 0,5 mol/l et Cf en fonction de Cf. Pour certaines colonnes, nous n'avons pas de valeur d'aire pour les concentrations supérieures à 0,05 mol/l. Dans ce cas, nous prenons la valeur moyenne de 30 000 000 quantité de particules/g comme quantité de particules sorties entre 0,5 et 0,05 mol/l.

La figure 3.10 reprend les constatations expérimentales effectuées auparavant. Elle indique les deux premiers domaines de NaCl où des particules d'argile peuvent être déstabilisées et la quantité d'argile qui sort en fonction de la concentration finale en NaCl de la solution d'alimentation.

Nous avons mis en évidence plusieurs domaines distincts de concentration de NaCl. Chacun de ces domaines correspond à la déstabilisation d'une certaine quantité d'argile. Ceci signifie que toutes les particules ne sortent pas à la même concentration de NaCl. Nous introduisons la notion de quantité de particules disponibles,  $P_d$ . Il s'agit de la quantité de particules susceptibles de sortir de la colonne lors de la chute de salinité de la solution d'alimentation, cette quantité est fonction de la concentration en NaCl:  $P_d=f(\text{Na})$ .  $P_d(C_i)-P_d(C_f)$  est la quantité de particules disponibles à la migration lors de la diminution de la concentration en NaCl de la solution d'alimentation de  $C_i$  à  $C_f$ . La colonne est épuisable, c'est à dire qu'une fois cette quantité de particules disponibles sortie, si la même chute de concentration en NaCl se reproduit, aucune particule ne sortira. Les différents domaines de déstabilisation des particules peuvent correspondre à différentes tailles, différentes populations de

particules...Nous approfondissons ce point dans la partie suivante où nous faisons varier d'autres paramètres expérimentaux.

Lorsque la chute de salinité de la solution d'alimentation est suivie d'un plateau de concentration en NaCl (expérience type), le pic de sortie des particules comporte une traînée. Ceci indique que le phénomène de déstabilisation n'est pas instantané. Il existe une interaction entre les particules et le milieu poreux autre que le phénomène de déstabilisation. Nous pouvons faire plusieurs hypothèses sur l'origine de cette interaction: équilibre entre particules en solution et particules fixées, cinétique de - désorption, recapture, phénomènes hydrodynamiques.

Résultat 5: La prise en compte du seul phénomène de déstabilisation des particules d'argile ne suffit pas pour rendre compte du transport des particules dans un gradient de salinité. Il faut faire appel à d'autres phénomènes introduisant des limites cinétiques à la migration des particules.

En conclusion, nous avons montré que pour une colonne de longueur donnée et pour un milieu poreux contenant un pourcentage d'argile donné, il est possible de contrôler la sortie des particules en alimentant la colonne par une solution de concentration en NaCl décroissante. La quantité de particules d'argile qui sortent de la colonne est alors principalement gouvernée par la concentration de la solution de NaCl injectée. D'autres phénomènes peuvent intervenir, phénomènes qui soit ne sont pas prépondérants dans les conditions expérimentales où l'étude a été menée, soit ne dépendent pas des paramètres que nous avons fait varier dans cette première partie de l'étude. Pour cette raison, nous allons étendre l'étude à d'autres conditions expérimentales.

### III.1.2 Validité de l'interprétation dans d'autres conditions expérimentales

Dans la partie précédente, nous avons fait varier la concentration en sodium et la valeur  $dC/dV$  du gradient de décroissance de salinité. Le transport de particules dans un milieu poreux dépend des comportements mécaniques et physico-chimiques des particules.

Le comportement mécanique des particules au sein de la solution et du milieu poreux est probablement lié à la concentration en particules, au rapport entre taille de particules et diamètre de pore, à la longueur du milieu poreux. Pour ces raisons, nous allons faire des expériences en faisant varier la longueur du milieu poreux ou la proportion d'argile.

Outre la concentration et la nature de l'ion principal en solution les interactions physico-chimiques sont certainement liées au pH. Lorsque nous ferons des injections de neptunium, nous serons amenés (§ II.1.3.d) à injecter des solutions de carbonates. Nous allons étendre le domaine expérimental à des pH plus basiques.

Nous consacrerons un dernier paragraphe à nos remarques sur le colmatage des colonnes.

1° Variation de la proportion d'argile dans la colonne

Généralement, nous utilisons comme milieu poreux un mélange de 5 % massique en argile. Nous avons également fait des expériences avec un mélange à 1,14 % (col 25, col 26).

Nous examinons d'abord l'allure de la courbe représentant les variations de concentration des particules dans l'éluant au cours de l'expérience effectuée pour un milieu poreux 1,14% massique en argile. Nous retrouvons la présence des deux pics situés à des concentrations en NaCl de 0,05 mol/l et 0,02 mol/l. Par contre, le second pic est moins important que le premier (Figure 3.11). Nous comparons maintenant les expériences effectuées à 1,14% et 5% massique. La concentration en NaCl de la solution d'alimentation décroît à même  $dC/dt$  pour les deux colonnes de volumes poreux légèrement différents. Pour effectuer cette comparaison, nous avons tracé les variations de concentration de NaCl et de particules en fonction du temps. Pour comparer l'intensité des pics de sortie des particules, nous avons rapporté les concentrations de particules de la colonne à 1,14% (col 27) à la colonne à 5% (col 20) en tenant compte des masses respectives de chaque colonne.

Les premiers pics de sortie de particules sont pratiquement superposés, par contre le second pic à 1,14% massique est nettement inférieur au second pic à 5% massique. Entre les deux expériences la quantité d'argile change dans les colonnes. Dans l'expérience à 1,14% massique, les concentrations de l'argile en solution sont donc inférieures, le milieu poreux contient moins d'argile. Les interactions

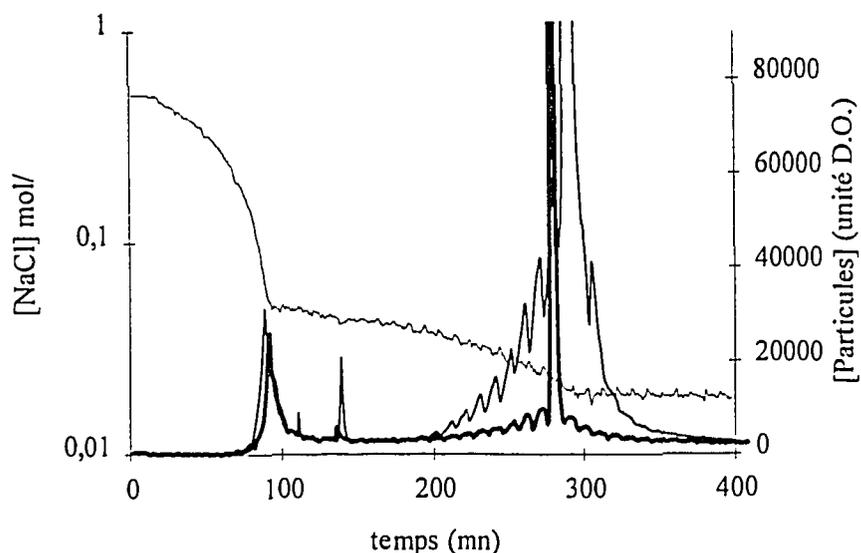


figure 3.11: Influence du pourcentage d'argile dans la composition du milieu poreux. Variations de la concentration en particules lors de l'alimentation de la colonne par une solution de NaCl variant de 0,5 à 0,05 mol/l en 75 mn puis de 0,05 à 0,02 mol/l en 200 mn et de 0,02 à 0,01 mol/l en 635 mn.

— NaCl                      ——— particules, expérience avec 5% d'argile                      dest66 (col20)  
 - - - - - particules\*5/1,14 expérience avec 1,14% d'argile                      dest83 (col26)

sable - argile et argile - argile peuvent être différentes.

Résultat 6: Lors de la décroissance de salinité, la proportion d'argile dans le milieu poreux influence sur le deuxième pic de sortie de particules et pratiquement pas sur le premier pic.

Ceci tendrait à montrer que les deux pics de sortie de particules ne sont pas seulement dus à des différences de tailles ou de nature de particules mais également à des arrangements ou des comportements hydrodynamiques différents dans la colonne.

### 2° Influence de la longueur du milieu poreux

Pour examiner l'influence de la longueur de la colonne sur la sortie de particules, une colonne de volume poreux de 11,8 ml (col 27) est confectionnée. Cette colonne est alimentée par une solution de NaCl de concentration décroissante. Ces variations de concentrations, exprimées en unité de volume poreux, sont identiques à celles imposées à la colonne col20 de  $V_p=3,2$  ml. Nous comparons la sortie de particules dans les deux cas (figure 3.12).

Les pics sortent à la même concentration de NaCl. Par contre, pour la grande colonne, les pics sont plus étroits. La concentration initiale en argile dans le volume poreux est la même dans les deux cas. La quantité de particules sorties (annexe 8), rapportée au volume poreux de la colonne (aire des pics),

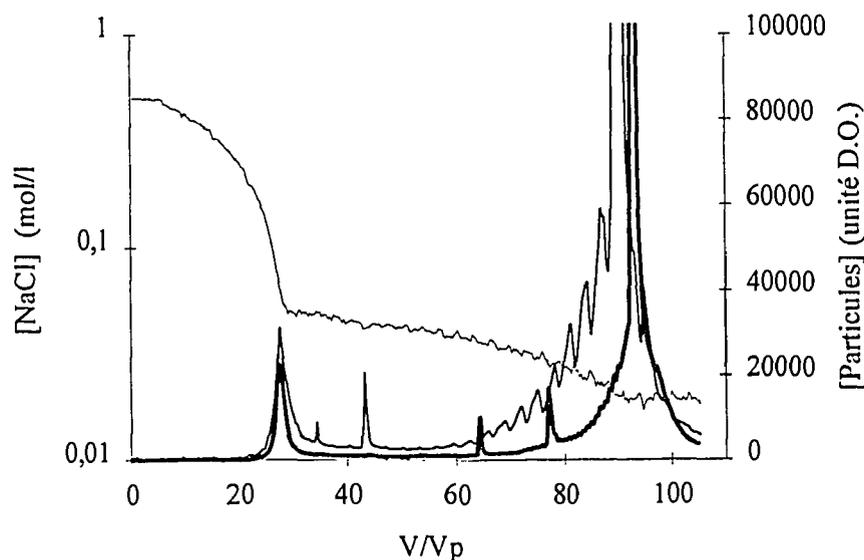


figure 3.12: Influence de la longueur du milieu poreux. Variations de la concentration en particules en sortie de colonne lors de son alimentation par une solution de NaCl dont la concentration varie de 0,5 à 0,05 mol/l en  $26 V_p$  puis de 0,05 à 0,02 mol/l en  $69 V_p$  et de 0,02 à 0,01 mol/l en  $220 V_p$

NaCl
  particules,  $V_p=2,3$  ml    col20 (dest66)
  particules,  $V_p=11,8$  ml    col27 (dest85)

est inférieure quand le milieu poreux est plus long. Elle est 1,8 fois plus importante pour les premier et deuxième pics de sortie de la petite colonne que pour ceux de la colonne à long milieu poreux. Le milieu poreux joue donc le rôle d'un filtre. Lorsqu'une solution passe dans un milieu filtrant, l'efficacité du filtre dépend entre autres de sa longueur (§ 1.2.2). Dans la grande colonne, il est plus long. On peut donc attribuer la modification du pic de sortie à un effet de filtration.

|| Résultat 7: La longueur du milieu poreux semble influencer par filtration sur la quantité de particules qui sort par contre elle n'influe pas sur les concentrations seuils de sodium.

### 3° Influence du débit

La comparaison d'expériences effectuées à différents débits apporte des renseignements sur le caractère cinétique des interactions entre soluté ou particules et milieu poreux. Les expériences effectuées jusqu'ici ont été faites au même débit, les variations de concentrations en NaCl en fonction du volume élué étaient proportionnelles aux variations en fonction du temps.

$$V = Q t \implies \frac{dC}{dt} = Q \frac{dC}{dV}$$

Pour pouvoir comparer les expériences à différents débits (sur des colonnes de même volume poreux), les variations de concentration en NaCl de la solution d'alimentation seront imposées soit à volume d'élué constant ( $dC/dV = \text{cte}$  donc  $dC/dt$  différent d'une expérience à l'autre), soit à temps constant ( $dC/dt = \text{cte}$  donc  $dC/dV$  différent d'une expérience à l'autre).

#### ◆ expériences à même $dC/dV$

La concentration en NaCl de la solution d'alimentation de la colonne varie de 0,05 à 0,02 mol/l en 10 ml (pic2). Cette expérience est faite sur différentes colonnes à des débits de 1 ml/mn, 0,3 ml/mn, 0,1 ml/mn (figure 3.13)

Plus le débit est faible, plus les particules commencent à sortir 'tôt', c'est à dire à des concentrations en sodium plus élevées. Ensuite, les courbes représentant les variations de concentrations en particules ont la même pente, elles sont simplement décalées.

Ces expériences sont faites à  $dC/dV$  constante donc à  $dC/dt$  variable.

Les débits sont différents d'un facteur 10,  $dC/dt$  varie également de ce facteur. Pour des variations supérieures de  $dC/dt$  (variation jusqu'à un facteur 500) mais à débit constant (§ III.1.1.1°), nous n'avons pas observé de changement de la concentration seuil en NaCl de sortie des particules. C'est donc la variation de débit qui est la cause de la variation de la concentration seuil.

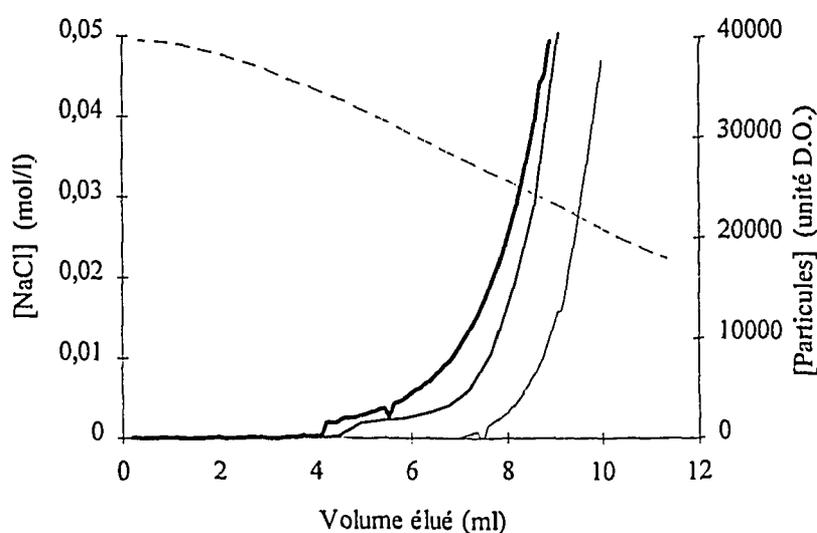


figure 3.13: Influence du débit d'alimentation de la colonne à même  $dC/dV$  sur le pic 2. Variations de la concentration en particules en sortie de colonne lors de l'alimentation de la colonne par une solution de NaCl dont la concentration varie de 0,05 à 0,02 mol/l en 10 ml, pour différents débits.

----- NaCl      particules      ———— 1 ml/mn col6 (grad25)  
 ———— 0,03 ml/mn col11 (grad39)  
 ———— 0,01 ml/mn col7 (grad30)

◆ expériences à même  $dC/dt$

Les expériences suivantes sont faites en alimentant la colonne par une solution de NaCl dont la concentration diminue à même  $dC/dt$  quel que soit le débit d'alimentation. Nous supposons que la quantité de particules qui sortent lors de la chute de concentration de  $C_i$  à  $C_f$  est la même quel que soit le débit d'alimentation. Lorsque le débit d'alimentation diminue, le volume d'élué pour passer de  $C_i$  à  $C_f$  va donc diminuer (expériences à même  $dC/dt$  constant) alors que la quantité de particules qui sortent est la même. Nous prévoyons donc que la concentration en particules dans l'élué va augmenter lorsque le débit d'alimentation est diminué. Nous devons donc imposer des valeurs de  $dC/dt$  qui permettent de différencier les pics de concentrations de particules en sortie de colonne (§ III.1.1.4°) et d'obtenir des concentrations en particules dans la gamme de détection de la cellule de mesure quel que soit le débit imposé. La concentration de NaCl passe de 0,5 à 0,05 mol/l en 75 mn, de 0,05 à 0,02 mol/l en 200 mn et de 0,02 à 0,01 mol/l en 635 mn.

Lors des expériences effectuées (figure 3.14) à débits différents et à même  $dC/dt$ , nous constatons que les concentrations en particules augmentent tandis que le débit diminue. Ces augmentations sont particulièrement sensibles sur la descente du deuxième pic de sortie des particules ainsi que sur la montée du troisième. Le premier pic représentant la variation de concentration de particules dans l'élué en fonction du temps est semblable dans les trois cas. La quantité de particules sortie dans le

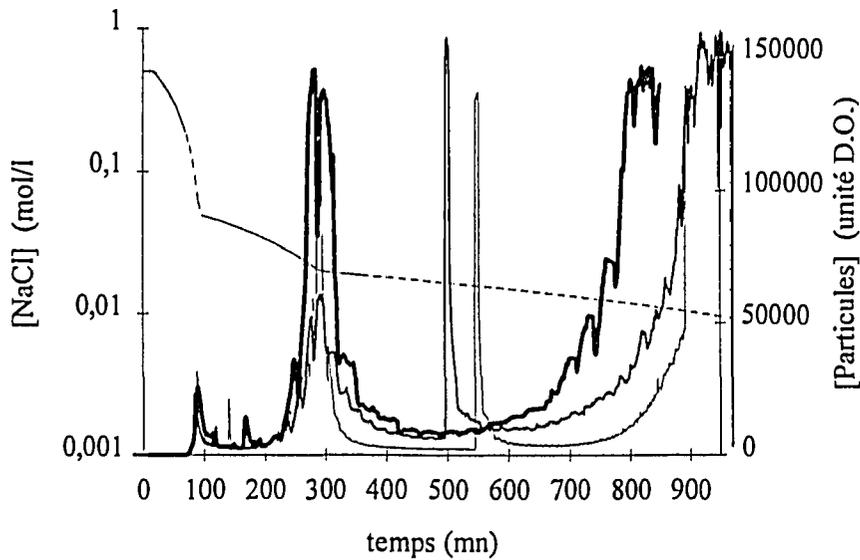


figure 3.14: Influence du débit d'alimentation sur des expériences à même  $dC/dt$ . Variations de la concentration en particules en sortie de colonne lors de la variation de la concentration en NaCl de la solution d'alimentation de 0,5 à 0,05 mol/l en 75 mn puis de 0,05 à 0,02 mol/l 200 mn et de 0,02 à 0,01 en 635 mn, pour différents débits.

----- NaCl      particules      ————— 1 ml/mn grad25 (col6)  
 ————— 0,5 ml/mn dest73 (col22)  
 ————— 0,3 ml/mn dest77 (col24)

premier domaine de déstabilisation varie donc. La quantité de particules sortie au deuxième pic est la même pour les trois débits. Ces différences de comportement entre le premier et le deuxième pic de concentration de particules ont déjà été observées lors d'expériences où le pourcentage d'argile dans le milieu poreux (§ III.1.2.1°) varie.

Résultat 8: La variation du débit d'alimentation de la colonne ne modifie pas le comportement global de sortie des particules. La légère précocité de la sortie de particules lors des faibles débits lors de gradient de concentration à  $dC/dV$  constant semble cependant indiquer la présence d'un phénomène hydrodynamique.

#### 4° Milieu basique

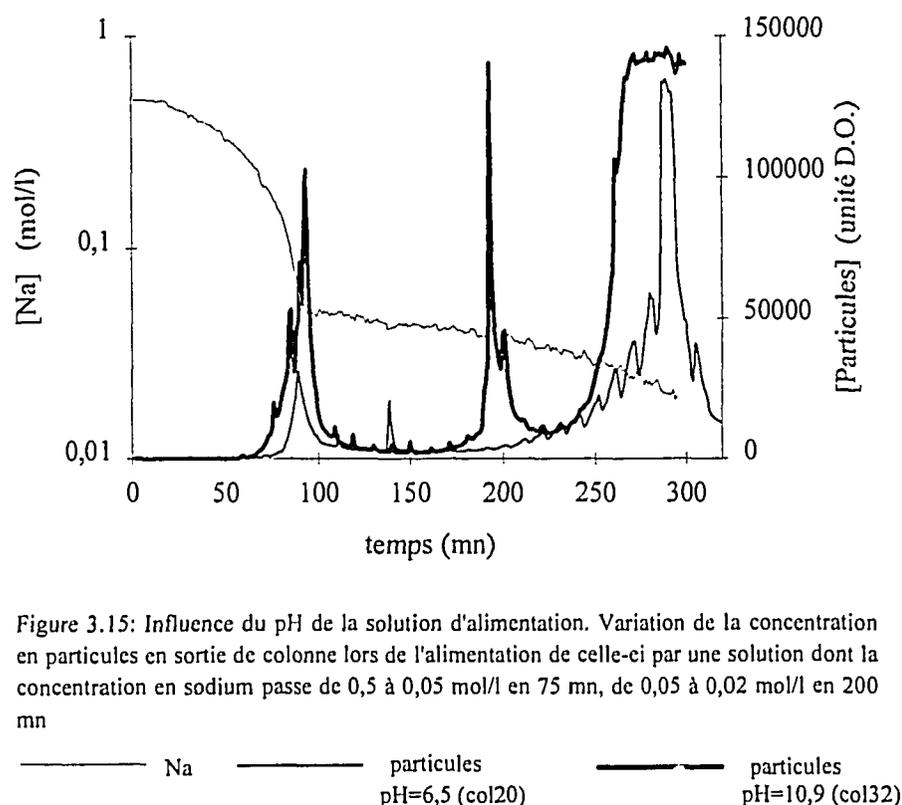
Lors de l'étude du transport de neptunium en présence de particules, nous aurons besoin (§ II.1.3.d) d'utiliser des solutions en milieu carbonates. Nous voulons donc savoir préalablement si les concentrations seuil de NaCl, la quantité de particules et les concentrations en particules dans l'éluent restent du même ordre de grandeur. Des changements sont attendus puisque la déstabilisation des particules dépend des charges de surface qui sont elles-mêmes dépendantes du pH de la solution.

◆ Gradient de salinité de 0,5 à 0,02 mol/l en sodium à pH 10,9

La colonne (col32) est équilibrée par une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1 mol/l;  $\text{NaCl}$  0,3 mol/l dont le pH est de 10,9. Elle est ensuite alimentée par une solution dont la concentration en  $\text{Na}^+$  diminue. Cette décroissance est réalisée par le mélange de la solution d'équilibrage et d'eau. La concentration en  $\text{Na}^+$  passe de 0,5 à 0,05 mol/l en 75 mn, puis de 0,05 à 0,02 mol/l en 200 mn. La figure 3.15 représente les variations de concentration en sodium et en particules en sortie de colonne. Nous comparons le résultat de cette variation de concentration à pH 10,9 avec l'expérience effectuée sur une autre colonne (col20) à pH 6,5. La variation de concentration en sodium imposée est la même.

- Lors de la décroissance de concentration en  $\text{Na}^+$  en milieu carbonate (pH=10,9), la courbe de sortie de particules présente les deux pics à 0,05 et 0,02 mol/l comme en milieu  $\text{NaCl}$  à pH 6,5. Cependant, les concentrations en particules sont plus élevées et les concentrations seuil en sodium de sortie des particules semblent légèrement augmenter (annexe 9). La quantité de particules qui sort est donc plus importante en milieu basique. Nous retenons que pour nos expériences en milieu basique, les valeurs ( $dC/dV$ ) des gradients décroissants de sodium doivent être plus faibles pour éviter de saturer la cellule de détection des concentrations en particules (cellule U.V.) mais que les concentrations seuils de sodium sont du même ordre de grandeur.

Résultat 9: En milieu basique, le comportement du milieu poreux soumis à une chute de salinité est globalement le même. Cependant les concentrations seuil en  $\text{Na}^+$  et la quantité de particules qui sortent de la colonne sont supérieures par rapport à un milieu  $\text{NaCl}$  de pH 6,5.



5° Colmatage

Lors de leur migration, les particules d'argile peuvent boucher le milieu poreux. Au fur et à mesure que le nombre de pores bouchés augmente, la pression fournie par la pompe pour alimenter la colonne à débit constant augmente. Lorsque la pression dépasse 1 MPa, nous considérons que le milieu poreux est colmaté. Pour pouvoir étudier la migration des particules, nous cherchons à éviter que les colonnes se colmatent rapidement. Pour cette raison, nous avons choisi de mettre un faible pourcentage d'argile dans le milieu poreux, d'imposer des variations de concentration en NaCl - modérées évitant des concentrations de particules en solution élevées. Malgré ces précautions, beaucoup de colonnes se colmatent, nous présentons ici les observations effectuées sur ce phénomène.

Pour les colonnes alimentées par une solution de NaCl de concentration toujours décroissante, c'est à dire sans plateau de concentration, le colmatage survient lorsque la concentration en NaCl atteint 0,01 mol/l. Dans les proportions où nous les avons effectuées, les variations de la valeur du gradient ( $\partial C/\partial V$  ou  $\partial C/\partial t$ ) ou la diminution du débit ( $Q = 0,3$  à  $1$  ml/mn.) ne change pas ce comportement. Si l'on diminue le pourcentage d'argile dans le milieu poreux, le colmatage survient à des concentrations de NaCl inférieures. Ainsi pour une colonne remplie d'un milieu poreux 0,45% massique en argile, la concentration en NaCl de la solution d'alimentation initialement de 0,5 mol/l est diminuée jusqu'à arriver à de l'eau. Les variations successives de concentrations en NaCl sont de 0,5 à 0,05 mol/l en  $28,8 V_p$ , de 0,05 à 0,02 mol/l en  $77 V_p$ , de 0,02 à 0,01 mol/l en  $167 V_p$ , de 0,01 à

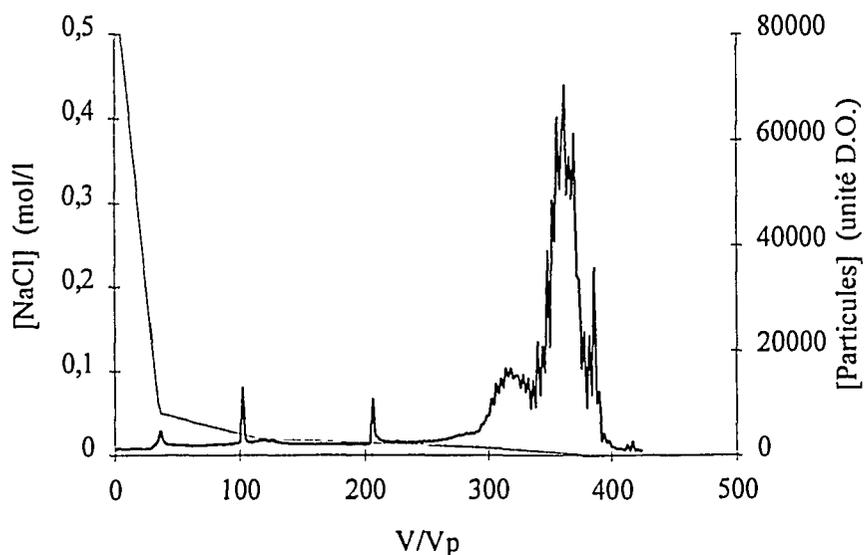


Figure 3.17: Alimentation d'une colonne par une solution passant de NaCl 0,5 mol/l à de l'eau sans colmatage: milieu poreux à 0,45% massique en argile. Variation de la concentration en particules (—) et en NaCl (—) en sortie lors de l'alimentation de la colonne par une solution de NaCl dont la concentration varie de 0,5 à 0,05 mol/l  $V_g=28,8 V_p$ , de 0,05 à 0,02 mol/l  $V_g=77 V_p$ , de 0,02 à 0,01 mol/l  $V_g=167 V_p$ , de 0,01 à 0,005 mol/l  $V_g=46 V_p$  puis de 0,005 mol/l à de l'eau en  $46 V_p$ . Expérience dest 117 sur col30.

0,005 mol/l en  $46 V_p$  et de 0,005 mol/l à l'eau en  $46 V_p$  (Figure 3.16). Nous continuons l'alimentation en eau tant que les particules d'argile sortent, il n'y a pas eu de colmatage. Pour une expérience identique sur une colonne de milieu poreux 1,15% massique en argile, le colmatage survient alors que l'alimentation est en eau et que les particules sortent encore.

Pour des colonnes alimentées par une solution dont la décroissance en concentration de NaCl est entrecoupée de plateaux de concentration, le colmatage survient à des concentrations de NaCl de 0,008 à 0,005 mol/l. Ce sera notamment le cas des colonnes sur lesquelles nous avons étudié les transports couplés de solutés et de particules. On peut donc penser que les plateaux de concentrations en NaCl stabilisent les courts-circuits du milieu poreux.

Résultat 10: Pour une colonne alimentée par une solution de NaCl de concentration décroissante, le colmatage du milieu poreux intervient vers 0,011 mol/l NaCl. Ce seuil de colmatage est abaissé si la proportion d'argile dans le milieu poreux est plus faible ou si des plateaux de concentration en NaCl stabilisent les chemins préférentiels.

#### 6° Conclusion générale sur les paramètres influant sur la sortie des particules

Ces expériences complémentaires faites en modifiant certains paramètres expérimentaux (débits, pH, longueur de milieu poreux, ...), nous ont permis de fixer la limite du domaine expérimental pour les observations effectuées auparavant. Nous retrouvons le même comportement global des colonnes: présence de concentrations seuil, notions de quantité de particules disponibles. Par contre, les déterminations des valeurs des concentrations seuil, des quantités de particules disponibles à la migration en fonction de la concentration en NaCl ne sont valables que pour des conditions opératoires définies: milieu poreux constitué d'un mélange sable-argile, 5% massique en argile,  $V_p=3 (\pm 0,5)$  ml, alimentation par une solution de NaCl à pH 6,5 à un débit de 1 ml/mn.

Il semble que la présence de différents domaines de déstabilisation ne dépende pas uniquement de l'existence de différentes sortes de particules mais aussi de l'arrangement de l'argile au sein du milieu poreux.

### III.2 Modélisation de la migration de particules

Dans le début de ce chapitre, nous avons étudié la sortie de particules. Nous avons mis en évidence les grandeurs physiques prépondérantes contrôlant la sortie de particules lors d'un gradient de salinité. Nous passons maintenant à l'étape de modélisation. Elle nous permettra de prévoir les expériences couplant les transports de solutés et de particules.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la première étape lors de la mise en évidence des phénomènes contrôlant le transport de solutés ou de particules est la caractérisation hydrodynamique du milieu poreux.

### III.2.1 Caractérisation hydrodynamique

Au cours d'une expérience de déstabilisation, la variation de volume du milieu poreux due à la sortie des particules d'argile est négligeable. Cependant, le déplacement des particules peut modifier la configuration du milieu poreux. Après chaque chute de salinité, nous allons donc caractériser le milieu poreux par injection de traceur. Ensuite, nous déterminerons les paramètres hydrodynamiques du milieu poreux en utilisant les outils présentés au chapitre 2.

#### 1° Evolution des caractéristiques hydrodynamiques au cours de la chute de salinité

Pour étudier les caractéristiques hydrodynamiques d'une colonne, nous faisons des expériences d'injection de traceur de l'eau permettant de déterminer la DTS du milieu poreux considéré. La colonne est équilibrée en NaCl 0,5 mol/l, nous injectons 0,5 ml de NaCl 0,2 mol/l. En sortie de colonne, nous détectons la variation de conductimétrie.

Nous alimentons deux colonnes (colA2 et col18) par des solutions de concentration décroissantes en NaCl. Après chaque incursion à une concentration en NaCl inférieure, la colonne est rééquilibrée en NaCl 0,5 mol/l pour faire une expérience de mesure de DTS.

♦ col18: succession de créneaux de NaCl de concentration située entre 0,5 mol/l et 0,05 mol/l.

La figure 3.17 représente les variations de la concentration en NaCl de la solution d'alimentation, la présence ou non de particules d'argile dans l'éluent et indique le moment où ont été faites les expériences de mesure de DTS. La colonne est préalablement équilibrée en NaCl 0,5 mol/l, une première expérience de mesure de DTS est effectuée. La solution d'alimentation passe ensuite à une concentration de 0,2 mol/l pendant  $3 V_p$  et nous effectuons une seconde expérience de mesure de DTS. La colonne est ensuite alimentée par des créneaux successifs de concentration en NaCl de 0,2 mol/l, puis par des créneaux de  $3 V_p$  à 0,15 mol/l, 0,1 mol/l, 0,075 mol/l et 0,05 mol/l. Après chaque créneau, nous mesurons la DTS du milieu poreux. Les particules d'argile commencent à sortir à partir du créneau à 0,15 mol/l. Nous effectuons ensuite des mesures de DTS à différents débits afin de déterminer l'influence de la vitesse d'écoulement du fluide sur les propriétés hydrodynamiques du milieu poreux (cf § 2° ♦ relation entre débit et temps de transfert).

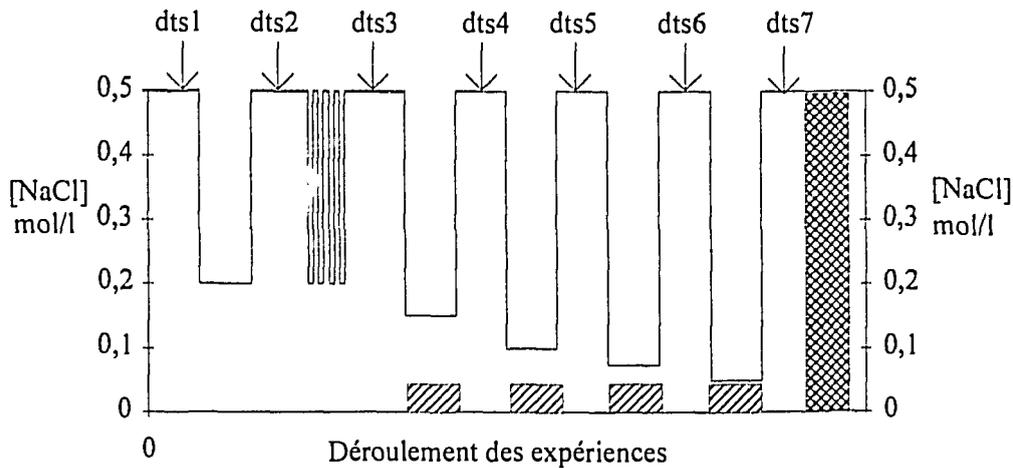


Figure 3.17: historique des mesures de DTS lors des variations de concentration de NaCl de la colonne col18.

 présence de particules dans l'éluent    
  Mesure de DTS à différents débits

Les courbes  $E(t)$  obtenues par les expériences de mesure de DTS sont présentées sur la figure 3.19. La première courbe de DTS (dts1) est symétrique. Au fur et à mesure de la chute de salinité, les courbes deviennent asymétriques. Le maximum de la courbe se déplace vers des temps inférieurs. La traînée de la courbe devient de plus en plus importante. Les courbes de DTS se modifient dès que la colonne est alimentée par une solution de concentration en NaCl inférieure à 0,5 mol/l, alors qu'aucune particule ne sort. Ces modifications sont caractéristiques (§ II.1.1.2°.b) de la formation de chemins préférentiels et de volumes morts au sein du milieu poreux.

◆ colA2 : succession de gradients de salinité et injection de solution de sodium marqué

Les injections de solution de sodium marquée sont des injections de 0,5 ml de solution de NaCl 0,5 mol/l contenant du  $^{22}\text{Na}$  en trace (annexe 4). Elles vont permettre de comparer le comportement d'un traceur et celui d'un soluté ayant des interactions avec le milieu poreux (§2°◆ Couplage écoulement et rétention).

La figure 3.18 représente les variations de concentration en NaCl de la solution d'alimentation et les instants où ont été faites les expériences de mesure de DTS et les injections de solution de sodium marquée. La colonne est préalablement équilibrée par NaCl 0,5 mol/l. Des expériences de mesure de DTS à différents débits et une injection de solution de sodium marquée à (1 ml/mn) sont effectuées pour caractériser l'état initial de la colonne. La colonne est ensuite alimentée par une solution de NaCl de concentration 0,2 mol/l pendant  $3 V_p$ . Puis nous faisons passer la concentration de la solution d'alimentation de 0,5 mol/l à 0,05 mol/l en  $10 V_p$ , après  $30 V_p$  à 0,05 mol/l, la concentration de la solution d'alimentation est fixée à 0,5 mol/l (expérience Cs10). Des particules d'argile sortent de la colonne. Nous faisons cette expérience une seconde fois, aucune particule ne sort.

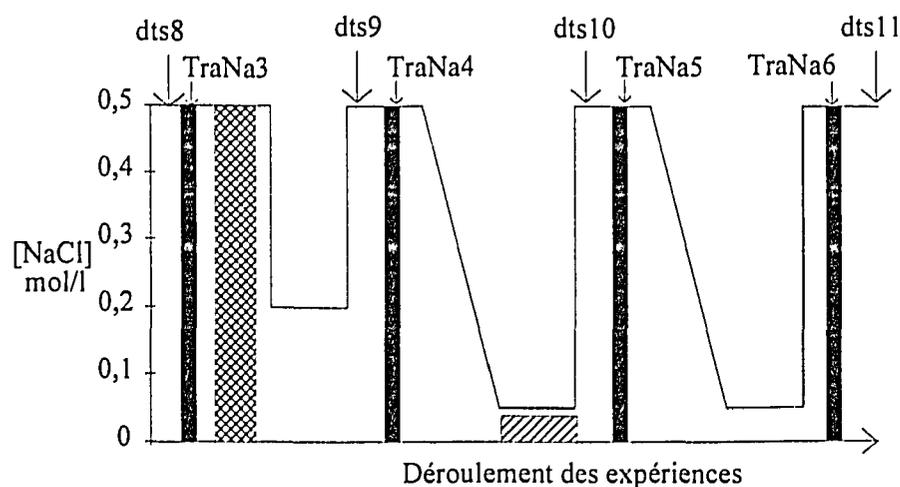
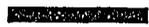


Figure 3.18: historique des mesures de DTS lors des variations de concentration de NaCl de la colonne colA2.

 présence de particules dans l'éluent    
  Mesure de DTS à différents débits  
 injection d'une solution de sodium marqué

La figure 3.20 représente les courbes de DTS  $E(t)$  résultant de l'injection de 0,5 ml de NaCl 0,2 mol/l. Comme précédemment, la courbe  $E(t)$  initiale est symétrique. Au fur et à mesure de la diminution de la concentration de la solution d'alimentation, les courbes se déforment. Le maximum se déplace vers des temps inférieurs et la courbe a une traînée de plus en plus importante. Lorsque la concentration en NaCl de la solution est diminuée de 0,5 à 0,05 mol/l pour la deuxième fois sur la même colonne, il n'y a pas de sortie de particules, mais les expériences de mesure de DTS effectuées avant et après cette chute de concentration donnent des courbes  $E(t)$  différentes. Cependant, lors de la dernière mesure de DTS (dts11), le temps de séjour augmente (voir également tableau 3.5) alors que les courbes précédentes se déforment en gardant le même temps de séjour. Il apparaît un nouveau phénomène (que nous n'approfondirons pas) et que nous retrouverons plus tard lors de l'injection de  $^{22}\text{Na}$ .

Les caractéristiques hydrodynamiques du milieu poreux ont évolué alors que nous n'avons observé aucune sortie de particules. Après le début de la sortie de particules, elles continuent à évoluer.

## 2° Interprétation et modélisation

L'allure des courbes de restitution du traceur indique la présence de zones stagnantes. Les courbes  $E(t)$  se déforment avant la sortie de particules. La formation de ces zones stagnantes commence donc avant que les particules ne commencent à sortir. Des chemins préférentiels sont créés dès l'amorce du mouvement des particules d'argile. Ensuite au cours de déplacements plus importants, ces chemins là sont de plus en plus marqués, certains pores se bouchent et les zones stagnantes sont de plus en plus importantes.

Nous caractérisons le milieu poreux de la colonne en utilisant les grandeurs physiques fournies par la modélisation présentée dans le chapitre précédent (§ II.1.1.2°): le temps de séjour moyen  $\tilde{t}_s$ , le nombre de cellules  $J$ , le rapport entre fraction de liquide immobile et mobile  $K_{im}$ , le temps de transfert entre les deux zones  $t_e$

♦ *Caractérisation de l'écoulement d'un traceur dans le milieu poreux par le modèle des mélangeurs en cascade avec zones stagnantes.*

Nous calculons les moments d'ordre 1 et 2 de chaque courbe  $E(t)$ . Le moment d'ordre 1 donne la valeur du temps de séjour moyen. Nous mesurons graphiquement le nombre de cellules,  $J$ , (§II.1.1.2° Figure 2.4) et la proportion de fluide immobile,  $K_{im}$ , (§II.1.1.2°, Figure 2.10). D'après la valeur du moment d'ordre 2, de  $\tilde{t}_s$ , de  $J$  et de  $K_{im}$ , nous calculons le temps de transfert entre zones,  $t_e$ , (formule 2.18). Nous effectuons d'abord une simulation avec le modèle des mélangeurs en cascade (MCE) (programme CHROMATO) avec les paramètres déterminés graphiquement. Nous obtenons des courbes simulées proches des courbes expérimentales (annexe 10, Figures A10.1 et A10.2). Ceci montre que les valeurs des paramètres déterminées ne sont pas aberrantes et peuvent être utilisées comme point de départ de l'ajustement des courbes.

Pour chaque courbe  $E(t)$ , nous effectuons une simulation d'après le modèle MCE et approximation du premier ordre (programme d'ajustement du code CHROMATO). Nous entrons les valeurs de temps de séjour moyen, la proportion de zone stagnante, le nombre de cellule et le temps de transfert déterminés auparavant, les points de la courbe  $E(t)$ . Nous demandons un ajustement uniquement sur les paramètres  $K_{im}$  et  $t_e$  (§ II.1.1.2°.b). Les résultats sont présentés dans les tableaux 3.4 et 3.5.

Les valeurs des paramètres ( $\tilde{t}_s$ ,  $J$ ,  $K_{im}$ ,  $t_e$ ) déterminées d'après les courbes expérimentales et par ajustement sont semblables. Les courbes simulées avec les valeurs ajustées sont comparables aux courbes expérimentales (figure 3.19 et 3.20). Le modèle des mélangeurs en cascade avec zones stagnantes est bien adapté à la description des caractéristiques du milieu poreux.

Le moment d'ordre 1 représentant le temps de séjour moyen reste constant, le volume accessible au fluide reste donc le même au cours des expériences. Le moment d'ordre 2 augmente, ceci signifie que la dispersion autour du temps moyen augmente. Le nombre de cellules diminue tandis que la fraction de fluide stagnant augmente. Les valeurs des temps de transfert restent du même ordre de grandeur. La valeur de ces paramètres en fonction de la concentration en NaCl de la solution d'alimentation (courbes en annexe 11) est semblable pour le milieu poreux des deux colonnes bien que les modes de variation de la concentration en NaCl soient différents. L'évolution des caractéristiques hydrodynamiques traduisant la destruction du milieu poreux avec la décroissance de la concentration en NaCl semble donc reproductible.

nom	$t_s$ (s)	$\sigma_0^2$	J	$K_{im}$	$t_e$ (s)
dts1	206	0,028	50	0,0465	18
simu	203	0,022	50	0,0281	8,15
dts2	208	0,034	46	0,174	8,5
simu	196	0,031	46	0,134	8
dts3	210	0,047	46	0,205	15
simu	206	0,034	46	0,143	10
dts4	211	0,051	46	0,144	25
simu	210	0,045	46	0,134	21
dts5	208	0,066	30	0,338	14
simu	203	0,043	30	0,320	4
dts6	209	0,091	23	0,303	21
simu	210	0,072	23	0,313	12
dts7	208	0,105	17	0,416	16
simu	207	0,109	17	0,406	18

◆ tableau 3.4: Caractéristiques hydrodynamiques de la colonne col18 au cours de la décroissance de salinité. Sont indiqués les paramètres obtenus par mesure ou calcul sur les courbes expérimentales  $E(t)$  ainsi que les paramètres résultant de l'ajustement de ces courbes par CHROMATO utilisant le modèle MCE.

nom	$\bar{t}_s$ (s)	$\sigma_0^2$	J	$K_{im}$	$t_e$ (s)
dts8	165	0,030	65	0,1	12,5
simu	165	0,029	65	0,048	23,8
dts9	171	0,058	51	0,25	16,36
simu	168	0,042	51	0,137	15,6
dts10	162	0,139	16	0,347	23,9
simu	163	0,156	16	0,371	28,2
dts11	206	0,163	15	0,547	27,5
simu	205	0,176	15	0,55	31,5

◆ tableau 3.5: Caractéristiques hydrodynamiques de la colonne colA2 au cours de la décroissance de salinité. Sont indiqués les paramètres obtenus par mesure ou calcul sur les courbes expérimentales  $E(t)$  ainsi que les paramètres résultant de l'ajustement de ces courbes par CHROMATO utilisant le modèle MCE.

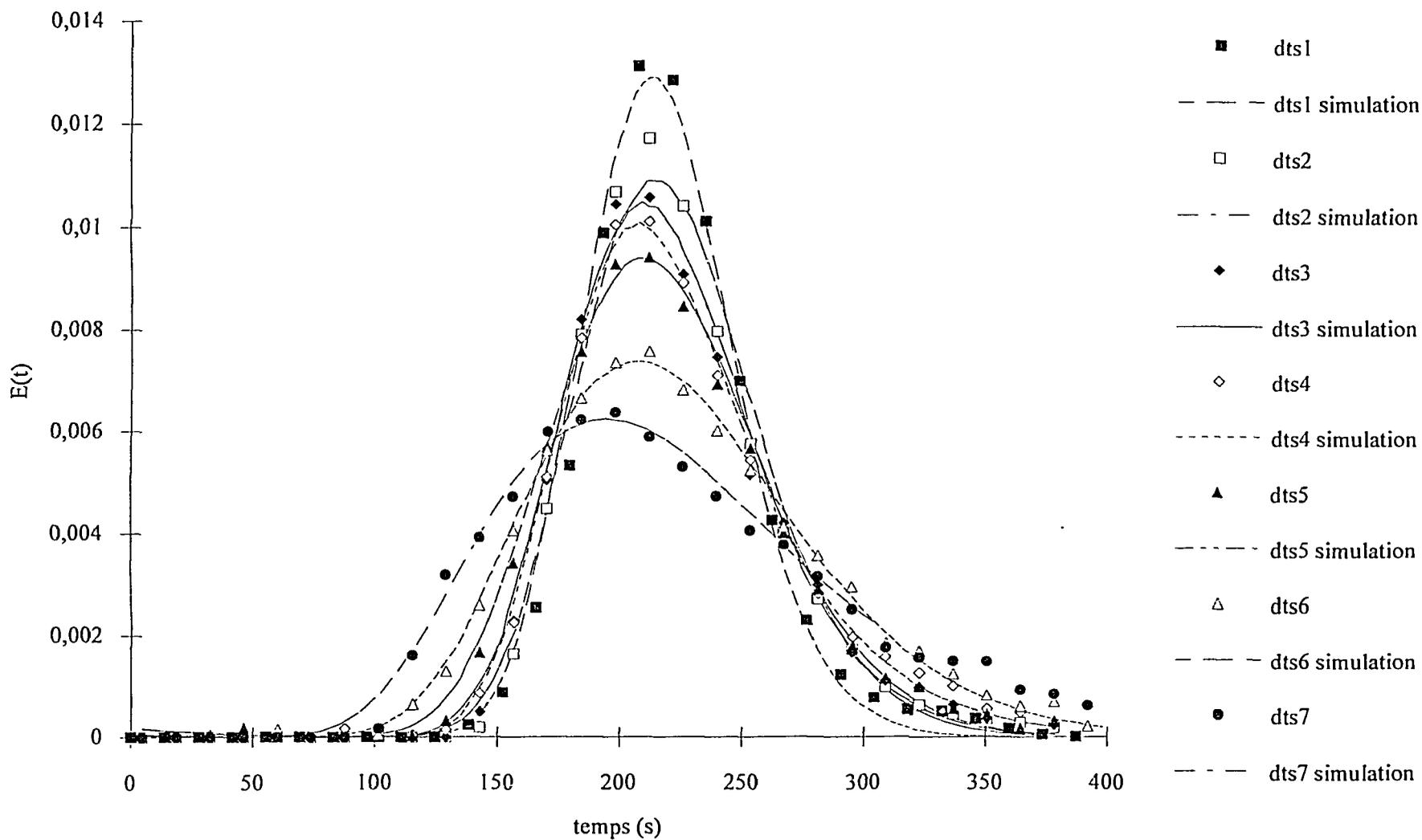
◆ Rappel des équations et des notations

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt}, \quad \mu_1 = \int_0^{\infty} tE(t)dt, \quad \mu_2 = \int_0^{\infty} t^2E(t)dt$$

$$\bar{t}_s = \mu_1, \quad \sigma_0^2 = \frac{\mu_2 - \mu_1^2}{\mu_1^2} = \frac{1}{J} + \frac{2K_{im}}{1 + K_{im}} \frac{t_e}{\bar{t}_s}$$

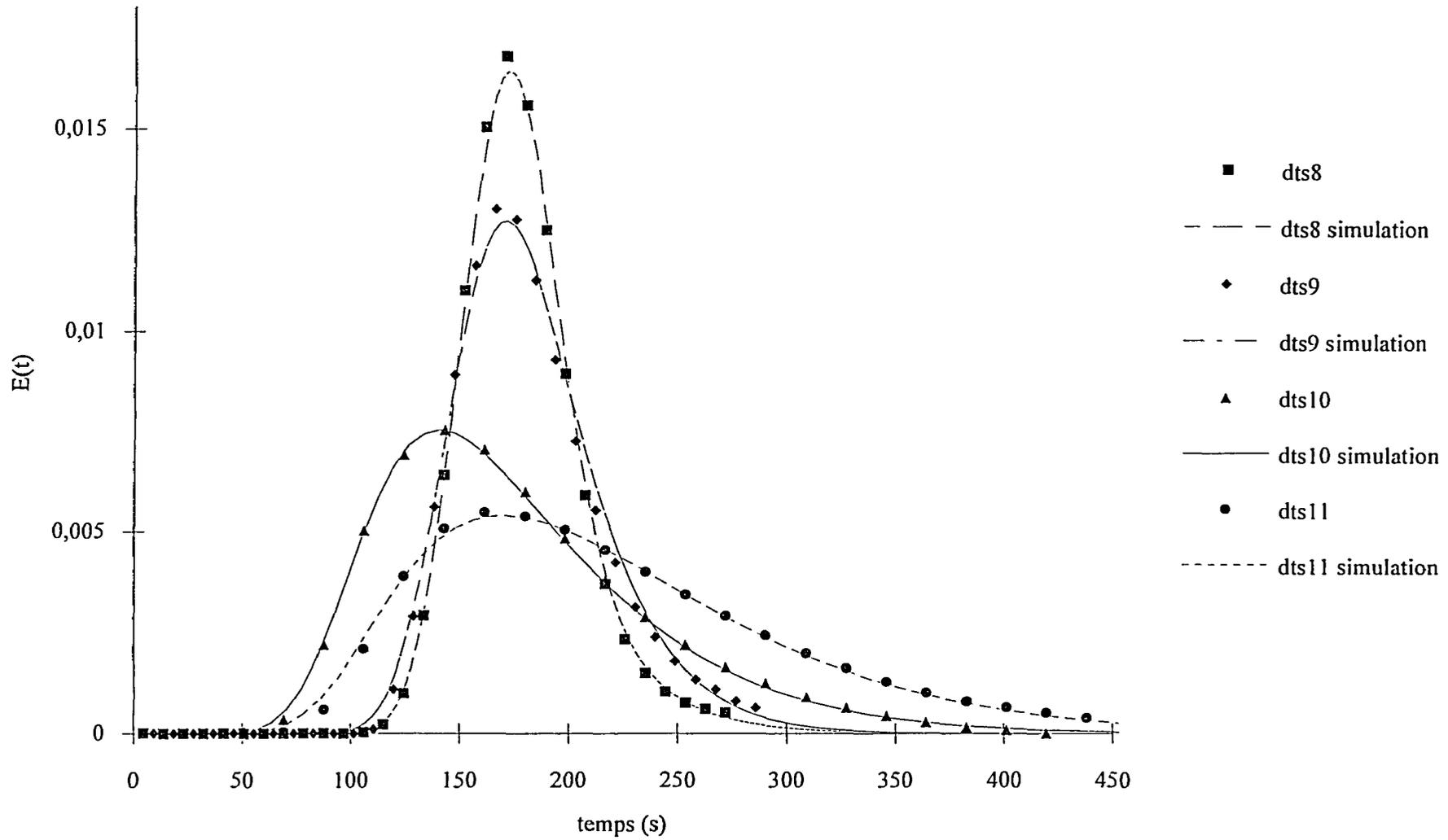
$\bar{t}_s$  temps de séjour moyen  
 J nombre de cellules  
 $K_{im}$  (volume immobile)/(volume mobile)  
 $t_e$  temps de transfert

figure 3.19: Mesure de la DTS d'un traceur de l'eau au cours de la décroissance de salinité sur la colonne col18. Courbes  $E(t)$  expérimentales et simulées



Les courbes  $E(t)$  expérimentales sont le résultat d'une injection de 0,5 ml de NaCl 0,2 mol/l sur la colonne équilibrée en NaCl 0,5 mol/l.  
 Les paramètres des courbes  $E(t)$  simulées sont dans le tableau 3.4

figure 3.20: Mesure de DTS d'un traceur de l'eau au cours de la décroissance de salinité sur la colonne colA2: courbes  $E(t)$  expérimentales et simulées.



Les courbes  $E(t)$  expérimentales sont le résultat d'injection de 0,5 ml de NaCl 0,2 mol/l sur la colonne équilibrée en NaCl 0,5 mol/l.  
Les paramètres des courbes simulées sont dans le tableau 3.5

◆ Etude du régime de transfert entre zones

Dans le chapitre précédent (§ II.1.1.2° b), nous avons discuté de la signification physique du temps de transfert entre zones  $t_c$ . Si le régime de transfert est purement diffusif,  $t_c$  est uniquement dépendant de l'épaisseur de la couche limite. Les variations d'épaisseur de la couche limite sont jugées négligeable dans notre gamme de variation de débits. S'il est purement convectif, les variations de  $t_c$  sont proportionnelles à celles de  $Q$ . Afin de savoir si, dans le cas présent, le transfert est plutôt diffusif ou convectif nous faisons des expériences de mesure de DTS à différents débits  $Q$ .

Considérons la formule de la variance établie avec le modèle des mélangeurs en cascade en présence de zones stagnantes:

$$\sigma_0^2 = \frac{1}{J} + \frac{2K_{im}}{1+K_{im}} \frac{t_e}{\tilde{t}_s} \quad (2.18)$$

Si la fraction de fluide mobile et le temps de transfert sont indépendant du débit, la variance dépend linéairement de  $1/\tilde{t}_s$ . Elle varie donc linéairement avec le débit. Nous avons effectué des expériences de mesure de DTS avec un traceur à différents débits sur les colonnes col18 et colA2 (voir historique Figures 3.17 et 3.18).

Sur la colonne colA2, les injections de traceur à différents débits sont effectuées alors que la colonne n'a subi aucune chute de salinité. Elle est équilibrée en NaCl 0,5 mol/l. Ces caractéristiques hydrodynamiques déterminées par ajustement de la courbe  $E(t)$  de l'expérience dts8 (1 ml/mn) (paragraphe précédent) sont  $J=65$ ,  $\tilde{t}_s=165$  s,  $K_{im}=0,048$  et  $t_e=24$  s. Pour chaque injection, nous calculons le temps de séjour moyen et la variance à partir des moments d'ordre 1 et 2 de la courbe  $E(t)$  correspondante (tableau 3.6). Nous reportons sur un graphe (figure 3.21) la valeur de la variance en

nom	débit (ml/mn)	$t_s$ (sec)	$\sigma_0^2$
dts8a	0,02	8706	0,0133
dts8b	0,1	1609	0,0191
dts8c	0,5	320	0,019
dts8d	1	167	0,0274
dts8e	2	83	0,0339

tableau 3.6: Résultats d'expérience de DTS avec un traceur à différents débits sur la colonne colA2 ( $J=65$ ,  $K_{im}=0,0483$ ,  $t_e=24$  s)

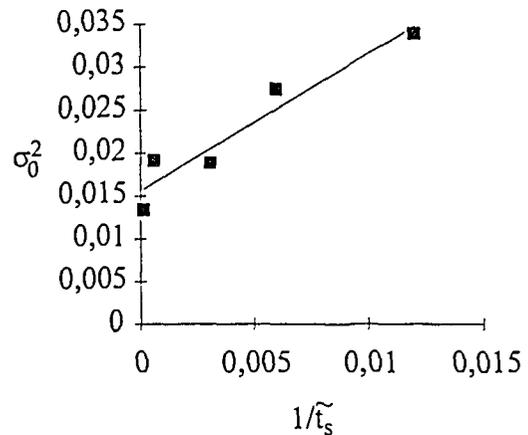


Figure 3.21: variance en fonction de  $1/\tilde{t}_s$  à différents débits sur la colonne colA2.

----- droite de régression linéaire

fonction de  $1/\bar{t}_s$ .

Nous effectuons une régression linéaire sur les points  $\sigma_0^2$  vs  $1/\bar{t}_s$ . Les points expérimentaux sont bien répartis de part et d'autre de la droite de régression. Le coefficient de corrélation  $r$  est égal à 0,96. La valeur de l'ordonnée à l'origine (0,0156) est  $1/J$ . Nous obtenons donc  $J=64$ , à comparer avec  $J=65$  (tableau 3.4). La valeur de la pente (1,59) est le produit  $p = \frac{2K_{im}}{1 + K_{im}} t_e$ . En prenant les valeurs de  $K_{im}$  (0,048) et  $t_e$  (24) déterminées précédemment, nous obtenons  $p=2,1$ .

Sur la colonne col18, les injections de traceur à différents débits sont faites alors que la colonne a subi une chute de concentration de NaCl jusqu'à 0,05 mol/l. Les caractéristiques hydrodynamiques du milieu poreux déterminées précédemment (ajustement de la courbe  $E(t)$  de l'expérience dts7 à 1 ml/mn) sont  $J=17$ ,  $t_s=207$  s,  $K_{im}=0,406$  et  $t_e=18$  s. Pour chaque injection, nous calculons le temps moyen de séjour  $t_s$  et la variance de la courbe  $E(t)$  correspondante (tableau 3.7). Sur un graphe, nous reportons la valeur de la variance en fonction de  $1/\bar{t}_s$  (figure 3.22).

Nous faisons une régression linéaire sur les points  $\sigma_0^2$  vs  $1/\bar{t}_s$  bien que la linéarité de  $\sigma_0^2$  avec  $1/\bar{t}_s$  soit moins évidente que dans le cas précédent. Le coefficient de corrélation  $r$  est égal à 0,92. La valeur de l'ordonnée à l'origine (0,053) donne  $J=19$ . La valeur de la pente de la droite donne  $p = \frac{2K_{im}}{1 + K_{im}} t_e = 10,08$ . D'après  $K_{im}$  (0,406) et  $t_e$  (18 s) déterminés auparavant,  $p=10,40$ .

La régression linéaire effectuée sur les points expérimentaux  $\sigma_0^2$  vs  $1/\bar{t}_s$  fournit des valeurs de  $J$  en accord avec celles déterminées précédemment par mesure sur une courbe  $E(t)$  (§ III.2.1.2°).

nom	débit (ml/mn)	$\bar{t}_s$ (s)	$\sigma_0^2$
dts7a	0,017	16854	0,0383
dts7b	0,05	3671	0,0453
dts7c	0,1	1927	0,0638
dts7d	0,4	434	0,0845
dts7e	0,7	275	0,11
dts7f	1	196	0,1116
dts7g	1,7	117	0,1244

Tableau 3.7: Résultats d'expérience de DTS avec un traceur à différents débits sur la colonne col18 ( $J=17$ ,  $K_{im}=0,406$  et  $t_e=18$  s)

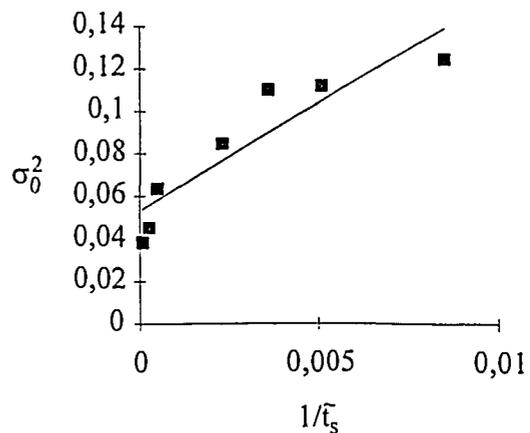


Figure 3.23: Variance en fonction de  $1/\bar{t}_s$  à différents débits

— droite de régression

Une petite variation de  $K_{im}$  ou  $t_c$  entraîne une variation importante sur  $p = \frac{2K_{im}}{1 + K_{im}} t_c$ , la comparaison des valeurs de  $p$  est donc difficile à exploiter. La dépendance linéaire de  $\sigma_0^2$  en  $1/\tilde{t}_s$  indique que le temps de transfert  $t_c$  entre zone stagnante et zone mobile est indépendant du débit  $Q$  d'alimentation de la colonne. Le régime de transfert entre zone est plutôt diffusif. Cependant lorsque la part de zones stagnantes augmente (col18), l'indépendance de  $t_c$  avec  $Q$  est moins évidente. Le régime de transfert est cependant éloigné d'un régime purement convectif où les temps caractéristiques  $t_c$  et  $\tau$  seraient proportionnels et de ce fait la variance serait indépendante du débit.

♦ Couplage entre écoulement et rétention

Afin de voir si la répartition du milieu poreux est bien représentative de celle de l'adsorbant (argile), si la diffusion interne des éléments adsorbés dans les grains est négligeable, nous injectons des solutions de sodium marquées. De cette manière, nous suivons spécifiquement le temps de séjour du sodium dans le milieu poreux et non plus une variation globale comme dans les cas précédents. Lorsqu'on injecte puis détecte en sortie de colonne "une variation de force ionique", l'ion détecté en sortie n'est pas forcément l'ion que l'on a injecté, il peut s'agir d'un autre ion qui s'est échangé avec l'ion injecté. En injectant une solution de sodium marquée puis en détectant en sortie les variations de concentration en  $^{22}\text{Na}$ , l'ion mesuré en sortie est bien l'ion injecté.

Après chaque expérience de mesure de DTS par variation de conductimétrie sur la colonne colA2, nous injectons 0,5 ml de solution de NaCl 0,5 mol/l marquée. Nous dosons en sortie de colonne la concentration en sodium marqué dans l'éluent (Figure 3.23). Les formules des moments d'ordre 1 et 2 établies dans le chapitre précédent dans le cas d'une adsorption linéaire avec présence de zones stagnantes sont:

$$\mu_1 = \tilde{t}_s = t_m(1 + K') \quad (2.40)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{J} + \frac{2K' t_M}{1 + K'} \frac{1}{\tilde{t}_s} \quad (2.41)$$

$$\text{avec } K' = K_{im} \left( 1 + \frac{M}{\theta_{im} V_p} K_d \right) \quad (2.42)$$

$$t_M = t_c \left( 1 + \frac{M}{\theta_{im} V_p} K_d \right) \quad (2.43)$$

$$K_d = \frac{CEC}{Z} \left( \frac{K' N_{Na/B}}{[Na]} \right)^Z \quad (2.44)$$

D'après les expériences correspondantes de mesure de la DTS par variation de la force ionique, nous connaissons les paramètres décrivant les caractéristiques hydrodynamiques du milieu poreux (partie ♦ caractérisation de l'écoulement d'un traceur dans le milieu poreux par...). Nous connaissons le nombre de cellules,  $J$ , le volume poreux,  $V_p$ , la fraction de fluide mobile et le temps caractéristique de transfert entre les deux zones d'eau mobile et immobile,  $t_c$  (Tableau 3.5 et Figure 3.20). Nous déterminons les valeurs de  $K'$  et  $t_M$  de trois manières différentes:

- *détermination d'après la valeur théorique de  $K'$* : nous calculons la valeur de  $K_d$  (formule 2.44): il s'agit d'un échange sodium/sodium donc  $K'_N=1$  et  $Z=1$ . D'après les caractéristiques de la colonne colA2 ( $M=8,15 \cdot 10^{-3}$  kg. et  $V_p=2,5$  ml) et les propriétés du milieu poreux ( $CEC=3,55$  meq/kg) pour une concentration en sodium de  $0,5$  mol/l,  $K_d=7,1 \cdot 10^{-3}$  l/kg. Puis d'après les valeurs de  $K_{im}$  et  $t_c$  déterminées lors des expériences de mesure de DTS par variation de conductimétrie (Tableau 3.5), nous déterminons  $K'$  (2.42) et  $t_M$  (2.43).

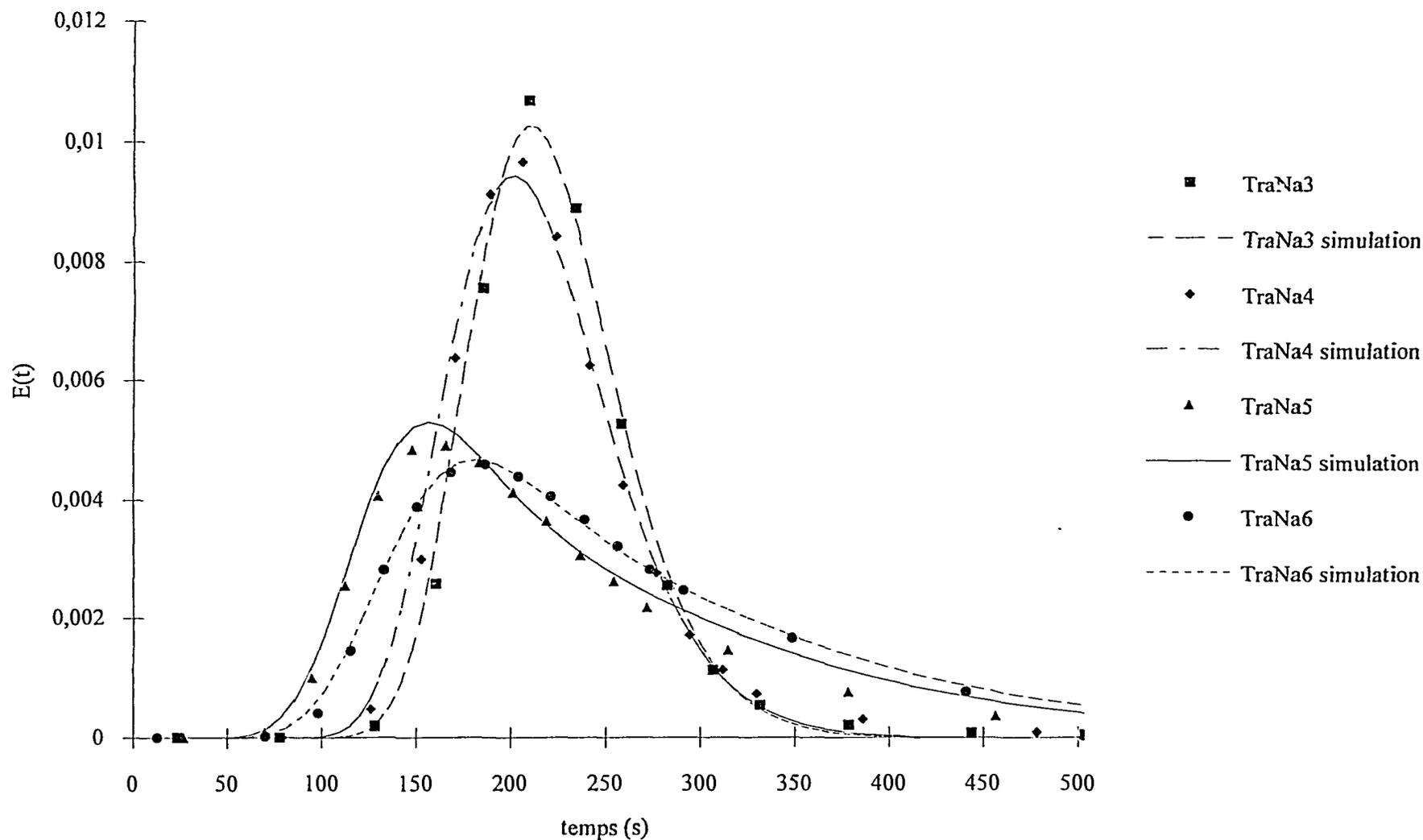
- *mode de calcul d'après  $\mu_1$  et  $\mu_2$* : nous calculons des moments d'ordre 1 et 2 des courbes  $E(t)$  expérimentales. D'après les valeurs de  $J$ ,  $\tau$  déterminées par les injections de traceurs de l'eau, nous calculons  $K'$  (2.40) et  $t_M$  (2.41).

- *mode de calcul par ajustement d'après le modèle MCE*: avec le programme CHROMATO utilisant le modèle MCE, nous effectuons un ajustement des courbes  $E(t)$  sur les paramètres  $K'$  et  $t_M$ .

Le tableau 3.8 rassemble les valeurs obtenues par les différents modes de calcul. Les courbes  $E(t)$  simulées d'après la détermination des paramètres par  $K'$  (annexe 10, Figure A10.3) et les moments d'ordre 1 et 2 (annexe 10, Figure A10.4) n'ont pas une traînée aussi importante que les courbes  $E(t)$  expérimentales. Les courbes ajustées (figure 3.23) rendent mieux compte de la traînée des courbes expérimentales. Les valeurs des temps de transfert entre zones mobiles et zones stagnantes calculées d'après  $K'$  sont inférieures à celles trouvées par simulation ou expérimentalement. Les résultats de l'expérience TraNa6, tout comme l'expérience dts11, sont incohérents avec ceux des expériences précédentes et avec le modèle proposé.

Ceci peut indiquer que le temps de transfert interne n'est pas négligeable par rapport aux temps de séjour et de transfert entre zones. Les écarts entre les valeurs de  $K'$  simulées et expérimentales sont plus importants que dans le cas de l'injection d'un traceur. Les valeurs de  $K'$  trouvées par simulation ne présentent pas une variation régulière. D'après le modèle utilisé,  $K'$  devrait augmenter lors de la chute de salinité. Les écarts entre paramètres calculés et simulés, entre courbes expérimentales et courbes simulées d'après les paramètres calculés indiquent que le modèle n'est pas totalement adapté à la description de l'écoulement d'une solution ayant des interactions avec le milieu poreux. Il faudrait prendre en compte un transfert interne et/ou une répartition différente de l'argile dans le milieu poreux. Cependant nous considérons que ces écarts sont minimes et emploierons cette description.

Figure 3.23: Mesure de la DTS du  $^{22}\text{Na}$  au cours de la décroissance de salinité sur la colA2: courbes  $E(t)$  expérimentales et simulées.



Les courbes  $E(t)$  expérimentales sont le résultat d'injection de 0,5 ml d'une solution de NaCl 0,5 mol/l marquée sur la colonne équilibrée en NaCl 0,5 mol/l. Les paramètres des courbes simulées sont dans le tableau 3.8

nom	mode de calcul	J	$\bar{t}_s$	K'	$t_M$	$\sigma_0^2$
TraNa3	K'	65	202	0,289	1	0,0176
	$\mu_1, \mu_2$	65	208	0,324	15	0,0482
	ajustement	65	207	0,316	9	0,0363
TraNa4	K'	51	207	0,398	2	0,0251
	$\mu_1, \mu_2$	51	208	0,410	18	0,0693
	ajustement	51	200	0,350	11	0,0481
TraNa5	K'	16	201	0,686	10	0,1030
	$\mu_1, \mu_2$	16	191	0,604	60	0,2977
	ajustement	16	232	0,611	68	0,2848
TraNa6	K'	15	252	0,907	15	0,1233
	$\mu_1, \mu_2$	15	256	0,937	50	0,3146
	ajustement	15	257	0,537	69	0,2543

tableau 3.8: Paramètres des courbes E(t) obtenues par injection d'une solution de sodium marquée au cours de la décroissance de salinité sur la colonne colA2

Les injections de solution de NaCl marquées montrent que la fraction de zones stagnantes dans le milieu poreux augmente lorsque celui-ci a subi une diminution de la concentration en NaCl de la solution d'alimentation. En première approximation, nous pouvons considérer que le transport d'un soluté s'adsorbant sur le milieu poreux suivant une loi de rétention linéaire peut être décrit par le couplage du transport d'un traceur et de la rétention de ce soluté. Cependant lorsque le milieu poreux évolue vers la formation de zones stagnantes, le temps de transfert interne semble de moins en moins négligeable.

Dans cette partie, nous avons vu que l'organisation du milieu poreux se modifie dès les premiers mouvements d'argile, avant même de détecter une sortie de particule. Initialement, les caractéristiques hydrodynamiques du milieu poreux sont proches de celles d'un écoulement piston. Au fur et à mesure de la chute de salinité de la solution d'alimentation, des chemins préférentiels et des zones stagnantes se créent. Le modèle des mélangeurs en cascade avec zones stagnantes permet une bonne description hydrodynamique des différentes organisations du milieu poreux. Le programme CHROMATO permet de simuler correctement les injections de traceur et de solutés dont la sorption sur le milieu poreux peut être décrite par une loi de sorption linéaire.

### III.2.2 Transport de particules

Dans la première partie de ce chapitre (§11.1), nous avons montré comment maîtriser la sortie de particules lors d'un gradient décroissant de particules. Nous avons mis en évidence que les

particules d'argile ne se déstabilisent pas toutes à la même concentration de NaCl. A partir de cette observation, nous avons défini l'existence d'une quantité de particules disponibles à la migration en fonction de la concentration en NaCl à la sortie de la colonne. Dans la partie suivante, nous avons caractérisé et modélisé l'écoulement d'un soluté au sein du milieu poreux à différents stades de la décroissance de salinité. Sur une colonne n'ayant subi aucune chute de salinité en dessous de 0,5 mol/l NaCl, l'écoulement dans le milieu poreux est proche d'un écoulement piston. Au fur et à mesure que la concentration en NaCl de la solution d'alimentation diminue, l'organisation du milieu poreux évolue. Cette évolution peut être décrite par la création puis l'augmentation des zones stagnantes. Nous allons utiliser ces enseignements pour élaborer un modèle de transport des particules dans un gradient de salinité basé sur le modèle des mélangeurs en cascade et sur l'existence de la fonction  $P_d([NaCl])$ .

### 1° Eléments de base de la modélisation

#### a. Quantité de particules disponibles: $P_d$

Nous avons vu précédemment que toutes les particules d'argile n'étaient pas capables de sortir à la même concentration de NaCl. Nous avons défini la fonction quantité de particules disponibles  $P_d([Na^+])$  (§ III.1.1.4°): il s'agit de la quantité de particules capable de sortir de la colonne lors d'un gradient de concentration en NaCl de 0,5 mol/l à une concentration finale  $C_f$ . Cette fonction (Figure 3.24) rend également compte de l'existence de concentrations seuil: fonction nulle avant 0,16 mol/l, un premier domaine de concentration en NaCl de 0,16 mol/l à 0,05 mol/l où des particules sortent. La quantité moyenne de particules de ce domaine est 30 000 000 (aire D.O.)/g. (§ III.1.1.2°). Le second domaine commence à 0,035 mol/l. La borne inférieure est 0,019 mol/l. La quantité moyenne de particules disponibles dans ce domaine est de 370 000 000 (aire D.O.)/g. (§ III.1.1.2°). Nous cherchons des fonctions empiriques respectant ces conditions.

Pour avoir une fonction continue afin de l'utiliser pour la modélisation, nous ajustons une courbe empirique sur les points expérimentaux. D'après le graphe comportant les points expérimentaux (figure 3.10) tracé en  $\text{Log}(P_d)$  vs  $[NaCl]$ , nous essayons d'ajuster les points expérimentaux à une fonction en exponentielle ( $P_d = X1 \exp([NaCl]) + Y1$ ) pour les deux domaines de sortie de particules définis précédemment ( $0,16 \text{ mol/l} < [NaCl] < 0,05 \text{ mol/l}$  et  $0,035 \text{ mol/l} < [NaCl] < 0,019 \text{ mol/l}$ ). Cet ajustement ne nous semble pas satisfaisant (annexe 12), il décrit mal l'évolution de  $P_d$  sur le deuxième domaine de concentration en NaCl de 0,05 à 0,019 mol/l.

Nous essayons alors de représenter la quantité de particules disponibles dans chaque domaine par une fonction du type  $P_d = X \exp([\text{NaCl}]^n)$ . Nous introduisons ensuite des constantes pour assurer la continuité de la fonction.

La fonction  $P_d$  exprimée en (aire D.O.)/(g.d'argile) que nous retenons est :

$$\begin{aligned} [\text{NaCl}] > 0,16 \text{ mol/l} & \quad P_d = 0 \\ 0,16 \text{ mol/l} \geq [\text{NaCl}] \geq 0,05 \text{ mol/l} & \quad P_d = X_1 (\exp([\text{NaCl}]^n) - \exp(0,16^n)) \\ 0,05 \text{ mol/l} \geq [\text{NaCl}] \geq 0,035 \text{ mol/l} & \quad P_d = X_1 (\exp(0,05^n) - \exp(0,16^n)) \\ 0,035 \text{ mol/l} \geq [\text{NaCl}] \geq 0,019 \text{ mol/l} & \quad P_d = X_2 (\exp([\text{NaCl}]^n) - \exp(0,035^n)) + P_d(0,05) \\ 0,019 \text{ mol/l} \geq [\text{NaCl}] & \quad P_d = X_2 (\exp(0,019^n) - \exp(0,035^n)) + P_d(0,05) \end{aligned}$$

Nous estimons que la fonction décrite précédemment avec les constantes  $n=-0,6$ ,  $X_1=75\ 500$  et  $X_2=7\ 970$  représente correctement les points expérimentaux  $P_d([\text{NaCl}])$  (Figure 3.24).

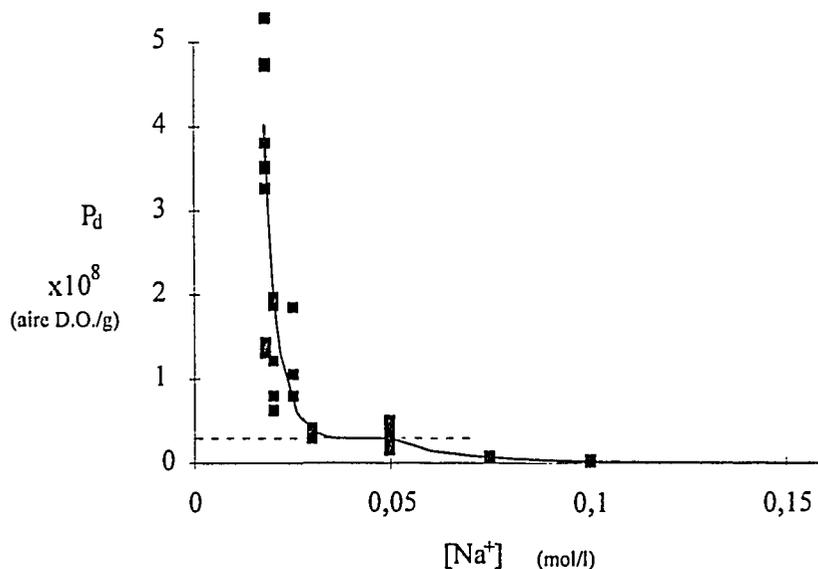


Figure 3.24: Courbe  $P_d([\text{NaCl}])$ . Particules disponibles à la migration en fonction de la concentration en NaCl de la solution d'alimentation de la colonne: points expérimentaux et courbe empirique  $P_d = X \exp([\text{NaCl}]^n) + \text{cte.}$   $n=-0,6$ .

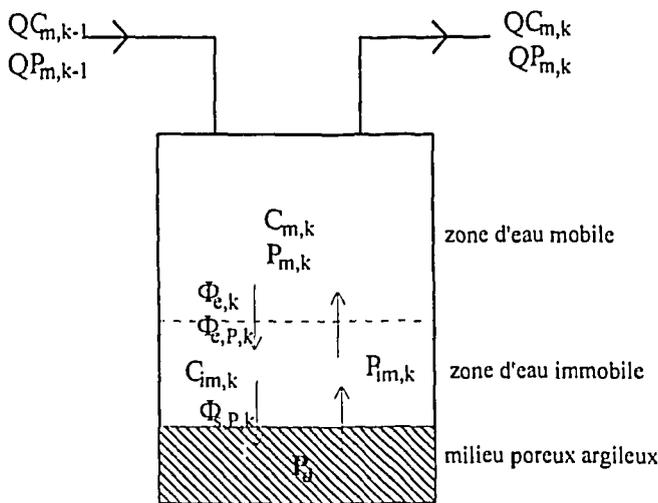
Nous avons donc représenté la quantité de particules disponibles à la migration suivant la concentration en NaCl de la solution d'alimentation par une fonction empirique.

b. Interaction entre particules et milieu poreux: prise en compte des caractéristiques hydrodynamiques.

Toutes les particules disponibles à la migration entre deux concentrations  $C$  et  $C+dC$  de NaCl ne sortent pas en même temps. En effet les courbes de sortie de particules ne s'annulent pas immédiatement dès que la concentration en NaCl devient constante. Ceci signifie qu'il existe une ou plusieurs interactions entre les particules disponibles à la migration et le milieu poreux. Ces interactions peuvent être d'origine hydrodynamique (liés à la configuration du milieu poreux) ou d'origine physico-chimique. Dans la partie précédente, nous avons étudié les caractéristiques hydrodynamiques du milieu poreux. Nous avons vu que l'écoulement des solutés dans le milieu poreux est correctement représenté par le modèle des mélangeurs en cascade avec zones stagnantes. Ce modèle considère un temps de transfert  $t_c$  de soluté entre la zone de fluide mobile et la zone stagnante. Nous supposons qu'il existe également un temps de transfert  $t_{c,p}$  pour les particules entre les deux zones. Nous allons voir si la considération de ce temps de transfert entre zones suffit à représenter les déformations des courbes. Le temps de transfert entre deux zones dépend entre autres du coefficient de diffusion de l'élément considéré dans l'eau (§ II.1.1.2° b).  $t_c$  et  $t_{c,p}$  sont donc différents.

c. Mise en équations

Nous utilisons le modèle des mélangeurs en cascade avec zones stagnantes présenté dans le chapitre 2. Le milieu poreux se situe dans la zone d'eau immobile.



$Q$ : Débit d'alimentation de la colonne.

$C_{m,k}$ ,  $C_{im,k}$ : Concentration du soluté dans les zones mobile et immobile de la cellule  $k$ .

$P_{m,k}$ ,  $P_{im,k}$ : Concentration en particules dans les zones mobile et immobile de la cellule  $k$ .

$\Phi_{e,k}$ ,  $\Phi_{e,p,k}$ : Flux de soluté et de particules de la zone mobile vers la zone immobile dans la cellule  $k$ .

$\Phi_{s,p,k}$ : Flux de particules entre la zone immobile et le milieu poreux dans la cellule  $k$ .

Figure 3.25:  $k^{\text{ème}}$  cellule du modèle des mélangeurs en cascade avec zones stagnantes. Présence de particules disponibles à la migration suivant la concentration en NaCl.

Les équations de bilan de NaCl, considéré comme un traceur parfait du fluide, sont inchangées par rapport au chapitre 2 puisque la déstabilisation des particules n'influe pas sur la concentration en NaCl.

$$QC_{m,k-1} = QC_{m,k} + \frac{\theta_m V_p}{J} \frac{dC_{m,k}}{dt} + \Phi_{e,k} \quad (2.14)$$

$$\frac{\theta_{im} V_p}{J} \frac{dC_{im,k}}{dt} = \Phi_{e,k} \quad (2.15)$$

$$\text{avec } \Phi_{e,k} = \frac{\theta_{im} V_p}{J} \frac{C_{m,k} - C_{im,k}}{t_e} \quad (2.16)$$

Nous faisons maintenant le bilan en particules dans la phase mobile et dans la phase stagnante. Le milieu poreux est "entouré" de la zone immobile. Le bilan de particules dans la zone mobile ne comporte donc pas de terme de création.  $\Phi_{s,p,k}$  est le flux de particules entre de la zone d'eau immobile vers le milieu poreux. Il s'exprime en fonction de  $P_d$ , particules disponibles à la migration.  $P_d$  est une fonction de la concentration en NaCl, elle est exprimée en quantité de particules par gramme d'argile mise dans la colonne. Nous obtenons les équations bilans suivantes:

$$\text{zone mobile} \quad \left\| \begin{array}{l} QP_{m,k-1} = QP_{m,k} + \frac{\theta_m V_p}{J} \frac{dP_{m,k}}{dt} + \Phi_{e,p,k} \end{array} \right. \quad (3.1)$$

$$\text{zone immobile} \quad \left\| \begin{array}{l} \frac{\theta_{im} V_p}{J} \frac{dP_{im,k}}{dt} + \Phi_{s,p,k} = \Phi_{e,p,k} \end{array} \right. \quad (3.2)$$

$$\text{avec } \Phi_{e,p,k} = \frac{\theta_{im} V_p}{J} \frac{P_{m,k} - P_{im,k}}{t_{e,p}} \quad (3.3)$$

$$\text{et } \Phi_{s,p,k} = - \frac{m}{J} \frac{dP_d}{d[\text{NaCl}]} \frac{d[\text{NaCl}]}{dt} \quad (3.4)$$

Dans le cas de régime de transfert convectif entre les zones de fluide mobile et immobile, comme nous avons posé  $t_e = \frac{\theta_{im} V_p}{Jq}$ , (2.21)

nous introduisons  $q_p$  et posons:  $t_{e,p} = \frac{\theta_{im} V_p}{Jq_p}$  (3.5)

Nous écrivons un programme en Fortran qui résout numériquement les équations précédentes suivant la méthode des différences finies. Il calcule d'abord toutes les concentrations en NaCl dans chaque cellule et dans chaque phase à tous les temps suivant l'alimentation de la colonne et les caractéristiques hydrodynamiques (équations 2.14, 2.15, 2.16). Il calcule ensuite toutes les concentrations en particules dans les phases mobile et stagnante de chaque cellule à chaque instant  $t$ , les concentrations en particules dépendent des concentrations en NaCl (équations 3.1, 3.2, 3.3 et 3.4).

Le modèle des mélangeurs en cascade que nous employons nous impose une discrétisation de l'espace (§2.). La discrétisation du temps est constante tout au long de la résolution. Le pas de temps est une entrée du programme, il ne doit pas être inférieur à  $5 \cdot 10^{-3} V_p$ .

Nous avons donc un programme résolvant numériquement les équations de bilan. Ces équations font intervenir:

- la fonction des particules disponibles à la migration  $P_d(C)$ . Nous utilisons la fonction empirique de  $P_d$  déterminé dans le paragraphe III.2.2.1°.

- des paramètres caractérisant la colonne et n'évoluant pas au cours des déstabilisations d'argile.  $M$  est la masse de milieu poreux contenue dans la colonne,  $m$  la masse d'argile.  $V_p$  le volume accessible au fluide est déterminé par une expérience de mesure de DTS avant toute décroissance de salinité.

- des paramètres caractérisant les propriétés hydrodynamiques du milieu poreux ( $J, \theta_{im}$ ) pour le soluté ( $t_c$ ) et pour les particules ( $t_{e,p}$ ). Ces paramètres évoluent au cours de la décroissance de salinité au sein de la colonne. Nous utilisons les résultats de la partie précédente (§III.2.1.2°) fournissant les valeurs de  $J, \theta_{im}, t_c$  à différentes valeurs de  $[NaCl]$ . Le seul paramètre inconnu est le temps de transfert  $t_{e,p}$  pour les particules. Pour déterminer ce paramètre, nous allons comparer simulations et expérience.

Nous faisons d'abord un petit raisonnement qualitatif afin de prévoir l'influence de la variation de  $t_{e,p}$  sur la courbe représentant les variations de concentration en particules en sortie de colonne.

La hauteur du pic et l'importance de sa traînée dépendent de la valeur de  $t_{e,p}$ . Si le temps de transfert  $t_{e,p}$  entre zones pour les particules est faible, les particules disponibles à la migration entrent et sortent rapidement de la zone mobile vers la zone stagnante. Lorsque  $t_{e,p}$  augmente, le transfert des particules entre zones devient plus lent. Les particules disponibles à la migration qui se trouvent dans la zone stagnante mettent plus de temps à passer dans la zone mobile pour ensuite migrer à travers la colonne. Donc lorsque  $t_{e,p}$  augmente, la traînée de la courbe représentant la variation de la concentration en particules dans l'éluant devient plus importante. La hauteur du pic diminue pour conserver la même quantité totale de particules sorties.

Nous simulons un gradient de salinité pour différentes valeurs de  $t_{e,p}$  pour voir si l'allure générale des courbes simulées est compatible avec l'allure des courbes expérimentales. La sortie de particules résultant de l'alimentation d'une colonne par un gradient de NaCl de 0,5 à 0,05 mol/l, de valeur  $V_g = 10 V_p$  est simulée avec des valeurs de  $t_{e,p}$  de 0,05 ( $t_{e,p} = t_c$ ), de 1, 10 et 100 (Figure 3.26).

Les pics de concentrations en particules simulés (Figure 3.26) ont une allure générale semblable à celle des pics obtenus expérimentalement. La concentration maximale en particules dans l'éluant est atteinte lorsque la concentration en NaCl devient constante. Quelle que soit la valeur de



d. Simulations: détermination de  $t_{e,p}$

Dans la partie consacrée à la caractérisation hydrodynamique du milieu poreux, nous avons vu que les paramètres  $t_e$ ,  $\theta_{im}$ ,  $J$  évoluent au cours de la chute de salinité.  $t_{e,p}$ , comme  $t_e$ , décrit le transfert entre zones mobile et stagnante. On peut donc s'attendre à ce que  $t_{e,p}$  évolue également au cours de la chute de salinité. Nous allons donc déterminer une valeur de  $t_{e,p}$  pour les expériences situées dans le domaine de concentration en NaCl de 0,5 à 0,05 mol/l et une valeur pour celles situées dans le second domaine de 0,05 à 0,019 mol/l. Dans chacun de ces domaines, nous prenons une expérience 'modèle'. Nous effectuons des simulations de ces expériences en faisant varier la valeur de  $t_{e,p}$ . Ceci est une approximation car  $t_{e,p}$ , de même que  $J$ ,  $\theta_{im}$  et  $t_e$ , varie tout au long de la décroissance de la concentration en NaCl.

expérience modèle	cs10 (colA2)	grad35 (col9)
concentration initiale	0,5	0,05
concentration finale	0,05	0,025
$V_g$ (en u. $V_p$ )	10	18,9
$M$ (g.)	0,41	0,43
$V$ (ml)	2,5	2,8
$J$	46	17
$\theta_{im}$	0,125	0,289
$t_e/\tau$	0,05	0,09

Tableau 3.9: Conditions opératoires des expériences 'modèles' et paramètres du milieu poreux en début d'expérience.

◆ Domaine de concentration en NaCl de 0,5 à 0,05 mol/l

Des simulations des conséquences de l'alimentation d'une colonne par une solution de NaCl dont la concentration varie de 0,5 à 0,05 mol/l en 10  $V_p$  (expérience cesium10 sur colA2) sont effectuées pour différentes valeurs de  $t_{e,p}$  (Figure 3.27). Le pas de discrétisation du temps ( $\Delta t$ ) est de 0,005  $V_p$ .

Les pics de sortie des particules des courbes simulées avec différentes valeurs de  $t_{e,p}$  encadrent bien le pic expérimental. La légère différence sur la quantité de particules qui sortent entre les courbes simulées et la courbe expérimentale est due à l'incertitude sur la mesure de l'aire et sur la loi empirique de la courbe  $P_d(\text{NaCl})$ . Nous trouvons que la courbe expérimentale est bien représentée par la simulation effectuée avec une valeur de  $t_{e,p}$  de 12 ( $\pm 2$ )  $\tau$ .

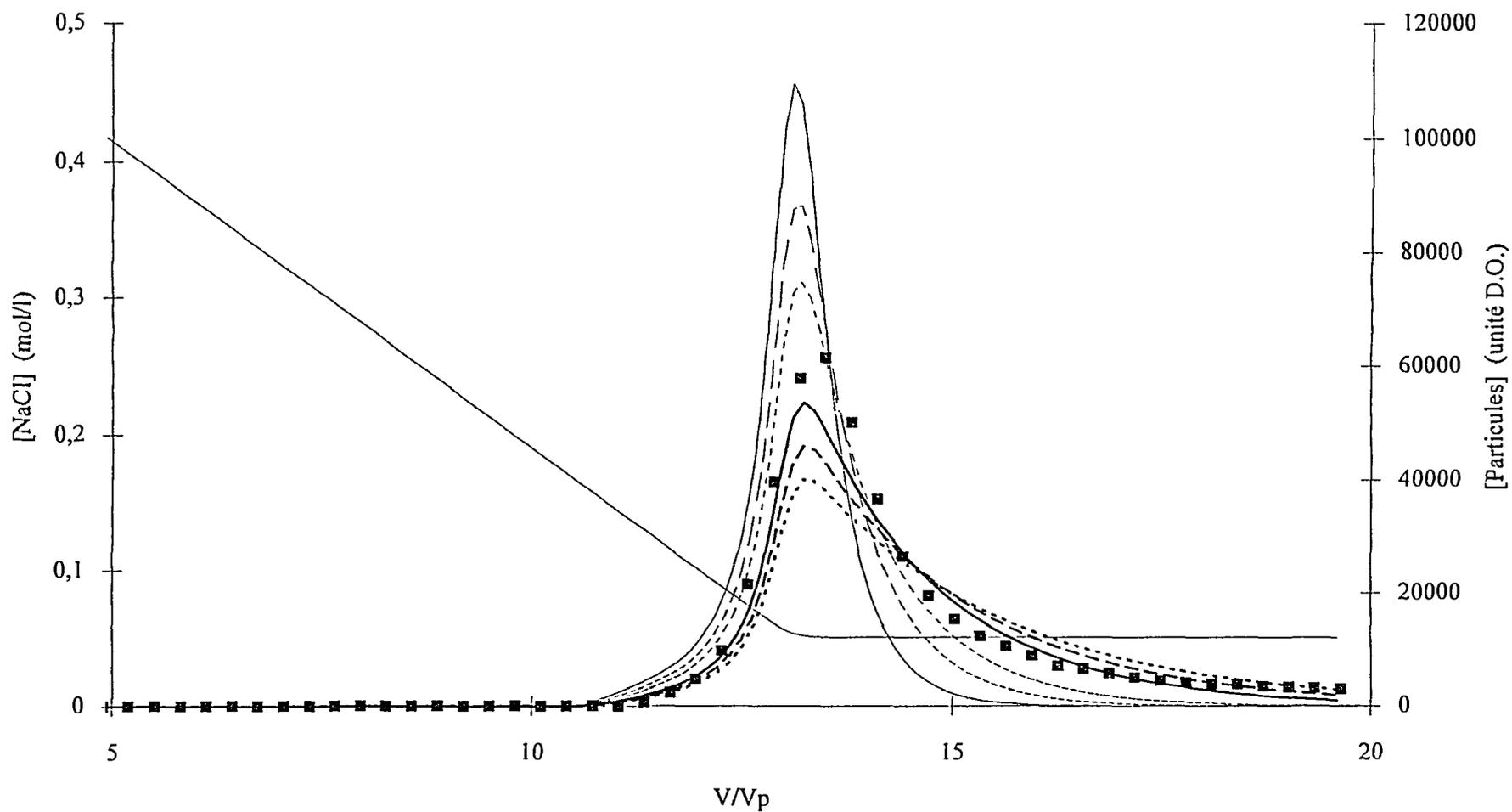


Figure 3.27: Comparaison entre expérience cs10 (colA2) et simulations avec différents temps  $t_{c,p}$  de transfert entre zones pour les particules.

Alimentation de la colonne par un gradient de NaCl de 0,5 à 0,05 mol/l, de valeur  $V_g = 10 V_p$

NaCl expérience  cs10 (colA2)  
 simulations   $t_{c,p}=3$    $t_{c,p}=7$    $t_{c,p}=10$    $t_{c,p}=12$    $t_{c,p}=15$    $t_{c,p}=20$

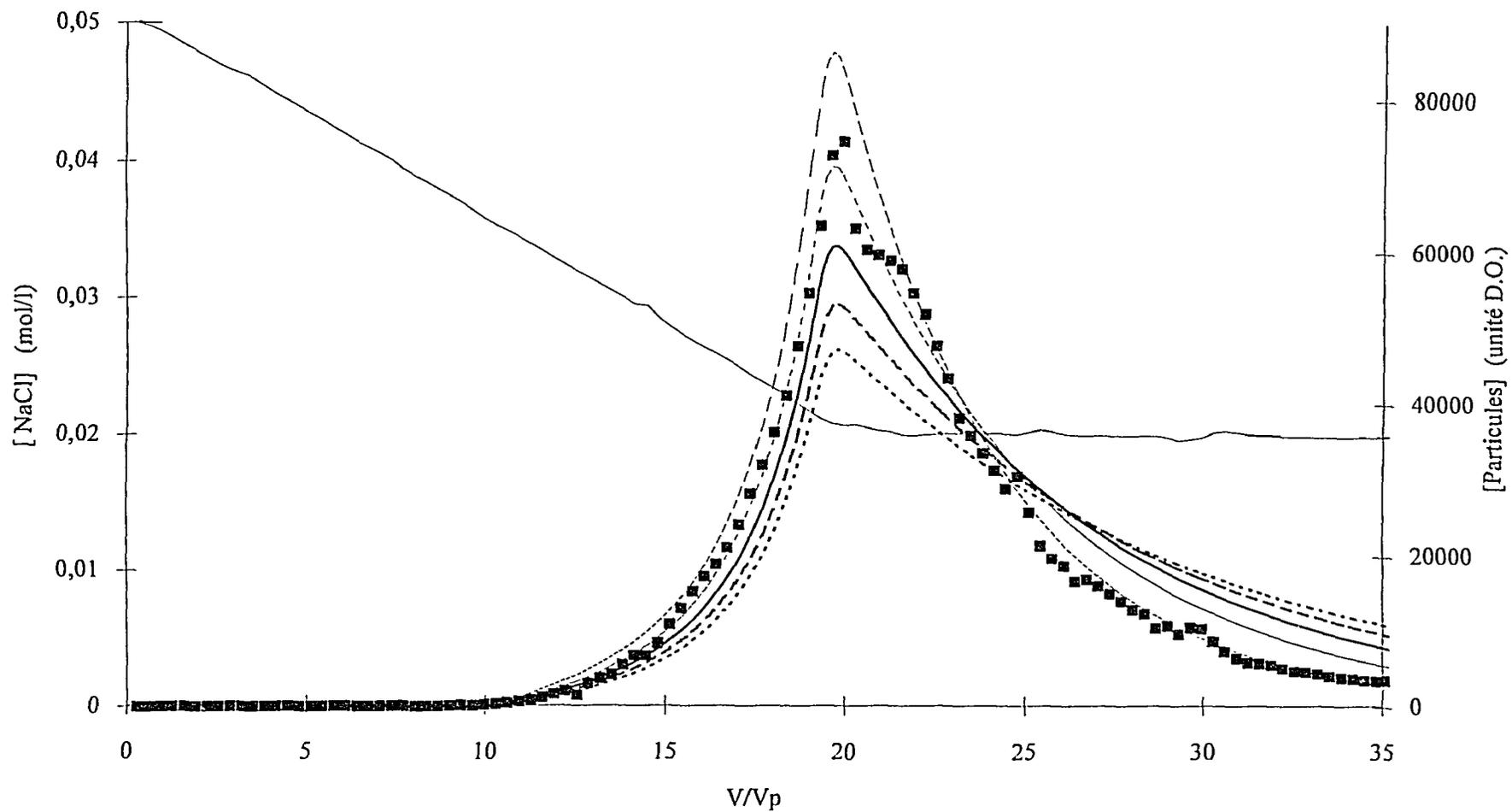


Figure 3.28: Comparaison entre expérience grad35 (col9) et simulations avec différents temps  $t_{c,p}$  de transfert entre zones pour les particules. Alimentation de la colonne par un gradient de NaCl de 0,05 à 0,02 mol/l, de valeur  $V_g=18,9 V_p$

— NaCl      expérience      —■— grad35 (col9)  
 — simulations      - - -  $t_{c,p}=15$       - - -  $t_{c,p}=20$       —  $t_{c,p}=25$       - - -  $t_{c,p}=30$       - - -  $t_{c,p}=35$

♦ Domaine de concentration en NaCl de 0,05 à 0,015 mol/l

L'expérience (grad35 sur col9) d'alimentation d'une colonne par une solution de NaCl dont la concentration varie de 0,05 à 0,02 mol/l en  $18,9 V_p$  est simulée avec différentes valeurs de  $t_{e,p}$  (Figure 3.28)

Les pics de sortie des particules des courbes simulées avec différentes valeurs de  $t_{e,p}$  encadrent le pic de la courbe expérimental. Nous trouvons que la courbe simulée avec une valeur de  $t_{e,p}$  égale à  $20 \tau$ , représente bien la courbe expérimentale.

Nous avons donc déterminé une valeur du temps de transfert entre zones pour les particules pour chacun des deux domaines de concentrations en NaCl étudiées.

domaine de 0,16 à 0,05 mol/l en NaCl	$t_{e,p} = 12 \tau$
domaine de 0,035 à 0,019 mol/l en NaCl	$t_{e,p} = 20 \tau$

Le programme ne prend pas en compte l'évolution des caractéristiques hydrodynamiques du milieu poreux. Pour la simulation, nous prenons comme valeur de paramètres décrivant les caractéristiques hydrodynamiques du milieu poreux les valeurs déterminées pour la concentration de NaCl en début d'expérience. Pour cette raison, nous évitons de faire des simulations sur de grandes plages de concentrations en NaCl, nous préférons les 'découper' en plusieurs simulations sur des domaines de concentrations plus restreints.

Si les variations de  $\theta_{im}$  et  $t_e$  sont décrites par une fonction, le programme peut aisément être modifié pour prendre en compte l'évolution de  $\theta_{im}$  et  $t_e$  au cours de l'expérience. Le modèle des mélangeurs en cascade impose une discrétisation de l'espace par le nombre de cellule J. Il est donc difficile de modifier le nombre de cellule J car ceci impose un redécoupage de l'espace au cours d'un calcul.

Nous avons déterminé tous les paramètres dont nous avons besoin pour simuler la sortie de particules lors de la chute de salinité. Nous avons déterminé les valeurs de  $t_{e,p}$  sur une expérience dans chaque domaine de déstabilisation. Nous allons effectuer des simulations des différentes expériences types afin de tester ce modèle.

2°. Comparaison expérience et simulation

Dans le corps du texte, nous présentons expériences et simulations pour:

- une chute de NaCl de 0,5 à 0,05 mol/l.

- une chute de NaCl de 0,05 à 0,015 mol/l avec une valeur de gradient  $dC/dV$  constante sur une colonne équilibrée par une solution de NaCl 0,05 mol/l.
- une chute de salinité de 0,05 à 0,015 mol/l avec deux valeurs de gradient  $dC/dV$  pour les domaines de concentration en NaCl de 0,05 à 0,02 mol/l et de 0,02 mol/l à 0,015 mol/l. Ceci sur une colonne équilibrée en NaCl 0,05 mol/l.

Les autres expériences et simulations de même type sont en annexe 14. Pour des colonnes alimentées par une solution de NaCl dont la concentration varie de 0,5 à 0,05 mol/l (Figure 3.29), la simulation de la sortie des particules représente correctement les courbes expérimentales. Le plateau en concentration en particules à 3500 unité D.O. observé en fin d'expérience est attribué au fait que des particules d'argile se collent sur la cellule U.V. de mesure.

Simulations et expériences sont également en accord pour l'alimentation de la colonne par une solution de NaCl dont la concentration varie de 0,05 à 0,02 mol/l. Pour les colonnes alimentées par une solution de NaCl dont la concentration varie de 0,05 à 0,015 mol/l (Figure 3.30 et 3.31), le début de la courbe simulée représentant la sortie de particules est semblable à la courbe expérimentale. Par contre lorsque la concentration en NaCl descend au-dessous de 0,02 mol/l, les courbes simulées rendent moins bien compte des expériences. La simulation prévoit une sortie de particules à des concentrations plus élevées que celles mesurées au cours des expériences. Et de ce fait, la sortie de particules dans les simulations s'annule plus rapidement que lors des expériences.

- ◆ Alimentation de la colonne par une solution de NaCl dont la concentration en NaCl varie de 0,5 à 0,05 mol/l.

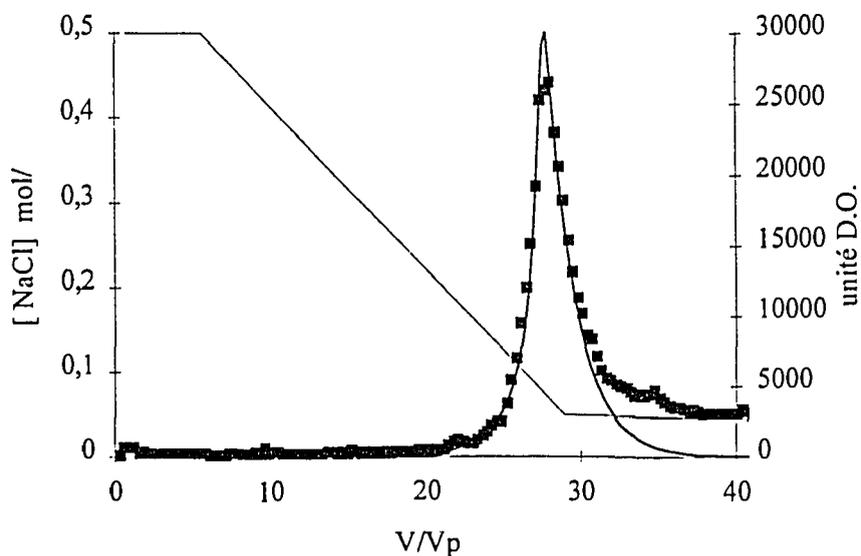


Figure 3.29: Comparaison entre expérience et simulation de l'alimentation d'une colonne par une solution de NaCl dont la concentration varie de 0,5 à 0,05 mol/l en  $23,3 V_p$ .

— NaCl      ■ expérience dest66 (col20)  
 — simulation  $t_{c,p}=12\tau$



Une des causes de ces différences peut être l'évolution des caractéristiques hydrodynamiques du milieu poreux, c'est à dire de  $\theta_{im}$ ,  $t_e$ ,  $t_{e,p}$  au cours de l'expérience. Au fur et à mesure que la concentration en sodium diminue, le milieu poreux se détériore: la zone de fluide stagnante augmente ainsi que les temps de transfert entre zones. Les augmentations de  $\theta_{im}$  et de  $t_{e,p}$  entraînent un retard à la migration des particules. Or comme nous l'avons vu précédemment, les variations de  $\theta_{im}$  et  $t_{e,p}$  lors des simulations entraînent des variations non négligeables des courbes représentant la sortie de particules. Pour une étude plus poussée, il serait intéressant de prendre en compte ces variations de paramètres au cours de la simulation. Une seconde cause des différences entre simulations et expériences peut être la mauvaise connaissance de la fonction  $P_d([NaCl])$ .

Cependant, la valeur de  $t_{e,p}$ , déterminée sur une première expérience pour chacun des deux premiers domaines de concentrations en NaCl de déstabilisation, reste valable lorsque le volume d'éluion est modifié. Nous jugeons que les variations de concentrations en particules en sortie de colonne lors de l'alimentation de celle-ci par une solution de concentration en NaCl décroissante sont suffisamment bien prévues par ce modèle. Ce modèle, à part évidemment le volume poreux et la masse d'argile, ne fait pas intervenir de paramètres propres à la colonne sur laquelle a été faite l'expérience. Les paramètres  $t_e$ ,  $t_{e,p}$ ,  $\theta_{im}$ ,  $P_d$  sont commun à toutes les colonnes et évoluent avec la concentration en NaCl.

### 3° Nature de l'interaction particules-milieu poreux

Nous venons de voir que, dans nos conditions expérimentales, le transport de particules peut être modélisé en considérant:

- une fonction  $P_d([NaCl])$ : particules disponibles à la migration en fonction de la concentration en sodium.
- l'existence d'une zone de fluide mobile et d'une zone de fluide immobile. Le milieu poreux est en contact avec la zone immobile. L'interaction particules-milieu poreux est interprétée par un temps de transfert pour les particules entre la zone stagnante où elles se trouvent à l'origine et la zone mobile.

Nous n'avons pas introduit de terme de filtration des particules. Pour des expériences avec des milieux poreux plus longs, la quantité de particules sortie était inférieure pour le second domaine de déstabilisation. Nous pouvons donc penser que  $P_d([NaCl])$  est également fonction de la longueur du milieu poreux (§ III.1.2.2°)

Maintenant que nous avons modélisé le transport de particules, nous pouvons revenir sur le résultat de certaines expériences. Nous avons précédemment discuté de la nature du transfert des solutés entre les deux zones et de l'influence du débit d'alimentation de la colonne sur le débit de transfert entre zones. Il est intéressant d'avoir une réflexion semblable sur le transfert des particules.

Reprenons les différents cas possibles. Pour faciliter et appuyer le raisonnement qualitatif que nous faisons, nous avons simulé les différents cas de figures.

♦ le temps de transfert entre zones,  $t_{e,p}$ , est constant quel que soit le débit,  $Q$ , d'alimentation de la colonne.

Il s'agit alors d'un transfert interne purement diffusif. Quelle est alors l'influence de la variation de débit sur le sortie de particules lors de l'alimentation de la colonne par un gradient de salinité?

Nous considérons d'abord le cas où la colonne est alimentée par une solution de NaCl de concentration décroissante, la valeur  $dC/dV$  étant la même quel que soit le débit d'alimentation  $Q$  (donc  $dC/dt$  est différent). Quel que soit le débit  $Q$ , le volume élué est le même, mais la durée de l'expérience augmente lorsque le débit diminue. Quand une quantité de particules disponibles passe dans la zone stagnante, elle met ensuite le même temps  $t_{e,p}$  pour passer dans la zone mobile quel que soit le débit  $Q$ . Plus le débit est faible, plus la concentration en NaCl à laquelle les particules arrivent dans la zone mobile est élevée. Les particules sortent donc à des concentrations en NaCl plus fortes. Dans ce cas là, les concentrations seuil de NaCl augmentent lorsque le débit  $Q$  diminue et les traînées des pics de sortie de particules sont moins importantes (Figure 3.32).

Pour des expériences à même valeur  $dC/dt$  du gradient, c'est à dire que la concentration de la solution d'alimentation diminue de  $C_i$  à  $C_f$  dans le même temps quel que soit le débit  $Q$  d'alimentation, le volume élué diminue avec le débit. Les temps caractéristiques de transfert entre zones mobile et immobile restent constants. Par unité de temps, la variation de la concentration en NaCl est la même quel que soit le débit, de même pour la variation de particules disponibles. Le temps de transfert entre phase reste constant. Par unité de temps, la même quantité de particules migre, et, comme le volume élué diminue avec le débit, la concentration en particules dans l'éluent augmente (Figure 3.33).

♦ la variation de  $t_e$  est inversement proportionnelle au débit général  $Q$ . Il s'agit alors d'un régime convectif.

Pour des expériences à même valeur  $dC/dV$  du gradient, lorsque le débit d'alimentation  $Q$  diminue, le temps pour passer des concentrations  $C$  à  $C+dC$  augmente, le temps de transfert entre les deux zones augmente de la même manière. Les courbes représentant la sortie de particules sont donc superposables lorsqu'elles sont tracées en fonction du volume élué (Figure 3.34).

Simulations de la sortie de particules lors de la chute de salinité à différents débits  $Q$  en supposant que les temps de transfert entre zones  $t_c$  et  $t_{c,p}$  sont indépendants de  $Q$  (régime diffusif).

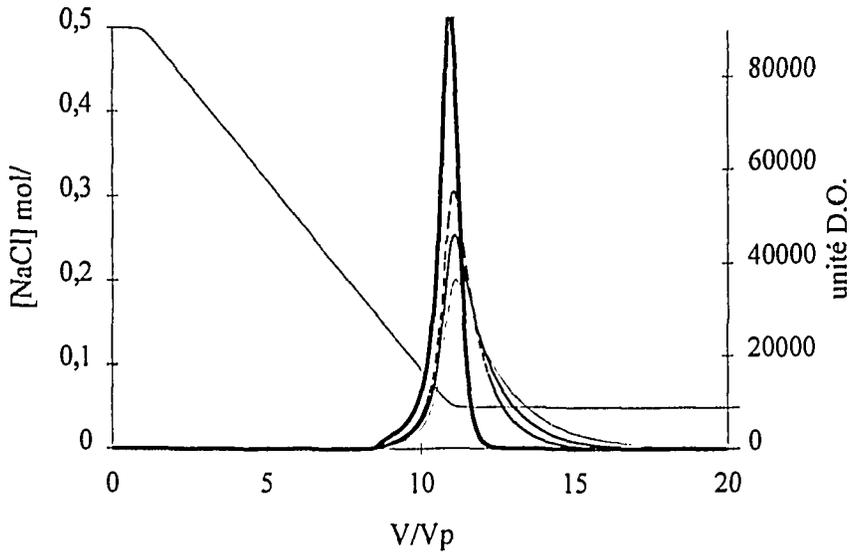


Figure 3.32: Même  $dC/dV$ . Influence du débit. Simulation de la sortie de particules lors de l'alimentation de la colonne par une solution de NaCl dont la concentration varie de 0,5 à 0,05 mol/l en  $10 V_p$  à différents débits. Le temps de transfert  $t_{c,p}$  est indépendant du débit. Les paramètres hydrodynamiques sont  $J=46$ ,  $\theta_{im}=0,125$ ;  $t_c=0,05\tau$  et  $t_{c,p}=12\tau$ .

NaCl ——— particules  
 - - - - -  $Q=1\text{ ml/mn}$  ———  $Q=0,7\text{ ml/mn}$   
 - · - · -  $Q=0,5\text{ ml/mn}$  ———  $Q=0,3\text{ ml/mn}$

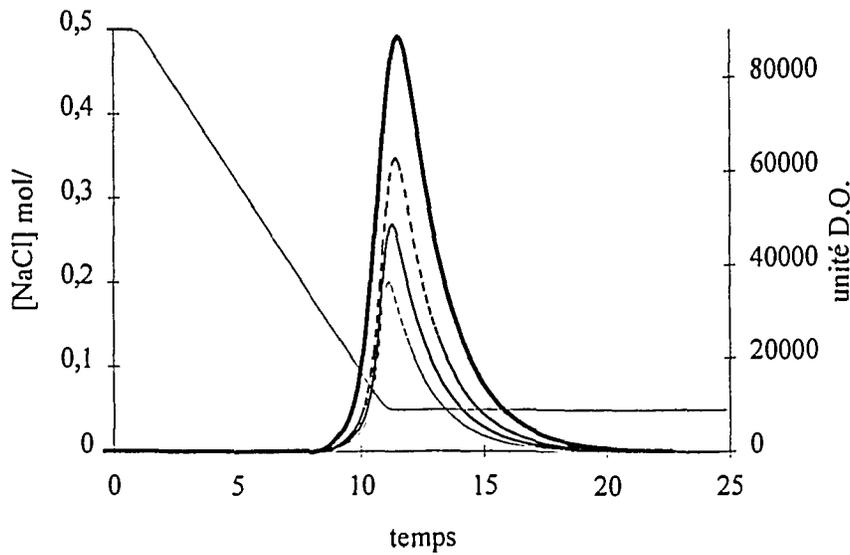


Figure 3.33: Même  $dC/dt$ . Influence du débit. Simulation de la sortie de particules lors de l'alimentation de la colonne par une solution de NaCl dont la concentration varie de 0,5 à 0,05 mol/l en 10 unités de temps  $\tau$  à différents débits. Le temps de transfert  $t_{c,p}$  est indépendant du débit. Les paramètres hydrodynamiques sont  $J=46$ ,  $\theta_{im}=0,125$ ,  $t_c=0,05\tau$  et  $t_{c,p}=12\tau$ .

NaCl ——— particules  
 - - - - -  $Q=1\text{ ml/mn}$  ———  $Q=0,7\text{ ml/mn}$   
 - · - · -  $Q=0,5\text{ ml/mn}$  ———  $Q=0,3\text{ ml/mn}$

Simulations de la sortie de particules lors de la chute de salinité à différents débits  $Q$  en supposant que les temps de transfert entre zones  $t_e$  et  $t_{e,p}$  dépendent de  $Q$  (régime convectif),  $t_e/Q = cte$ ,  $t_{e,p}/Q = cte$

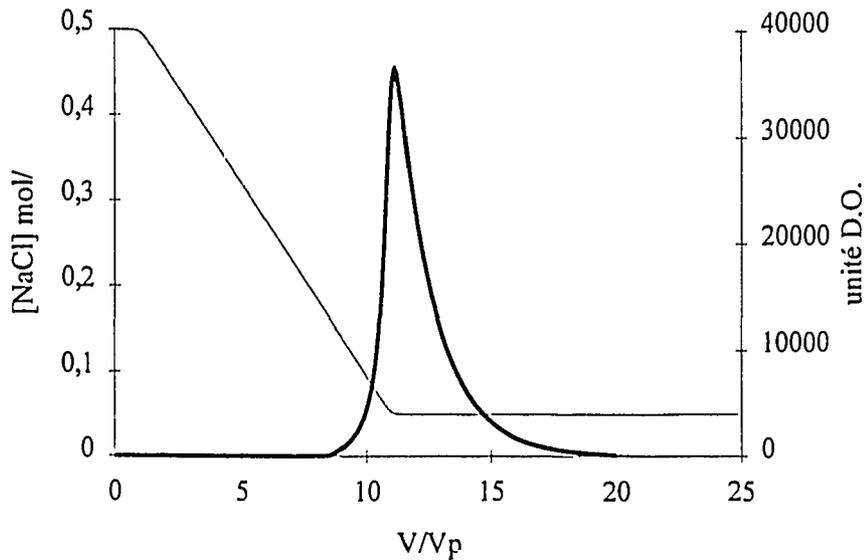


Figure 3.34: Même  $dC/dV$ . Influence du débit. Simulation de la sortie de particules lors de l'alimentation de la colonne par une solution de NaCl dont la concentration varie de 0,5 à 0,05 mol/l en  $10 V_p$  à différents débits. Le temps de transfert  $t_{e,p}$  est dépendant du débit  $t_{e,p} = 12/Q$ . Les paramètres hydrodynamiques sont  $J=46$ ,  $\theta_{im} = 0,125$  et  $t_e = 0,05/Q$ .

NaCl ——— particules - - - - -  $Q=1\text{ ml/mn } t_{e,p} = 12\tau$  ———  $Q=0,7\text{ ml/mn } t_{e,p} = 17\tau$   
 - - - - -  $Q=0,5\text{ ml/mn } t_{e,p} = 24\tau$  ———  $Q=0,3\text{ ml/mn } t_{e,p} = 40\tau$

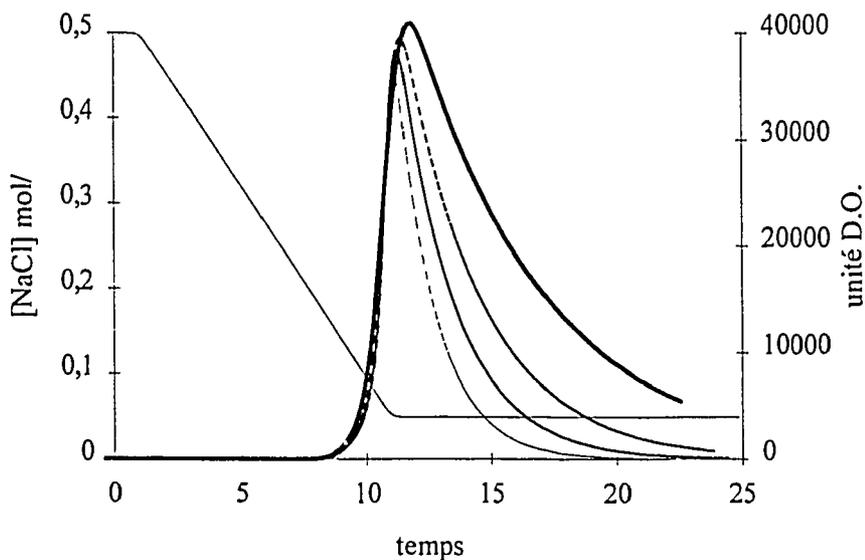


Figure 3.35: Même  $dC/dt$ . Influence du débit. Simulation de la sortie de particules lors de l'alimentation de la colonne par une solution de NaCl dont la concentration varie de 0,5 à 0,05 mol/l en 10 unités de temps  $\tau$  à différents débits. Le temps de transfert  $t_{e,p}$  est dépendant du débit  $t_{e,p} = 12/Q$ . Les paramètres hydrodynamiques sont  $J=46$ ,  $\theta_{im} = 0,125$  et  $t_e = 0,05/Q$ .

NaCl ——— particules - - - - -  $Q=1\text{ ml/mn } t_{e,p} = 12\tau$  ———  $Q=0,7\text{ ml/mn } t_{e,p} = 17\tau$   
 - - - - -  $Q=0,5\text{ ml/mn } t_{e,p} = 24\tau$  ———  $Q=0,3\text{ ml/mn } t_{e,p} = 40\tau$

Pour des expériences à même valeur  $dC/dt$  du gradient constante, le volume élué varie lorsque le débit d'alimentation  $Q$  varie. Plus le débit  $Q$  est faible, plus  $t_{e,p}$  est grand. Les particules mettent donc plus de temps pour passer de la zone stagnante à la zone mobile. La sortie des particules dure plus longtemps lorsque le débit diminue (Figure 3.35).

Reprenons maintenant les résultats d'expériences d'alimentation d'une colonne par une solution de concentration en NaCl décroissante effectuées à différents débits d'alimentation (§ III.1.2.3°). Pour les expériences à même  $dC/dV$  constant (Figure 3.13), les concentrations seuils  $C_s$  de NaCl augmentent lorsque le débit diminue. Pour les expériences à même  $dC/dt$  (Figure 3.14), les concentrations en particules dans l'éluent augmentent lorsque le débit diminue. Il semblerait donc que le transfert entre zones se fasse plutôt en régime diffusif que convectif.

#### 4° Injection de particules

Nous avons vu précédemment que toutes les particules d'argile présentes dans le milieu poreux ne sortaient pas à la même concentration de NaCl (fonction  $P_d$ ) lors d'un gradient de NaCl. Que se passe-t-il lors d'une injection d'une solution contenant des particules d'argile?

Le temps de transfert  $t_{e,p}$  entre zones pour les particules est élevé, d'environ 20 fois le temps de séjour moyen. On peut donc penser que les particules, injectées dans la zone mobile, ne vont pas explorer la zone stagnante. Le pic de sortie des particules va donc se situer avant le temps de séjour moyen, aux alentours de  $\tau$ , le temps de séjour dans la zone mobile. Par contre, il est difficile de prévoir la quantité de particules qui vont être retenues dans la colonne et de la relier à la fonction  $P_d([NaCl])$ . Cette quantité dépend des variations de concentrations de NaCl au cours de l'expérience, de la filtration du milieu poreux. De plus l'argile injectée (prise du surnageant) n'est pas forcément représentative de celle constituant initialement le milieu poreux.

Nous préparons une solution de NaCl 0,015 mol/l et d'argile 0,953 g/l. Des particules d'argile sédimentent immédiatement. Nous prélevons du surnageant à l'aide d'une seringue pour ensuite faire immédiatement l'injection. Nous injectons d'abord 0,5 ml de la solution d'argile à travers le court-circuit et nous détectons la concentration en particules dans la solution pour connaître la quantité injectée.

Nous utilisons une colonne équilibrée en NaCl 0,05 mol/l et comportant déjà des chemins préférentiels et des volumes morts. Cette colonne (col29) a déjà subi des déstabilisations d'argile: elle a été alimentée par un gradient de NaCl de 0,5 à 0,05 mol/l de valeur  $V_g=5,7 V_p$  suivi d'un gradient de 0,05 à 0,015 mol/l de valeur  $V_g=257 V_p$ . Les caractéristiques hydrodynamiques de cette colonne sont déterminées par une expérience de DTS (injection de 0,5 ml de NaCl 0,2 mol/l sur la colonne

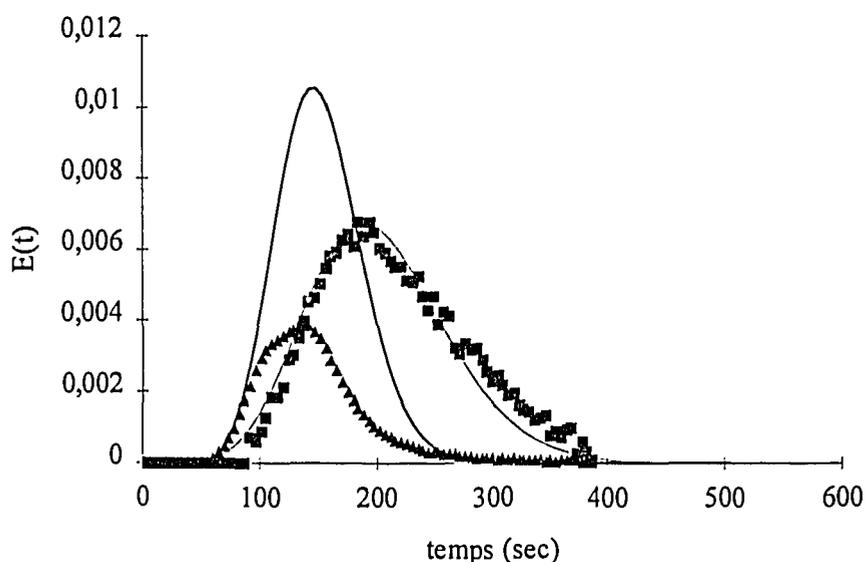


Figure 3.36: Injection de particules. Variation de la concentration en NaCl (exp ■ et simu —) et en particules (exp ▲ et simu —) en sortie de colonne lors de l'injection d'une solution d'argile à NaCl 0,015 mol/l sur une colonne équilibrée en NaCl 0,05 mol/l. les caractéristiques hydrodynamiques de la colonne sont  $\tau=204$  sec.,  $J=15$ ,  $\theta_{im}=0,412$  et  $t_e=8,2$  sec.

équilibrée en NaCl 0,05 mol/l). Le temps de séjour moyen  $\tau$  est de 204 sec., le nombre de cellules  $J$  est de 15, la fraction de zone stagnante est de 0,412 et le temps de transfert entre zones est de 8 sec.

◆Prévision d'après la modélisation du transport de particules dans un gradient de salinité:

Nous modifions le programme de simulation pour pouvoir simuler l'injection de particules (Figure 3.36). La simulation prévoit correctement le temps de rétention des particules mais pas le taux de rétention des particules.

Nous injectons 1 ml de solution d'argile sur la colonne équilibrée en 0,05 mol/l. La concentration en NaCl de la solution d'injection est de 0,015 mol/l. Nous mesurons en sortie les variations de concentration en NaCl et en particules (Figure 3.36).

Comme prévu le pic de sortie de particules se situe au temps de séjour dans la zone mobile, les particules explorent donc seulement la zone mobile. La quantité de particules qui sortent est inférieure à celle injectée.

Le fait que les particules n'explorent pas tout le milieu poreux est déjà connu (exclusion stérique). Par contre, nous avons vu que nous pouvons prévoir facilement le temps de restitution des particules en étudiant les caractéristiques hydrodynamiques du milieu poreux à l'aide d'un traceur.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons appris à maîtriser la sortie des particules lors de l'alimentation de la colonne par un gradient de salinité. Lors de cette étude, il est apparu qu'il existe une quantité de particules disponibles à la migration  $P_d([\text{NaCl}])$  suivant la concentration en NaCl de l'alimentation. Nous avons déterminé cette fonction pour nos conditions expérimentales. Cette fonction  $P_d$  est fonction également de la longueur de milieu poreux, du pourcentage d'argile dans le milieu poreux et du pH de la solution d'alimentation. Nous avons ensuite mis en évidence le changement des propriétés hydrodynamiques du milieu poreux au cours de la chute de salinité. Le milieu poreux peut être décrit à l'aide du modèle des mélangeurs en cascade avec zones stagnantes. Ce modèle introduit un temps de transfert entre zones mobile et stagnante. Dans la dernière partie, nous avons utilisé ce modèle hydrodynamique et la fonction  $P_d([\text{NaCl}])$  pour décrire le transport de particules. Nous considérons que les particules disponibles à la migration se trouvent dans la phase stagnante et qu'il existe un temps de transfert entre zones mobile et stagnante pour les particules. Ce temps de transfert  $t_{e,p}$  est de l'ordre de  $10 \tau$ .

Nous avons construit un outil de simulation capable de prévoir la variation de concentration en particules en sortie de colonne lors de son alimentation par un gradient de NaCl. Dans le chapitre suivant, nous allons coupler le transport de soluté avec l'injection de radioéléments en trace.

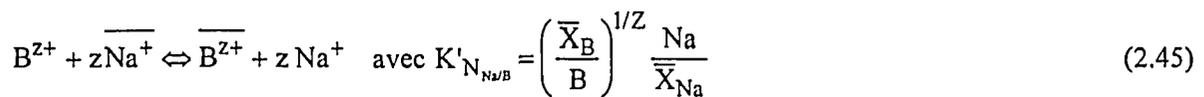
## IV Transport de particules et de solutés

Dans le chapitre précédent, nous avons appris à maîtriser la sortie de particules lors d'un gradient de salinité. Nous avons montré que toutes les particules d'argile ne migrent pas à la même concentration de NaCl. Ceci nous a amené à définir la fonction,  $P_d$ , représentant la quantité de particules disponibles pour la migration en fonction de la concentration en NaCl à l'intérieur de la colonne. Nous avons ensuite modélisé le transport de ces particules à l'aide de la fonction  $P_d([\text{NaCl}])$  et du modèle hydrodynamique des mélangeurs en cascade avec zones stagnantes.

Dans ce chapitre, nous allons étudier le transport de radioéléments injectés en trace lors d'un gradient de salinité entraînant une migration de particules. Dans une première partie, nous allons étudier le transport des solutés sans particule afin de décrire les mécanismes d'échange des différents éléments avec le sodium sur l'argile dans nos conditions expérimentales. Ensuite, nous étudions l'influence du déplacement des particules sur la restitution d'éléments injectés par la combinaison d'expériences et de simulations.

### IV.1 Transport de solutés ioniques

Le transport de particules a été étudié au sein d'un gradient de salinité de NaCl. Afin que l'argile reste sous forme sodique, les éléments sont injectés en trace et entrent en compétition avec le sodium sur la surface de l'argile. Les éléments injectés dans la colonne sont le calcium, le césium et le neptunium. Les constantes d'échange de ces différents éléments en trace avec le sodium sont déterminées en considérant la réaction définie dans le paragraphe II.1.3:



Nous faisons d'abord un rappel de la démarche utilisée pour déterminer ces constantes, puis nous étudions en particulier chacun des éléments utilisés.

#### IV.1.1 Détermination expérimentale de constantes d'échange de cations en trace en milieu NaCl

La constante décrivant l'échange de cations peut être déterminée à partir de deux sortes d'expériences en colonne, soit par une injection échelon, soit par une injection impulsion.

##### ♦ Injection échelon

La colonne est prééquilibrée par une solution contenant uniquement le premier cation. Elle est

ensuite alimentée par une solution du second cation de même concentration ionique. La colonne, préalablement saturée par un premier cation, se retrouve saturée par le second, tout le domaine d'échange est parcouru. Une seule injection échelon permet de calculer l'isotherme complet d'échange des deux cations [SCHWEICH D. et SARDIN M., 1981]. Dans le cas où l'échange entre les deux cations peut être décrit par une seule constante sur tout le domaine comme pour l'échange sodium/calcium (§ IV.1.2), un rapide calcul permet de déterminer cette constante (§ IV.1.2).

◆ Injection impulsion

Cette méthode est utilisable dans le cas d'une sorption linéaire (II.1.2.2°b). Le domaine d'échange exploré dépend de la concentration de la solution et de la durée de son injection. Cette méthode est adaptée aux cas d'études d'échange entre un cation majoritaire (Na) et un cation en trace (Cs ou Np). La constante déterminée est valable sur le domaine expérimental considéré.

Le protocole expérimental est le suivant: les paramètres de la colonne tels que le volume poreux, la capacité d'échange cationique, CEC, sont mesurées préalablement par des injections impulsion de traceur parfait de l'eau (II.1.1.1°c) et  $^{22}\text{Na}$  en milieu NaCl (annexe 4). La colonne est prééquilibrée par une solution de NaCl à une concentration, C, donnée. Une solution de NaCl à la même concentration, C, contenant l'élément X en trace est injectée dans la colonne. En sortie de colonne, on mesure les variations de concentration de X dans l'éluent. On calcule ensuite le moment d'ordre 1 de cette courbe. Il est relié à la constante d'échange  $K'_{N_{Na/B}}$  par la relation établie au chapitre II:

$$\bar{t}_s = \tau \left( 1 + \frac{M}{V_p} K'_{N_{Na/B}} \frac{Z}{Z[\text{Na}]^Z} \frac{\text{CEC}}{Z[\text{Na}]^Z} \right) \quad (2.46)$$

Connaissant le moment d'ordre 1, on peut calculer  $K'_{N_{Na/B}}$  par la relation:

$$K'_{N_{Na/B}} = Z \sqrt{\left( \frac{\bar{t}_s}{\tau} - 1 \right) \frac{V_p}{M} \frac{Z}{\text{CEC}} [\text{Na}]} \quad (4.1)$$

#### IV.1.2 Echange sodium/calcium

L'étude bibliographique (§ II.1.3.b) montre que l'échange sodium/calcium peut être facilement décrit par une seule réaction d'échange. Pour déterminer la constante  $K'_{N_{Na/Ca}}$  de cette réaction, nous injectons un créneau de  $2,8 V_p$  de NaCl  $C_0=0,1 \text{ mol/l}$  sur une colonne (co!A0), de caractéristiques  $J=51$ ,  $[\text{CEC}]=0,127 \text{ mol/l}$ , équilibrée en  $\text{CaCl}_2$   $0,05 \text{ mol/l}$ . En sortie de colonne, nous mesurons les variations de concentrations en sodium dans l'éluent (Figure 4.1). A partir de  $1 V_p$ , le sodium commence à sortir de la colonne. A  $3,8 V_p$ , fin de l'injection échelon, la concentration en NaCl n'a pas encore atteint la concentration de la solution d'injection de  $0,1 \text{ mol/l}$ . Nous pouvons cependant

estimer la constante d'échange Na/Ca [JAUZEIN M., 1988]. Nous calculons la quantité de sodium fixé durant les 3,5 premiers  $V_p$  de l'expérience ( $V_f=3,5 V_p$ ). Cette quantité est la différence entre le sodium injecté  $(V_f - 1)C_0$  et la quantité de sodium sortie de la colonne (aire sous la courbe [NaCl] vs volume élué: 0,1898 mol/l/ $V_p$ ).

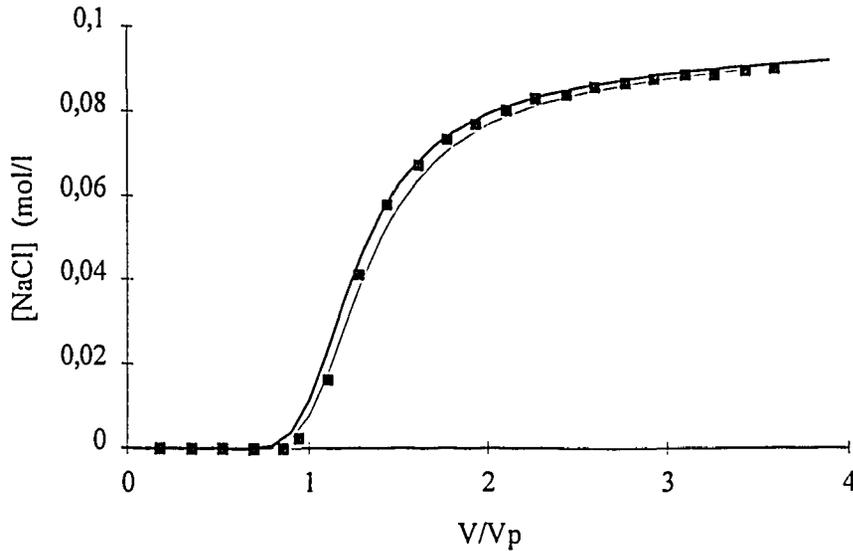


Figure 4.1: Variations de la concentration en sodium en sortie de colonne lors de l'injection de 2,8  $V_p$  d'une solution de NaCl 0,1 mol/l sur une colonne équilibrée par une solution de  $CaCl_2$  0,05 mol/l. Expérience (■) et simulation avec  $K'_{Na/Ca} = 2,4$  (—) et  $K'_{Na/Ca} = 2,95$  (- - -) en absence de zones stagnantes  $J=60$ .

La quantité de sodium fixé au bout de 3,5  $V_p$ , rapportée au volume de la colonne, est de 0,0602 mol/l. Donc  $\bar{X}_{Na} = 0,0602/[CEC] = 0,474$ .

Si le créneau de sodium avait été plus long, la concentration en sortie de colonne serait égale à celle d'entrée. Dans le cas présent, il y a un gradient de concentration à l'intérieur de la colonne. Nous prenons comme valeur de la concentration en sodium  $[Na^+]_1$  la moyenne entre la concentration d'entrée  $[Na^+]_0 = 0,1$  mol/l et la concentration de sodium en sortie à 3,5  $V_p$   $[Na^+]_S = 0,0903$  mol/l.

$$[Na^+]_1 = \frac{[Na^+]_0 + [Na^+]_S}{2} \quad (4.2)$$

$$[Na^+]_1 = 0,09515 \text{ mol/l}$$

L'expérience se fait concentration ionique constante, les cations majeurs sont  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$ . Donc, à tout moment, la relation entre les concentrations en sodium et en calcium est:

$$[Na^+] + 2[Ca^{2+}] = 0,1 \text{ mol/l} \quad (4.3)$$

La concentration de calcium  $[Ca^{2+}]_1$  considérée est donc de 0,0024 mol/l. Les sites de l'argile sont

soit sous forme sodique, soit sous forme calcique, donc:

$$\bar{X}_{Ca} = 1 - \bar{X}_{Na} \quad (4.4)$$

La fraction de calcium fixé  $\bar{X}_{Ca}$  à 3,5  $V_p$  est donc de 0,526 mol/l.

D'après la relation (2.44)

$$K'_{N_{Na/Ca}} = \left( \frac{\bar{X}_{Ca}}{[Ca]_l} \right)^{1/2} \frac{[Na]_l}{\bar{X}_{Na}} \quad (4.5)$$

Ces valeurs de concentrations conduisent à une valeur de  $K'_{N_{Na/Ca}}$  de 2,97 (mol/l)<sup>0,5</sup>. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles fournies par la bibliographie:  $K'_N=1,4$  à 5 (mol/l)<sup>0,5</sup> (§ II.1.3). Nous simulons cette expérience (Figure 4.1) avec le code IMPACT. Les courbes expérimentales et simulées des variations de concentrations en sodium sont semblables. Cette valeur de  $K'_{N_{Na/Ca}}$  est imprécise ( $K'_{N_{Na/Ca}}=2,97 \pm 0,66$ ) car elle n'a été déterminée qu'à partir d'une seule expérience. Cependant la courbe de restitution est peu sensible à la valeur de  $K'_{N_{Na/Ca}}$  (Figure 4.1).et la valeur déterminée est suffisante pour les prévisions des expériences.

### IV.1.3 Echange sodium/césium

D'après l'étude bibliographique effectuée, l'échange sodium/césium est complexe (§ II.1.3.a). Notre but n'est pas d'étudier cet échange mais de décrire l'échange sodium/césium dans des conditions expérimentales déterminées: la concentration en sodium varie de 0,5 à 0,01 mol/l et la concentration en césium est inférieure à  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l. Nous avons vu que la constante d'échange sodium/césium  $K'_{N_{Na/Cs}}$  est égale à 45 (II.1.3.a) lorsque la fraction de Cs en solution est de l'ordre de 0,001. Pour une injection d'une solution de NaCl 0,5 mol/l avec césium en trace sur une colonne équilibrée en NaCl 0,5 mol/l, cette constante conduit à un temps de rétention de 9  $\tau$ .

Sur la colonne colA2 ([CEC]=0,106 mol/l) équilibrée en NaCl 0,5 mol/l, nous injectons 0,5 ml d'une solution NaCl 0,5 mol/l et CsCl  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l (expérience césium8). Nous mesurons en sortie les variations de concentrations en césium (Figure 4.2). Le maximum du pic de restitution du césium se situe à 8,5  $V_p$ . Nous calculons le moment d'ordre 1 de la courbe de restitution, nous obtenons  $\bar{t}_s=10,98 \tau$ . Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle que nous avons prévue d'après l'étude bibliographique des constantes d'échange sodium/césium en trace (§II.1.3.c). D'après la formule (4.3), la valeur  $K'_{N_{Na/Cs}}$  de l'échange sodium/césium est 47. Le pic est légèrement asymétrique et présente une traînée.

L'asymétrie de la courbe de restitution du césium est due à la présence de volumes morts. Les paramètres hydrodynamiques de la colonne avant cette injection de césium (césium8) (historique des

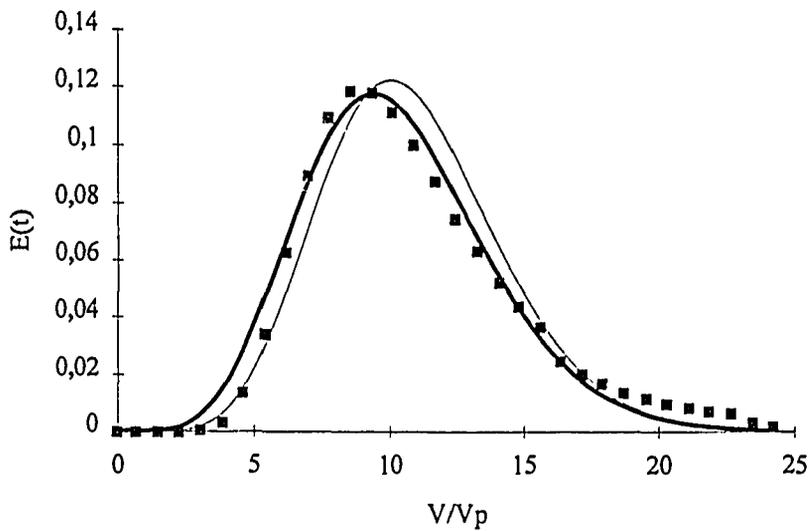


Figure 4.2: Courbe de restitution du césium lors de l'injection de  $0,25 V_p$  d'une solution de CsCl  $5.10^{-5}$  mol/l, NaCl 0,5 mol/l sur une colonne équilibrée en NaCl 0,5 mol/l. Expérience (■) et simulation pour  $K'_{N_{Na/Cs}}=45$  (—) avec  $J=60$ ,  $\theta_{im}=0,046$  et  $t_e=0,05 \tau$ . Simulation avec CHROMATO (---)  $J=65$ ,  $t_m=154$  s.,  $K'=10$  et  $t_M=93$  s.

expériences sur colA2 en annexe 15) sont déterminés expérimentalement par injection d'un traceur parfait de l'eau (dts8):  $\tilde{t}_s=165$  s,  $J=65$ ,  $K_{im}=0,048$ ,  $t_e=24$  s. Une simulation, avec le programme écrit précédemment, de la courbe de restitution de l'injection de césium est effectuée avec ces paramètres là et  $K'_{N_{Na/Cs}}=45$ . Une simulation de cette courbe de restitution est effectuée avec CHROMATO (Figure 4.2). Le facteur de capacité ajusté,  $K'$ , est égal à 10, ce qui, par l'équation 2.42, conduit à une valeur de  $K'_{N_{Na/Cs}}$  de 45. Les deux simulations sont donc bien cohérentes entre elles et représentent bien la courbe expérimentale. Pour cette injection de césium, le milieu poreux n'est pas trop dégradé et on arrive à représenter sa courbe de restitution avec le modèle à zones immobiles et temps de transfert externe. Lors des injections de sodium marqué, nous avons vu que la simulation des courbes de restitution était en moins bon accord avec les courbes expérimentales lorsque la colonne se dégradait (§III.2.1). Ceci provient certainement du fait que l'on considère un temps de transfert externe et non pas un temps de transfert interne. Qu'en est-il pour les injections de césium sur des colonnes dégradées?

Les injections de césium, césium9 et césium11, ont été faites après les injections de traceur parfait de l'eau, dts9 et dts10 respectivement (historique des injections en annexe 15). Les mesures de DTS donnent le nombre de mélangeurs en cascade,  $J$ , et le temps de séjour du traceur dans la zone mobile,  $t_m$ . D'après les moments d'ordre 1 et 2 des courbes de restitution du césium, nous calculons les paramètres  $K'$  et  $t_M$  (méthode  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  décrite au paragraphe III.2.1) (annexe 15). Les courbes de restitution du césium sont simulées par CHROMATO en considérant comme habituellement  $t_M$  comme un temps de transfert externe (Figure 4.3). La simulation de césium11 présente un pic de fuite très important par rapport à la courbe expérimentale. Ceci est dû à la grande valeur du temps de

transfert externe,  $t_M$ . Les courbes de restitution du césium sont ensuite simulées avec les mêmes paramètres mais en considérant cette fois ci que  $t_M$  est un temps de transfert interne, les agrégats de solides étant assimilés à des sphères [SARDIN M. et al., 1991]. Les résultats des simulations sont très satisfaisants.  $t_M$  est donc plutôt un temps de transfert interne. Il semble que lorsque la colonne se détériore, on ne puisse plus négliger le temps de transfert entre la solution et l'argile pour les éléments absorbés. Ce problème devient plus aigu au fur et à mesure que la colonne se détériore et que les constantes de rétention des éléments sont élevées.

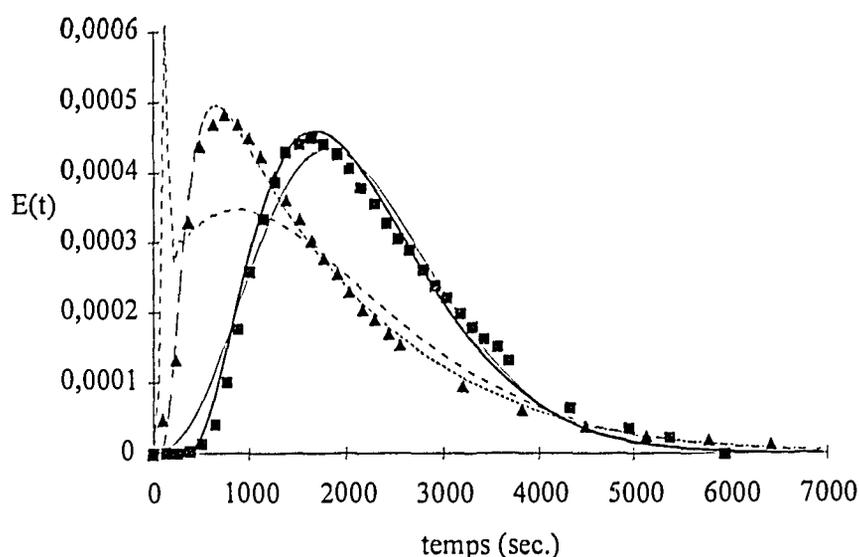


Figure 4.3: Courbe de restitution de césium lors de l'injection de  $0,18 V_p$  de solution NaCl 0,5 mol/l CsCl  $5.10^{-5}$  mol/l sur la colonne prééquilibrée en NaCl 0,05 mol/l et dans différentes configurations hydrodynamiques. Expériences césium9 (■) et césium11 (▲) et simulations CHROMATO de césium9 avec  $J=51$ ,  $t_m=147$  s,  $K'=13,7$  et  $t_M=207$  s, temps de transfert externe (—) ou interne (—) et de césium11 avec  $J=19$ ,  $t_m=119$  s,  $K'=14$  et  $t_M=486$  s, temps de transfert externe (- - -) ou interne (- - -)

Ces injections ont pour but de trouver une description du transport du césium en trace dans une colonne saturée en sodium, afin de prévoir et simuler le transport couplé de particules et de césium dans un gradient de salinité. Nous considérons que le transport du césium est suffisamment bien décrit par une constante d'échange  $K'_{Na/Cs}$  égale à 45 et par les paramètres hydrodynamiques déterminés par les expériences d'injection de traceur.

#### IV.1.4 Echange sodium/neptunium

L'étude bibliographique a montré que le neptunium sous forme  $NpO_2^+$  est fortement retenu sur l'argile. Les deux paragraphes suivants présentent une estimation de la constante d'échange Na/Np respectivement en milieu NaCl et en milieu carbonate concentré.

### 1° Milieu NaCl

Nous effectuons une injection de neptunium (Np3) sur la colonne équilibrée en NaCl 1 mol/l. Après  $46 V_p$  d'élution, aucune trace de neptunium n'est mesurée dans l'éluent. Dans l'hypothèse d'une adsorption linéaire, si le neptunium commençait à sortir à partir de ce volume d'élution, par effet de dispersion du pic de restitution, sa concentration serait en dessous de la limite de détection. Nous arrêtons donc l'expérience en milieu NaCl. D'après l'étude bibliographique (§ II.3), le neptunium est moins retenu en milieu carbonate car il forme des complexes anioniques avec  $CO_3^{2-}$ . La solution de NaCl 1 mol/l d'alimentation de la colonne est remplacée par une solution de concentration en NaCl de 0,3 mol/l et  $Na_2CO_3$  0,1 mol/l. Le neptunium commence à sortir de la colonne à  $1 V_p$  du changement de solution. Cette expérience nous permet de vérifier que le neptunium est moins retenu en milieu carbonate et de minorer la constante d'échange  $Na^+/NpO_2^+$ .

D'après la relation (2.33), la relation suivante est obtenue:

$$K'_c > \left(\frac{tr}{\tau} - 1\right) \frac{[Na^+]}{[Na^+]} \quad (4.6)$$

donc  $K'_c > 425$

Pour déterminer un ordre de grandeur de cette constante d'échange, nous nous plaçons en milieu carbonate. Dans ce milieu le neptunium est majoritairement sous forme carbonatée  $NpO_2CO_3^-$  et  $NpO_2(CO_3)_2^{3-}$  (annexe 2) et le taux de rétention du neptunium est globalement moins élevé.

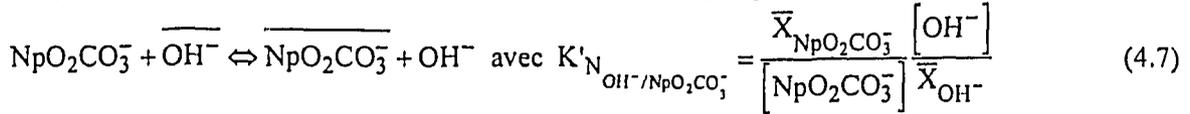
### 2° Milieu carbonate

Les solutions de carbonate de sodium utilisées sont à trois concentrations différentes en  $CO_3^{2-}$ : 0,1 mol/l, 0,075 mol/l et 0,05 mol/l. Nous injectons 0,5 ml de solution de neptunium. La concentration en carbonate de la solution d'injection de neptunium est la même que celle de la solution d'alimentation de la colonne (annexe 4). Nous mesurons en sortie de colonne les variations de concentration en neptunium (Figure 4.4). La concentration en neptunium en sortie de colonne commence à augmenter dès le premier  $V_p$  après l'injection. Plus la concentration en carbonate est élevée, moins le neptunium est retenu.

Si seul le  $NpO_2^+$  est adsorbé sur le milieu poreux en s'échangeant avec le sodium, plus il y a de carbonate en solution, plus la concentration en  $NpO_2^+$  est faible, donc le temps de restitution du neptunium diminue. C'est qualitativement ce que l'on observe expérimentalement. Cependant, pour une expérience à  $[CO_3^{2-}] = 0,1$  mol/l, la concentration en  $NpO_2^+$  en solution est très faible, et l'on observe un temps de retard de l'ordre de  $4 V_p$ . Pour expliquer ce temps de retard par la seule

adsorption de  $\text{NpO}_2^+$ , il faudrait que la constante d'échange,  $K'_{\text{N}_{\text{Na}^+/\text{NpO}_2^+}}$  soit très grand, de l'ordre de  $3.10^6$ .

On pourrait aussi envisager une adsorption de  $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$  suivant la réaction:



Il s'agit là d'une possibilité, nous ne cherchons pas à la démontrer. Avec le code de calcul IMPACT, nous simulons donc l'injection de Np(V) en milieu carbonate,  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,1; 0,075; 0,05 \text{ mol/l}$ . Ces simulations prennent en compte la chimie du neptunium en milieu carbonate (annexe 2): les équilibres carboniques, la complexation du neptunium avec les carbonates et les chlorures et suppose que les solutions injectées sont en équilibre avec l'atmosphère. En prenant  $K'_{\text{N}_{\text{OH}^-/\text{NpO}_2\text{CO}_3^-}} = 4$  et la capacité d'échange anionique égale à  $0,01 \text{ mol/l}$ , les courbes simulées d'éluion du Np(V) en carbonate  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,1$  et  $0,075 \text{ mol/l}$  représente assez bien les courbes expérimentales (Figure 4.4). Ceci compte tenu du fait que les simulations sont effectuées avec un nombre de mélangeurs en cascade de 5 alors que la colonne utilisée pour les injections de neptunium a une mauvaise hydrodynamique et présente de volumes morts. Par contre la simulation à  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,05 \text{ mol/l}$  ne colle pas du tout à l'expérience (Figure 4.4). Le mécanisme envisagé ne suffit donc pas à représenter l'adsorption du Np(V) en milieu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Nous ne disposons pas d'assez de données pour aller plus loin dans les hypothèses de mécanisme d'adsorption. Nous nous arrêtons là et calculons les  $K_d$  de

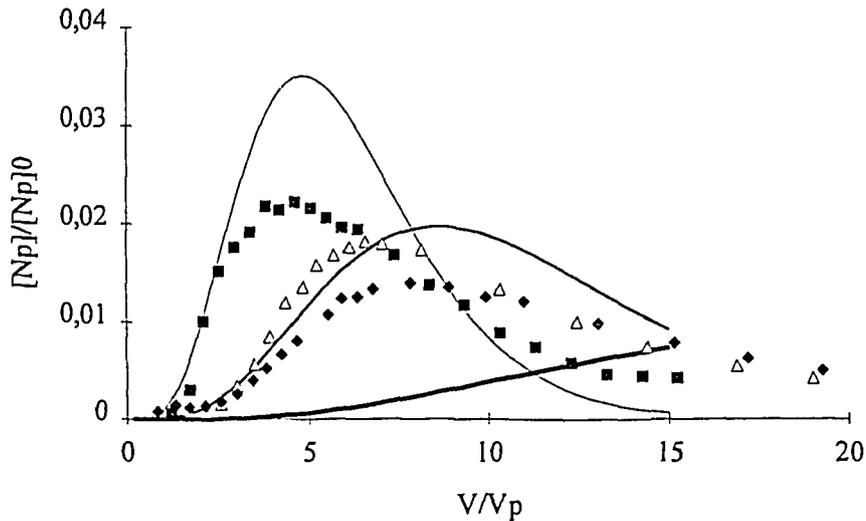


Figure 4.4: Courbe de restitution du Np(V) en milieu carbonate. Injection de  $0,2 V_p$  d'une solution de neptunium en milieu carbonate  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,1 \text{ mol/l}$  (■) (—),  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,075 \text{ mol/l}$  (△) (—),  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,05 \text{ mol/l}$  (◆) (—). La colonne est équilibrée et alimentée par une solution de sodium  $0,5 \text{ mol/l}$  et de même concentration en carbonate que celle de la solution d'injection. Les courbes sont les simulations avec Impact:  $K'_{\text{N}_{\text{Na}^+/\text{NpO}_2^+}} = 500$ ,  $K'_{\text{N}_{\text{OH}^-/\text{NpO}_2\text{CO}_3^-}} = 4$ ,  $J=5$ .

$\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$  aux différentes concentrations de  $\text{CO}_3^{2-}$  en utilisant les temps de rétention des injections du neptunium.

$$\tilde{t}_s = \tau \left( 1 + \frac{M}{V_p} K_d \right) \quad (2.37)$$

$$\text{avec } K_d = \frac{\overline{\text{NpO}_2\text{CO}_3^-}}{C_{\text{Np}(V)}}$$

expérience	$[\text{Na}_2\text{CO}_3]_{\text{initial}}$ (mol/l)	$\tilde{t}_s/\tau$	$K_d$ (ml/g)
Np2	0,1	7,6	43
Np5	0,075	10,35	61
Np4	0,05	12,69	77

Tableau 4.1: Conditions expérimentales, temps de rétention du neptunium et  $K_d$  lors des injections de neptunium en milieu carbonates, et  $[\text{Na}^+]=0,5$  mol/l.  $M=0,45$ g et  $V_p=2,96$  ml.

Nous ne pouvons pas comparer ces  $K_d$  aux valeurs trouvées dans la bibliographie car il semblerait que le neptunium ait une cinétique d'adsorption d'environ 10 heures [BIDOGLIO G., 1987] et le temps de nos expériences est inférieur à 1 heure. Ces valeurs de  $K_d$  ne sont donc utilisables que dans des conditions expérimentales particulières.

Peut-on expliquer la sorption d'anions carbonatés?

Certaines argiles, comme la kaolinite, ont une capacité d'échange anionique pour des pH inférieurs à 4. Il est possible que le milieu carbonaté déplace cet équilibre.

## IV.2 Transport de particules et de solutés

Après avoir compris et modélisé la migration de particules dans un gradient de salinité, quantifier la migration du calcium, césium et neptunium en présence de sodium, nous arrivons maintenant à l'étape de couplage du transport de particules et de solutés ioniques. La présence de particules dans le milieu poreux peut modifier de différentes manières le transport de solutés:

- De la même façon que les éléments se fixent sur le milieu poreux, ils vont également s'adsorber sur les particules en solution. Une partie des éléments peut être transportée par l'intermédiaire des particules. Dans certaines conditions, les particules n'explorent pas tout le milieu poreux (§ III.2.2.4°). Les éléments, transportés par l'intermédiaire des particules, peuvent donc sortir de la colonne plus rapidement qu'en absence de particules.

- La mobilité des particules modifie les propriétés hydrodynamiques du milieu poreux en créant des

zones stagnantes et des courts-circuits (§ III.2.1). Ces modifications peuvent entraîner une sortie prématurée des éléments à des surconcentrations ainsi qu'une traînée de concentrations sur plusieurs  $V_p$  après la sortie du pic.

Nous évaluons d'abord la proportion d'éléments transportés par les particules suivant les conditions physico-chimiques. Ensuite, nous simulons des expériences couplant transport de soluté et de particules dans des domaines de concentrations en sodium comprises entre 0,5 et 0,015 mol/l, domaine dans lequel nous avons précédemment étudié le transport de particules. Dans la partie suivante, nous comparons le résultat d'expériences de transport de particules en présence de calcium, césium ou neptunium à des concentrations en NaCl plus faibles.

#### IV.2.1 Prévision

Pour étudier le transport de particules et d'éléments, nous nous plaçons dans des cas où l'élément est toujours en trace par rapport au sodium. Ainsi l'argile reste toujours majoritairement sous forme sodique et ses propriétés physiques, en particulier celles de dispersion, ne sont pas modifiées au cours des expériences. De ce fait, la rétention de l'élément sur l'argile peut être décrit par une loi linéaire (§ II.1.2.1°). La quantité d'argile déstabilisée est une faible fraction de l'argile présente dans la colonne, c'est à dire que la capacité d'échange reste constante au cours des expériences. Ce qui est le cas tant que la concentration en NaCl de la solution d'alimentation n'est pas inférieure à 0,015 mol/l. Nous supposons également que la capacité d'échange massique de l'argile fixe ou en solution (particules) est la même. Nous ajoutons au programme permettant de simuler le transport de particules dans des gradients de salinité un module (équations annexe 18) prenant en compte la rétention des éléments sur le milieu poreux et sur les particules.

Dans la présentation des prévisions, des expériences et des simulations, nous différencions pour un cation donné:

- les cations fixés: ce sont les cations qui sont fixés sur les particules. Pour un cation  $B^{Z+}$ , la concentration en cations fixés sur les particules est notée:  $[\bar{B}]_p$
- les cations en solution: ce sont les cations libres, non fixés, en solution. Ces cations sont en équilibres avec les cations fixés.
- les cations dans l'éluant: ce sont l'ensemble des cations, les cations libres en solution plus les cations fixés.

Soit  $R_p$ , le rapport de concentration d'éléments adsorbés sur les particules et d'éléments libres en solution:

$$R_p = \frac{[\bar{B}]_p}{[B]} \quad (4.9)$$

En utilisant 2.24:

$$R_p = \frac{[\bar{B}]_p}{[B]} = \left( K'_{N_{Na/B}} \right)^z \frac{[P]CEC_p}{Z[Na]^Z} \quad (4.10)$$

[P] est la concentration de particules en g/l et  $CEC_p$ , la capacité d'échange cationique des particules en eq/g. Ce rapport dépend de la concentration en particule dans l'éluent, de la valeur de la constante d'échange et de la concentration en sodium.  $R_p$  augmente avec la concentration en particules et est inversement proportionnel à la concentration en sodium à la puissance z (z est la charge du cation  $B^{z+}$ ).

→ Prédiction de l'ordre de grandeur de  $R_p$  en fonction du cation et des concentrations en NaCl et en particules

Au cours des expériences de déstabilisation des particules (§ III.1), la concentration en particules dans l'éluent est comprise entre 0 et 2 g/l. La capacité d'échange est de 71 meq/100g. Les concentrations de sodium employées vont de 0,5 mol/l à 0,005 mol/l. Pour le calcium et le sodium, nous calculons le rapport,  $R_p$ , suivant la concentration en particules à différentes valeurs de concentration en NaCl (Tableaux 4.2 et 4.3)

[NaCl] mol/l	particules (g/l)		
	0,5	1	1,5
0,5	0,03	0,06	0,10
0,1	0,16	0,32	0,48
0,05	0,32	0,64	0,96
0,01	1,60	3,20	4,79
0,005	3,20	6,39	9,59

Tableau 4.2: Prédiction du rapport  $R_p$  de la quantité de césium fixée sur les particules sur la quantité de césium libre en solution pour différentes valeurs de concentrations en NaCl et en particules.  $K'_N=2,97$

[NaCl] mol/l	particules (g/l)		
	0,5	1	1,5
0,5	$1,71 \cdot 10^{-5}$	$6,86 \cdot 10^{-5}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$
0,1	$4,28 \cdot 10^{-4}$	$1,71 \cdot 10^{-3}$	$3,86 \cdot 10^{-3}$
0,05	$1,71 \cdot 10^{-3}$	$6,86 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$
0,01	$4,28 \cdot 10^{-2}$	$1,71 \cdot 10^{-1}$	$3,86 \cdot 10^{-1}$
0,005	$1,71 \cdot 10^{-1}$	$6,86 \cdot 10^{-1}$	1,54

Tableau 4.3: Prédiction du rapport  $R_p$  de la quantité de calcium fixée sur les particules sur la quantité de calcium libre en solution pour différentes valeurs de concentrations en NaCl et en particules.  $K'_N=45$

Dans le cas du césium, la constante d'échange  $K'_N$  est égale à 45. La proportion d'éléments transportés par l'argile est supérieure à 1 pour 10 dès que la concentration en sodium est inférieure ou égale à 0,05 mol/l. Pour une concentration de sodium comprise entre 0,5 mol/l et 0,05 mol/l, le rapport atteint cette valeur si la concentration en argile est supérieure à 1g/l (377700 unité D.O.).

Dans le cas du calcium, il faut atteindre des valeurs de concentration en NaCl inférieures à 0,02 mol/l pour que la quantité de calcium fixé sur l'argile soit non négligeable.

Nous pouvons donc prévoir que lors des injections de césium dans un gradient de salinité, la quantité de césium transporté par l'argile sera visible dès que la concentration en sodium sera inférieure à 0,05 mol/l. Par contre pour le calcium, il faut atteindre des concentrations en NaCl inférieures à 0.015 mol/l.

♦ Evolution de  $R_p$  lors de l'injection d'un cation dans un gradient de salinité: simulations

A la suite du raisonnement précédent, nous effectuons des simulations, avec le programme écrit précédemment, des courbes de restitution de cations ayant des propriétés de rétention différentes. Ces cations sont injectés dans un gradient de salinité provoquant une sortie de particules. La colonne est alimentée par une solution de NaCl passant de 0,5 mol/l à 0,05 mol/l en 6  $V_p$ . La solution d'alimentation est ensuite maintenue constante à 0,05 mol/l. A l'instant initial, 0,2  $V_p$  de solution de NaCl à 0,5 mol/l, XCl à  $10^{-4}$  mol/l est injecté. Cette simulation est effectuée pour des constantes d'échange  $K'_N$  de valeurs de 10, 45 et 250. Plus cette constante est élevée, plus l'affinité du cation est grande pour l'argile par rapport au sodium.

Lors de la chute de salinité des particules d'argile sortent (Figure 4.5). Dans chaque cas, nous calculons le rapport,  $R_p$ , des quantités d'éléments fixés sur les particules sur ceux en solution (Figure 4.6).

Pour une constante d'échange,  $K'_N$ , de 10, la quantité transportée par les particules est négligeable. Par contre, cette quantité devient importante pour une constante de 45 et pour une constante de 250, les éléments sont principalement transportés par les particules.

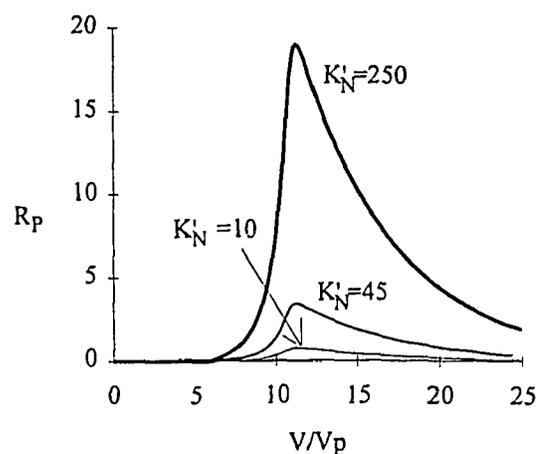
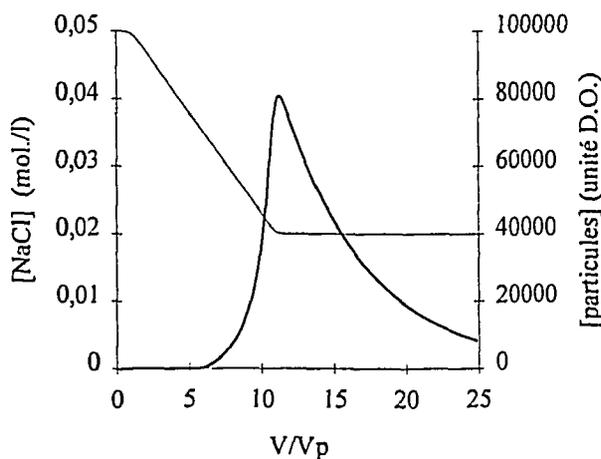


Figure 4.5: Simulation de la variation de concentrations en particules (—) en sortie de colonne lors de l'alimentation d'une colonne par une solution de NaCl (—) passant de 0,05 mol/l à 0,02 mol/l en 10  $V_p$  entraînant une sortie de particules.  $J=15$ ,  $\theta_{im}=0,285$ ,  $t_e=0,05 \tau$ ,  $t_{e,p}=20 \tau$

Figure 4.6: Rapport  $K'_d$  des quantité d'éléments transportés par les particules sur la quantité d'éléments libres en solution lors de la simulation de la sortie de particules (Figure 4.5) pour des valeurs de constante d'échange différentes.

Les prévisions sur la proportion d'éléments transportés par les particules lors de la chute de salinité dans le milieu poreux seront placées dans un contexte plus large dans la dernière partie. Une autre conséquence du transport de particules est la modification des propriétés hydrodynamiques du milieu poreux. Si le milieu poreux présente des zones stagnantes et des courts-circuits, la courbe de restitution des éléments peut être modifiée de manière importante: pic de court circuit et traînée.

- ♦ Prévision qualitative des courbes d'élution de cations lors d'un gradient de salinité - entraînant une sortie de particules.

Nous nous proposons donc d'injecter une solution de calcium, césium ou neptunium en présence de particules. Le transport des éléments est transitoire, le transport de particules provoqué par la chute de salinité également. Il faut donc choisir les moments d'injection et de chute de salinité suivant les propriétés de rétention de l'élément considéré afin d'obtenir des expériences significatives permettant de vérifier les prévisions qualitatives et quantitatives. Si l'injection d'éléments a lieu prématurément, la sortie de particules aura lieu alors que l'élément a déjà été restitué. Dans le cas inverse, les particules sortent alors que l'élément est encore en tête de colonne. Il faut donc faire coïncider la sortie des particules et celle de l'élément.

La chute de salinité en cours d'expérience, va modifier la restitution de l'élément injecté. En début d'expérience, la solution d'alimentation a une concentration initiale en NaCl  $C_i$ , elle passe ensuite à une concentration,  $C_f$ , inférieure. Le cation injecté s'échange sur l'argile avec  $\text{Na}^+$ . Au cours de la chute de salinité, ce cation est davantage retenu sur le milieu poreux puisque la concentration en  $\text{Na}^+$  diminue, la concentration de cation en sortie de colonne va donc diminuer. Lors de l'injection d'une solution d'un cation et d'un gradient de salinité, la concentration de ce cation en sortie de colonne augmente d'abord, ensuite lorsque la concentration de la solution d'alimentation chute, la concentration en cation chute également. En début d'expérience, il devrait donc y avoir un pic de concentration du cation injecté.

Nous allons maintenant vérifier les prévisions effectuées en comparant expériences et simulations.

#### IV.2.2 Expériences et simulation

Les simulations sont limitées au domaine de concentrations de NaCl compris entre 0,5 et 0,019 mol/l. Domaine dans lequel la courbe des particules disponibles à la migration  $P_d[\text{NaCl}]$  a été définie (III.2.2.1°.a). Les expériences et simulations présentées ici sont donc le résultat d'injections de calcium et de césium au cours de la chute de salinité de la solution d'alimentation, pour des concentrations en sodium comprises entre 0,5 et 0,019 mol/l.

### 1° Calcium

Selon nos prévisions la quantité de calcium transportée par les particules d'argile doit être négligeable pour des concentrations en NaCl supérieures à 0,015 mol/l, ce qui est bien le cas dans les expériences d'injection de calcium (Figures 4.7 et 4.10).

Les solutions de calcium sont marquées avec du  $^{45}\text{Ca}$ , leurs compositions sont indiquées en annexe 4. L'historique des injections de calcium est en annexe 16.

Sur une colonne (colA3) équilibrée en NaCl 0,5 mol/l,  $0,2 V_p$  d'une solution de  $\text{CaCl}_2$  0,001 mol/l et NaCl 0,5 mol/l est injectée. A  $1,16 V_p$  après l'injection, la concentration de la solution d'alimentation de la colonne passe d'une concentration de 0,5 à 0,05 mol/l NaCl en  $1,9 V_p$ . Ensuite, nous la maintenons constante à 0,05 mol/l jusqu'à  $6,72 V_p$ , où elle passe à 0,5 mol/l. En sortie de colonne, nous mesurons les variations de concentrations en particules et en calcium (Figure 4.7). Nous mesurons également la concentration en calcium fixé sur les particules et libre en solution. Nous effectuons une simulation de cette expérience avec les paramètres hydrodynamiques  $J=51$ ,  $\theta_{im} = 0,121$ ,  $t_c = 0,05$  et  $t_{e,p} = 0,09$ , ils sont caractéristiques du milieu poreux utilisé et équilibré avec une solution NaCl 0,5 mol/l (§ III.2.1.2°). La constante d'échange,  $K'_N$ , entre sodium et calcium est prise égal à 2,95.

Expérimentalement, la concentration en calcium commence à augmenter à  $1 V_p$ . Elle augmente tant que la concentration en NaCl reste constante. Quand la concentration en NaCl décroît, la concentration en calcium diminue également. Ensuite la sortie de particules ne modifie pas notablement la concentration du calcium en solution. Lorsque la concentration de la solution d'alimentation repasse à 0,5 mol/l NaCl, la concentration en calcium augmente à nouveau pour ensuite chuter lentement. Globalement, au cours de cette expérience, il y a deux pics de calcium. Le premier pic est en fait le début du pic de sortie du calcium pour une concentration en NaCl de 0,5 mol/l sur un milieu poreux avec zones stagnantes et court-circuit. La concentration en sel de fond chute, la compétition entre les ions sodium et calcium est moins forte et le calcium est plus retenu à l'intérieur de la colonne. Lorsque la concentration en NaCl augmente à nouveau, le phénomène inverse se produit. Comparons maintenant les courbes simulée et expérimentale. La courbe simulée présente également deux pics de concentration de calcium, un pic de concentration en particules. La sortie de particules ne modifie pas la concentration en calcium. Le pic de particules simulé est inférieur au pic expérimental. Lors du deuxième pic de concentrations en calcium, le pic simulé est plus haut et a une traînée moins importante que le pic expérimental. Ceci est certainement dû à la modification des propriétés hydrodynamiques au cours de l'expérience.

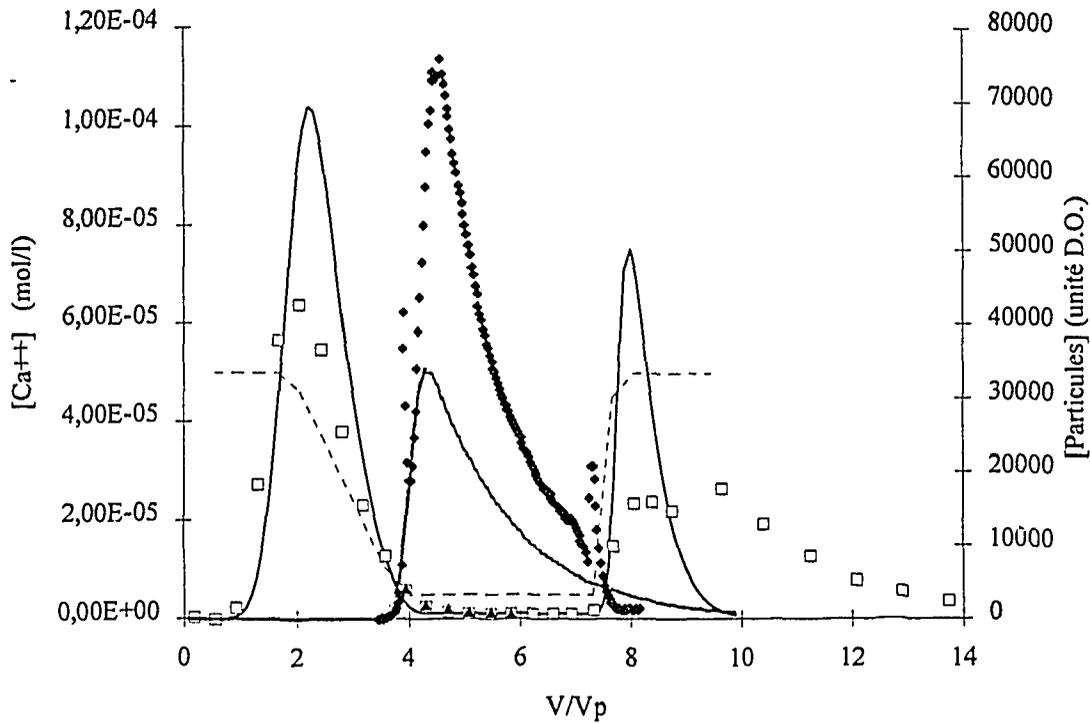


Figure 4.7: Courbes de restitution du calcium et de sortie des particules lors de l'injection de  $0,2 V_p$  d'une solution  $\text{CaCl } 10^{-3} \text{ mol/l}$   $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol/l}$  sur une colonne équilibrée en  $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol/l}$ . A  $1,16 V_p$  après l'injection, la concentration de la solution d'alimentation passe de  $0,5$  à  $0,05 \text{ mol/l}$   $\text{NaCl}$  en  $1,9 V_p$ . A  $6,72 V_p$ , elle repasse à  $0,5 \text{ mol/l}$ . Expérience (calcium2) et simulation ( $J=51$ ,  $\theta_{im}=0,121$ ,  $t_e=0,05 \tau$  et  $t_{e,p}=12 \tau$ ) des variations de concentrations en particules (exp.  $\blacklozenge$  et sim  $\text{—}$ ) en calcium en solution (exp  $\blacktriangle$  et sim  $\text{—}$ ), en calcium total (exp  $\square$  et sim  $\text{—}$ ) lors des variations de la concentration en  $\text{NaCl}$  (-----) de la solution d'alimentation.

Comme prévue, la sortie de particules ne modifie pas notablement les concentrations en calcium pendant leur sortie. Par contre, les propriétés hydrodynamiques du milieu poreux sont modifiées, ce qui entraîne des écarts entre simulation et expérience. Nous allons maintenant passer au cas du césium pour lequel nous avons prévu que la quantité transportée par les particules est non négligeable pour des concentrations en  $\text{NaCl}$  inférieures à  $0,05 \text{ mol/l}$ .

## 2° Césium

Selon les prévisions effectuées précédemment, la quantité de césium transportée par les particules d'argile doit être à peine détectable lors de la chute de salinité de  $0,5 \text{ mol/l}$  à  $0,05 \text{ mol/l}$  en  $\text{NaCl}$ . Par contre pour des concentrations en  $\text{NaCl}$  inférieures elle doit être visible. Les expériences d'injection de solution de césium ont été principalement faites sur la colonne colA2, l'historique des expériences est en annexe 15.

Nous avons fait deux expériences simulables avec injection de césium et transport de particules. Les

autres expériences sont soit à des concentrations en sodium plus basses pour lesquelles la fonction  $P_d$  n'est pas connue, soit la sortie de particules a été précédemment interrompue par une augmentation de la concentration en NaCl de la solution d'alimentation ce qui entraîne une non reproductibilité de la sortie des particules (§ II.3.1.3°).

Sur une colonne (colA2 césium 10) équilibrée en NaCl 0,5 mol/l, nous injectons 0,5 ml d'une solution NaCl 0,5 mol/l CsCl  $5.10^{-5}$  mol/l. La solution d'alimentation passe ensuite d'une concentration en NaCl de 0,5 mol/l à 0,05 mol/l en  $9 V_p$ . A  $35,2 V_p$  de l'injection de césium, nous remplaçons la solution d'alimentation de NaCl 0,05 mol/l par une solution de concentration 0,5 mol/l en NaCl. En sortie de colonne, nous mesurons les variations de concentrations en particules dans l'éluent. Nous collectons l'éluent afin de connaître les variations de concentrations en césium et la proportion d'éléments fixés sur les particules (Figure 4.8). Nous effectuons une simulation de cette expérience en prenant comme paramètres hydrodynamiques  $J = 51$ ,  $\theta_{im} = 0,121$ ,  $t_e = 0,05 \tau$  et  $t_{e,p} = 12 \tau$  (dts9) et la constante d'échange de l'échange Na/Cs est pris égal à 45.

Dès le premier  $V_p$ , le césium commence à sortir de la colonne. La concentration augmente ensuite

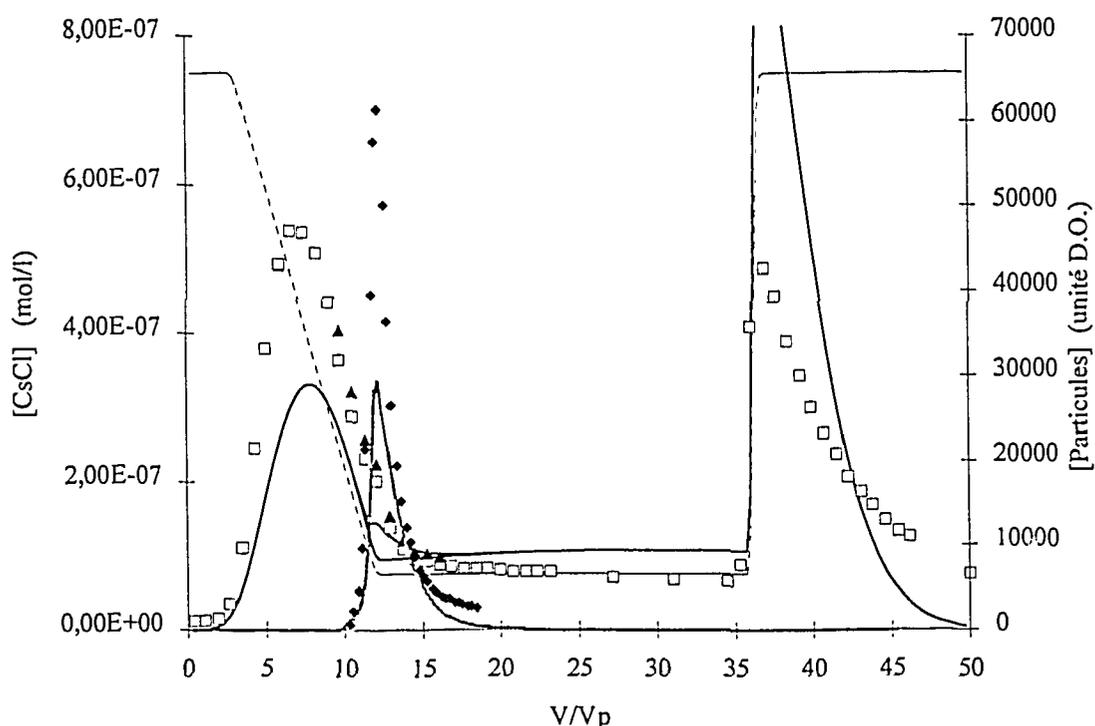


Figure 4.8: Courbes de restitution du césium et sortie de particules lors de l'injection de  $0,2 V_p$  d'une solution de CsCl  $5.10^{-5}$  mol/l NaCl 0,5 mol/l et chute de salinité entraînant une sortie de particules d'argile. La concentration de la solution d'alimentation passe de 0,5 à 0,05 mol/l NaCl en  $9 V_p$  puis à  $35,23 V_p$  repasse à 0,5 mol/l. Expérience (césium 10) et simulation ( $J=51$ ,  $\theta_{im} = 0,121$ ,  $t_e = 0,05 \tau$ ,  $t_{e,p} = 12 \tau$ ) des variations de concentrations en particules (exp. ♦ et sim. —) en césium en solution (exp. ▲ et sim. —), en césium total (exp. □ et sim. —) lors des variations de la concentration en NaCl (-----) de la solution d'alimentation et de l'injection de  $0,2 V_p$  d'une solution NaCl 0,5 mol/l CsCl  $5.10^{-5}$  mol/l.

tant que la concentration en NaCl reste constante à 0,5 mol/l. Lorsque la concentration de la solution d'alimentation décroît, la concentration en césium dans l'éluent diminue également. Un deuxième pic de sortie de césium a lieu lorsqu'on augmente à nouveau la concentration de la solution d'alimentation. Comme dans le cas précédent, la présence de ces deux pics est expliquée par les variations de concentration du sel de fond et la compétition d'échange sur le milieu poreux entre les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cs}^+$ . Lors de la chute de salinité, les particules sortent de la colonne. La quantité de césium présent sur les particules est non négligeable par rapport à la quantité de césium en solution lors de la sortie de particules. La répartition entre césium fixé sur les particules et césium en solution est bien prévue par la simulation. Comme précédemment, vraisemblablement pour des raisons hydrodynamiques, la courbe simulée des concentrations de césium sous-estime la hauteur du premier pic et par conséquent surestime la hauteur du second pic.

◆ Sur une colonne (colA2 césium 13) préalablement équilibrée par une solution de concentration en NaCl 0,05 mol/l, nous injectons 0,5 ml de solution de CsCl  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l NaCl 0,05 mol/l. La concentration de la solution d'alimentation passe de 0,05 à 0,025 mol/l en 10,9  $V_p$ . Les variations de concentration en particules, en césium en solution et en césium fixé sur les particules

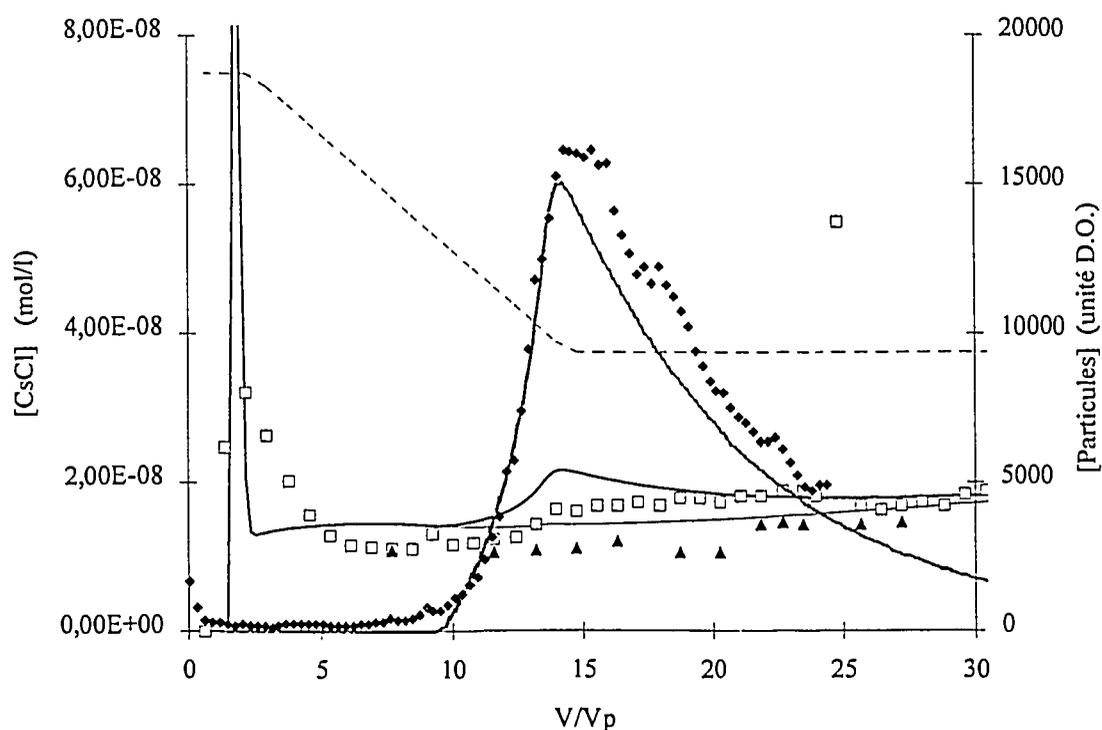


Figure 4.9: Courbes de restitution du césium et sortie de particules lors de l'injection de 0,2  $V_p$  d'une solution CsCl  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l NaCl 0,05 mol/l et chute de salinité entraînant une sortie de particules d'argile. La concentration de la solution d'alimentation passe de 0,05 à 0,025 mol/l NaCl en 10,9  $V_p$ . Expérience (césium 13) et simulation ( $J=15$ ,  $\theta_{im} = 0,285$ ,  $t_c = 0,09 \tau$ ,  $t_{e,p} = 20 \tau$ ) des variations de concentrations en particules (exp. • et sim. —) en césium en solution (exp. ▲ et sim. —), en césium total (exp. □ et sim. —) lors des variations de la concentration en NaCl (— - - -) de la solution d'alimentation.

sont mesurées en sortie de colonne (Figure 4.9). Nous effectuons une simulation de cette expérience avec les paramètres hydrodynamiques suivants  $J=15$ ,  $\theta_{im} = 0,285$ ,  $t_c = 0,09 \tau$ ,  $t_{c,p} = 20 \tau$ , et la constante d'échange,  $K'_N$ , entre sodium et césium est toujours pris égal à 45.

La concentration en césium augmente dès le premier  $V_p$  et tant que la concentration en sodium est maintenue constante à 0,5 mol/l. Lorsque la concentration en sodium de la solution d'alimentation commence à diminuer, la concentration en césium dans l'éluent également. Cette concentration augmente à nouveau lorsque les particules commencent à sortir de la colonne. Le premier pic de césium est dû comme précédemment à l'échange sodium/césium. La seconde augmentation de la concentration en césium dans l'éluent est due à la présence des particules d'argile sur lesquelles sont fixé du césium. La courbe simulée des variations de concentrations du césium dans l'éluent comporte également un pic de surconcentration aux premiers  $V_p$  de l'expérience et une augmentation due à la présence de particules. L'augmentation de césium dans l'éluent due à la sortie de particules est bien quantifiée par la simulation.

La simulation représente bien la sortie de particules, les variations de concentrations en césium et le rapport entre éléments fixés et les éléments en solution. Dès les premiers  $V_p$ , il y a une fuite de césium due à la présence de courts-circuits et de zones stagnantes. La fuite de césium est mal représentée par la simulation car  $t_c$  est considéré comme un temps de transfert externe et non un temps de transfert interne. Ce phénomène a été traité lors des simulations d'injection de césium sur un milieu poreux dégradé (§ IV.1.3).

Nous venons de voir que les simulations effectuées représentent bien les courbes de restitution du césium et du calcium. Le modèle du transport des particules développé dans le chapitre précédent, auquel est ajouté l'adsorption des éléments, suffit donc à décrire le transport d'éléments en traces et de particules au sein d'un gradient de salinité. Cependant, nous retrouvons la difficulté de quantifier exactement la part de zones stagnantes et le temps de transfert entre zones qui influent sur la restitution des éléments aux premiers  $V_p$  après leur injection.

### IV.2.3 Comparaison qualitatives entre divers éléments

Par manque de connaissances sur la fonction  $P_d$  à des concentrations en sodium inférieures à 0,015 mol/l en milieu NaCl ou en milieu carbonate, les expériences effectuées dans ces domaines ne peuvent pas être simulées. Nous présentons les expériences les plus intéressantes. Dans ces expériences, la concentration en NaCl varie de 0,02 mol/l jusqu'à 0,0003 mol/l. A ces concentrations basses en sodium, beaucoup de particules sortent dès que la concentration en sodium baisse. La sortie des particules s'effectue donc pratiquement à concentration en sodium constante. Dans un premier temps, nous comparons les quantités de sodium ou calcium transportées par les particules à NaCl 0,015 et 0,01 mol/l. Ensuite, nous nous intéressons à un cas extrême du neptunium, très fortement

retenu en milieu NaCl.

1° Comparaison de l'influence de la sortie de particules sur le transport du calcium et du sodium

Nous comparons des expériences de sorties en particules à des concentrations en NaCl de 0,015 et 0,01 mol/l (tableau 4.4). Ces expériences sont toutes du même type. Nous en faisons d'abord - une description générale, puis nous précisons certaines particularités.

Une solution de césium ou de calcium est injectée. On diminue ensuite la concentration en NaCl de la solution d'alimentation afin de déstabiliser des particules. Après une trentaine de  $V_p$ , on augmente la concentration afin d'arrêter la sortie de particules et de terminer l'expérience. Le soluté injecté sort dès les premiers  $V_p$  à cause des courts-circuits. Sa concentration chute ensuite avec la baisse de la concentration en NaCl de la solution d'alimentation. Lorsque les particules sortent, elles transportent des radioéléments, la concentration en soluté injecté augmente donc à nouveau. Cette concentration chute ensuite lorsque les particules ne sortent plus pour augmenter à nouveau lorsque la concentration en NaCl de la solution d'alimentation augmente. Les variations de concentration en soluté injecté sont dues soit à la présence de particules, soit aux variations de la concentration en NaCl qui modifient le  $K_d$  d'adsorption sur le milieu poreux (§ II.1.3).

Pour les expériences césium14, césium15 et calcium5, nous n'injectons pas de solutés car il en reste suffisamment dans la colonne provenant des expériences précédentes.

[NaCl] (mol/l)	soluté	[P] <sub>moyen</sub> (unité D.O.)	R <sub>p</sub>	expérience	Figure
0,015	Ca	30 000	0,5	calcium4	4.10
0,015	Na	50 000	1,8	césium14	4.11
0,01	Ca	saturation	1,3	calcium5	4.12
0,01	Na	saturation	3 à 4	césium15	4.13

Tableau 4.4: Comparaison des rapports expérimentaux, R<sub>p</sub>, suivant les éléments et les concentrations en NaCl.

Dans cette partie, pour des raisons de lisibilité des graphes, les variations de concentrations en sodium et en particules lors des expériences seront représentées par des lignes continues. Nous précisons qu'il s'agit bien de données expérimentales.

La quantité de césium transporté par les particules dans ces expériences est en accord avec les prévisions effectuées précédemment (tableau 4.1). Lors de la sortie de particules à 0,015 mol/l, la quantité de calcium transportée par les particules est faible, par contre elle est beaucoup plus importantes pour l'expérience à NaCl 0,01 mol/l. Ces quantités sont également plus importantes que celles prévues (tableau 4.2).

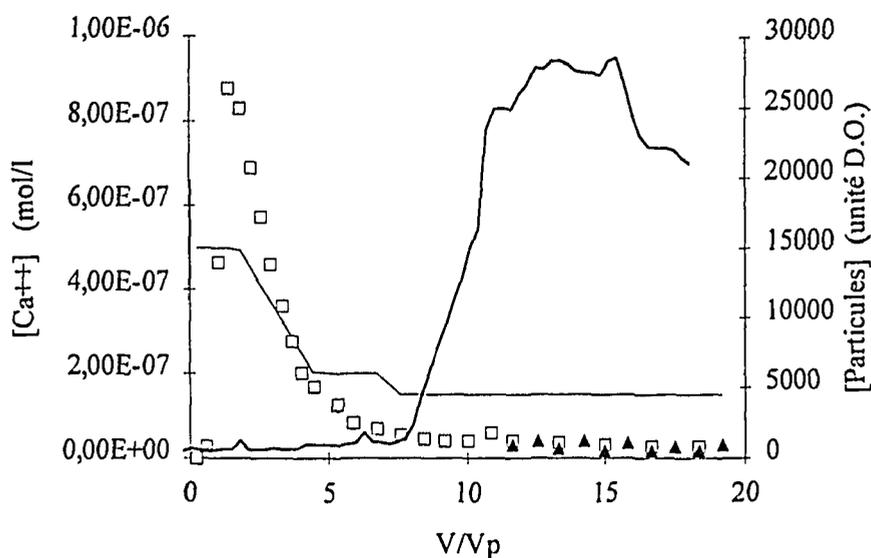


Figure 4.10: Courbes de restitution du calcium et sortie de particules lors de l'injection de 0,5 ml d'une solution  $\text{CaCl}_2$   $10^{-4}$  mol/l NaCl 0,05 mol/l et décroissance de la concentration en NaCl de la solution d'alimentation de 0,05 à 0,02 mol/l en  $2,7 V_p$  puis de 0,02 à 0,015 mol/l en  $0,4 V_p$ . Variation des concentrations en calcium total dans l'éluent ( $\square$ ), en solution ( $\blacktriangle$ ) et en particules (—) lors de la variation de la concentration en NaCl de la solution d'alimentation (---). Expérience calcium4.

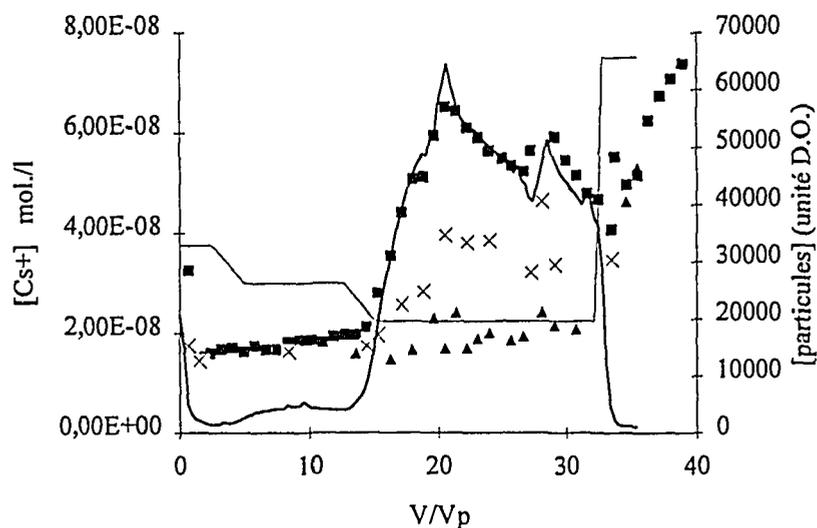


Figure 4.11: Courbes de restitution du césium total ( $\blacksquare$ ), en césium en solution (éluent filtré à  $0,22 \mu\text{m}$ :  $\blacktriangle$ ) et sortie de particules (—) lors de la chute de la concentration en NaCl de la solution d'alimentation de 0,025 à 0,02 puis à 0,015 mol/l. Concentration en césium dans le filtrat de l'éluent à  $0,45 \mu\text{m}$  ( $\times$ )

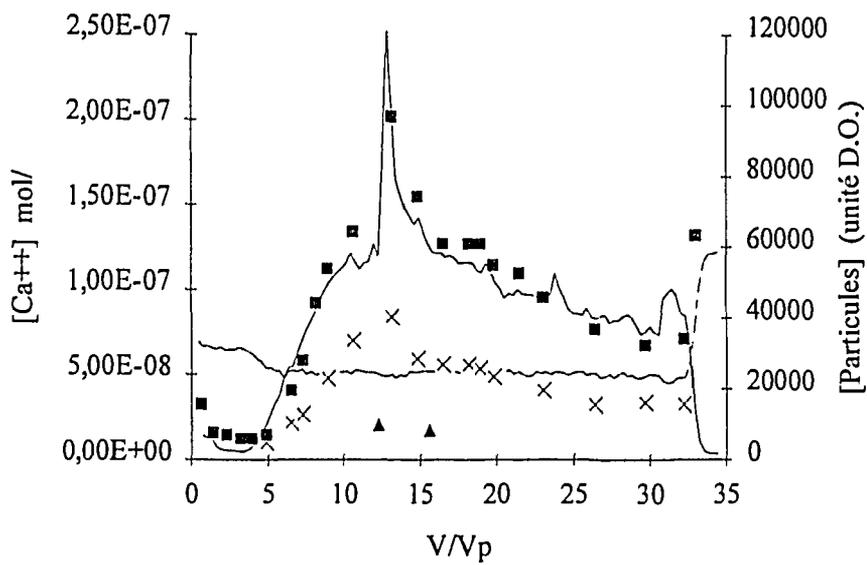


Figure 4.12: Courbes de restitution du calcium en solution (▲), en calcium total (■) et de sortie des particules (—), lors des variations de concentration en NaCl (——) de la solution d'alimentation de 0,015 à 0,01 mol/l. Concentration en calcium (x) dans le filtrat de l'éluent après passage sur filtre de 0,22  $\mu$ m. Expérience calcium5.

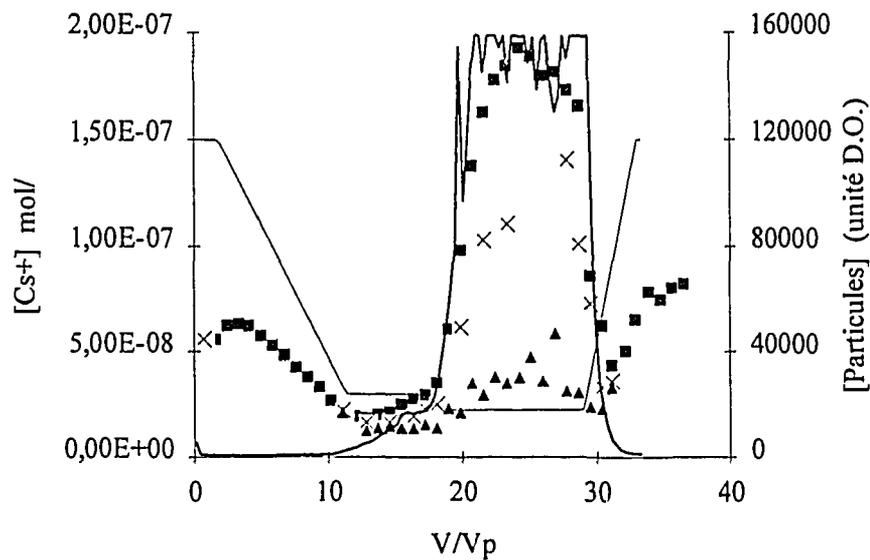


Figure 4.13: Courbes de restitution de césium en solution (filtre 0,22  $\mu$ m) (▲), de césium total (■) et de sortie de particules (—), lors de la décroissance de concentration en NaCl (——) de la solution d'alimentation de 0,05 à 0,01 puis de 0,01 à 0,0075 mol/l. Concentration en césium (x) dans le filtrat 0,45  $\mu$ m. Expérience césium 15.

2° Restitution du neptunium: influence des particules et de la nature du milieu.

Milieu NaCl: Lors de l'injection de neptunium en milieu NaCl (§ IV.1.4.1°), après 45  $V_p$  d'élution, nous n'avions observé aucune restitution de neptunium. Il est fortement retenu sur le milieu poreux. Donc, si des particules sortent de la colonne, elles devraient transporter une quantité importante de neptunium, même pour des concentrations en NaCl de l'ordre de 0,05 mol/l. Pour les expériences avec du  $^{237}\text{Np}$ , nous sommes proche de la limite de détection. Afin de pouvoir mesurer quelque chose, nous faisons volontairement sortir beaucoup de particules avec l'inconvénient de saturer la détection U.V. des particules.

Une colonne (colA6) est équilibrée par une solution NaCl 0,5 mol/l. 0,5 ml d'une solution NaCl 0,5 mol/l Np  $3,9 \cdot 10^{-5}$  mol/l est injectée, puis la concentration de la solution d'alimentation varie de 0,5 à 0,05 mol/l NaCl en 2  $V_p$ , puis de 0,05 à 0,02 mol/l en 20  $V_p$ , 28  $V_p$  après l'injection de neptunium, elle passe de 0,02 à 0,015 mol/l NaCl en 4  $V_p$ . Les variations de concentrations en particules, en neptunium en solution et en neptunium total sont mesurées en sortie de colonne (Figure 4.15).

Lors de la chute de salinité de la solution d'alimentation, les particules sortent de la colonne. La concentration en neptunium qui était de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-8}$  mol/l augmente jusqu'à  $1 \cdot 10^{-7}$  mol/l. En fin d'expérience, la concentration en NaCl de la solution d'alimentation est augmentée, la sortie de particules cesse et la concentration en neptunium dans l'éluent chute.

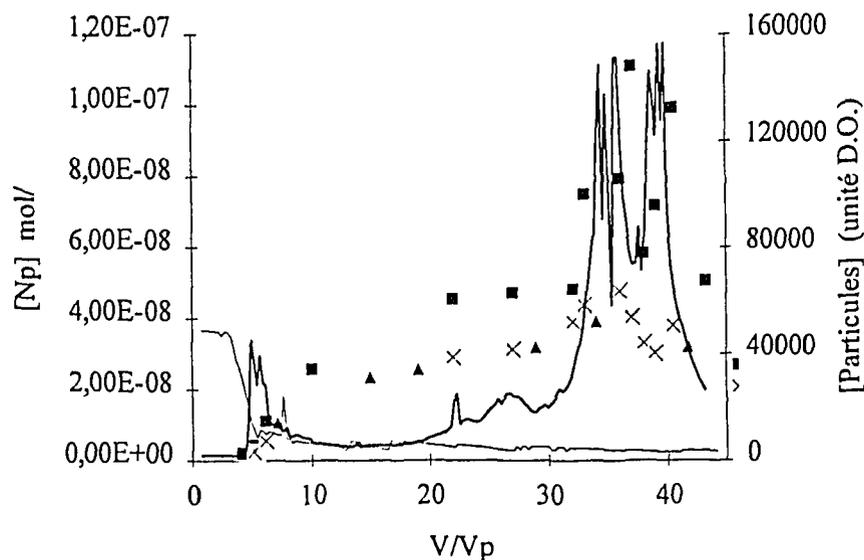


Figure 4.15: Courbes de restitution du neptunium en solution (ultrafiltration  $\blacktriangle$  et filtration 0,22  $\mu\text{m}$   $\times$ ), en neptunium total ( $\blacksquare$ ) et de sortie des particules (—) lors de l'injection de 0,2  $V_p$  d'une solution de neptunium  $3,9 \cdot 10^{-5}$  mol/l en milieu NaCl puis décroissance de la concentration en NaCl de la solution d'alimentation de 0,5 à 0,05 mol/l en 2  $V_p$ , puis de 0,05 à 0,02 mol/l en 20  $V_p$ , ensuite à 28  $V_p$  de l'injection de neptunium de 0,02 à 0,015 mol/l en 4  $V_p$ . Expérience Np7 sur colA6.

La sortie de particules augmente la quantité de neptunium qui sort de la colonne. Il est cependant difficile d'estimer le rapport neptunium fixé sur neptunium en solution car les concentrations obtenues sont proches de la limite de détection de l'appareil.

Milieu carbonate (pH=11,1): En milieu carbonate (§ IV.1.3.2°), le neptunium est plus faiblement retenu sur le milieu poreux qu'en milieu NaCl. Si l'on effectue une expérience de déstabilisation par la baisse de la concentration de la solution d'alimentation en mélangeant la solution initiale, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,01 mol/l, NaCl 0,48 mol/l, avec une solution Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,01 mol/l., la concentration en CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est maintenue constante, la concentration en OH<sup>-</sup> restera relativement constante. Le coefficient de distribution du NpO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup> va donc rester constant au cours de la chute de salinité.

Lors de l'expérience Np6, une solution de neptunium 1,6.10<sup>-5</sup> mol/l en milieu carbonate [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]= 0,01 mol/l a été injectée dans la colonne (cola5). La concentration de la solution d'alimentation passe de 0,5 à 0,05 mol/l en sodium (historique en annexe 17). Seulement 25 % du neptunium injecté est restitué, il reste donc du neptunium dans la colonne. Maintenant, nous faisons varier la concentration en sodium de la solution d'alimentation en milieu carbonate de 0,05 à 0,02 mol/l (expérience Np6b). Nous mesurons en sortie de colonne les variations de concentrations en particules, en neptunium en solution et en neptunium total (Figure 4.14).

Lors de la décroissance de salinité, les particules sortent de la colonne. Nous ne connaissons pas la quantité de particules qui sort en fonction de la concentration en Na<sup>+</sup> en milieu carbonate. Nous

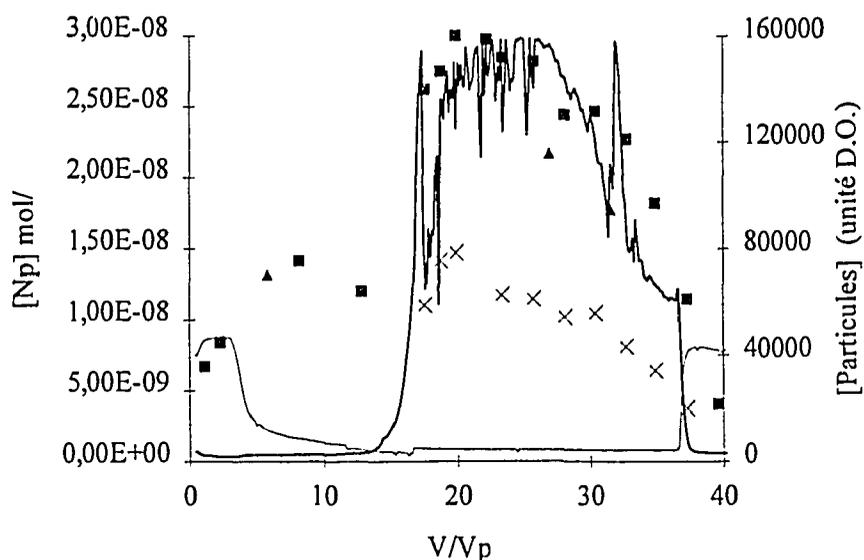


Figure 4.14: Courbe de restitution neptunium en solution (x), en neptunium total dans l'éluent (■) et sortie des particules (—) lors d'injection de neptunium en milieu carbonate et de la décroissance de concentration en sodium (—) de la solution d'alimentation de 0,05 à 0,02 mol/l. Expérience Np6b.

n'avons donc pas pu prévoir la chute de concentration de la solution d'alimentation afin d'éviter la saturation de la détection U.V. des particules. La concentration en neptunium dans l'éluant qui était de l'ordre de  $10^{-8}$  mol/l augmente pour atteindre des concentrations voisines de  $3.10^{-8}$  mol/l. En fin d'expérience, lorsque la concentration en sodium dans l'éluant est augmentée à nouveau, la sortie de particules s'arrête et la concentration en neptunium chute.

La quantité de neptunium transportée par les particules est supérieure à celle présente en solution. Comme dans le cas précédent, il est difficile d'estimer le rapport des quantités fixées sur l'argile et en solution car la détection U.V. est saturée et les concentrations en neptunium sont proches de la limite de détection.

Dans cette partie, les expériences présentées montrent bien que la quantité d'éléments transportée par les particules dépend des conditions physico-chimiques et des propriétés de rétention de l'élément considéré. L'importance de la présence des particules sur la restitution du soluté est d'autant plus importante que l'affinité du soluté pour l'argile est élevée. Ceci est parfaitement bien illustré par les expériences d'injection de neptunium en milieu NaCl.

### IV.3 Synthèse et discussion

Nous rappelons d'abord les principaux résultats expérimentaux obtenus sur la sortie des particules dans un gradient de salinité.

La sortie des particules est obtenue par déstabilisation de l'argile par baisse de la concentration en NaCl de la solution d'alimentation de la colonne. L'instant de sortie des particules, leur quantité et leur concentration peuvent être contrôlés de la manière suivante:

- les particules commencent à sortir lorsque la concentration en NaCl atteint une des concentrations seuils.
- la quantité de particules qui sortent dépend des concentrations initiales et finales en NaCl de la solution d'alimentation de la colonne.
- la concentration des particules lors de la sortie dépend du volume de solution utilisé pour passer de la concentration initiale à la concentration finale de la solution d'alimentation en NaCl.

Les premières expériences ont montré qu'il fallait tenir compte de l'histoire de la colonne, qu'elle s'épuisait et que toutes les particules ne sortaient pas à la même concentration de NaCl. Nous avons alors introduit la notion de particules disponibles à la migration suivant la concentration en NaCl de la solution d'alimentation. Nous avons défini la fonction  $P_d([\text{NaCl}])$ . Cette fonction rend compte de la présence de concentrations seuils en NaCl pour la migration des particules. La

différence  $P_d(C_f) - P_d(C_i)$  est la quantité de particules disponibles pour la migration lorsque la concentration en NaCl de la solution d'alimentation passe de  $C_i$  à  $C_f$ . Il se pose le problème de la signification physique de cette fonction  $P_d$ . Nous pensons qu'elle peut être reliée à une courbe de pourcentage d'argile dispersée en fonction de la concentration en NaCl de la solution. Mais elle prend également en compte des phénomènes tels que la filtration de la solution d'argile par le milieu poreux.

A partir de cette fonction  $P_d$ , et de l'étude des caractéristiques hydrodynamiques du milieu poreux, nous avons modélisé la sortie de particules dans un gradient de salinité. Le modèle employé pour décrire l'écoulement du fluide et des particules en solution est le modèle des mélangeurs en cascade avec zones stagnantes. Avec ce modèle, nous simulons correctement la sortie de particules lors d'un gradient de salinité dans les conditions expérimentales suivantes: la solution d'alimentation est une solution de NaCl (pH=6,5) de concentration en comprise entre 0,5 et 0,015 mol/l, le milieu poreux est composé d'un mélange de sable et d'argile 5% massique, le volume poreux est compris entre 2,5 et 3,5 ml, le débit d'alimentation de la colonne est de 1 ml/mn.

Nous avons ensuite couplé la rétention d'éléments sur le milieu poreux et sur les particules avec le transport de particules. Nous avons considéré le cas où l'argile reste sous forme sodique afin de ne pas changer ses propriétés physico-chimiques (capacité d'échange, seuil et quantité de déstabilisation). L'adsorption des cations est décrite par le modèle d'échange d'ions. Les simulations d'injection de césium ou de calcium lors d'un gradient de salinité représentent correctement les variations de concentrations en particules, en élément en solution et dans l'éluent.

Les particules influent de plusieurs manières sur la restitution des éléments injectés.

- le rapport des concentrations d'éléments adsorbés sur les particules sur éléments libres en solution dépend bien sûr de la concentration en particules dans l'éluent mais aussi de la concentration en sodium et de la valeur de la constante décrivant l'échange entre le sodium et l'élément considéré. Ainsi lors des injections de calcium, la quantité transportée par les particules (1 à 2 g/l) devient importante seulement pour des concentrations en sodium inférieures à 0,015 mol/l. Pour le césium, le rapport césium fixé sur césium en solution est non négligeable ( $>0,1$ ) dès 0,05 mol/l NaCl pour des concentrations en particules de l'ordre de 1 g/l. Dans le cas du neptunium en milieu NaCl, la présence de particules provoque une restitution du soluté fortement retenu sur le milieu poreux.

- les propriétés hydrodynamiques du milieu poreux se modifient lors de la migration des particules: des courts-circuits et des zones stagnantes se créent. Ces modifications entraînent en sortie de colonne des pics de surconcentration de l'élément injecté à des volumes d'éluents inférieurs à ceux prévus pour un milieu poreux non détérioré et des traînées de concentration sur de nombreux  $V_p$ .

## Conclusion

Le transport de particules a été étudié ici par des expériences de déstabilisation de particules d'argile d'un bloc de sable argileux. Une expérience type, reproductible d'une colonne à l'autre a été mise au point. Le passage de la concentration en NaCl de la solution d'alimentation d'une concentration initiale,  $C_i$ , à une concentration finale inférieure,  $C_f$ , en un volume  $V_g$ , entraîne la sortie d'une certaine quantité de particules. Cette expérience nous a permis de mettre en évidence les paramètres qui contrôlent la sortie de particules. Elles commencent à sortir lorsque la concentration en NaCl devient inférieure à une concentration seuil  $C_s$ . Nous retrouvons là le phénomène de floculation et de dispersion des argiles suivant la concentration et la nature des ions en solution, expliqué qualitativement par la théorie DLVO. Par contre, toutes les particules ne sortent pas à cette concentration seuil. Il a été mis en évidence au moins trois concentrations seuils donc plusieurs populations de particules capables de se déstabiliser suivant la concentration en NaCl de la solution d'alimentation. Pour une colonne remplie d'un mélange sable argile (5% massique), de volume poreux de  $3 (\pm 0,5)$  ml, la quantité de particules qui sort dépend uniquement des valeurs des concentrations  $C_i$  et  $C_f$ . De ce fait, la concentration en particules dans l'éluant dépend, par dilution, du volume  $V_g$  de la chute de salinité, c'est à dire du gradient de concentration en NaCl. Nous avons alors introduit la notion de quantité de particules disponibles à la migration,  $P_d$ , en fonction de la concentration en NaCl. Cette quantité et l'importance des diverses populations varient suivant la longueur du lit poreux, la proportion d'argile et la nature de la solution d'alimentation. Ceci nous laisse penser que cette fonction empirique  $P_d$ , outre le phénomène de coagulation-dispersion, pourrait dépendre d'autres processus tels que la filtration et que les différentes populations d'argile ne sont pas simplement dues à différentes natures ou tailles des particules d'argile mais correspondent également à des arrangements différents des particules dans le milieu poreux.

Des modifications des propriétés de l'écoulement de la colonne, initialement proche d'un écoulement piston, sont attendues au cours de la déstabilisation des particules. Des mesures de Distribution des Temps de Séjour (DTS) de traceur de l'eau, à divers moments au cours de la chute de salinité, montrent que des zones de fluide stagnant, des chemins préférentiels se créent avant même de détecter des particules en sortie de colonne. Les courbes d'éluion d'injections de traceur de l'eau sont correctement modélisées par le modèle des mélangeurs en cascade avec échange (MCE). Ce modèle introduit quatre paramètres déterminables par calcul ou graphiquement d'après une injection de traceur: le volume poreux, le nombre de cellules,  $J$ , la fraction de fluide immobile et un temps caractéristique de transfert. Le transfert limitant est supposé être le transfert de masse entre zones mobile et immobile. Les injections de solutés (Na, Ca, Cs) en trace, s'adsorbant en compétition avec  $\text{Na}^+$  sur le milieu poreux, sont représentées de façon jugée satisfaisante quoique moins précise au fur et à mesure de la création de zones de fluide stagnant. Les simulations de courbes de restitution

## Conclusion

d'injection de césium sur des colonnes dégradées tendent à montrer que le transfert de masse limitant serait plutôt interne, en considérant le milieu poreux comme des agrégats sphériques.

La sortie de particules est décrite en couplant simplement le modèle hydrodynamique précédent et la loi empirique  $P_d$ . Le milieu poreux est entouré de la zone de fluide stagnant, les particules passent instantanément du milieu poreux à cette zone suivant la fonction  $P_d$ . Le transfert de masse des particules, comme pour le soluté, entre les zones de fluide mobile et immobile se fait suivant une loi cinétique du premier ordre. Est ensuite ajouté la possibilité de prendre en compte le transport de solutés s'adsorbant sur le milieu poreux en considérant, a priori, l'équilibre entre les cations en solutions et les cations fixés sur l'argile (milieu poreux ou particules). Les expériences de sortie de particules dans un gradient de salinité sont simulées de façon satisfaisante par ce modèle pour des concentrations en NaCl variant de 0,5 mol/l à 0,015 mol/l. La restitution de solutés est modifiée par la présence de particules, soit parce que les cations se fixent sur les particules d'argile et migrent avec elles, soit parce que la présence des particules crée des zones de fluide stagnant et des courts-circuits dans le milieu poreux. Les simulations d'injections de césium ou calcium suivi d'une décroissance de la concentration en NaCl de la solution d'alimentation entraînant une sortie de particules sont en accord avec les expériences. Elles montrent une sortie précoce du soluté injecté due à la présence de chemins préférentiels. Sa concentration diminue ensuite essentiellement à cause de la chute de salinité qui diminue la compétition d'adsorption entre  $\text{Na}^+$  et le cation injecté. La concentration totale augmente à nouveau lorsque les particules sortent, du fait que le cation injecté est adsorbé dessus.

Des variations des courbes de sortie de particules entre simulations et expériences sont constatées lors de grandes variations de concentrations de NaCl. Elles sont vraisemblablement dues au fait que dans ces cas là, les variations des propriétés hydrodynamiques sont importantes. Or le programme de calcul ne prend pas en compte ces variations au cours de la simulation. Il serait intéressant de pouvoir prévoir les lois de variation de la fraction de fluide immobile et du temps de transfert caractéristique, leur intégration dans le programme de calcul étant facile. Par contre la variation du nombre de cellules, c'est à dire de la dispersion hydrodynamique, est plus difficile à prendre en compte car elle représente la discrétisation de l'espace.

Le modèle développé est un modèle phénoménologique. Il a permis de réduire le nombre de paramètres nécessaires à la représentation de la migration des particules: les propriétés hydrodynamiques du milieu poreux et la quantité de particules disponibles à la migration. Par contre une approche physique est maintenant nécessaire pour déterminer les lois de variation des caractéristiques hydrodynamiques et la fonction  $P_d$ .

Dans les expériences effectuées, la déstabilisation des particules est essentiellement contrôlée par la variation de concentration en NaCl. Leur interaction avec le milieu poreux est uniquement une rétention hydrodynamique. Cependant la présence de particules n'est pas obligatoirement liée à une

### *Conclusion*

chute de salinité. Elles peuvent déjà être présentes dans le milieu (silicates) ou se former lors d'un front d'oxydoréduction, exemples plus vraisemblables dans les eaux souterraines au voisinage d'un stockage de déchets. Les particules (acides humiques, bactéries) peuvent avoir des interactions chimiques ou physiques avec le milieu poreux. Il faut cependant garder en mémoire l'importance des caractéristiques hydrodynamiques du milieu poreux. Le milieu évolue au cours du transport de particules, créant d'une part des chemins préférentiels dans lesquels les particules ou les solutés s'engouffrent et d'autres part des zones de fluide stagnant où les particules s'accumulent. Les conditions opératoires bien précises des expériences montrent que les conditions dans lesquelles les particules sont capables de migrer sans colmater le milieu poreux sont relativement réduites.

# ANNEXES

## Modèle continu pour un écoulement convectif dispersif monodimensionnel

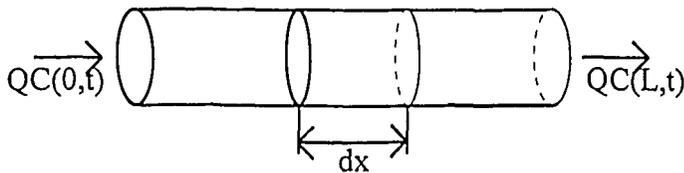
Le milieu poreux est assimilé à un milieu homogène continu. On effectue un bilan de matière sur une tranche de longueur  $dx$ . La densité de flux à travers la surface de cette tranche est la somme d'un terme convectif et d'un terme dispersif obéissant formellement à la loi de Fick.

$$F = uC - D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{A1.1})$$

- $u$  est la vitesse interstitielle ou vitesse de pore.  $D$  est le coefficient de dispersion hydrodynamique. C'est un paramètre macroscopique. Il dépend du fluide, du régime d'écoulement et de la structure géométrique du milieu poreux.

L'écriture du bilan sur une tranche  $dx$  conduit à la relation:

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{A1.2})$$



On résout cette équation en passant dans le domaine de Laplace [SCHWEICH D. et al., 1991]. Le calcul des moments d'ordre 1 et 2 de la courbe de DTS conduit à introduire le critère de PECKET, rapport entre les termes de transport convectif et dispersif:

$$Pe = \frac{uL}{D} \text{ où } L \text{ est la longueur de la colonne.} \quad (\text{A1.3})$$

$$\bar{t}_s = \frac{L}{u} \quad \text{et} \quad \sigma^2 = \bar{t}_s^2 \left( \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe^2} (1 - e^{-Pe}) \right)$$

$$\text{si } Pe > 5 \text{ alors } \sigma^2 \approx \frac{2}{Pe} \bar{t}_s^2 \quad (\text{A1.4})$$

### ♦ Comparaison entre le modèle continu et le modèle semi-étagé (§ II.1.1.2°)

L'équivalence entre les deux modèles a déjà été montrée [VILLERMAUX J, 1982; SCHWEICH D. and al., 1991]. Pour un  $Pe$  supérieur à 10, les différences entre les courbes de restitution sont inférieures aux imprécisions de mesure.

Si les dérivées de l'équation  $u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$  sont remplacées par les différences finies

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C(x, t + \Delta t) - C(x, t)}{\Delta t}, \quad \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C(x + \Delta x, t) - C(x, t)}{\Delta x}$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{C(x + \Delta x, t) - 2C(x, t) + C(x - \Delta x, t)}{\Delta x^2},$$

on obtient en posant  $C_j = c(x, t)$ ,  $C_{j-1} = C(x - \Delta x, t)$ ,  $C_{j+1} = C(x + \Delta x, t)$ :

$$- \frac{dC_j}{dt} = \frac{u}{\Delta x} (C_{j-1} - C_j) + \frac{D}{\Delta x^2} (C_{j+1} - 2C_j + C_{j-1}) \quad (A1.5)$$

Avec le modèle semi-étagé, l'équation bilan est :

$$\frac{dC_k}{dt} = \frac{JQ}{V} (C_{k-1} - C_k) \quad (A1.6)$$

Le terme  $1/J$ , dans le modèle semi-continu, rend compte de la dispersion. En comparant la variance (2.13) et (A1.4) des fonctions de transfert obtenues à partir des deux modélisations, on a la relation:

$$Pe = 2J \quad (A1.7)$$

### Modèle des mélangeurs en cascade avec zone stagnante: description par des débits entre zones

On considère que l'échange entre la zone de fluide mobile et la zone de fluide immobile est assuré par un débit  $q$  de fluide (Figure A1.1).

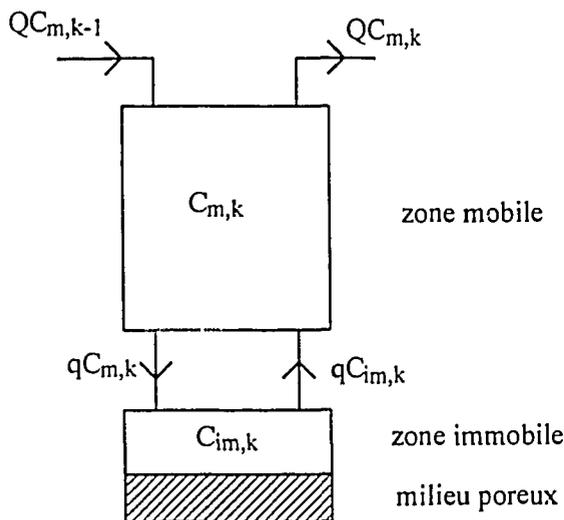


Figure A1.1:  $k^{\text{ème}}$  cellule du modèle des mélangeurs en cascade avec zone stagnante.

$Q$ : débit d'alimentation de la colonne

$q$ : débit d'échange entre zones

$C$ : concentration en traceur parfait de l'eau

Les équations de bilan de masse pour un traceur parfait, dans les zones mobile et immobile, sont alors:

$$\text{zone mobile} \quad QC_{m,k-1} + qC_{im,k} = (Q + q)C_{m,k} + \frac{\theta_m V_p}{J} \frac{dC_{m,k}}{dt} \quad (\text{A1.7})$$

$$\text{zone immobile} \quad qC_{m,k} = qC_{im,k} + \frac{\theta_{im} V_p}{J} \frac{dC_{im,k}}{dt} \quad (\text{A1.8})$$

Ces équations conduisent au moment d'ordre 1 et à la variance:

$$\mu_1 = \tilde{t}_s = \frac{\theta_m V_p}{Q} (1 + K_{im}) \quad (\text{2.17})$$

$$\sigma^2 = \frac{\tilde{t}_s^2}{J} + \frac{2K_{im}}{1 + K_{im}} \tilde{t}_s \frac{\theta_{im} V_p}{Jq} \quad (\text{A1.9})$$

Par analogie à l'expression de la variance (2.18) calculée avec le temps de transfert entre zones:

$$t_e = \frac{\theta_{im} V_p}{Jq} \quad (\text{2.21})$$

### Solubilité de Np (V) en milieu chlorure, carbonate et hydroxyde.

Le neptunium au degré d'oxydation 5 est stable en solution, en général sous forme  $\text{NpO}_2^+$  il ne diminue pas. Ce cation forme des complexes avec les anions 'durs' présents dans la solution. Nous présentons dans le tableau A2.1 les réactions impliquant l'ion  $\text{NpO}_2^+$  et celles du système carbonate, bicarbonate,  $\text{CO}_2$ . Nous donnons les valeurs des constantes d'équilibre à force ionique nulle et à 0,5 mol/l. Nous travaillons en concentration, les coefficients d'activité (approche de Brønsted-Guggenheim- Scatchard (SIT)) se trouvent inclus dans les valeurs des constantes d'équilibre. Ces valeurs sont discutées dans le thèse de C. Riglet [RIGLET C., 1990] ou dans la revue de la Thermodynamic Data Bank (TDB) (en cours).

reaction	constante	-lg(cte) à I (mol/l)	
		0,5	0
complexes			
$\text{NpO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NpO}_2\text{OH} + \text{H}^+$	$\beta_0$		11,6
$\text{NpO}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NpO}_2(\text{OH})_2^- + 2\text{H}^+$	$\beta_{02}$		23,2
$\text{NpO}_2^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{NpO}_2\text{CO}_3^-$	$\beta_1$	-4,2	-4,7
$\text{NpO}_2^+ + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$	$\beta_2$	-6,4	-6,2
$\text{NpO}_2^+ + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$	$\beta_3$	-7,8	-5,4
$\text{NpO}_2^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{NpO}_2\text{Cl}$	$\beta_{\text{cl}}$		-0,4#
Produit de solubilité des solides de Np(V)			
$\text{NpO}_2^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NpO}_2\text{OH}_{(s)}$	$K_{\text{so}}$		8,9
$\text{Na}^+ + \text{NpO}_2^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{NaNpO}_2\text{CO}_3_{(s)}$	$K_{\text{sc}}$	10,05*	11*
$3\text{Na}^+ + \text{NpO}_2^+ + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2_{(s)}$	$K_{\text{sc}2}$	12,46*	14,48*
système $\text{CO}_2$ , carbonates, bicarbonates			
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$	$K_e$	13,77	14,00
$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$K_1$	7,57	7,82
$(\text{CO}_2)_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$K_{12}$	6,1	6,35
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$K_2$	9,67	10,33

[RIGLET C., 1990] sauf \* [TDB, à paraître]; # [BIDOGIO G. et al., 1987]

tableau A2.1: Constantes d'équilibre permettant de calculer la solubilité de Np (V) en milieu chlorure, carbonate ou hydroxyde.

Pour établir les formules permettant de tracer les courbes de solubilité de Np (V), nous utilisons la démarche suivante:

$$S = [\text{NpO}_2^+] + \sum_{i=1}^3 [\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_i^{1-2i}] + \sum_{i=1}^2 [\text{NpO}_2(\text{OH})_i^{1-i}] + [\text{NpO}_2\text{Cl}]$$

$$S = [\text{NpO}_2^+] \alpha_{\text{NpO}_2^+}$$

La concentration en  $\text{NpO}_2^+$  est imposée par le solide qui précipite.

La solubilité dépend notamment des concentrations des ions carbonate et du pH. Ces deux grandeurs ne sont pas indépendantes l'une de l'autre. Nous établissons les courbes de solubilité dans deux cas:

\* La solution est en équilibre avec l'air donc  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$  atm.

La relation entre le pH et la concentration en ion carbonate est :  $\text{CO}_3^{2-} = \frac{K_1 K_2}{(\text{H}^+)^2} \times P_{\text{CO}_2}$

\* Le système est supposé fermé. Le pH et les concentrations en carbonates et bicarbonates sont imposées par la concentration initiale  $c$  en carbonate de sodium. On calcule d'abord la valeur du pH suivant  $c$ , on peut alors déterminer la valeur de la concentration en ion carbonate.

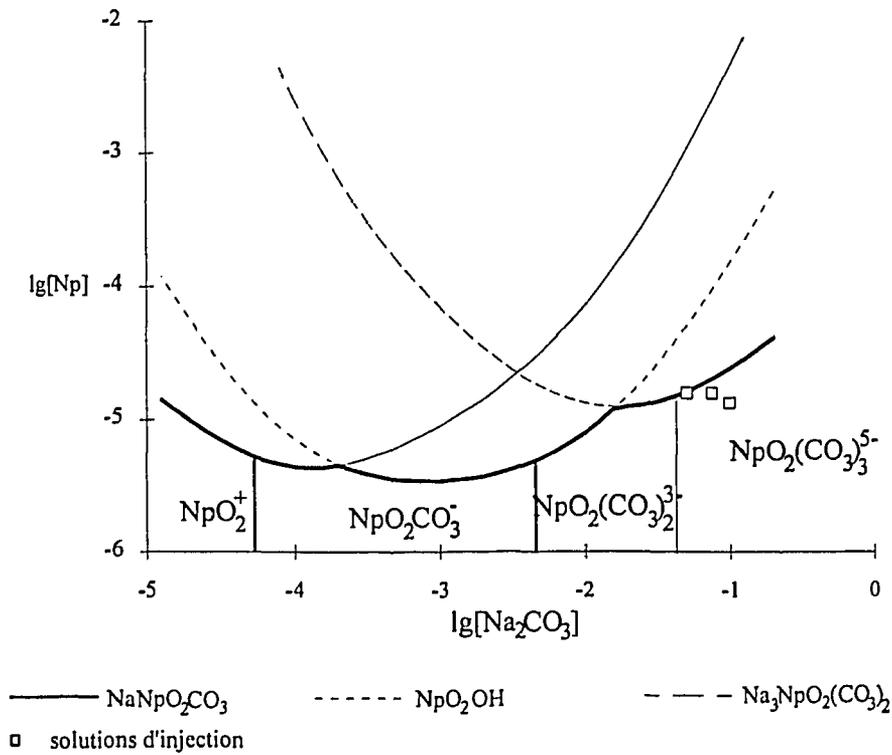
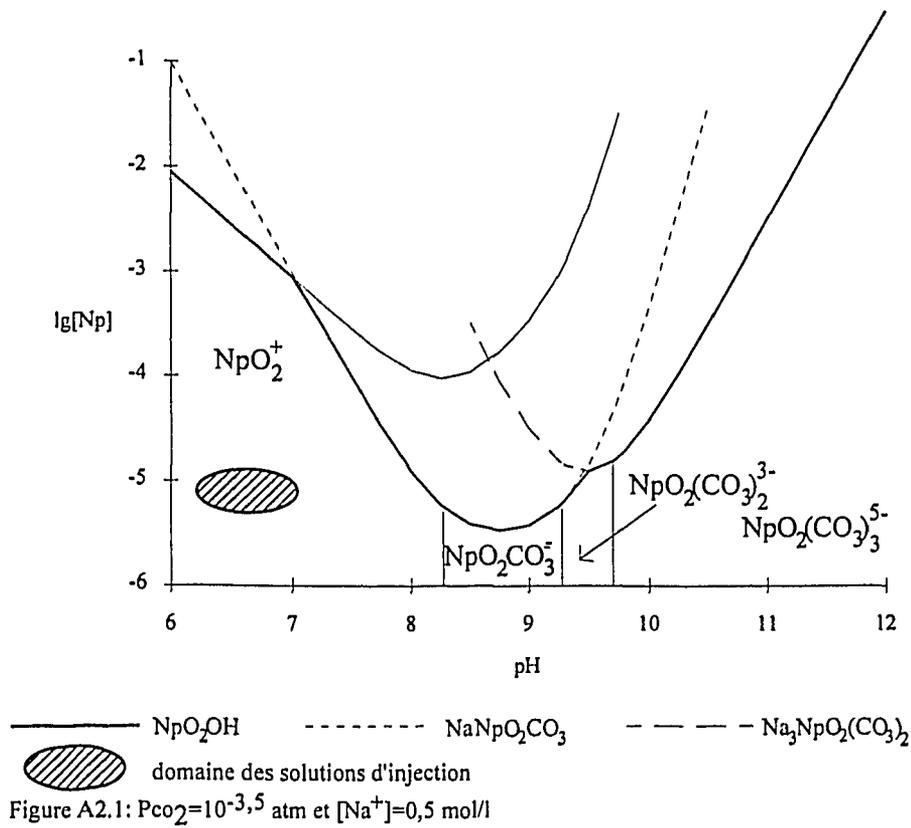
$$\text{H}^+ = \frac{K_e + \sqrt{K_e^2 + 4K_e K_2 c}}{2c} ; \quad \text{CO}_3^{2-} = \frac{c}{1 + \frac{\text{H}^+}{K_2} + \frac{(\text{H}^+)^2}{K_2 K_{12}}}$$

Nous avons établi les formules pour une concentration en sodium de 0,5 mol/l.

Dans une solution en équilibre avec l'air, pour un pH inférieur à 7, c'est le solide hydroxyde qui contrôle la solubilité du Np(V) qui reste supérieure à  $10^{-3}$  mol/l. Pour un pH supérieur ce sont les solides avec un carbonate puis avec deux carbonates qui se forment pour des concentrations en neptunium pouvant descendre jusqu'à  $3 \cdot 10^{-6}$  mol/l. Nous avons donc choisi de préparer des solutions  $10^{-5}$  mol/l en neptunium en milieu NaCl, pH=6,5 sans risque de précipitation. Sur la figure A2.1, nous avons représenté la zone où se situent les solutions d'injection en milieu NaCl.

Dans un système fermé en présence de carbonate de sodium, le solide hydroxyde se forme pour des concentrations en carbonates inférieures à  $10^{-4}$  mol/l. Pour des concentrations en carbonates comprises entre  $10^{-4}$  et  $10^{-2}$  mol/l, c'est le solide à un carbonate qui se forme. Sa solubilité est inférieure à  $10^{-5}$  mol/l. Lorsque la concentration en carbonate augmente, le solide à deux carbonates se forme pour des concentrations en neptunium de l'ordre de  $1,25 \cdot 10^{-5}$  mol/l. Pour travailler en milieu carbonate avec des concentrations minimales en neptunium de  $10^{-5}$  mol/l (annexe 4), nous nous plaçons donc à des concentrations en carbonates supérieures à  $10^{-2}$  mol/l afin d'éviter la formation de solides. Les solutions d'injection en milieu carbonate sont représentées sur la figure A2.2.

Annexe 2: chimie du Np(V)



## **Étalonnage de la détection U.V. des particules**

Les premiers essais de déstabilisation ont permis de voir qu'il faut travailler sur le calibre maximum de l'unité de contrôle U.V.. Les concentrations d'argile qui sortent de la colonne sont rapidement assez élevées: les solutions sont colorées. Ceci pose un problème pour la calibration car il faut utiliser des solutions très chargées en argile qui flocculent dans les pompes, les tuyaux. La solution passant dans la cellule de détection a alors une concentration en argile inférieure à celle injectée.

Pour étalonner la détection U.V., nous avons procédé en deux étapes:

1° détermination du domaine de linéarité.

Une des pompes est alimentée par une solution d'argile à 6 g/l dans de l'eau, l'autre par de l'eau. A l'aide du programmeur, nous effectuons un gradient décroissant de concentration en argile jusqu'à atteindre une alimentation en eau.

La détection U.V. est d'abord saturée, ensuite elle descend rapidement, puis à partir de 66800 unité D.O. elle est linéaire. La traînée de la fin est due au fait que l'on utilise une solution d'argile concentrée qui se dépose un peu dans les tuyaux.

2° détermination de la correspondance unité D.O. mesurée-concentration en particules d'argile.

Pour effectuer cet étalonnage, nous avons utilisé des solutions d'argile de concentration inférieures aux précédentes.

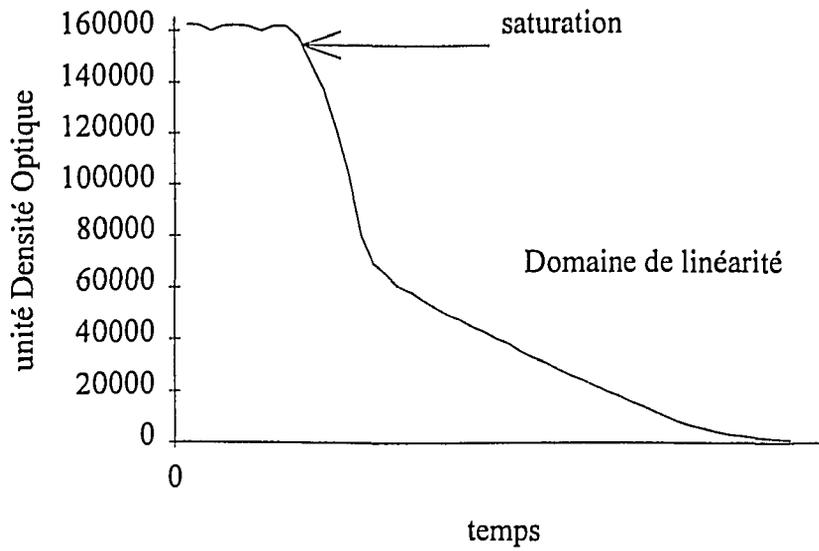
Une solution de 0,15 g/l donne un signal de 5100 unité D.O. à 1ml/mn, de 5200 à 4,5 ml/mn (moins de sédimentation).

Une solution de 0,1 g/l donne un signal de 3600 unité D.O. à 1ml/mn

Une injection de 1 ml d'une solution de 1,15 g/l donne un pic d'aire 2600000 ce qui revient à un signal de 43333 unité D.O..

Nous concluons à un domaine de linéarité de 0 à 66800 unité D.O. et une concentration de 1 g/l correspondant à un signal de 37700 unité D.O.

Annexe 3: étalonnage du détecteur U.V. de particules



Le logiciel d'acquisition des données peut calculer l'aire du pic de sortie des particules:

$$\text{aire} = \text{unité D.O.} \cdot \text{temps}(\text{sec.})$$

Pour un débit de  $x$  ml/mn, l'aire représente donc une quantité  $Q$  de particules:

$$Q = (\text{aire}) \frac{x 10^{-3}}{60} \frac{1}{37700}$$

### Mesure de la CEC de l'argile FOCA3 par traçage au $^{22}\text{Na}$

Cette mesure est effectuée sur la colonne colA0 à débit  $Q=1\text{ ml/mn}$ . Le volume poreux a été déterminé par injection de 0,5 ml d'une solution  $[\text{NaCl}]=0,2\text{ mol/l}$  sur la colonne équilibrée en  $[\text{NaCl}]=0,5\text{ mol/l}$ . Les caractéristiques de la colonne sont les suivantes:

tableau A3.1

M.totale (argile+sable)(g.)	42,93
M d'argile (g.)	2,13
$V_p$ (ml)	11,9

Nous avons effectué trois mesures à des pH différents. Nous injectons 0,5 ml de solution d'équilibre marquée au  $^{22}\text{Na}$  (annexe 5). Nous calculons le moment d'ordre 1 (§ II.1.2),  $t_y$ , de la courbe de restitution du marqueur. Nous déterminons ensuite le temps de restitution  $\tau_r$  par la différence entre  $t_y$  et le temps moyen du signal d'injection  $t_x$  ( $\tilde{t}_s = t_y - t_x$ ). Par la relation (2.47), nous atteignons la valeur de la CEC.

$$\text{CEC} = V/M(\tilde{t}_s/\tau - 1)[\text{Na}^+] \quad (2.47)$$

expérience	solution d'équilibre	pH	$t_y$ (mn)	$\tilde{t}_s$ (mn)	CEC (meq/g.)
CECNa1	NaCl 0,5 mol/l	6,5	15,26	15,01	0,71
CECpH1	NaHCO <sub>3</sub> 0,5 mol/l	8,8	15,29	15,04	0,71
CECpH2	NaHCO <sub>3</sub> 0,25 mol/l, NaOH 0,25 mol/l	11,2	15,49	15,24	0,78

tableau A4.2: Résultat d'injection de  $^{22}\text{Na}$

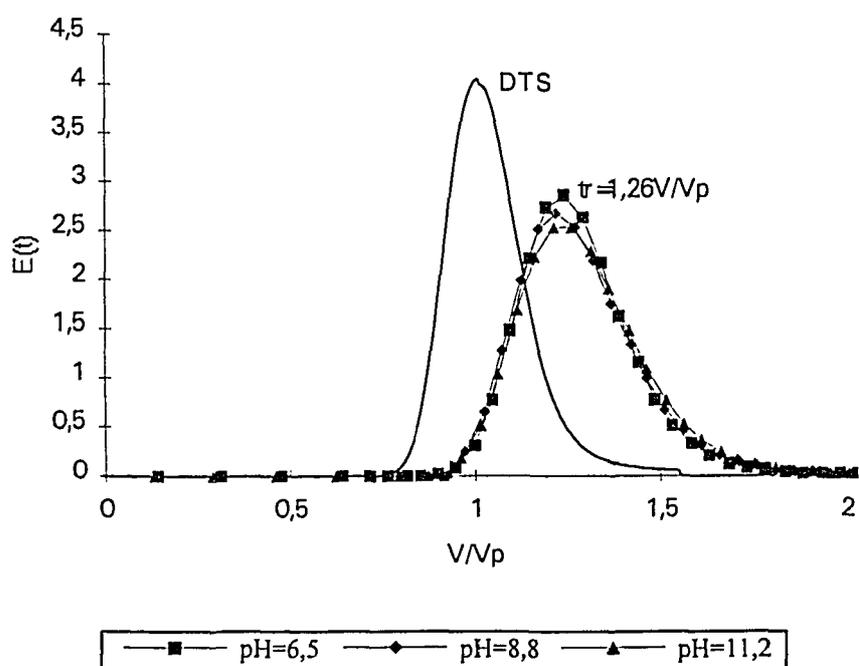


Figure A4.1: Courbe de restitution du  $^{22}\text{Na}$  à différents pH.

### Préparation des solutions de radioéléments.

Pour connaître la quantité de traceur à mettre dans les solutions d'injection nous estimons la courbe de restitution de l'élément suivant ses propriétés de rétention sur le milieu poreux (simulations avec IMPACT, estimation par formules approchées). La connaissance du temps moyen de rétention permet de fixer le volume des fractions collectées. Nous calculons ensuite la quantité d'activité nécessaire dans les échantillons pour se trouver dans la gamme de mesure des compteurs. Tenant compte de la dilution due à la rétention, nous pouvons alors déterminer la quantité de radioélément à mettre dans les solutions d'injection. Nous vérifions que les normes de sécurité sur les quantités manipulables sont respectées.

Les solutions mère L.M.R.I. de sodium, césium et calcium sont conservées en milieu acide, nous ajoutons de la soude pour atteindre le pH désiré. Les solutions de neptunium sont réalisées à partir d'une solution mère de concentration  $10^{-4}$  mol/l.

solution de sodium:

sel de fond	CPM/ml	expérience
NaCl 0,5 mol/l	114040	TraNa1,2,3,4,5,6, CECNa1
NaCl 0,5 ml/l	176916	TraNa7,8,9,10
NaHCO <sub>3</sub> , NaCl , pH=8,8	152876	CECpH1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaCl , pH=11,2	129180	CECpH2

Solutions de césium

[Na] mol/l	[Cs] mol/l	CPM/ml	expérience
0,495	$5 \cdot 10^{-3}$	130123	césium1,7
0,5	$5 \cdot 10^{-5}$	146362	césium2,3,4,8
0,5	$5 \cdot 10^{-5}$	80524	césium9,10,11,12
0,05	$5 \cdot 10^{-5}$	182696	césium5,6,13

Solutions de calcium

[Na] mol/l	[Ca] mol/l	CPM/ml	expérience
0,5	$10^{-3}$	87660	calcium1,2
0,05	$10^{-4}$	27752	calcium3,4

Solutions de neptunium:

Le neptunium 237 a une activité spécifique relativement faible. Compte tenu de ses propriétés de rétention et de la limite de détection des compteurs, la concentration minimale des solutions d'injection est de  $10^{-5}$  mol/l.

sel de fond	[Np] mol/l	expérience
NaCl 0,5 mol/l	$7,89 \cdot 10^{-6}$	Np1
NaCl 0,3 mol/l , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,1 mol/l	$1,33 \cdot 10^{-5}$	Np2
NaCl 1 mol/l	$1,59 \cdot 10^{-5}$	Np3
NaCl 0,4 mol/l , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,05 mol/l	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Np4
NaCl 0,35 mol/l , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,075 mol/l	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Np5
NaCl 0,5 mol/l , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,01 mol/l	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Np6
NaCl 0,5 mol/l	$3,9 \cdot 10^{-5}$	Np7

### Dosage des solutions de radioéléments

La quantité exacte d'éluant collectée est connue par pesée des tubes avant et après l'expérience.

#### ♦ Dosage des solutions de sodium et césium (émetteurs $\gamma$ )

La mesure s'effectue directement sur la fraction collectée. L'appareil compte un nombre de Coup Par Minute (CPM) proportionnel à la quantité d'élément présent dans la solution. La solution d'injection sert de référence pour doser les fractions collectées. Il faut effectuer une correction car l'efficacité du compteur varie suivant le volume de l'échantillon (variation de l'angle solide).

#### ♦ Dosage des solutions de calcium et de neptunium (émetteurs $\alpha$ et $\beta$ )

Les échantillons obtenus doivent être mélangés au liquide scintillant dans les proportions de 1/3 à 1/2. Généralement, 1 ml d'éluant est mélangé à 3 ml de liquide scintillant. Des difficultés de mélange surviennent pour des éluants de concentration en sel supérieure à 2 mol/l.

Le neptunium a comme descendant le protactinium (Pa) émetteur  $\beta$ , de 27 jours de période. Le compteur utilisé avec le liquide scintillant approprié permet de faire une séparation  $\alpha$ ,  $\beta$  (PSA=60). La solution mère de neptunium est à l'équilibre avec le protactinium. Par contre dans les solutions d'injection ne contiennent pas de protactinium. Il semble qu'il s'absorbe sur le verre du flacon. Les solutions sont ensuite utilisées rapidement.

#### ♦ Séparation argile-éluant

Les solutions sont filtrées sur des filtres Millipore millex HA de 0,45  $\mu\text{m}$ , millex GS 0,22  $\mu\text{m}$ , des filtres Sartorius Minisart 0,2  $\mu\text{m}$ . Pour les solutions inférieures à 0,01 mol/l en NaCl, les concentrations en solution nous ont paru élevées, nous avons donc ultrafiltré les solutions filtrées avec des tubes Sartorius Centrisart 1 de coupure 20000 ou 5000 Dalton en centrifugeant à 3000tr/mn.

### Caractéristiques du milieu poreux

Le sable a une masse volumique apparente de  $1,5 \text{ g/cm}^3$ .

une masse volumique réelle de  $2,65 \text{ g/cm}^3$

Nous pouvons donc calculer la porosité de la colonne en négligeant le volume occupé par l'argile:

$$\varepsilon = 1 - \frac{M_{\text{app.}}}{M_{\text{réel.}}}, \text{ soit } \varepsilon = 0,434$$

Nous pouvons vérifier la cohérence de cette valeur en mesurant la hauteur de colonne dont on connaît le volume poreux.  $\varepsilon = V_p / (\text{volume total})$ .

	$V_p$ (ml)	longueur (cm)	volume colonne (ml)	$\varepsilon$
colonne 19	2,53	2,9	5,83	0,434
colonne 32	3	3,5	7,04	0,426

$S$  ( $S=2,01 \text{ cm}^2$ ) est la section de la colonne, la vitesse en fût vide est  $Q/S$ . La vitesse intersticielle (ou vitesse réelle moyenne) est  $Q/(\varepsilon S)$ .

Nombre de Reynolds de Leva, il traduit le régime d'écoulement:

$$Re_v = \frac{\rho u d_v}{\mu}$$

$u$  vitesse superficielle

$d_v$  diamètre de le sphère de même volume

$\rho$  masse volumique du fluide

$\mu$  viscosité du fluide

Le nombre de Reynolds est donc de l'ordre de 0,021 ce qui traduit un régime laminaire.

## Récapitulatif des expériences de déstabilisation des particules.

Ce tableau récapitule tous les paramètres des expériences exploitées:

- nom de la colonne
- volume poreux de la colonne
- nom des expériences effectuées
- paramètre de la variation de concentration: Ci, Cf et le volume injecté pour passer de Ci à Cf (indiqué en Vp)
- si l'expérience n'a pas été faite dans les conditions habituelles (1 ml/mn, NaCl, pH=6,5,  $2,4 < Vp < 3,5$  ml), nous indiquons en quoi elle diffère dans la dernière colonne.
- \* passages successifs

colonne	Vp	expérience	Ci	Cf	en x Vp	
col 1	3,5	equil	0,5	0,05	*	
col 2	2,8	inje19	0,5	0,05	0	
		dts15	0,05	0,03	0	
		grad16	0,05	0,02	10 mn	
col 3	2,8	grad23	0,05	0,02	37,5	
col 4	3,3	carb1	0,05	0,02	3,1	pH=8,6
col 5	2,8	carb 6	0,05	0,02	3,6	pH=11,3
col 6	3,2	grad25	0,05	0,02	2,78	
col 7	2,6	grad30	0,05	0,02	3,85	0,1 ml/mn
col 9	2,78	grad35	0,5	0,02	18,9	
col 10	2,5	grad38	0,05	0,02	16	0,5 ml/mn
col 11	2,8	grad39	0,05	0,02	3,57	0,3 ml/mn
col 13	3,3	dest 5	0,2	0,05	36	
col 14	3,1	dts46	0,15	0,1	0	
		dts48	0,2	0,1	0	
		dts49	0,1	0,075	0	
		dest7	0,5	0,05	0*	
		dest8	0,05	0,03	0	
col 15	2,9	dts57	0,5	0,2	0	
col 16	2,8	dest11	0,05	0,02	cr	

Annexe 7: Récapitulatif des expériences de déstabilisation des particules.

col 17	2,9	dest13	0,2	0,1	1,72	
		dest14	0,1	0,075	1,72	
			0,075	0,075	1,72	
		grad40	0,05	0,03	13,80	
		grad41	0,03	0,025	1,72	
col 18	3	dest16	0,5	0,1	0	
		dest17	0,5	0,075	0	
		dest19	0,5	0,05	0	
		dest20	0,5	0,05	0	
col 19	2,5	dest58	0,5	0,05	107	
		dest59	0,05	0,02	403	
col 20	3,2	dest66	0,5	0,05	23,3	
			0,05	0,02	62	
			0,02	0,01	197	
col 21	3,0	dest68	0,5	0,2	6,7	
			0,2	0,015	336	
col 22	3,0	dest73	0,5	0,05	10,8	0,5 ml/mn
			0,05	0,02	33,3	
			0,02	0,01	105,9	
col24	2,9	dest77	0,5	0,05	8,45	0,3 ml/mn
			0,05	0,02	20,69	
			0,02	0,012	52,55	
col 25	2,8	dest80	0,5	0,05	26,8	1,14%d'argile
			0,05	0,02	71,4	
			0,02	0,01	226,8	
			0,01	0,005	107,1	
col 26	3,9	dest83	0,5	0,05	19,23	1,14%d'argile
			0,05	0,02	51,3	
			0,02	0,01	162,8	
			0,01	0,005	77	
col 27	11,8	dest85	0,5	0,05	26	grande colonne
			0,05	0,02	69,3	
			0,02	0,01	220	
col 28	2,7	dest92	0,5	0,05	7	
			0,05	0,015	327,7	
			0,015	0,005	218	
col 29	3,5	dest98	0,5	0,05	5,7	
			0,05	0,015	257	

Annexe 7: Récapitulatif des expériences de déstabilisation des particules.

col 30	2,6	dest117	0,5	0,05	28,9	0,43% argile
			0,05	0,02	76,9	
			0,02	0,01	167	
			0,01	0,005	46	
			0,005	eau	46	
col 31	2,5	dest119	0,5	0,05	30	
			0,05	0,02	80	
			0,02	0,01	254	
col 32	3	dest140	0,5	0,05	25	pH=10,9 carbonate
			0,05	0,02	66,7	
			0,02	0,01	212	
col 33	2,4	dest142	0,5	0,05	62,5	pH=10,6 carbonate
			0,05	0,02	166,7	
			0,02	0,01	250	
col 34	3,3	dest144	0,5	0,05	61,2	pH=8,3 carbonate
			0,05	0,02	163	
			0,02	0,01	244,5	
col 35	2,6	dest146	0,5	0,05	57,7	pH=8,3 carbonate
			0,05	0,02	153,8	
			0,02	0,01	230,8	
col A1	2,5	cs3	0,5	0,05	16	
colA2	2,5	cs10	0,5	0,05	10	
		cs13	0,05	0,025	12	
		cs14	0,025	0,02	2,4	
			0,02	0,015	2,4	
colA3	2,65	ca2	0,5	0,05	1,9	
		ca3	0,05	0,025	4,9	
		ca4	0,025	0,02	0,4	
PC5	0,52		0,1	0,001	478	
PC6	0,68		0,1	0,025	362	

### Quantité de particules sortie lors de la décroissance de salinité

Dans les cas où la concentration en particules reste dans le domaine de linéarité de la cellule U.V., nous calculons la quantité d'argile sortie lors du gradient de salinité. Elle est représentée par l'aire sous la courbe [particules] vs volume élué.

$$\text{aire} = \int [\text{particules}] dt \text{ et } M_{\text{argile}} = (\text{aire}) Q \cdot 10^{-3} / 60 / 37700$$

		0,5-0,05	0,05-0,03	0,05-0,025	0,05-0,02	0,05-0,018?
nom	arg. tot.	aire D.O.				
col 1	0,54	21 000 000				
col 2	0,43	12 680 061	85 000		21 030 658	48 908 507
col 3	0,43				71 800 000	
col 5	0,43	27 478 985				
col 9	0,43				85 400 000	
col 13	0,50	25 650 000				
col 14	0,48	15 969 162				
col 16	0,42				34 000 000	80 952 381
col 17	0,40	6 607 598	10 000 000	25 186 232	18 176 488	45 441 220
col 18	0,41	7 551 716				
col 19	0,44	13 504 702			40 225 020	91 109 898
col 20	0,55	18 682 980				190 370 670
col 21	0,51	13 746 930				253 500 000
col 22	0,53	14 700 000				152 500 000
col 24	0,48	9 806 000				192 985 092
col 25	0,11	2 130 630				12 246 520
col 26	0,15	6 832 380				26 584 410
col 27	2,25	41 466 330				429 703 200
col 28	0,41	14 960 000				177 308 220
col 29	0,60	14 487 870				268 472 430
col 30	0,03	1 884 900				
col 31	0,40	13 927 200				125 890 170
col 32	0,49	66 928 590				
col 33	0,38	33 590 940				
col 34	0,51	53 738 580				

Annexe 8: Quantité de particules sorties lors de la décroissance de salinité.

col 35	0,40	36 479 550			
col A1	0,38	11 231 303			
col A2	0,41	19 146 039		24 292 590	114 922 370
col A3	0,40	17 500 000		55 955 515	122 608 704

tableau A8.1: Aire sous la courbe [particules] vs temps représentant le quantité de particules sorties au cours des différents gradients sur plusieurs colonnes.[particules] est exprimée en unité D.O.. Le temps est en seconde, Q en ml/mn, Margile en g.

	aire entre Ci et Cf			
	0,5 - 0,1	0,1 - 0,075	0,075 - 0,05	0,05 - 0,03
col 14	2 189 627	2 065 936	11 713 599	37 000 000
col 17	1 648 655	727 108	4 231 835	10 000 000
col 18	603 842	2 620 214	4 346 653	

Tableau A8.2: Aire sous la courbe [particules] vs temps représentant le quantité de particules sorties au cours des différents gradients sur plusieurs colonnes.

## Gradient de salinité en milieu carbonate et bicarbonate

La solution de bicarbonate a un pH de 8,6 ( $[\text{NaHCO}_3]=0,05 \text{ mol/l}$ ). La solution de carbonate a un pH de 11,3. Elle est préparée par un mélange de bicarbonate de sodium et de soude ( $[\text{NaHCO}_3]=0,05 \text{ mol/l}$  et  $[\text{NaOH}]=0,05 \text{ mol/l}$ ). Au cours de la chute de salinité, la solution d'alimentation est un mélange de la solution initiale (carbonate ou bicarbonate) avec de l'eau.

Les colonnes sont équilibrées par une solution de concentration en  $\text{Na}^+$  de  $0,05 \text{ mol/l}$ . La solution d'alimentation passe ensuite de  $0,05$  à  $0,02 \text{ mol/l}$  de  $\text{Na}^+$  en 10 mn. Le détecteur U.V. sature rapidement. Nous pouvons cependant exploiter le début de l'expérience. Nous traçons les courbes densité optique en fonction de la concentration en sodium pour les expériences en chlorure, bicarbonate et carbonate (figure A9.1).

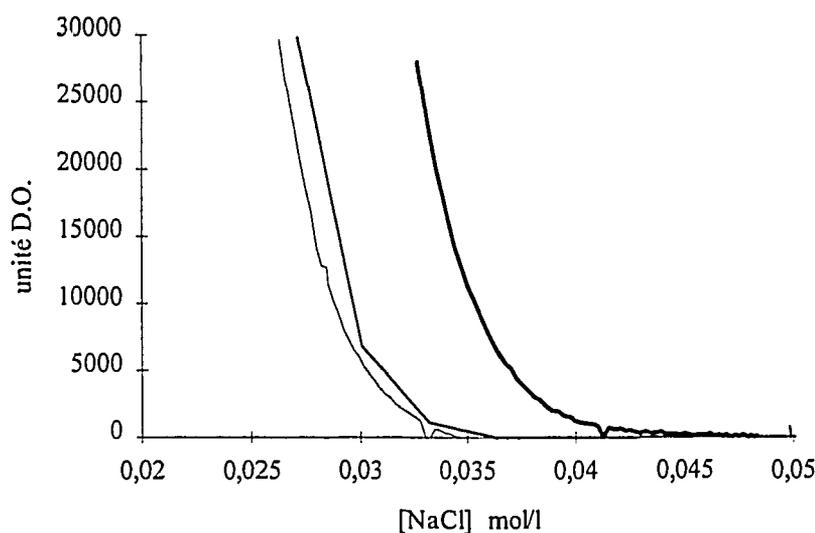
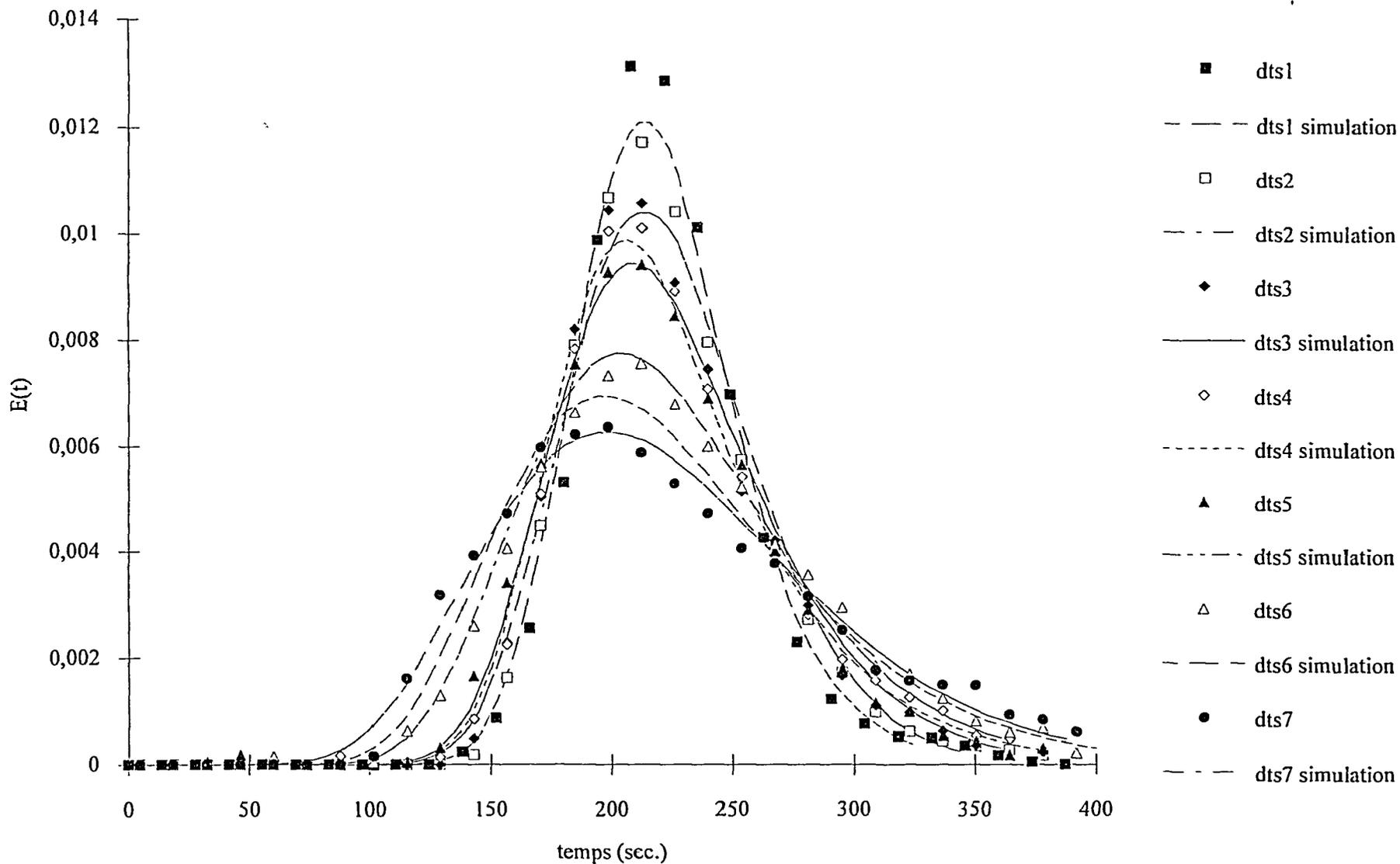


Figure A9.1: concentration en particules en sortie de colonne en fonction de la concentration en sodium

— pH=6,5 col6 (grad25)    — pH=8,6 col4 (carb1)    — pH=11,3 col5 (carb6)

Pour l'expérience en carbonate, la concentration seuil en sodium de sortie des particules est supérieure à celle en chlorure ou en bicarbonate. Ceci peut être expliqué par la variation de pH et la présence d'ions divalents.

figure A10.1: Courbes E(t) expérimentales et simulées (d'après les valeurs déterminées expérimentalement) effectuées au cours de la décroissance de salinité sur la colonne col18



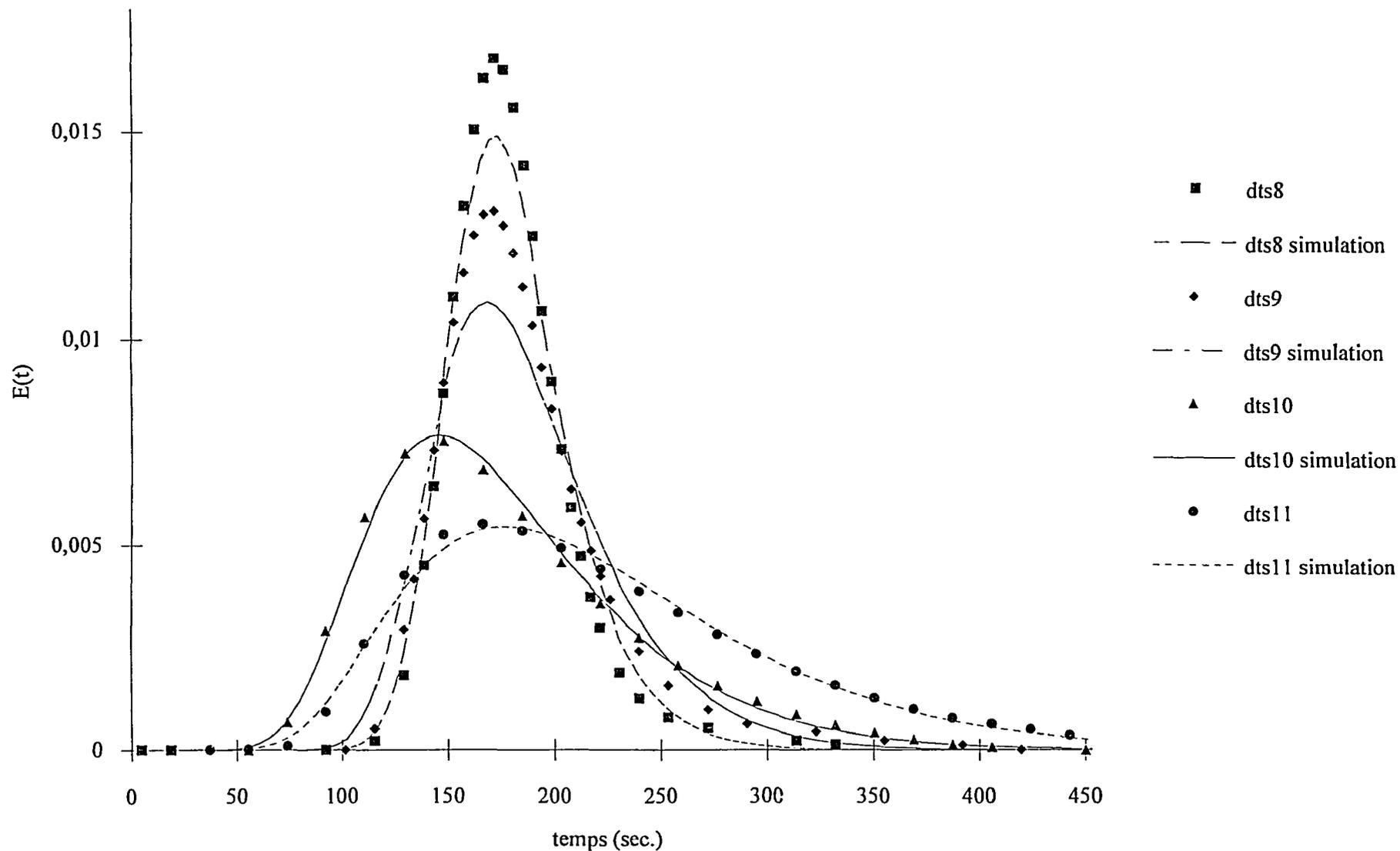
Annexe 10: Simulation de courbe de restitution avec le CHROMATO.

154

Les courbes E(t) sont le résultat d'une expérience de DTS: injection de 0,5 ml de NaCl 0,2 mol/l sur la colonne équilibrée en NaCl 0,5 mol/l.

figure A10.2: courbes E(t) expérimentales et simulées d'après les valeurs expérimentales effectuées au cours de la décroissance de salinité sur la colonne colA2

155

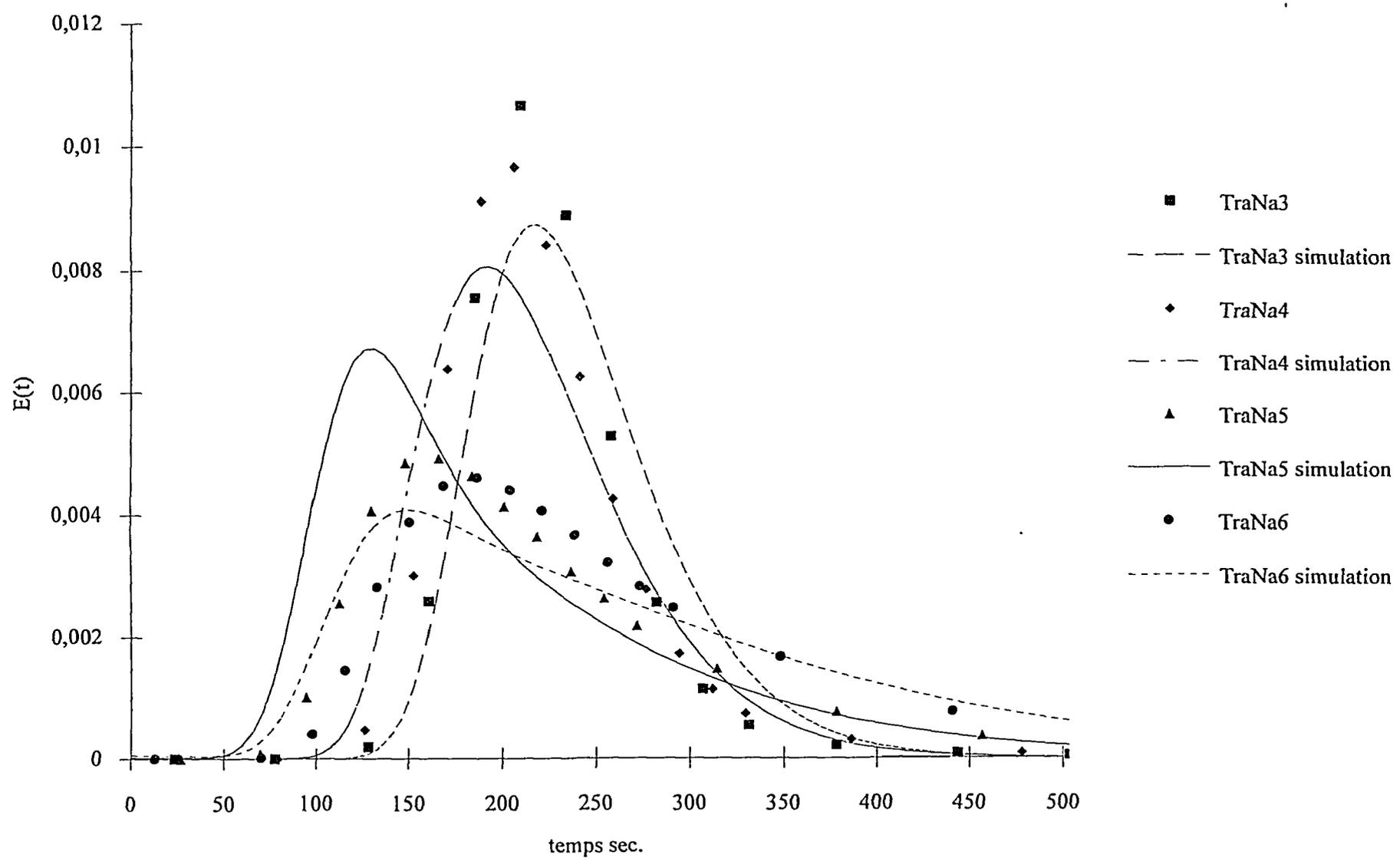


Annexe 10: Simulation de courbe de restitution avec le CHROMATO.

Les courbes E(t) sont le résultat d'expériences de DTS: injection de 0,5 ml de NaCl 0,2 mol/l sur la colonne équilibrée en NaCl 0,5 mol/l

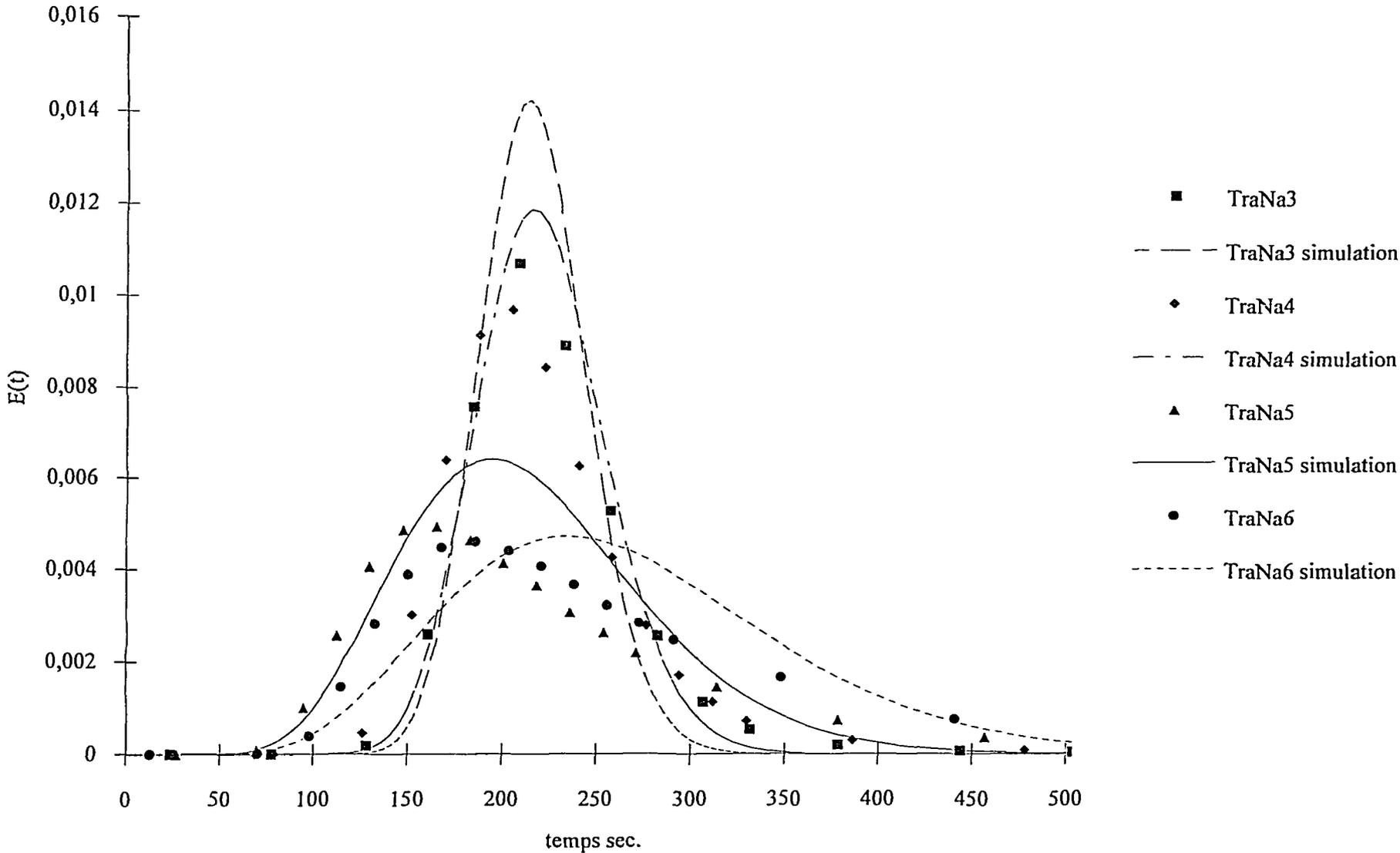
Figure A10.3: Courbes E(t) expérimentales et simulées d'après les valeurs expérimentales effectuées au cours de la décroissance de salinité sur la colA2

156



Les courbes E(t) sont le résultat d'injection de 0,5 ml d'une solution de NaCl 0,5 mol/l marquée sur la colonne équilibrée en NaCl 0,5 mol/l.

Figure A10.4: Courbes E(t) expérimentales et simulées d'après les paramètres calculés effectuées au cours de la décroissance de salinité sur la colA2



157

Les courbes E(t) sont le résultat d'injection de 0,5 ml d'une solution de NaCl 0,5 mol/l marquée sur la colonne équilibrée en NaCl 0,5 mol/l.

### Evolution des caractéristiques hydrodynamiques

Ces graphes sont tracés d'après les valeurs  $J$  et  $K_{im}$  déterminées par ajustement des courbes  $E(t)$  expérimentales (programme CHROMATO). Elles figurent dans les tableaux 3.4 et 3.5 situés dans le corps principal du texte.

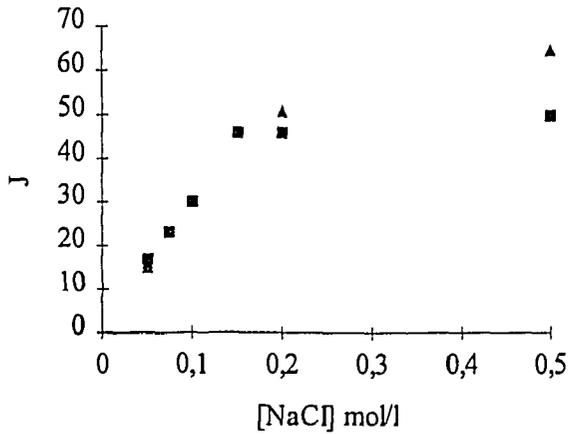


Figure A11.1 valeur de  $J$  suivant la concentration minimale en NaCl de la solution d'alimentation.  
 ■ col18    ▲ colA2

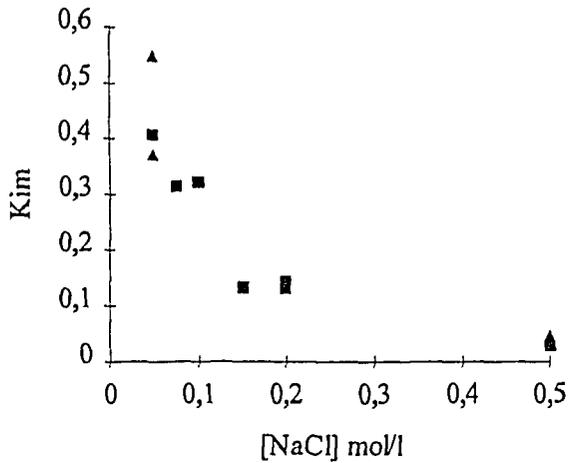


Figure A11.2: Valeurs de  $K_{im}$  suivant la concentration minimale en NaCl de la solution d'alimentation  
 ■ col18    ▲ colA2

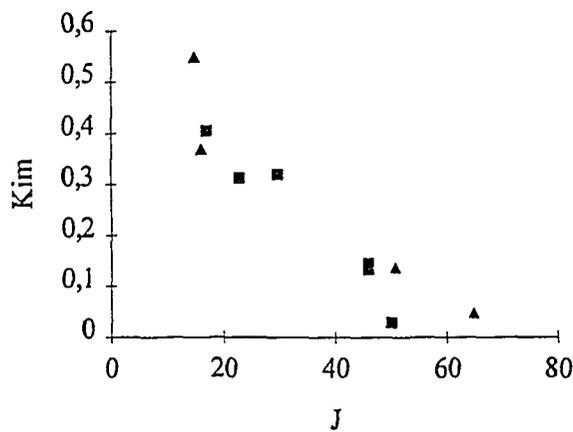


Figure A11.3 valeurs de  $K_{im}$  en fonction de  $J$  lors de la décroissance de salinité de la solution d'alimentation  
 ■ col18    ▲ colA2

### Courbes empiriques $P_d([NaCl])$

◆  $\ln(Pd) = X [NaCl] + Y$

-	$[NaCl] > 0,16 \text{ mol/l}$	$\ln(Pd) =$	0
	$0,16 \text{ mol/l} \geq [NaCl] \geq 0,05 \text{ mol/l}$	$\ln(Pd) =$	$-50 [NaCl] + 11,7$
	$0,05 \text{ mol/l} \geq [NaCl] \geq 0,035 \text{ mol/l}$	$\ln(Pd) =$	$-50 * 0,05 + 11,7$
	$0,035 \text{ mol/l} \geq [NaCl] \geq 0,018 \text{ mol/l}$	$\ln(Pd) =$	$-162 [NaCl] + Pd(0,05)$
-	$0,018 \text{ mol/l} \geq [NaCl]$	$\ln(Pd) =$	$-162 * 0,018 + Pd(0,05)$

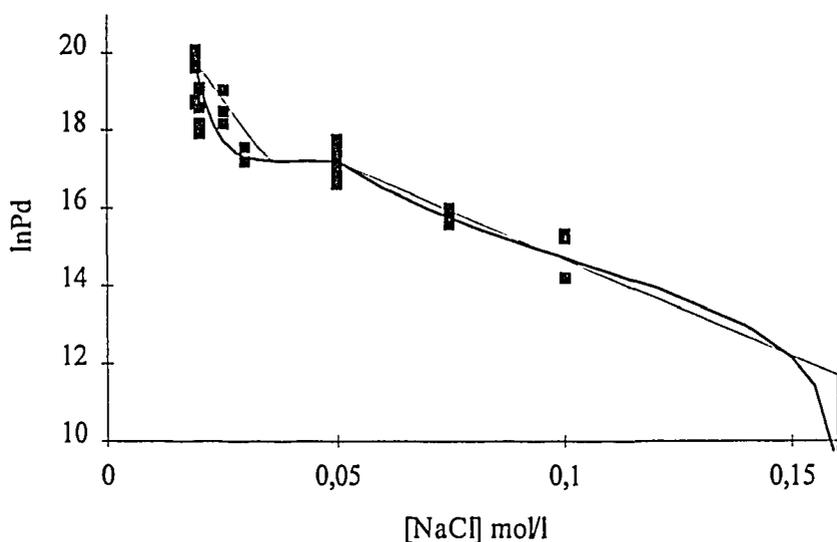


Figure A12.1: Particules disponibles à la migration en fonction de la concentration en NaCl de la solution d'alimentation. Points expérimentaux et courbes empiriques.

—  $\ln Pd = X [NaCl] + Y$       —  $\ln Pd = \ln (X \exp([NaCl]^n) + Y)$

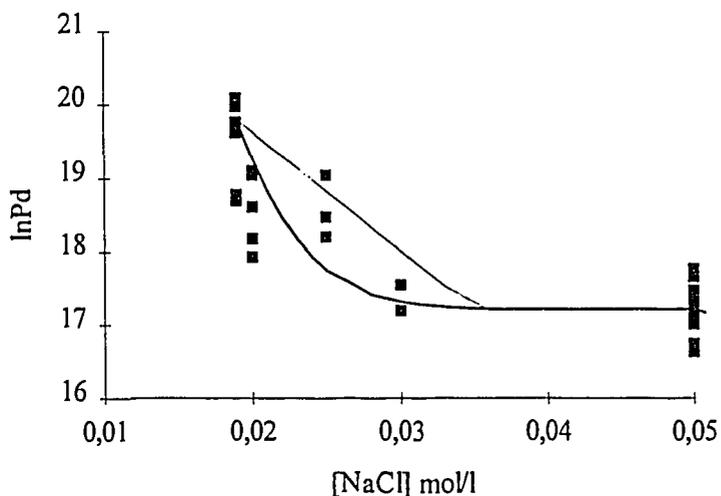


Figure A12.2 : Particules disponibles à la migration en fonction de la concentration en NaCl de la solution injectée. Détail de la figure A12.1

### Influence des paramètres $J$ , $\theta_{im}$ et $t_{e,p}$ sur le pic de sortie des particules

◆ Influence de  $J$  sur la simulation de la sortie de particules lors de l'alimentation d'une colonne par un gradient de salinité

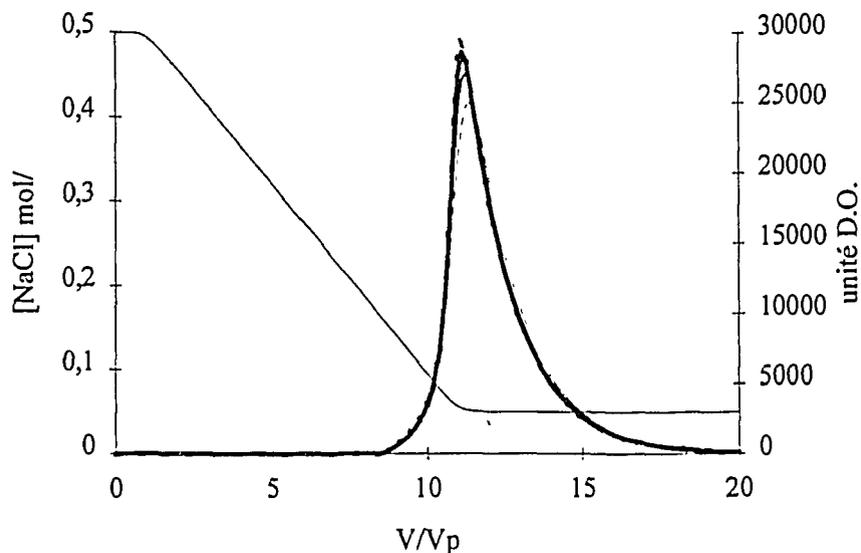


Figure A13.1: Simulation de la sortie de particules pour différentes valeurs de  $J$ . L'expérience simulée est l'alimentation d'une colonne par un gradient de salinité de 0,5 à 0,05 mol/l en NaCl, de valeur  $V_g=10 V_p$ . Les paramètres de la simulation sont  $\theta_{im}=0,125$ ;  $t_e=0,05 \tau$ ;  $t_{e,p}=12 \tau$ ,  $J$  varie.

NaCl ——— particules - - - - -  $J=10$  ———  $J=20$  - - - - -  $J=30$   
 ———  $J=40$  - - - - -  $J=60$

◆ Influence du temps de transfert  $t_e$  entre zones pour le soluté sur la simulation de la sortie de particules lors de l'alimentation d'une colonne par un gradient de salinité

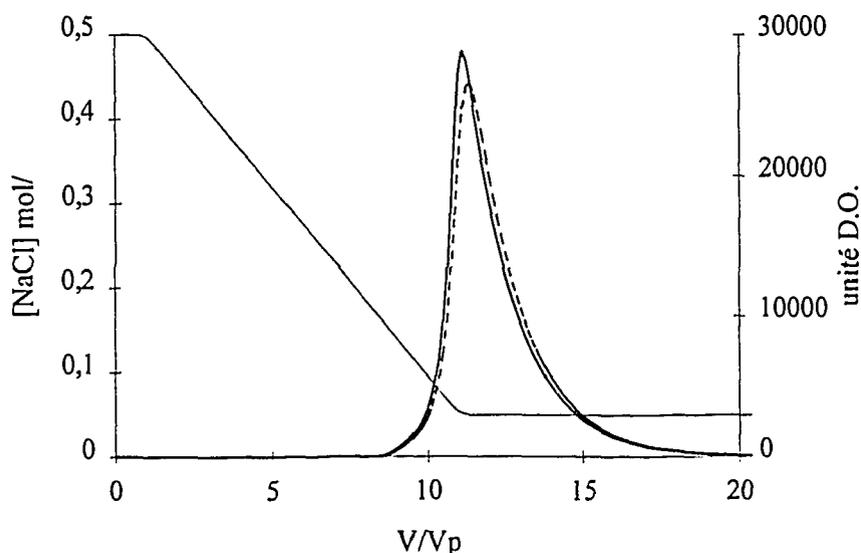


Figure A13.2: Simulation de la sortie de particules pour différentes valeurs de  $t_e$ . L'expérience simulée est l'alimentation d'une colonne par un gradient de salinité de 0,5 à 0,05 mol/l en NaCl, de valeur  $V_g=10 V_p$ . Les paramètres de la simulation sont  $J=46$ ,  $\theta_{im}=0,125$ ;  $t_{e,p}=12 \tau$ ,  $t_e$  varie.

NaCl ——— particules - - - - -  $t_e=0,05\tau$  ———  $t_e=0,1\tau$  - - - - -  $t_e=\tau$

♦ Influence de  $\theta_{im}$  sur la simulation de la sortie de particules lors de l'alimentation d'une colonne par un gradient de salinité

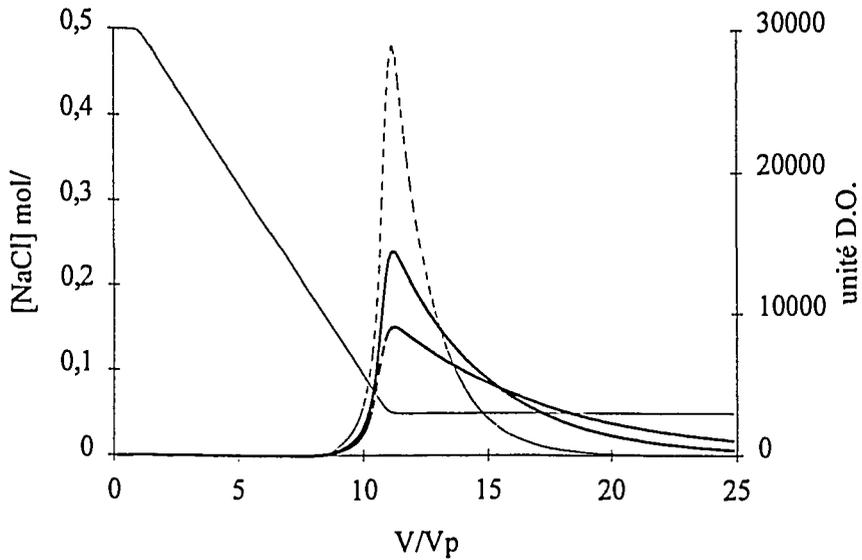


Figure A13.3: Simulation de la sortie de particules pour différentes valeurs de  $\theta_{im}$ . L'expérience simulée est l'alimentation d'une colonne par un gradient de salinité de 0,5 à 0,05 mol/l en NaCl, de valeur  $V_g=10 V_p$ . Les paramètres de la simulation sont  $J=46$ ,  $t_e=0,05 \tau$ ;  $t_{e,p}=12 \tau$ ,  $\theta_{im}$  varie.

NaCl ——— particules - - - - -  $\theta_{im}=0,125$  ———  $\theta_{im}=0,3$  - - - - -  $\theta_{im}=0,5$

### Simulations et expérience de déstabilisation de particules.

♦ Simulations et expériences d'alimentation d'une colonne par un gradient de NaCl de 0,5 à 0,05 mol/l. Les paramètres caractérisant les propriétés hydrodynamiques du milieu poreux sont  $J=46$ ,  $\theta_{im}=0,125$ ;  $t_e=0,05 \tau$ ;  $t_{e,p}=12 \tau$ .

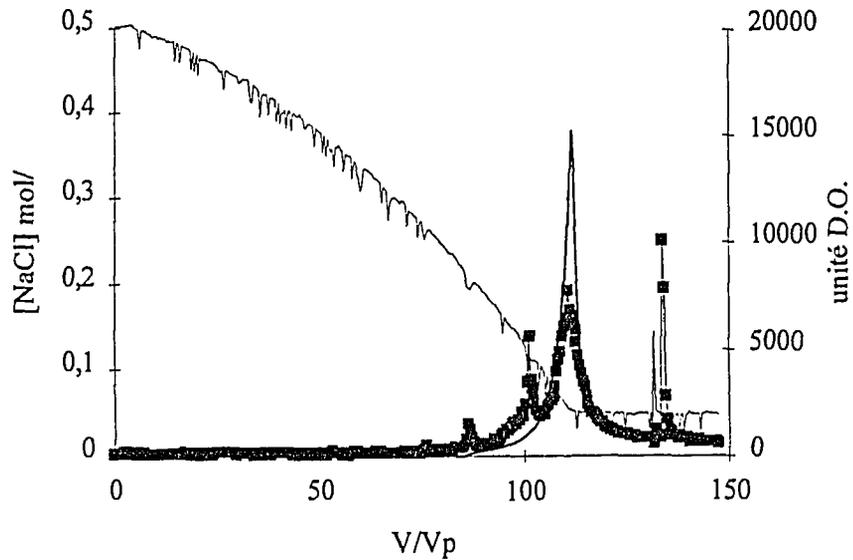


Figure A14.1: Expérience (—■—) dest56 sur col19 et simulation (—) correspondante de la sortie de particules. Alimentation par un gradient de NaCl (—) de 0,5 à 0,05 mol/l de valeur  $V_g=107 V_p$ .

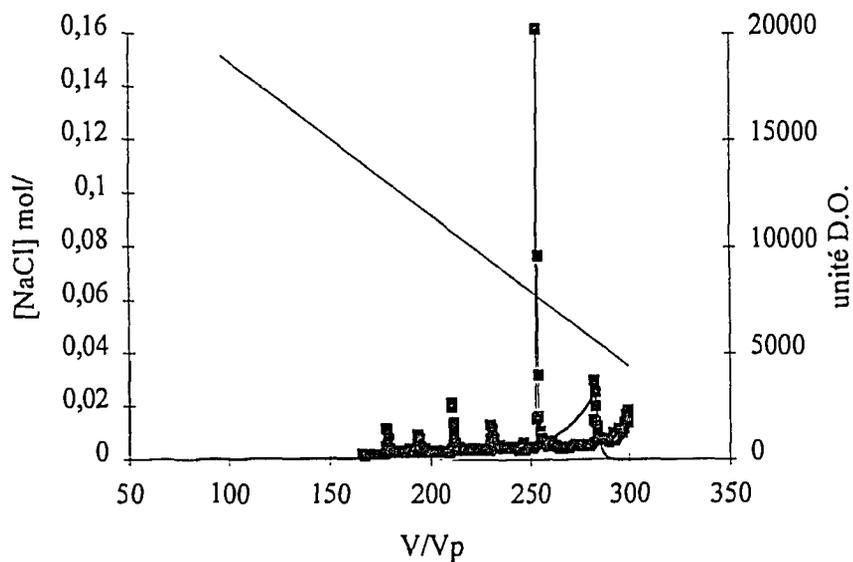


Figure A14.2: Expérience (—■—) dest68 sur col21 et simulation (—) correspondante de la sortie de particules. Alimentation par un gradient de NaCl (—) de 0,5 à 0,05 mol/l de valeur  $V_g=816 V_p$ .

Annexe 14: Simulations et expériences de déstabilisation de particules.

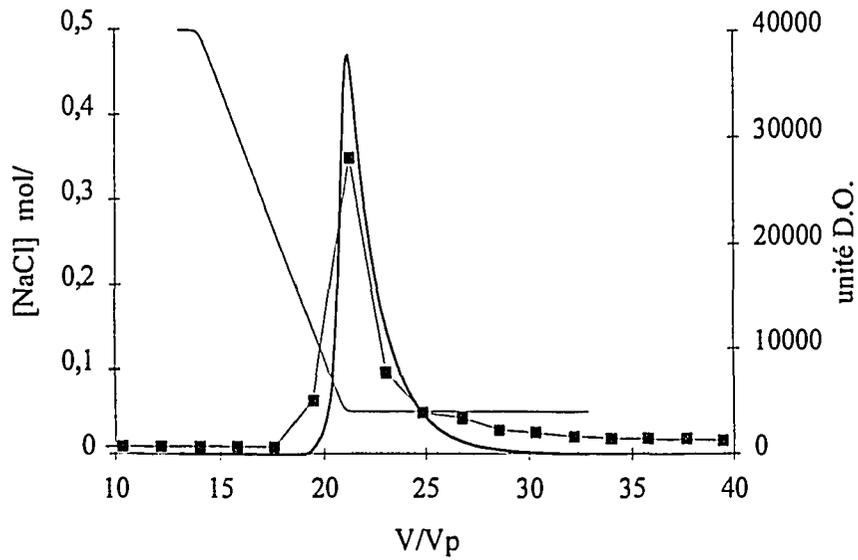


Figure A14.3: Expérience (—■—) dest92 sur col28 et simulation (—) correspondante de la sortie de particules. Alimentation par un gradient de NaCl (—) de 0,5 à 0,05 mol/l de valeur  $V_g=7 V_p$ .

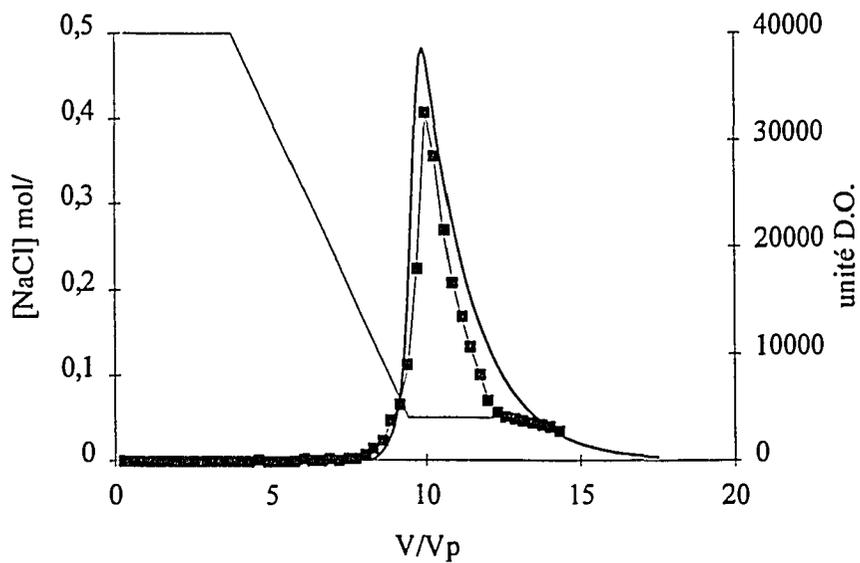


Figure A14.4: Expérience (—■—) dest98 sur col29 et simulation (—) correspondante de la sortie de particules. Alimentation par un gradient de NaCl (—) de 0,5 à 0,05 mol/l de valeur  $V_g=5,7 V_p$ .

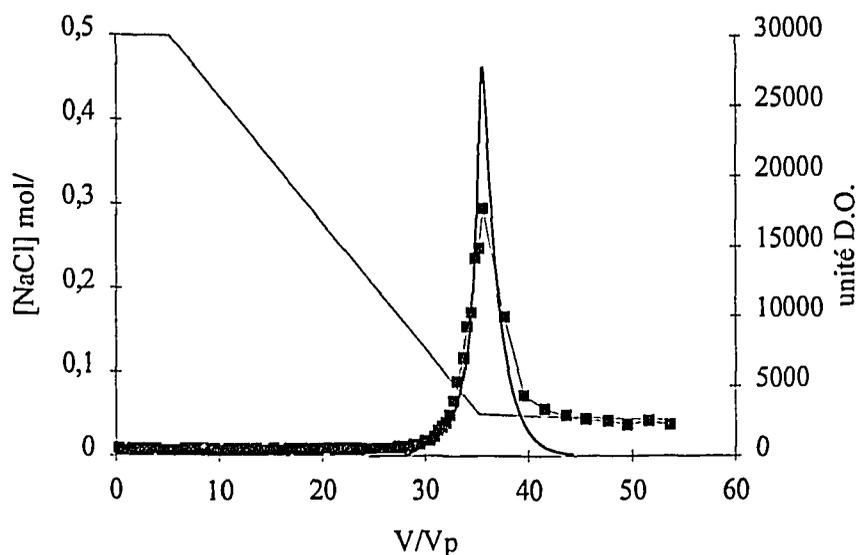


Figure A14.5: Expérience (—■—) dest119 sur col31 et simulation (—) correspondante de la sortie de particules. Alimentation par un gradient de NaCl (—) de 0,5 à 0,05 mol/l de valeur  $V_g=30 V_p$ .

◆ Simulations et expériences d'alimentation d'une colonne par un gradient de NaCl de 0,05 à 0,015 mol/l. Les paramètres caractérisant les propriétés hydrodynamiques du milieu poreux sont  $J=17$ ,  $\theta_{im}=0,285$ ;  $t_e=0,09 \tau$ ;  $t_{e,p}=20 \tau$ .

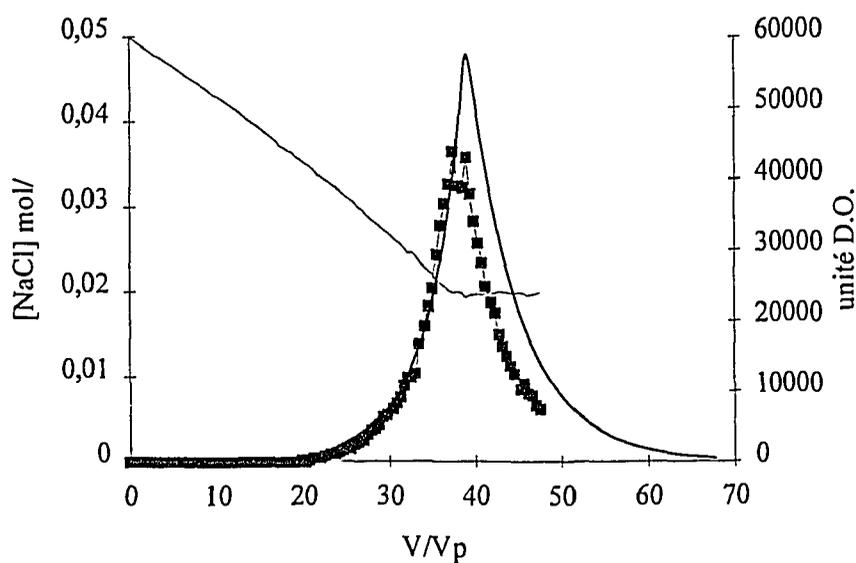


Figure A14.6: Expérience (—■—) grad23 sur col3 et simulation (—) correspondante de la sortie de particules. Alimentation par un gradient de NaCl (—) de 0,05 à 0,02 mol/l de valeur  $V_g=37,5 V_p$ .

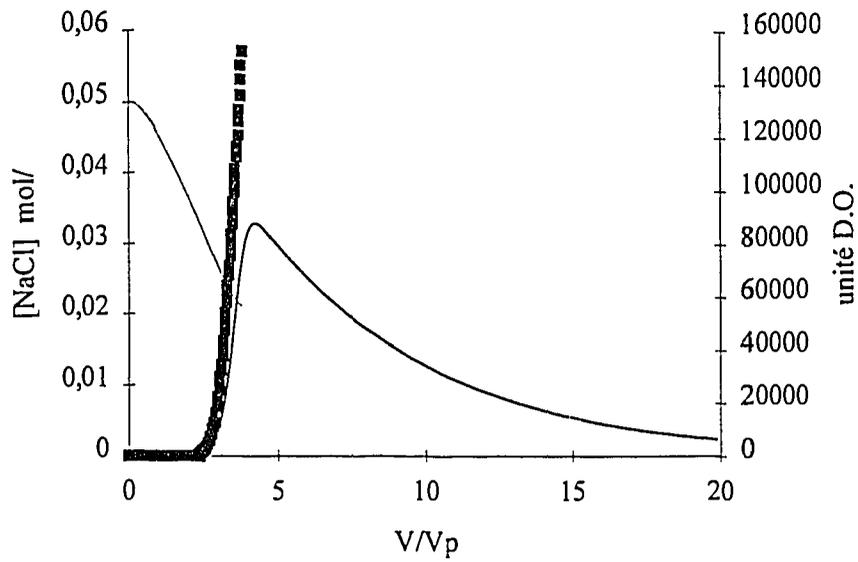


Figure A14.7: Expérience (—■—) grad25 sur col6 et simulation (—) correspondante de la sortie de particules. Alimentation par un gradient de NaCl (—) de 0,05 à 0,02 mol/l de valeur  $V_g=2,8 V_p$ .

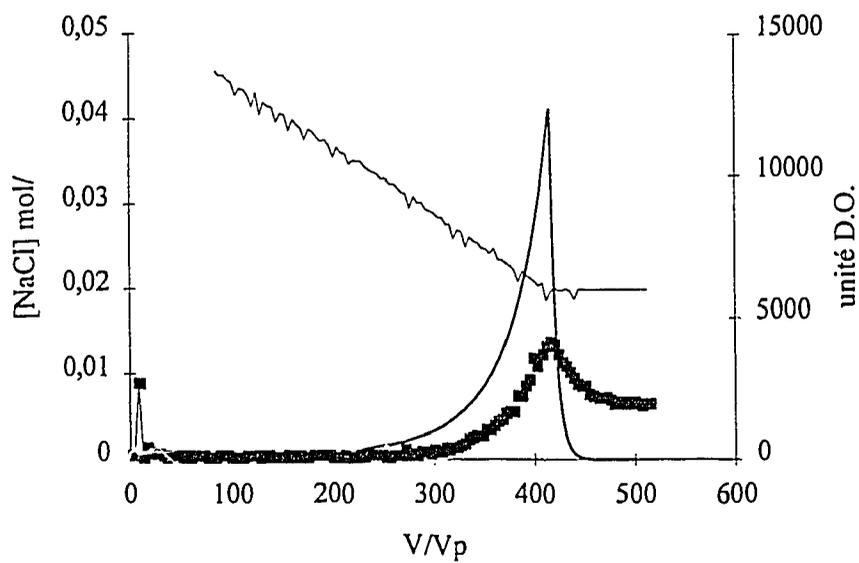


Figure A14.8: Expérience (—■—) dest58 sur col19 et simulation (—) correspondante de la sortie de particules. Alimentation par un gradient de NaCl (—) de 0,05 à 0,02 mol/l de valeur  $V_g=403 V_p$ .

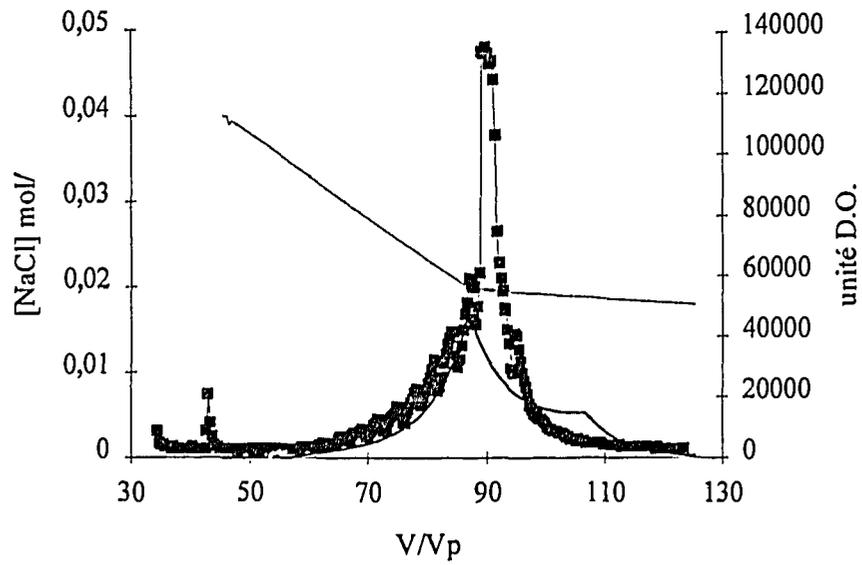


Figure A14.9: Expérience (—■—) dest66 sur col20 et simulation (—) correspondante de la sortie de particules. Alimentation par un gradient de NaCl (—) de 0,05 à 0,02 mol/l de valeur  $V_g=62 V_p$  suivi d'un gradient de 0,02 à 0,01 mol/l, de valeur  $V_g=197 V_p$ .

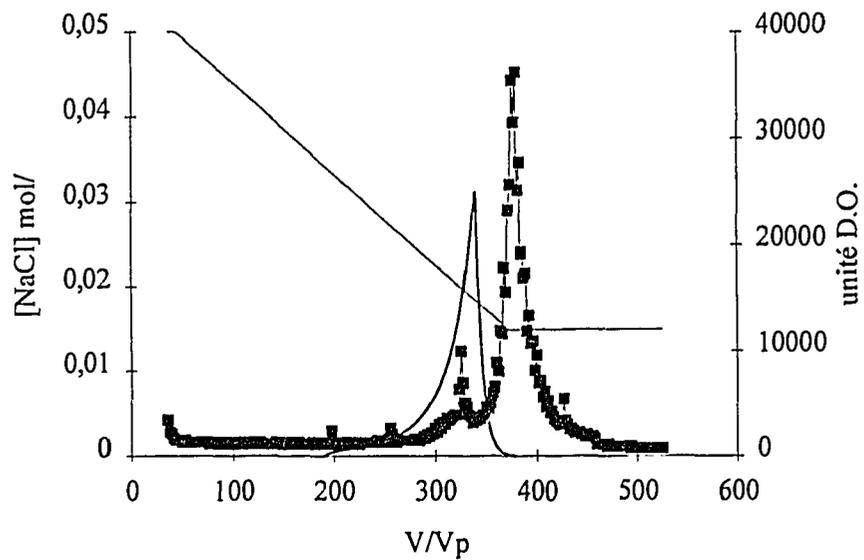


Figure A14.10: Expérience (—■—) dest92 sur col28 et simulation (—) correspondante de la sortie de particules. Alimentation par un gradient de NaCl (—) de 0,05 à 0,015 mol/l de valeur  $V_g=328 V_p$ .

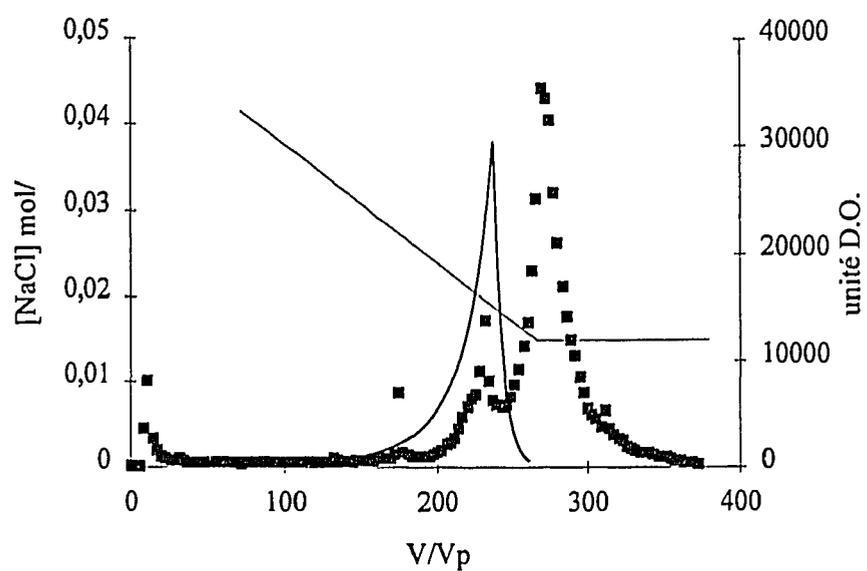
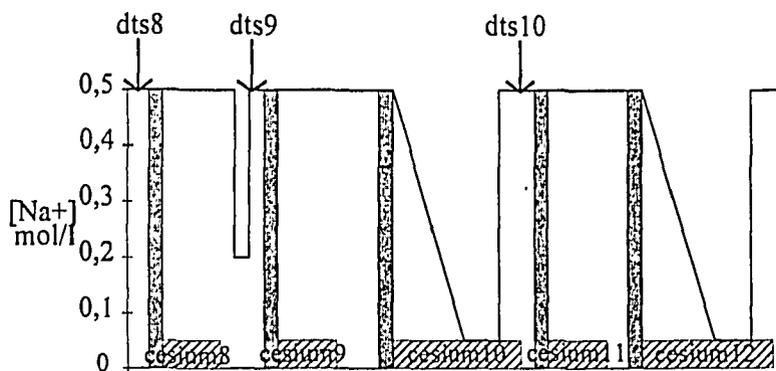


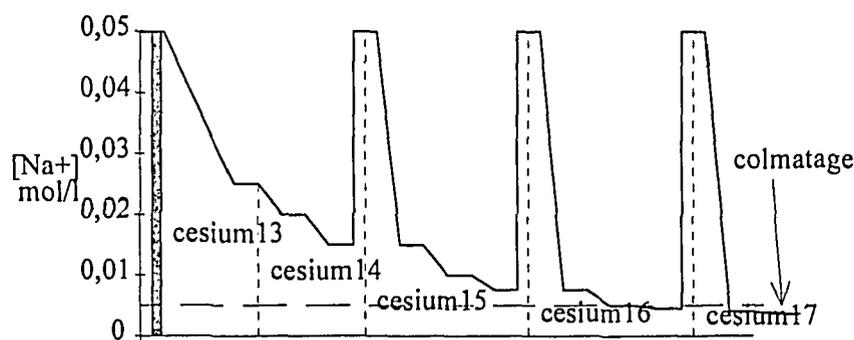
Figure A14.11: Expérience (—■—) dest98 sur col29 et simulation (—) correspondante de la sortie de particules. Alimentation par un gradient de NaCl (—) de 0,05 à 0,015 mol/l de valeur  $V_g=257 V_p$ .

### Historique des injections de césium

Les injections de césium présentées ont été faites sur la colonne colA2. Ses caractéristiques sont  $V_p=2,75$  ml,  $M_{\text{argile}}=0,41$ g,  $[\text{CEC}]=0,106$  mol/l. Les compositions des solutions d'injection sont indiquées en annexe 4. Sur les figures A15.1 et A15.2 sont indiquées la succession des expériences effectuées sur la colonne colA2 et les instants où ont été injectés les solutions de césium.



Déroulement des expériences



Déroulement des expériences

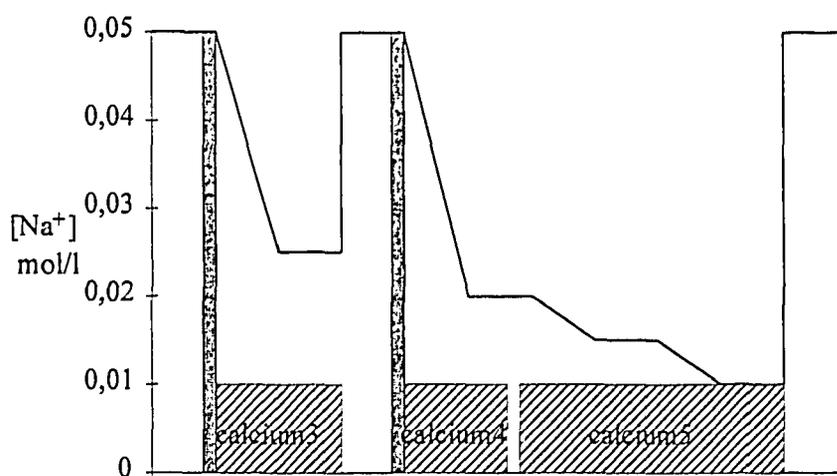
injection de césium

	$\bar{t}_s$ (sec.)	$\sigma_0^2$	J	$t_m$	K'	$t_M$
cesium 8	1 795	0,0865	dts8 65	dts8 157	10,4	70
cesium 9	2 283	0,0898	dts9 51	dts9 147	13,7	207
cesium 11	1 785	0,2869	dts10 16	dts10 119	14	486

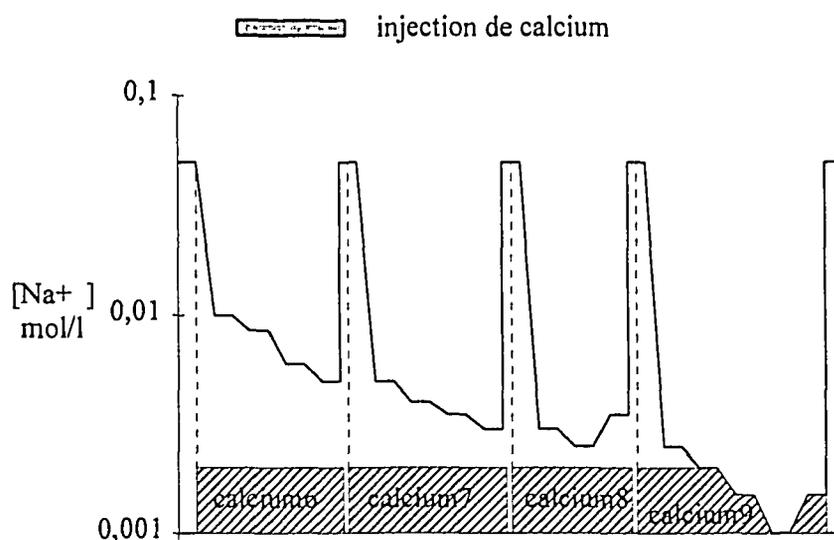
tableau A15.1: Moments d'ordre 1 et variance des courbes de restitution des injections de césium cesium 9 et cesium 11. Paramètres des simulations CHROMATO.

## Historique des injections de calcium

Les injections de calcium ont été faites sur la colonne colA3. Ses caractéristiques sont  $V_p=2,6$  ml,  $M_{\text{argile}}=0,4\text{g}$ , et  $[\text{CEC}]=0,109$  mol/l. Les injections de calcium, les variations de concentration en sodium de la solution d'alimentation et les noms des expériences sont indiqués sur les figures A16.1 et A16.2. Les compositions des solutions d'injection sont indiquées en annexe 4.



Déroulement des expériences

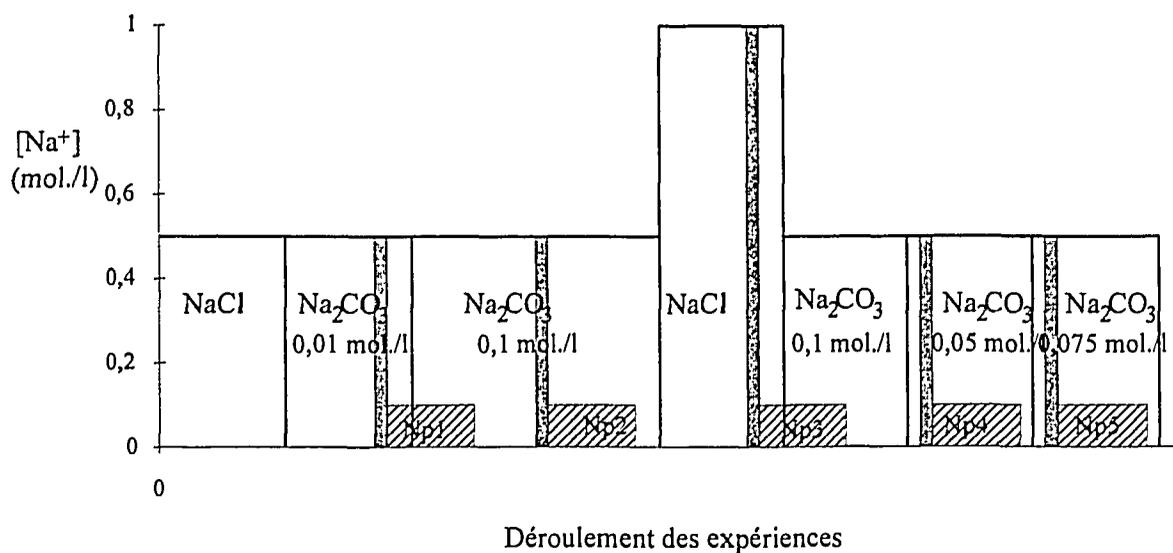


Déroulement des expériences

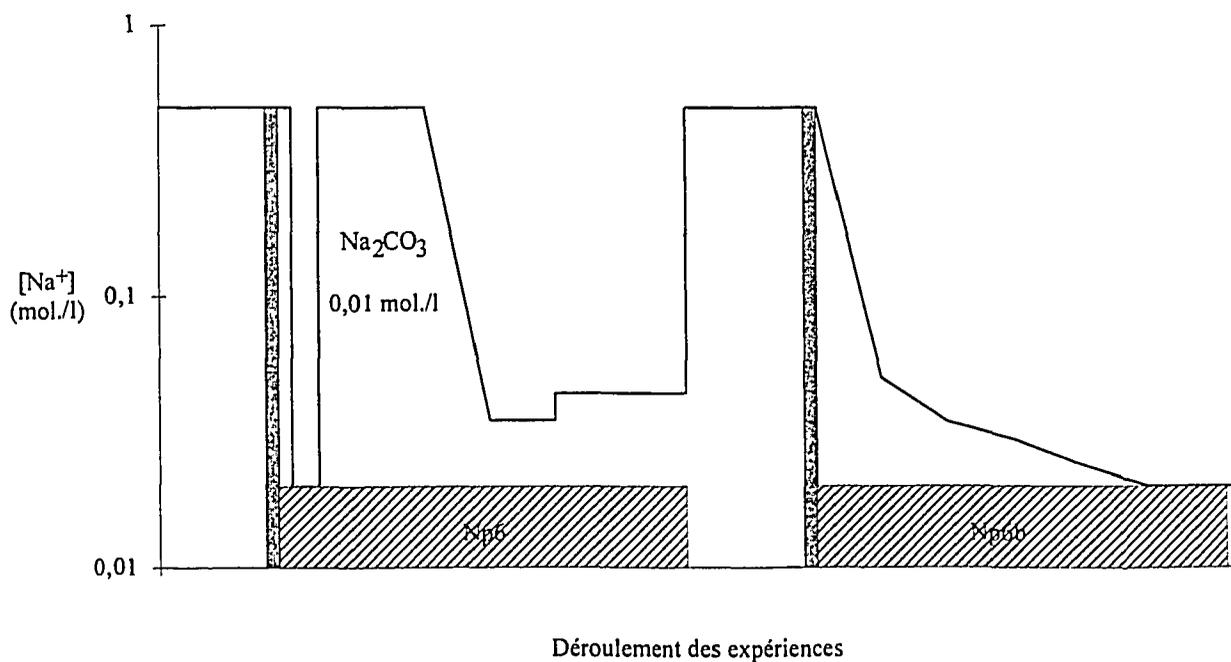
### Historique des injections de neptunium.

Les injections de neptunium sont faites sur trois colonnes différentes colA4, colA5 et colA6. Les compositions des solutions injectées sont en annexe 5.

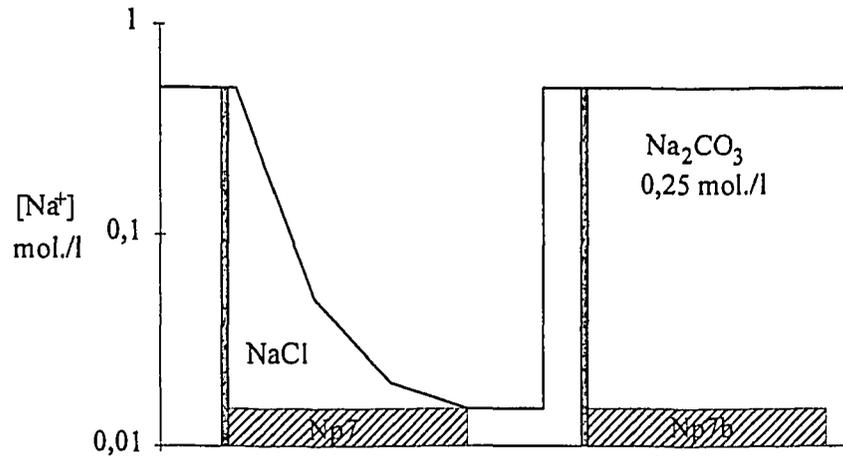
colA4



colA5



ColA6



Déroulement des expériences

**Transport d'un cation s'adsorbant sur le milieu poreux et présence de particules.**

♦ Soluté  $B^{Z+}$  s'adsorbant sur le milieu poreux en présence de particules, compétition avec  $Na^+$ .

zone mobile  $QC_{T,m,k-1} = QC_{T,m,k} + \frac{\theta_m V_p}{J} \frac{dC_{T,m,k}}{dt} + \Phi_{e,T,k}$  (A18.1)

avec  $C_{T,m,k} = C_{m,k} + C_{P,m,k}$  (A18.2)

$C_{P,m,k} = R_{P,m} C_{m,k}$  (A18.3)

$R_{P,m} = \frac{CEC_P P_{m,k}}{Z} \left( \frac{K' N_{Na/B}}{[Na]} \right)^Z$  (4.10)

zone immobile  $\frac{\theta_{im} V_p}{J} \frac{dC_{T,im,k}}{dt} + \Phi_{s,k} = \Phi_{e,T,k}$  (A18.4)

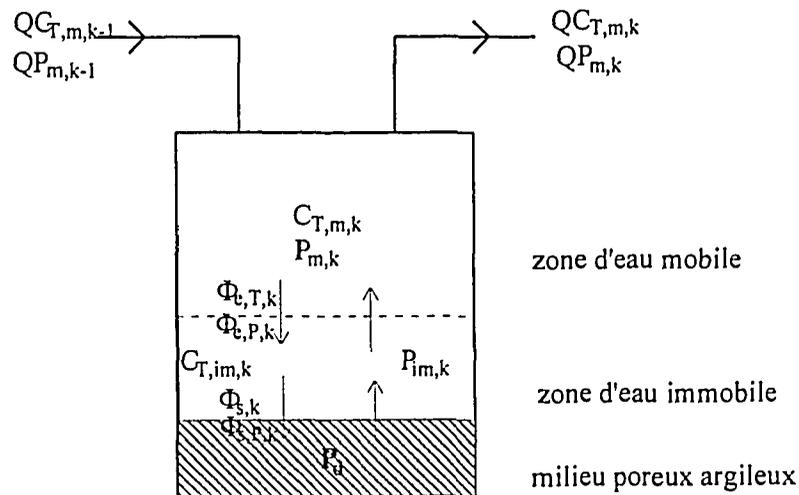
avec  $\Phi_{e,T,k} = \frac{\theta_{im} V_p}{J} \left( \frac{C_{m,k} - C_{im,k}}{t_e} + \frac{C_{P,m,k} - C_{P,im,k}}{t_{e,P}} \right)$  (A18.5)

$C_{T,im,k} = C_{im,k} + C_{P,im,k}$  (A18.6)

$C_{P,im,k} = R_{P,im} C_{im,k}$  (A18.7)

$R_{P,im} = \frac{CEC_P P_{im,k}}{Z} \left( \frac{K' N_{Na/B}}{[Na]} \right)^Z$  (4.10)

$\Phi_{s,k} = \frac{M}{J} \frac{dC_{im,k}}{dt} = \frac{\theta_{im} V_p}{J} K \frac{[CEC]}{[Na]} \frac{dC_{im,k}}{dt}$  (A18.8)



## BIBLIOGRAPHIE

- ADAMCSICK Z and VAN DE VEN T.G.M., Kinetics of particle accumulation at collector surfaces 1. approximate analytical solutions. *Jour. of col. and int. Sc.*, vol. 97, No1, January 1984, 68-90, 1984a
- ADAMCSICK Z. and PETLICK J., Adsorption and desorption kinetics of molecules and colloidal particles. *Jour. of col. and int. Sci.*, vol. 118, No1, 1987, 20-49
- ADAMCSICK Z., DABROS J., CZARNECKI J. and VAN DE VEN T.G.M., Kinetics of particle accumulation at collector surfaces 2. Exact numerical solutions. *Jour. of col. and int. Sci.*, vol. 97, No1, January 1984, 91-104, 1984b
- ARULANANDAN B., LOGANATHAN P. and KRONE R. B., Pore and eroding fluid influences on surface erosion of soil. *J. of the geotechnical engineering division*, 1975, vol. 101, January, 51-65
- AVOGADRO A., MARSILY G., The role of colloids in nuclear waste disposal. *Materials research symposium proceedings*, 1984, 26, 495-505
- BIDOGLIO G., OFFERMANN P., and SALTELLI A. I., Neptunium migration in oxidising clayey sand. *Applied geochemistry*, vol 2, No3, 275-284, 1987.
- BOLT G.H. and al., *Soil Chemistry. A. Basic elements - B. Physicochemical models. Developments in Soil Science* édité par Bolt G.H. et Buggenwart M.G.M., Elsevier, Amsterdam, 1982.
- BOUDRACCO J. and TARDY Y., Variations de la perméabilité de réservoirs greseux soumis à percolation de solutions salines. *Essais conduits sur grés meubles. Sci. Géol., Bull.*, 40, 4, p. 313-330, Strasbourg, 1987.
- BOWEN B.D., EPSTEIN N.J., Fine particle deposition in smooth parallel-plate channel. *J. colloid interface Sci.*, 1979, 72, 1, 81-87.
- BRIANT J., Les phénomènes électriques aux interfaces, dans *Phénomènes d'interfaces- Agents de surface*, Editions Technip. 153-204., 1990
- CHENEVIÈRE P., Méthodologie d'étude du transport transitoire de suspensions dans les milieux poreux, application à la récupération améliorée des hydrocarbures par voie microbienne. Thèse ENSIC-INPL, Nancy, 10 nov. 1989.
- COATS K.H. and SMITH B.D., Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *Soc. Petrol. Eng. J.*, 1964, 4, 73-84.
- DAHNEKE B.J., Kinetic theory of the escape of particles from surfaces. *J. colloid interface Sci.*, 1975, 50, 89-107
- DANCKWERTS P.V., Continuous flow systems distribution of residence times. *Chem. Eng. Sc.*, 2, 1-13
- DAVIS J. A., JAMES R. O. and LECKIE James O., Surface ionisation and complexation at the oxide/water interface. 1. computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *Journal of colloid interface science*, vol. 63, No3, March 1, 1978

## Bibliographie

- DODDS J., La chromatographie hydrodynamique. *Analisis*, 1982, v10, n°3, pp109-119
- DOLO J-M., Etude de la rétention de l'américium trivalent, du neptunium pentavalent et de l'uranium hexavalent par un matériaux argileux. Mémoire de diplôme ingénieur C.N.A.M., 14 Juin 1991.
- EICHHOLZ G.C., WAHLIG B.G., POWELL G.F., CRAFT T.F., Subsurface migration of radioactive waste materials by particulate transport. *Nuclear technology*, vol.58 ,sep 1982, 511-520
- ELIASON J.R., Montmorillonite exchange equilibria with strontium-sodium cesium. *The american mineralogist*, vol51, march-april 1966, 324-335.
- GABRIEL G.A. and INAMDAR G.R., An experimental investigation of fines migration in porous media. Paper No12168, 58th SPE Ann. Meet., San Francisco, oct. 1983.
- GAINES G.L. and THOMAS H.C., Adsorption Studies on clay minerals.II.a formulation of the thermodynamics of exchange sorption. *Jour. Chem Phys.*, 1953, vol64, 714-718.
- GOLDBERG S. and FORSTER H.S., Flocculation of reference clays and arid-zone soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol.54, 1990, .714-718
- GORGEON L., Modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux, thèse Paris VI, à soutenir en 1994.
- GRAY D.H. and REX R., Formation damage in sandstones caused by clay dispersion and migration. *Proc.*, 14th Nat. Conf. on clay and clay minerals, Berclay, 1966, 355-366.
- GRUESBECK C. and COLLINS R.E., Entrainment and deposition of fine particles in porous media. *Society of petroleum engineers journal*, 1982, 22, 6, 847-855
- HALLOW J.S., *Chem. Eng. Sci.*, 28, 1-12, 1973
- HELFFERICH F., *Ion Exchange*. MacGraw-Hill, New York, N.Y., 1962
- HELFFERICH F., Multicomponent ion exchange in fixed beds. *Ind. Eng. Chim. Fundamentals*, 6, pp.362, 1967
- HERZIG J.H., LECLERC D.M., LE GOFF P., Flow of suspensions through porous media : Application to deep filtration. *Industrial and engineering chemistry*, vol.62, 8-35, 1970.
- JAMES R. O. and PARKS G. A., Characterisation of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties. in "Surface and colloid science", chap.2, 12, 119-216, ed. by E. Matijevic, Plenum Press, New-York and London (1981)
- JAUZEIN M., Méthodologie d'étude du transport transitoire de solutés dans les milieux poreux. Thèse ENSIC-INPL, Nancy, 29 nov. 1988,
- JIA X. and WILLIAMS R.A., Particle deposition at a charged solid-liquid interface. *Chem. Eng. Comm.*, 1990, vol.91, 127-198
- JONES F.O., Influence of chemical composition of water on clay blocking of permeability. *Trans. AIME*, 1964, 231, 441-446.

### *Bibliographie*

- KHILAR K. C. and FOGLER S., Colloidally induced fines migration in porous media. *Rev. Chem. Eng.*, 4, 41, 1987
- KHILAR K. C. and FOGLER S., The existence of a critical salt concentration for particle release. *Journal of colloid and interface science*, vol 101, No 1, September 1984.
- KHILAR K. C., FOGLER S. and AHLUWALIA J. S., Sandstone water sensitivity : existence of a critical rate of salinity decrease for particle capture. *Chemical Engineering Science* Vol.38, No5, 789-800, 1983.
- KIA S.F., FOGLER H.S., REED M.G., VAIDYA R.N., Effect of salt composition on clay release in Berea sandstones. *SPE Production Engineering*, November 1987.
- LEFEVRE F., SARDIN M. and SCHWEICH D., Migration of strontium in clayey and calcareous sandy soil: Precipitation and ion exchange. *Jour. of Contaminant Hydrology*, vol.13, 215-229, 1993
- LEVENSPIEL O., *Chemical Reaction Engineering*. 478 pp., John Wiley, New York, 1972
- LY J., PITSCH H. and STAMMOSE D., Description of actinides sorption onto clays by ion exchange mechanisms, *Communication in MIGRATION 1991*, Jerez (Spain).
- MAGNICO P., Propriétés de transport des milieux à double porosité. Thèse de l'Université de Paris VI. 30 nov. 1990.
- McDOWELL-BOYER L., Chemical mobilisation of micron-sized particles in saturated porous media under steady flow conditions. *Environ. Sci. Technol.*, vol.26, n°3, pp586-593, 1992.
- McDOWELL-BOYER L., HUNT J.R. and SITAR N., Particle transport through porous media. *Water Resources Research*, vol.22, N°13, 1901-1921, December 1986.
- MUECKE T.W., Formation fines and factors controlling their movement in porous media. *Journal of petroleum technology*, february 1979, 144-150.
- POIRIER J-E., Etudes des mécanismes accompagnant l'adsorption des tensio-actifs ioniques sur les solides dans le cas des systèmes à interactions faibles. application à la récupération par voie chimique de pétrole contenu dans les gisements gréseux. Thèse. 21 juin 1984.
- PULS R.W. and POWELL R.M., Transport of inorganic colloids through natural aquifer material: implications for contaminant transport. *Environ. Sci. Technol.*, vol.26, N°3, 1992, 614-621
- QUIRK J.P. and SCOFFIELD R.K., 1965, 6, 163-178
- RIGLET C., Chimie du neptunium et autres actinides en milieu carbonate. Thèse de l'université de Paris 6. 17 Mars 1989.
- RODIER E., Le passage et la rétention de particules colloïdales dans un milieu poreux. Thèse ENSIC-INPL, Nancy, 15 fev. 93
- ROWELL D.L., PAYNE D. and AHMED N., *J. Soil Sci.*, 1969, 20, 1, 176-188.
- RUCKENSTEIN E. and PRIEVE D. C., Adsorption and desorption of particles and their chromatographic separation. *AIChE Journal* (vol.22, No2), 276-283, March 1976

## Bibliographie

- RUSSEL J.L. and THOMAS C.H., Adsorption studies on clay minerals. VIII. A consistency test of exchange sorption in the systems sodium-caesium-barium montmorillonite. \, vol.67, 1781-1783, sept. 1963
- SALTELLI A., AVOGADRO A., and BIDOGLIO G. Americium filtration in glauconitic sand columns. Nuclear technology, vol.67, nov. 1984.
- SARDIN M. and SCHWEICH D., LEIJ F.J. and VAN GENUTCHEN M.Th., Modelling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: a review. Water resources research, vol27, no.9, pp 2287-2307, Sep.1991
- SAWHNEY B.L., Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: a review. Clays and clay minerals, vol20, 93-100, 1972.
- SAWHNEY B.L., Sorption of caesium from dilute solutions. Soil Science Society Proceedings, 1965, 25-28.
- SCHWEICH D., JAUZEIN M. and SARDIN M., Consequence of physico-chemistry on transient concentration wave propagation in steady flow. Proc. International Conference and workshop on the validation of flow and transport models for the unsaturated zone, Wirenga P.J. and Bachelet D. Ed., La Gruses, NM University Part., 1988, 370-380
- SCHWEICH D., SARDIN M., Adsorption, partition, ion exchange and chemical reaction in batch reactors or in columns-a review. Journal of hydrology, 50 (1981), 1-33.
- SCHWEICH D., SARDIN M., GAUDET J-P., Measurement of a cation exchange isotherm from elution curves obtained in a soil column: preliminary results. Soil Sci. Soc. Am. J., Vol.47, 1983, 32-37.
- SHAINBERG I., LEVY G.H., RENGASCINY P., FRENKEL H., Aggregate stability and seal formation as affected by drops impact energies and soil amendments. Soil Science, 1992, 154, 2, 113--11
- SHARMA M.M. and YORTOS Y.C. Transport of particulate suspensions in porous media : model formation. A network model for deep bed filtration processes. Fines migration in porous media. AIChE Jou., vol33, N°10, 1636-1662, oct.1987
- SMALL H., J. Colloid Interface Sci., 48, 147-161, 1974
- TIEN C. and PAYATAKES A.C., Advances in deep bed filtration (journal review). AIChE J., vol.25, 737-759, 1979
- TONDEUR D., Théorie des colonnes d'échange d'ions. Chimie et Industrie Génie Chimique, 100, 1058-1069, 1968
- VAN OLPHEN H., An introduction to clay colloid chemistry, 2nd edition, 318 pp., Wiley-Interscience Publication, 1977
- VAN RIEMSDIJK W.H., BOLT G.H., KOOPAL L.K. and BLAAKMEER J., Electrolyte adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models. J. of colloid and interface science, vol.109, n°1, pp219-228, 1986

*Bibliographie*

- VILLERMAUX J. Theory of linear chromatography. in Percolation processes: theory and applications. Edited by E. Rodrigues and D. Tondeur, NATO ASI Series, Serie E, vol.33, Sijthoff and Noordhoff, Rockville, MA, USA, 1981
- VILLERMAUX J., Deformation of chromatographic peaks under influence of mass transfer phenomena. Jou. of chrom. Sci., 12, 822-831, 1974.
- VILLERMAUX J., Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs. 401 pp., Lavoisier Tec-Doc, Paris, 1982
- VILLERMAUX J. et ANTOINE B., Construction et ajustement des modèles mathématiques: une science ou un art?, Bulletin du BRGM (2) III, 4, 1978
- WESTALL J. et HOHL H., A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface. Advances in colloid and interface science, 12 (1980), 265-294

## Notations

$\bar{A}, [\bar{A}]$	Concentration de l'ion sorbé en mol/g, en mol/l
$[A^{ZA+}]$	Concentration de l'ion $A^{ZA+}$ en mol/l
C	Concentration du soluté en mol/l
C(t)	Courbe d'éluion
$C_A$	Concentration totale de l'espèce A en solution
CEC, [CEC]	Capacité d'échange cationique en meq/g, en mol/l
$C_k$	Concentration du soluté dans la cellule k en mol/l
$\hat{C}_k(s)$	Transformée de Laplace de $C_k(t)$
$C_{m,k}, C_{im,k}$	Concentration dans la cellule k dans la phase mobile, dans la phase immobile
D	Coefficient de dispersion hydrodynamique
E(ts)	Distribution des temps de séjour
G(s)	Transformée de E(t) dans le domaine de Laplace
J	Nombre de mélangeurs en cascade
$K'$	Facteur de capacité
$K'_{NA/B}, K'_{BA/B}$	Coefficient de sélectivité de la réaction d'échange A/B
$K_d, K'_d$	Coefficient de distribution entre espèce adsorbée et espèce en solution en ml/g, addimensionnel
$K_{im}$	Rapport entre fractions de zones mobile et immobile
L	Longueur de la colonne
M	Masse de solide
$P_{CO_2}$	Pression partielle de $CO_2(g)$ en atm.
$P_d([NaCl])$	Quantité de particules disponibles à la migration suivant la concentration en NaCl, exprimée en quantité de particules par gramme d'argile
Pe	Nombre adimensionnel de Peclet
$P_{m,k}, P_{im,k}$	Concentration en particules dans la zone mobile, dans la zone immobile
Q	Débit d'alimentation de la colonne
q	Débit d'échange du soluté entre zones mobile et immobile
$q_p$	Débit d'échange des particules entre zones mobile et immobile

### Notations

$R_p$	Rapport entre les concentrations d'élément fixé sur les particules et libres en solution.
$s$	Paramètre de la transformation de Laplace
$t_e, t_{e,p}$	Temps de transfert de masse entre zones mobile et immobile.
$t_M$	Temps caractéristique de transfert de masse du soluté.
$t_m$	Temps de séjour moyen d'un traceur de l'eau dans la zone de fluide mobile
$t_{Mp}$	Temps caractéristique de transfert de masse des particules.
$\bar{t}_s$	Temps de séjour moyen d'un soluté.
$u$	Vitesse intersticielle
$V, V_i, V_p$	Volume total, volume d'injection, volume accessible au fluide
$\bar{X}_A$	Fraction de site sous la forme A

### Symboles

$\alpha_A$	$C_A = \alpha_A [A^{Z_A+}]$
$\Phi_e, \Phi_{e,p}$	Flux de soluté, de particules entre les zones mobile et immobile
$\Phi_{m,k}, \Phi_{im,k}$	Flux de consommation de soluté dans les zones mobile et immobile de la cellule k
$\Phi_s, \Phi_{s,p}$	Flux de soluté, de particules entre la zone immobile et le milieu poreux
$\theta_m, \theta_{im}$	Fraction de fluide mobile, immobile
$\tau$	Temps de séjour moyen du traceur de l'eau
$\mu_n$	Moment d'ordre n
$\sigma^2, \sigma_0^2$	Variance, variance réduite (2.4a) et (2.4b)

Le surlignage indique une espèce adsorbée. Les indices m et im font référence aux zones mobile et immobile. L'indice P fait référence aux particules. L'indice k fait référence à la cellule k du modèle des mélangeurs en cascade.