HAL
open science

Impact des colloïdes sur le transport de l'Uranium appliqué à la nappe phréatique du centre de stockage FMA de l'Aube

Pierre Le Cointe

To cite this version:

Pierre Le Cointe. Impact des colloïdes sur le transport de l'Uranium appliqué à la nappe phréatique du centre de stockage FMA de l'Aube. Hydrologie. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011. Français. NNT : 2011ENMP0080 . tel-01100799

HAL Id: tel-01100799

https://pastel.hal.science/tel-01100799v1

Submitted on 7 Jan 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

MINES ParisTech

École doctorale n°398 : Géosciences et Ressources Naturelles

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris

Spécialité « Hydrologie et Hydrogéologie Quantitatives »

présentée et soutenue publiquement par

Pierre LE COINTE

le 12 décembre 2011

Impact des colloïdes sur le transport de l'Uranium appliqué à la nappe phréatique du Centre de Stockage FMA de l'Aube

Directeurs de thèse : Laurent DE WINDT et Bernd GRAMBOW
Co-encadrement de la thèse : Gilles MONTAVON et Éric GIFFAUT

Thèse confidentielle jusqu'au 12 décembre 2014

Jury

M. Luc AQUILINA, Professeur, Université Rennes I	Président du jury
M. Pierre DE CANNIÈRE, Ingénieur, Agence Fédérale de Contrôle Nucléaire	Rapporteur
M. Nicolas MARMIER, Professeur, Université de Nice	Rapporteur
M. Scott ALTMANN, Ingénieur, Direction scientifique, Andra	Examinateur
M. Pierre CRANÇON, Ingénieur, CEA-DAM	Examinateur
M. Laurent DE WINDT, Maître de recherche, Mines ParisTech	Examinateur
M. Bernd GRAMBOW, Professeur, Subatech	Examinateur
M. Gilles MONTAVON, Chargé de recherche, Subatech	Examinateur
M. Vincent SCHNEIDER, Ingénieur, CSFMA, Andra	Invité

MINES ParisTech
Centre de Géosciences - Équipe Hydrodynamique et Réactions
35, rue Saint-Honoré - 77305 Fontainebleau, France

T H È S E

Résumé

L'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) est chargée de la gestion de l'ensemble des déchets radioactifs produits sur le territoire national. A ce titre, elle exploite depuis 1992 le Centre de Stockage des déchets de Faible et Moyenne Activité à vie courte (CSFMA) à Soulaines-Dhuys (Aube). Les déchets sont répartis dans des cellules de stockage en béton, toutes construites en surface sur une formation aquifère, les sables de l'Aptien supérieur. Cette formation repose sur un aquiclude, les argiles de l'Aptien inférieur, et le site présente une autre caractéristique hydrogéologique essentielle : la nappe aptienne y dispose d'un exutoire unique, le ruisseau des Noues d'Amance. Dans le cadre de sa démarche d'amélioration continue, l'Andra souhaite caractériser le transport particulaire des radionucléides dans la nappe phréatique aptienne, dont le toit se trouve à quelques mètres de profondeur.

L'hydrogéologie du site et les caractéristiques physico-chimiques des eaux sont bien connues ; l'étude s'intéresse plus particulièrement au rôle des colloïdes dans le transport des radionucléides. Les colloïdes sont de petites particules (entre 1 et 1000 nm), de taille suffisamment réduite pour que l'action de la pesanteur sur elles soit négligeable, et suffisamment grande pour ne pas appartenir à la catégorie des molécules en solution. Cette petite taille en fait des composés potentiellement mobiles dans l'eau. Les colloïdes présentent également une surface chargée, ainsi qu'une grande surface spécifique, permettant l'adsorption de nombreux solutés ou macromolécules. Ils peuvent donc complexer des radionucléides peu solubles et accélérer fortement leur transport dans la nappe.

Le travail de thèse consiste à caractériser le transport dans la nappe aptienne d'un élément d'intérêt peu soluble dans les conditions du site, l'Uranium(VI). L'étude se décompose en plusieurs étapes. La première partie a consisté à sélectionner un lieu d'étude sur le site et à caractériser, après prélèvements, l'eau et le sédiment de la nappe aptienne. De multiples et importants moyens techniques ont permis cette caractérisation : Chromatographie Ionique, ICP-MS, titrages, densimétrie, MEB-MET, DRX, ATG, BET, granulométrie, micro-tomographie par rayons X, ESI-MS, LIBD. Ils ont permis l'établissement d'un système d'étude triphasique Sédiment (essentiellement composé de quartz) - Colloïdes de Matière Organique Naturelle (acides fulviques et humiques, diamètre nanométrique, concentration moyenne 2,5 ppm) ou d'Argile (glauconite, diamètre de 60 nm, concentration de l'ordre du ppb) - Uranium(VI). Un système simplifié a été mis en place pour l'étude au laboratoire : le sédiment a été débarrassé de sa fraction argileuse, et les deux types de colloïdes identifiés sont étudiés successivement et non simultanément.

Dans un deuxième temps, la géochimie du système (rétention des deux types de colloïdes sur le sédiment, rétention de l'Uranium(VI) sur le sédiment, rétention de l'Uranium(VI) sur chaque type de colloïdes) a été caractérisée au laboratoire par des expériences en batch. On a ainsi réalisé une modélisation géochimique de nos systèmes triphasiques (Uranium(VI) - Acides fulviques et humiques - Quartz et Uranium(VI) - Glauconite - Quartz) avec le code de calcul *Chess*. L'étape suivante consiste à intégrer cette modélisation géochimique dans le code de calcul couplé *Hytec*,

qui permet une modélisation du transport réactif, pour simuler le transport de l'Uranium(VI) en présence de colloïdes dans les conditions du site.

Au préalable, des expériences en colonne ont été réalisées avec des traceurs de l'eau (HTO, ^{36}Cl) et des traceurs colloïdaux non réactifs (nanosphères de polystyrène) afin de déterminer les paramètres hydrodynamiques du sédiment (porosité cinématique, dispersivité, seuil de filtration) dans différentes conditions (sédiment compacté complet et désargilé, carottes prélevées *in situ*). Une modélisation hydrodynamique fine d'une partie du site sous *Processing Modflow* a permis de dimensionner un traçage *in situ* de colloïdes de polystyrène. Ce traçage doit permettre de vérifier la validité du seuil de filtration mesuré au laboratoire et donc la possibilité pour les colloïdes d'argile de circuler dans la nappe aptienne.

L'ensemble de ces données et la modélisation qu'elles ont permis de construire permettent de dégager les paramètres importants à considérer pour l'étude du transport particulaire des radionucléides. Ainsi, si les colloïdes identifiés dans la nappe aptienne sont bien mobiles, les colloïdes d'argile et de matière organique naturelle, malgré la force de la liaison uranyle - acide organique, n'ont aucune influence sur le transport de l'Uranium(VI) dans les conditions du site, leur concentration dans l'eau aptienne étant trop faible pour qu'ils puissent influencer le transport de l'uranium.

Remerciements

Une thèse ne peut être le travail d'une seule personne, seule devant son ordinateur ou sa paillasse. Une thèse, c'est un partage, de connaissances et de compétences d'abord, mais aussi humain. Une thèse, ce sont à la fois des encadrants qui font avancer le projet, des collègues qui partagent les difficultés du quotidien et sont toujours là pour nous aider et enfin un entourage indispensable pour relativiser les problèmes et apporter un équilibre nécessaire à la survie mentale du thésard ! C'est pour remercier toutes ces personnes qui ont été là pour moi pendant ces cinq longues années que j'écris ces quelques mots.

Mes toutes premières pensées vont vers les deux personnes sans qui je n'aurais pu mener ce travail à son terme.

Un grand merci à Gilles Montavon, mon encadrant à Subatech, pour m'avoir soutenu, encouragé, aidé, défendu pendant cinq ans. Ca n'a pas toujours été facile, c'est le moins que l'on puisse dire, mais sans ton implication, cette thèse n'aurait jamais vu le jour. Merci pour ce soutien moral, mais aussi pour ton aide scientifique bien sûr. J'ai appris avec toi la géochimie dans l'éprouvette, et pas seulement devant un ordinateur. Et si ce n'était pas ma tasse de thé au départ, je dois avouer que le fait de pouvoir vérifier la pertinence de mes modèles sur des systèmes réels est assez fascinant !

Un grand merci également à Laurent De Windt, mon second directeur de thèse à l'Ecole des Mines de Paris, pour avoir su provoquer le déclic décisif qui m'a permis de terminer mon manuscrit. Merci d'avoir été aussi présent et efficace dans ce "money time", en relisant attentivement un travail dont tu as hérité tardivement suite au départ de Jan. Tu as su comprendre tout de suite comment me remotiver et m'aider à travailler efficacement. Et ton aide dans la correction et la validation du modèle géochimique *Chess* se sont révélées précieuses pour assurer la qualité de mon travail.

Mais ce projet a impliqué bien d'autres personnes que je n'oublie pas.

Merci à Bernd Grambow, mon directeur de thèse à Subatech, pour avoir supervisé mon travail, apporté son expertise scientifique et prodigué ses conseils pour orienter mes recherches.

Merci à Jan van der Lee, mon premier directeur de thèse à l'Ecole des Mines de Paris, parti sous d'autres cieux professionnels avant la fin du projet. Tes deux précieux bébés, *Chess* et *Hytec*, se sont révélés des compagnons indispensables, bien que parfois capricieux (si, si !). J'admire sincèrement le travail que tu as fait avec Vincent, Laurent et les autres pour développer ces logiciels.

Merci à Eric Giffaut, mon encadrant Andra, pour avoir accepté de superviser ce travail et m'avoir encouragé, et à Scott Altmann, le responsable de l'équipe "Transferts des Radionucléides", qui a accepté de remplacer Eric, indisponible pour la soutenance.

Merci à Alain Delaplanche et Vincent Schneider, du service QSE des Centres de l'Aube de l'Andra, pour l'intérêt tout particulier qu'ils ont manifesté pour mon travail. Merci Vincent pour toutes

ces remarques et commentaires qui m'ont permis d'aller toujours plus loin pour rester précis et pertinent.

Je remercie aussi chaleureusement les membres de mon jury, à commencer par Pierre De Cannière (Agence Fédérale de Contrôle Nucléaire, Belgique) et Nicolas Marmier (Université de Nice), qui ont accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit. Merci également à Luc Aquilina (Université de Rennes) et Pierre Crançon (CEA-DAM). J'apprécie au plus haut point l'intérêt que vous avez tous manifesté pour mon travail.

Les encadrants qui m'ont suivi tout au long de ma thèse (ou presque) ne sont pas les seuls avec qui j'ai travaillé et échangé, que ce soit à Subatech, au Centre de Géosciences de l'Ecole des Mines de Paris, ou à l'Andra.

Merci à Anne Piscitelli (Subatech), pour ta bonne humeur contagieuse et pour m'avoir initié à cet appareil étrange et pénétrant qu'est le LIBD.

Merci à Shaïbia Azdani (Subatech), pour ton amitié et pour toutes ces manips partagées entre ton "Contrat Sable" et ma thèse. Je n'oublierai pas ton courage lors de cet interminable prélèvement d'eau réalisé sur le Centre de l'Aube, lors de froides et venteuses journées de décembre !

Merci à Tomo Suzuki (Subatech), qui en plus d'être une agréable collègue de bureau, m'a aidé pour la détermination cristallographique de cette mystérieuse phase argileuse, avec l'aide de Rachid Essehli (Rietveld expert) et Johan Vandenborre (maître de la DRX).

Merci à Stephen Razafindratsima (Subatech), pour la correction de dernière minute d'une solution de l'équation de dispersion en 1D un peu chafouine !

Merci à Sébastien Lafitte (Subatech), pour son assistance lors de la réalisation de plusieurs traçages en colonne pendant son stage parmi nous.

Merci à Sandrine Huclier (Subatech), pour son aide précieuse sur tout ce qui concerne la matière organique, ESI-MS et spectroscopie MEEF en tête.

Merci à Zongyuan Chen (Subatech), pour son aide pour la réalisation des expériences en boîte à gants à pCO_2 contrôlée.

Merci à Véronique Baty (Subatech), pour toutes ces analyses en chromatographie ionique et ton soutien.

Merci à Katy Perrigaud (Subatech), pour les nombreuses analyses en ICP-MS.

Merci à Nicolas Bessaguet (Subatech), pour m'avoir aidé à déterminer la CEC de l'argile aptienne et être un précieux camarade.

Merci à Thierry Milletto et Yann Bortoli, du service mécanique de Subatech, pour m'avoir fabriqué ces cylindres en métal qui m'ont permis de réaliser ces fameuses carottes de sédiment *in situ*.

Merci également à Vincent Lagneau, le créateur de *R2D2*, qui ne fait pas les mêmes bruits que son illustre homonyme mais qui se révèle tout aussi précieux ! Merci pour ton aide avec *Hytec*.

Merci à Emmanuel Ledoux qui a gentiment accepté de valider ma modélisation hydrodynamique en l'absence de Jan.

Merci à Christelle Martin, pour son incroyable et indispensable travail sur la base de données *Chess*.

A l'Andra, je souhaite également remercier Anne-Céline Philippot, qui occupait initialement le poste repris par Vincent Schneider, et qui m'a "briefé" efficacement sur tout ce que je devais connaître sur le CSFMA au début de ma thèse.

Merci à Carine Bryselbout et Virginie Gobron, chargées successivement du suivi de la qualité des eaux sur les Centres de l'Aube, pour toutes les données qu'elles m'ont transmises.

Merci aussi à Charles Meurville et Sylvain Gigleux, les modélisateurs de l'hydrodynamique du CSFMA, avec qui j'ai pu échanger pour mieux comprendre le fonctionnement de l'hydrogéologie du site.

D'autres laboratoires ont également mis à ma disposition des moyens techniques pour plusieurs expériences qui ne pouvaient être réalisées à Subatech.

Merci donc à Eric Chevrel et Thomas Bergantz, du laboratoire DSEE à l'Ecole des Mines de Nantes, pour leur aide dans les expériences de BET.

Merci à Jean-Michel Bouler, de la faculté de chirurgie dentaire de l'Université de Nantes, pour m'avoir permis d'utiliser son appareil de microtomographie à rayons X.

Merci à Alain Barreau et Nicolas Stéphan (MEB), à Eric Gautron (MET), et à Stéphane Grolleau (Analyse Thermo-Gravimétrique) pour m'avoir permis de réaliser toutes ces expériences à l'Institut des Matériaux de Nantes.

Merci à Isabelle Bihannic, Angélina Razafitianamaharavo et Frédéric Villiéras, du Laboratoire Environnement et Minéralurgie de Nancy, pour leur aide dans la caractérisation de la phase argileuse par DRX. Et puisque je parle du LEM, j'en profite pour adresser un salut amical à Fabien Thomas, qui m'a confié mon premier sujet de recherche lors d'un stage de l'ENSG, et qu'une conférence m'a permis de recroiser avec plaisir pendant cette thèse.

Merci à Florent Barbecot et son équipe, de l'Université Paris Sud Orsay, pour avoir accepté une collaboration pour l'analyse en SMRI du deutérium lors du traçage *in situ*.

De nombreuses autres personnes m'ont apporté leur aide pour résoudre des problèmes d'informatique, me donner des conseils scientifiques ou m'aider dans une manip' en me fournissant le matériel adéquat.

Merci donc à Benoît Madé, Jean-Michel Schmitt, Pascal Viennot et Charles Wazana du Centre de Géosciences de l'Ecole des Mines de Paris.

Merci à Abdessalem Abdelouas, Jean Andrianavaly, Céline et Mickaël Bailly, Guillaume Blain, Guy Blain, Valérie Bossé, Hervé Carduner, Patrick Chardon, Aurélien Dauvé, Gaëlle Guérel, Zhijun Guo, Catherine Landesman, Pierrick Le Corre, Myriam Le Ferrec, Marcel Mokili, Olivier Peron, Emmanuel Pleiber, Paul-Olivier Redon, Solange Ribet et Gurvan Rousseau pour le laboratoire Subatech.

Par ailleurs, les laboratoires de recherche ne sont pas que le repère des scientifiques. Sans les personnes chargées des ressources humaines et de l'administratif, nous serions tous perdus.

Merci donc à Dominique Vassiliadis, Claudie de Vreese, Rosa-Lynda Guillon, Dovy Tristani et Mireille Doussaud de l'Ecole des Mines de Paris et de l'Ecole doctorale GRN.

Merci à Muriel Demoly, Stéphanie Jagot et Sophie Girault de Subatech.

Merci aussi à Sophie Gauthier, Catherine Bergdoll, Martine Tabary, Martine Klajman, Delphine Le Ny, Noëlle de Bruyne, Carole Laemmel et Carole Charpentier de l'Andra.

Une thèse, c'est aussi l'occasion de créer des liens d'amitié avec de nombreux camarades embarqués dans la même galère (ou qui, au contraire, n'ont pas eu la folie de se lancer dans une telle aventure). Merci à toutes celles et ceux qui m'ont entouré pendant ces années :

Rose, ma camarade de DEA avec qui j'ai partagé à distance ce long marathon et que je félicite ici pour sa récente soutenance.

Aurélie, ma toujours enjouée collek' de bureau des premières années, qui a égayé la vie de notre cher petit bureau E -110, et dont la bonne humeur m'a manqué après son départ vers de nouvelles aventures.

Séverine et Nicolas M., Fabrice et Claire, Shaïbia, Aurélien, Nicolas B., Tomo et Bogdan, pour tous les bons moments passés ensemble, au bureau ou ailleurs.

Olivier, David, Marco, Pierre-Yves, Gilles, Sunsea et Marc, avec qui j'ai partagé et apprécié mes quelques mois de Bellifontain.

Mario, Ernesto, Jim, Francis, Nicolas V., John et tous les autres footeux du lundi et du jeudi midi, pour ces moments de détente et de dépense physique nécessaires.

Sans oublier Myriam, Ludivine, Fabien, Delphine, Eskander, Valérie, Johan, Julie, Rachid, Andrea, Zongyuan, Alicia, Philippe, Audrey et Sylvain qui complètent la longue liste des "gens d'en-bas" avec qui j'ai eu plaisir à échanger durant ces années.

Je remercie également mes amis, qui me pardonnent avec bienveillance ma rareté et ont toujours eu une place dans mon cœur malgré le silence radio depuis de trop longs mois.

Je pense d'abord à Guillaume K., ami de très longue date qui ne m'oublie jamais.

J'ai aussi une pensée pour Sébastien, qui fait pour ainsi dire partie de la famille.

Je pense aussi très fort à la fine équipe de géologues nancéiens : Eline, Lucille, Célia, Laurence, Nicolas, Renaud, Sébastien et Sylvain.

Je n'oublie pas non plus la bande du DEA : Rose, Béatrice, Elodie, Claire et Renaud.

Et puis, tous les Nantais, les footeux (Julien, Guillaume C., Guillaume B. et son frère Félix, Céline, Aurélien . . .), les footballeurs gaéliques, trop nombreux pour être tous cités ici (mais avec un clin d'œil particulier pour les géologues/hydrogéologues Jean-Marie, Julien et Xavier), mais aussi le Dr Esdraffo, pour leur soutien et leurs encouragements.

Pour finir, j'adresse des remerciements tout particuliers à ma famille, à commencer par mes parents, Luc & Martine, qui me soutiennent et m'encouragent depuis toujours. Je remercie également mes grands-parents Mathé & Fredo, mon frère Josselin, mon beau-frère et ami Anthony, mes beaux-parents Marie-Thérèse et Jean-Luc, mais aussi mon oncle et ma tante, Antoine et Cathy, qui m'ont souvent hébergé lors de mes déplacements parisiens, et tous les autres, oncles, tantes, cousines . . . Tous, vous avez été toujours présents pour moi. Merci mille fois !

Avant de conclure, un petit clin d'œil à Camille, ma cousine qui finit aussi tout juste son doctorat, et à Takah, ma fidèle compagne des longues journées de rédaction.

Et enfin, je remercie celle qui est présente à mes côtés depuis presque quatre ans, et qui a supporté, jour après jour, pendant toutes ces années, le thésard parfois enjoué, parfois découragé, parfois stressé, mais toujours amoureux que j'étais. Carole, ce point final qui marque le début de nouvelles aventures est pour toi.

Citations

Heureux qui comme Ulysse, a fait un beau voyage,
Ou comme cestuy-là qui conquit la toison,
Et puis est retourné, plein d'usage et raison,
Vivre entre ses parents, le reste de son âge !

- Joachim Du Bellay (1522-1560).

Il vaut mieux pomper même s'il ne se passe rien que risquer qu'il se passe quelque chose de pire en ne pompant pas.

- Proverbe Shadok.

En essayant continuellement, on finit par réussir. Donc : plus ça rate, plus on a de chances que ça marche.

- Proverbe Shadok.

I problemi non si risolvono, si vivono.

- Pier Paolo Pasolini.

La verità non sta in un solo sogno ma in molti sogni.

- Pier Paolo Pasolini.

Table des matières

Résumé iii

Remerciements v

Citations ix

Table des matières xi

Table des figures xvii

Liste des tableaux xxvii

xxxi

Introduction 1

1 Présentation du site d'étude 5

1.1 Présentation générale 5

1.2 Climatologie 8

1.2.1 Précipitations 8

1.2.2 Température de l'air sous abri 8

1.2.3 Humidité relative de l'air 10

1.2.4 Durée de l'insolation 10

1.2.5 Vitesse et direction du vent 10

1.2.6 Evapotranspiration potentielle et réelle 12

1.3 Hydrologie de surface 14

1.3.1 Description du réseau hydrographique 14

1.3.2 Analyse des débits 16

1.3.3 Bilan hydrologique - Modèle pluie-débit 16

1.4 Géologie 21

1.4.1 Contexte régional 21

1.4.2 Géologie structurale, aléa sismique et stabilité géotechnique 21

1.4.3 Stratigraphie, sédimentologie et pédologie locale 24

1.4.4 L'aquifère des Sables Aptiens . . . 31
1.5 Hydrogéologie . . . 35
1.5.1 Contexte hydrogéologique régional . . . 35
1.5.2 Contexte hydrogéologique local et caractérisation de l'écoulement dans la nappe aptienne . . . 36
1.5.3 Traçages *in situ* . . . 41
1.5.4 Modélisation hydrodynamique de la nappe aptienne . . . 43
1.6 Géochimie de l'Aptien supérieur . . . 52
1.6.1 Caractérisation géochimique des eaux de la nappe aptienne . . . 52
1.6.2 Caractérisation géochimique des sables aptiens . . . 54
1.6.3 Observation d'une fraction colloïdale . . . 55
1.6.4 Mesure expérimentale des Kd du sable aptien . . . 55
1.7 Conclusion . . . 58

2 Caractérisation physico-chimique du système 59
2.1 Introduction . . . 59
2.2 Caractérisation de l'eau de la nappe aptienne . . . 60
2.2.1 Prélèvement de l'échantillon d'étude . . . 60
2.2.2 Analyses de l'échantillon d'eau . . . 64
2.3 Caractérisation du sédiment de l'Aptien supérieur . . . 70
2.3.1 Prélèvement de l'échantillon d'étude . . . 70
2.3.2 Préparation des échantillons par quartage . . . 71
2.3.3 Observations du sédiment par microscopie . . . 72
2.3.4 Séparation des différentes phases identifiées . . . 76
2.3.5 Caractérisation de la fraction majoritaire . . . 80
2.3.6 Caractérisation de la fraction argileuse . . . 83
2.3.7 Caractérisation des éléments lourds . . . 91
2.3.8 Autres analyses . . . 93
2.3.9 Bilan de l'analyse du sédiment . . . 97
2.4 Caractérisation des colloïdes présents dans la nappe aptienne . . . 100
2.4.1 Colloïdes d'argile . . . 100
2.4.2 Colloïdes de Matière Organique Naturelle . . . 108
2.5 Conclusion . . . 113

3 Caractérisation hydrodynamique du système 115
3.1 Introduction et problématique . . . 115
3.2 Détermination des propriétés hydrodynamiques du sédiment . . . 117
3.2.1 Principe des expériences . . . 117
3.2.2 Dimensionnement des expériences . . . 120

3.2.3 Echantillons étudiés 123
3.2.4 Protocole opératoire 125
3.2.5 Discussion préliminaire 127
3.2.6 Résultats 130
3.2.7 Discussion 130
3.3 Détermination du seuil de filtration du sédiment 133
3.3.1 Etude par microtomographie à rayons X 133
3.3.2 Distribution de la taille des pores par la méthode BJH 135
3.3.3 Traçages de nanoparticules en colonne 138
3.4 Conclusion 142

4 Sorption différentielle de l'Uranium(VI) sur les différentes phases 145
4.1 Introduction 145
4.2 Spéciation de l'Uranium(VI) en solution 146
4.2.1 Les complexes uranyles en solution 146
4.2.2 Choix de la base de données pour la modélisation géochimique 149
4.3 Systèmes binaires 151
4.3.1 Matériel et méthodes 151
4.3.2 Système MON - Sédiment désargilé 155
4.3.3 Système Uranium(VI) - Sédiment désargilé 157
4.3.4 Système Uranium(VI) - Microcline 163
4.3.5 Système Uranium(VI) - Argile 164
4.3.6 Système Uranium(VI) - MON 172
4.4 Système ternaire Uranium(VI) - MON - Sédiment 180
4.4.1 Expérience en batch 180
4.4.2 Modélisation de l'expérience 180
4.4.3 Discussion 181
4.5 Extrapolation de la modélisation aux conditions du site 184
4.5.1 Introduction 184
4.5.2 Comparaison du modèle avec les Rd du site 184
4.5.3 Validation du modèle sur des systèmes étudiés au laboratoire 185
4.5.4 Modélisation du système Uranium(VI)-Argile-MON 186
4.5.5 Modélisation du système Uranium(VI)-Argile-Sédiment à pCO_2 atmosphérique 186
4.5.6 Modélisation du système Uranium(VI)-Argile-Sédiment à $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$. 189
4.6 Conclusion 192

5 Traçage *in situ* 193
5.1 Introduction 193
5.2 Dispositif du traçage 194

5.2.1 Localisation du traçage 194
5.2.2 Choix des traceurs 194
5.3 Modélisation de la zone de traçage 197
5.3.1 Données expérimentales utilisées 197
5.3.2 Représentation simplifiée du système hydrogéologique 197
5.3.3 Choix du modèle et du maillage 199
5.3.4 Modélisation de l'écoulement 199
5.3.5 Modélisation du transport de l'iode entre DS44 et TS05 200
5.3.6 Modélisation du transport de colloïdes entre DS70 et DS69 204
5.4 Protocole opératoire 208
5.4.1 Phase de test préalable au traçage 208
5.4.2 Pompage en TS05 et suivi de la piézométrie sur la zone de traçage 210
5.4.3 Injection des traceurs 212
5.4.4 Prélèvements 213
5.4.5 Analyses 215
5.5 Conclusion et perspectives 216

Conclusions et perspectives **219**

Bibliographie **223**

ANNEXES **238**

A Données bibliographiques du CSFMA **239**
A.1 Paramètres hydrodynamiques 239
A.2 Traçages *in situ* 241

B Données issues de la caractérisation du sédiment **243**
B.1 Prélèvements d'eau de la nappe aptienne 243
B.2 Analyses des prélèvements d'eau 248
B.3 Documents techniques des forages DS69 et DS70 251
B.4 Echantillonnage des Sables Aptiens 254
B.5 Principe de la Diffractométrie de Rayons X 255
B.6 Etude de la fraction argileuse 256
B.7 Analyses Thermo-Gravimétriques 259
B.8 Analyses BET 260
B.9 Analyse ICP-MS du sédiment aptien 262
B.10 Laser Induced Breakdown Detection 263

C Données de la caractérisation hydrodynamique du système **269**

C.1 Micro-tomographie à rayons X 269
C.2 Résultats de l'étude de distribution des pores par la méthode BJH 270
C.3 Exemple de fichier *Mathematica* 270
C.4 Calcul de la chromatographie hydrodynamique 284
C.5 Résultats des expériences de traçages actifs 285
C.6 Résultats des expériences de traçages colloïdaux 289

D Données de la caractérisation géochimique du système 295
D.1 Données issues des mesures de Kd 295
D.2 Principe de la SLRT 302
D.3 Complexation de l'Uranium(VI) sur la MON 303
D.4 Modèle *Chess* Uranium(VI) - Sédiment désargilé 307
D.5 Modèle *Chess* Uranium(VI) - Argile 309
D.6 Modèle *Chess* Uranium(VI) - MON - Quartz 312
D.7 Modélisation du système Uranium(VI)-Argile-Quartz-Goethite 314

E Tutoriel de la modélisation du traçage *in situ* 317

Table des figures

1.1 Classification des déchets radioactifs en France (*Andra* (2011)). 6

1.2 Répartition en volume des déchets FMA-VC par secteur économique à fin 2007 (*Andra* (2011)). 6

1.3 Stockage de colis métalliques dans un ouvrage (*Andra* (2011)). 7

1.4 Ouvrages de stockage avant remplissage (*Andra* (2011)). 7

1.5 Précipitations mensuelles moyennes et extrêmes de la première série locale de référence (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 9

1.6 Températures moyennes, minimales moyennes et maximales moyennes mensuelles mesurées à la station du CSFMA. 9

1.7 Moyennes mensuelles des humidités moyennes journalières de St-Dizier (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 10

1.8 Répartition mensuelle des durées moyennes d'insolation (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 11

1.9 Vitesses et fréquences moyennes des vents mesurées au CSFMA (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 11

1.10 Valeurs d'ETP mensuelles moyennes de St-Dizier et du CSFMA (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 12

1.11 Réseau hydrographique au droit du CSFMA (source Géoportail). 15

1.12 Débits moyens mensuels des Noues d'Amance à la station du pont du CD24. 17

1.13 Principe de fonctionnement du modèle hydrologique et paramètres associés (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 18

1.14 Modèle hydrologique Pluie-Débit des Noues d'Amance au CD24 pour la période 1985-2002 (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 19

1.15 Répartition des termes du bilan hydrologique des Noues d'Amance en amont de CD24 en pourcentage de la pluie sur la période 1987-2002 (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 20

1.16 Carte et coupe géologiques du Bassin de Paris (*in Kaelin* (1990)). 22

1.17 Carte géologique de la région de Soulaines-Dhuys (*in Kaelin* (1990)). 23

1.18 Coupe géologique Nord Nord-Ouest - Sud Sud-Est, Région de Soulaines-Dhuys (*in Kaelin* (1990)). 25

1.19 Colonne lithostratigraphique du Jurassique supérieur et du Crétacé inférieur de Soulaines (*in Kaelin* (1990)). 26

1.20 Carte pédologique des environs du CSFMA (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 29

1.21 Répartition du degré d'hydromorphie des sols des environs du CSFMA (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 30
1.22 Exemple de distribution granulométrique des Sables Aptiens (Sondage T308) (*in Kaelin* (1990)). 32
1.23 Granoclassement des Sables Aptiens suivant la classification de Friedman (1962) (*in Kaelin* (1990)). 32
1.24 Asymétrie des Sables Aptiens suivant le paramètre SKI de Folk et Ward (*in Kaelin* (1990)). 33
1.25 Diagramme de recouvrement des médianes mesurées dans les différents forages dans l'Aptien supérieur (*in Kaelin* (1990)). 33
1.26 Schéma du concept de stockage du CSFMA (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 35
1.27 Relation schématique entre la nappe des sables de l'Aptien supérieur et la rivière des Noues d'Amance (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 37
1.28 Réseau piézométrique du CSFMA au 12 mars 2009. 38
1.29 Principe de fonctionnement de la nappe albo-aptienne (*in Kaelin* (1990)). 39
1.30 Carte piézométrique de la nappe albo-aptienne avant construction du site, Hautes Eaux 1986 (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 40
1.31 Schéma de principe de l'opération de traçage géochimique réalisée de juillet 2002 à mars 2003 au droit de la plate-forme de stockage (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 42
1.32 Etapes de création du modèle hydrodynamique (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 44
1.33 Conditions aux limites du modèle 1997 (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). . . 46
1.34 Isohypses du substratum du modèle 1997 (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). . 47
1.35 Toit du modèle 1997, site aménagé (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 48
1.36 Zones de recharge du modèle 1997, site aménagé (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 49
1.37 Perméabilités du modèle 1997 (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 50
1.38 Coefficients d'emmagasinement du modèle 1997 (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 51
1.39 Synthèse des données acquises dans le chapitre 1. 58

2.1 Calcul du gradient hydraulique local 63
2.2 Coupes lithologiques des forages DS69 et DS70. 71
2.3 Méthode manuelle de quartage (méthode du cône). 72
2.4 Vue d'ensemble du sédiment aptien au stéréomicroscope. 73
2.5 Détail d'un grain de quartz au stéréomicroscope. 73
2.6 Détail d'un grain de calcite au stéréomicroscope. 73
2.7 Détail d'un oxyde métallique au stéréomicroscope. 73
2.8 Agrégation des grains de sable aptien par la fraction argileuse. 74
2.9 Cliché MEB du sédiment aptien brut. 75
2.10 Identification de la proportion d'une phase par analyse d'image. 75

2.11 Extraction de la fraction argileuse en fonction du temps de contact. 77
2.12 Principe de la séparation par densimétrie. 78
2.13 Analyse thermo-gravimétrique du sédiment aptien. 79
2.14 Spectrométrie de masse de la phase gazeuse durant l'ATG. 79
2.15 Fraction majoritaire du sédiment aptien vue au stéréomicroscope. 80
2.16 Détail d'un grain de quartz au stéréomicroscope. 80
2.17 Cliché MEB de la fraction majoritaire du sédiment aptien. 81
2.18 Diffractogramme de la fraction majoritaire du sédiment aptien. 82
2.19 Fraction argileuse du sédiment aptien vue au stéréomicroscope. 84
2.20 Cliché MEB de la fraction argileuse du sédiment aptien. 84
2.21 Diffractogramme brut de la fraction argileuse du sédiment aptien. 85
2.22 Diffractogrammes de la fraction argileuse du sédiment aptien obtenus après différents traitements (en noir : LN, en rouge : EG, en bleu : 550 °C). 86
2.23 Spectrogramme Infra-Rouge de la fraction argileuse du sédiment aptien (G = glauconite, K = kaolinite, Q = quartz, C = calcite). 88
2.24 Profondeur des échantillons en fonction de leur teneur en argile (en %). 91
2.25 Observation au stéréomicroscope d'un oxyde métallique dans le sédiment aptien. . 92
2.26 Cliché MEB d'une fraction aimantable du sédiment aptien. 92
2.27 Clichés MEB de la fraction lourde du sédiment aptien. 92
2.28 Courbes granulométriques du sable aptien. 94
2.29 Analyse granulométrique du sable aptien. 94
2.30 Corrélation entre la teneur en argile et la surface spécifique du sédiment aptien. . . 97
2.31 Analyse thermo-gravimétrique de la fraction argileuse du sédiment aptien. 98
2.32 Spectrométrie de masse de la phase gazeuse durant l'ATG de la fraction argileuse. 98
2.33 Observation de particules d'argile au MET (Si/Al = 2). 101
2.34 Observation de particules d'argile au MET (Si/Al = 1). 101
2.35 Analyse élémentaire d'une particule d'argile (Si/Al = 2). 101
2.36 Analyse élémentaire d'une particule d'argile (Si/Al = 1). 102
2.37 Analyse de la figure de diffraction d'une particule d'argile (Si/Al = 1). 102
2.38 Principe de fonctionnement du LIBD. 103
2.39 Détermination de la taille et de la concentration de colloïdes par les courbes S obtenues par détection acoustique au LIBD (d'après *Walther et al.* (2002)). 104
2.40 Courbe S de l'échantillon d'eau de la nappe aptienne et vérification des conséquences d'un second passage de l'échantillon au LIBD. 106
2.41 Courbe de calibration acoustique du LIBD : courbes S obtenues pour des nanosphères de polystyrène de 60 nm de diamètre, à des concentrations différentes. . . 106
2.42 Comparaison des courbes S de l'échantillon aptien et de solutions contenant des nanosphères de polystyrène de 60 nm de diamètre. 107
2.43 Suspension de colloïdes d'argile dans les conditions *in situ* les plus pénalisantes. . 108

2.44 Schéma du protocole analytique utilisé pour la concentration des substances humiques. 109
2.45 Spectre de la MON contenue dans l'eau aptienne obtenu par ESI-MS. 110
2.46 Diagramme 3D de Matrice d'Excitation et d'Emission de Fluorescence de la MON contenue dans l'eau aptienne. 111
2.47 Projection dans le plan émission-excitation du diagramme 3D MEEF de la MON contenue dans l'eau aptienne. 111
2.48 Synthèse des données acquises dans le chapitre 2. 113

3.1 Les principaux mécanismes de rétention des colloïdes dans un milieu géologique quelconque (*in van der Lee* (1997)). 116
3.2 Représentation schématique de l'expérience de traçage en colonne. 117
3.3 Vue du système de traçage au laboratoire. 117
3.4 Influence du débit sur le temps de percée d'une suspension de quartz colloïdale. [NaCl] = 1 mmol/L, pH = 7 (*in van der Lee* (1997)). 121
3.5 Principe du carottage "in situ" 124
3.6 Carottage des sables aptiens. 125
3.7 Vue de la tranchée E63 où a été réalisé le carottage. 126
3.8 Vue de l'emplacement des quatre carottages. 126
3.9 Vue des colonnes reconstituées et des carottes prélevées *in situ*. 126
3.10 Courbes de percée de ^{36}Cl pour deux expériences réalisées à plusieurs jours d'intervalle dans la même colonne. 128
3.11 Courbes de percée de HTO et ^{36}Cl dans deux colonnes différentes, préparées de la même manière. 129
3.12 Comparaison entre les traçages successifs et simultanés de HTO et ^{36}Cl dans la même colonne. 129
3.13 Courbes de percée de HTO et ^{36}Cl dans la carotte n°3. 130
3.14 Courbes de percée de HTO et ^{36}Cl dans une colonne de sédiment complet reconstitué. 130
3.15 Courbes de percée de HTO et ^{36}Cl dans une colonne de sédiment désargilé reconstitué. 131
3.16 Principe de la microtomographie à rayons X. 133
3.17 Plan vertical de l'échantillon obtenu après l'acquisition en microtomographie RX. . . 134
3.18 Coupe horizontale de l'échantillon obtenue après reconstruction en microtomographie RX. 135
3.19 Image binarisée de la coupe horizontale obtenue en microtomographie RX. 135
3.20 Méthode BJH : lien entre les données thermodynamiques et une caractéristique physique du solide. 136
3.21 Distribution de la taille des pores pour des échantillons de sable brut et désargilé. . 137
3.22 Gammes d'étalonnage concentration-adsorption en spectrométrie UV pour des colloïdes de polystyrène de diamètre 20 et 500 nm. 138

3.23 Courbes de percée des nanosphères de polystyrène de 20, 30, 70 et 100 nm de diamètre dans la carotte n°3. 139

3.24 Comparaison des courbes de percée de nanosphères de polystyrène de 70 et 100 nm de diamètre pour les différents types de colonne. 140

3.25 Synthèse des données acquises dans le chapitre 3. 143

4.1 Diagramme de Pourbaix de l'Uranium à $10^{-7}\ mol/L$. 147

4.2 Diagramme de Pourbaix de l'Uranium à $10^{-9}\ mol/L$. 147

4.3 Diagramme de Pourbaix de l'Uranium à $10^{-4}\ mol/L$. 148

4.4 Diagramme de Pourbaix de l'Uranium à $10^{-7}\ mol/L$ en présence de carbonates à $10^{-2}\ mol/L$. 149

4.5 Diagramme de Pourbaix de l'Uranium à $10^{-7}\ mol/L$ en présence de silicates à $10^{-4}\ mol/L$. 150

4.6 Isotherme Kd(MON-Sédiment) = f([MON]) à $pH = 5,1$, $pCO_2 = p_{atm}$, $S/L = 100g/L$. 155

4.7 Etude du Kd(MON-Sédiment) en fonction du pH à $[MON] = 12ppm$, $pCO_2 = p_{atm}$, $S/L = 100g/L$. 155

4.8 Courbe de percée des acides fulviques issue d'un traçage créneau en colonne. . . . 156

4.9 Isotherme Kd(U(VI)-Sédiment désargilé) = f([U]) à $pH = 5,8$, $pCO_2 = p_{atm}$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3}mol/L$, $S/L = 10g/L$. 157

4.10 Isotherme Kd(U(VI)-Sédiment désargilé) = f([U]) à $pH = 8$, $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$, $[NaCl] = 10^{-2}mol/L$, $S/L = 10g/L$. 157

4.11 Etude du Kd(U(VI)-Sédiment désargilé) en fonction du pH à $[U] = 2.10^{-7}mol/L$, $pCO_2 = p_{atm}$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3}mol/L$, $S/L = 10g/L$. 158

4.12 Modélisation de l'isotherme Kd(U(VI)-Sédiment désargilé) à $pH = 5,8$, $pCO_2 = p_{atm}$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3}mol/L$, $S/L = 10g/L$. 160

4.13 Modélisation de l'isotherme Kd(U(VI)-Sédiment désargilé) à $pH = 8$, $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$, $[NaCl] = 10^{-2}mol/L$, $S/L = 10g/L$. 160

4.14 Modélisation de l'étude de Kd(U(VI)-Sédiment désargilé) en fonction du pH à $[U] = 2.10^{-7}mol/L$, $pCO_2 = p_{atm}$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3}mol/L$, $S/L = 10g/L$. 161

4.15 Spéciation de l'Uranium(VI) en présence de quartz en fonction du pH, à $pCO_2 = p_{atm}$.162

4.16 Isotherme Kd(U(VI)-Microcline) à $pH = 6$, $S/L = 10g/L$, $pCO_2 = p_{atm}$ d'après *Chardon et al.* (2008). 163

4.17 Comparaison de l'isotherme Kd(U(VI)-Microcline) avec l'isotherme du Quartz et sa modélisation ($S/L = 10g/L$ dans les deux cas). 164

4.18 Isotherme Kd(U(VI)-Argile) à $pH = 8$, $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$, $[NaCl] = 10^{-2}mol/L$, $S/L = 0,5g/L$. 165

4.19 Isotherme Kd(U(VI)-Argile) à $pH = 4$, $pCO_2 = p_{atm}$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3}mol/L$, $S/L = 0,5g/L$. 165

4.20 Isotherme Kd(U(VI)-Argile) à $pH = 7$, $pCO_2 = 0$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3}mol/L$, $S/L = 0,5g/L$. 165

4.21 Etude du Kd(U(VI)-Argile) en fonction du pH à $[U] = 10^{-7}mol/L$, $pCO_2 = 0$, $[NaCl] = 5.10^{-2}mol/L$, $S/L = 0,5g/L$. 166

4.22 Modélisation de l'isotherme Kd(U(VI)-Argile) à $pH = 8$, $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$, $[NaCl] = 10^{-2} mol/L$, $S/L = 0,5g/L$. 168
4.23 Modélisation de l'isotherme Kd(U(VI)-Argile) à $pH = 4$, $pCO_2 = p_{atm}$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3} mol/L$, $S/L = 0,5g/L$. 169
4.24 Modélisation de l'isotherme Kd(U(VI)-Argile) à $pH = 7$, $pCO_2 = 0$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3} mol/L$, $S/L = 0,5g/L$. 170
4.25 Modélisation de l'étude du Kd(U(VI)-Argile) en fonction du pH à $[U] = 10^{-7} mol/L$, $pCO_2 = 0$, $[NaCl] = 5.10^{-2} mol/L$, $S/L = 0,5g/L$ (et $pCO_2 = p_{atm}$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3} mol/L$). 170
4.26 Spéciation de l'Uranium(VI) en présence de glauconite en fonction du pH, à $pCO_2 = p_{atm}$. 171
4.27 Etude de la complexation U(VI)-MON en fonction du pH à $pCO_2 = p_{atm}$. 173
4.28 Représentation théorique de la répartition des constantes d'acidité d'un acide humique (*in Nederlof et al.* (1993)). 175
4.29 Structure schématique du modèle de Donnan, la ligne noire représentant le profil de potentiel électrique (*in Saito et al.* (2005), *Saito et al.* (2009)). 175
4.30 "Master Curve" obtenue à l'aide du modèle Donnan (symboles ouverts) en corrigeant les données expérimentales ($I = 0,01$, $I = 0,1$ et $I = 0,33$) des effets électrostatiques (MC) en fonction du pH (*in Benedetti et al.* (1996)). 177
4.31 Titrage de la MON de la nappe aptienne : données expérimentales et "master curve" obtenue à l'aide du modèle Donnan. 178
4.32 Modélisation de l'étude du Kd(U(VI)-MON) en fonction du pH à $[UO_2] = 10^{-7} mol/L$ et $pCO_2 = p_{atm}$. 178
4.33 Etude cinétique du complexe U(VI)-MON en présence du sédiment désargilé. 181
4.34 Modélisation de l'étude cinétique du complexe U(VI)-MON en présence du sédiment désargilé. 182
4.35 Spéciation de l'Uranium(VI) en présence de substances humiques et de sédiment désargilé. 183
4.36 Spéciation de l'Uranium(VI) en présence de MON dans les conditions du site. 187
4.37 Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment désargilé avec 0,5% de Goethite, à $pCO_2 = p_{atm}$. 187
4.38 Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment désargilé, à $pCO_2 = p_{atm}$. 188
4.39 Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment désargilé, [Colloïdes]=[MES]max, à $pCO_2 = p_{atm}$. 188
4.40 Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment contenant 5% d'argile, à $pCO_2 = p_{atm}$. 188
4.41 Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment désargilé, à $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$. 189
4.42 Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment désargilé, [Colloïdes]=[MES]max, à $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$. 190
4.43 Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment contenant 5% d'argile, à $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$. 190
4.44 Synthèse des données acquises dans le chapitre 4. 192

5.1 Carte de la zone de traçage. 194
5.2 Courbe de percée des acides fulviques issue d'un traçage créneau en colonne (cf. paragraphe 4.3.2.1.b). 196
5.3 Limites du modèle hydrogéologique. 198
5.4 Carte piézométrique du modèle. 200
5.5 Courbes de percée expérimentale et simulée de l'iode pour le traçage DS44-TS05. . 202
5.6 Evolution du panache de concentration des ions iodure. 202
5.7 Modélisation de la courbe de percée des colloïdes de polystyrène en DS69 pour le traçage DS70-DS69, avec pompage en TS05. 205
5.8 Evolution du panache de concentration des colloïdes de polystyrène. 206
5.9 Modélisation de la courbe de percée des halogénures en DS69 pour le traçage DS70-DS69, avec pompage en TS05. 206
5.10 Modélisation de la courbe de percée de l'eau deutérée en DS69 pour le traçage DS70-DS69, avec pompage en TS05. 206
5.11 Détection de nanosphères de polystyrène de diamètre 60 nm et de concentration 10 ppb dans l'eau de la nappe aptienne. 207
5.12 Modélisation de la courbe de percée des colloïdes de polystyrène en TS05 pour un traçage DS70-TS05. 209
5.13 Modélisation de la courbe de percée des halogénures en TS05 pour un traçage DS70-TS05. 209
5.14 Modélisation de la courbe de percée de l'eau deutérée en TS05 pour un traçage DS70-TS05. 209
5.15 Modélisation de la courbe de percée des colloïdes de polystyrène dans le nouveau piézomètre pour un traçage avec injection en DS69 et pompage en TS05. 211
5.16 Concentration des colloïdes de polystyrène au pic en fonction de la distance à TS05 pour un traçage avec injection en DS69 et pompage en TS05. 211
5.17 Concentration des colloïdes de polystyrène au pic en fonction de la distance à TS05 et du débit de pompage pour un traçage avec injection dans ce nouveau forage et prélèvements et pompage en TS05. 212
5.18 Floculation des colloïdes de polystyrène de 60 nm de diamètre dans une solution fortement saline. 213
5.19 Solution contenant des colloïdes de polystyrène et un fond salin de 5 g/L. 213
5.20 Synthèse des données acquises dans le chapitre 5. 217

B.1 Géoréférencement des piézomètres DS69 et DS70 (*Martin* (2007)). 251
B.2 Compte-rendu du forage de DS69 (*Mulon* (2007)). 252
B.3 Compte-rendu du forage de DS70 (*Mulon* (2007)). 253
B.4 Schéma de fonctionnement du LIBD. 264
B.5 Détection 2D des plasmas créés avec la caméra CCD. 265
B.6 Courbe de calibration optique du LIBD (nanosphères de polystyrène de 20 à 1000 nm, pour différentes concentrations). 266
B.7 Courbe de calibration acoustique du LIBD : courbes S obtenues pour des nanosphères de polystyrène de 60 nm de diamètre, à des concentrations différentes. . . 266

B.8 Vérification des conséquences d'un 2nd passage d'un même échantillon au LIBD. . 267

C.1 Percée de HTO et ^{36}Cl dans une colonne de sédiment désargilé reconstitué à sec. . 285
C.2 Percée de HTO et ^{36}Cl dans une colonne de sédiment complet reconstitué à sec. . 285
C.3 Percée de HTO et ^{36}Cl dans une colonne de sédiment désargilé reconstitué avec du sable humide. 286
C.4 Percée de HTO et ^{36}Cl dans une colonne de sédiment complet reconstitué avec du sable humide. 286
C.5 Percée de HTO et ^{36}Cl dans la carotte n°1. 286
C.6 Percée de HTO et ^{36}Cl dans la carotte n°2. 287
C.7 Percée de HTO et ^{36}Cl dans la carotte n°3. 287
C.8 Percée de HTO et ^{36}Cl dans la carotte n°4. 287
C.9 Percée de ^{36}Cl pour deux expériences réalisées à plusieurs jours d'intervalle dans la même colonne de sédiment complet reconstitué à sec. 288
C.10 Percée de HTO et ^{36}Cl dans deux colonnes différentes de sédiment complet reconstitué à sec. 288
C.11 Comparaison entre les traçages successifs et simultanés de HTO et ^{36}Cl dans une colonne de sédiment désargilé reconstitué avec du sable humide. 288
C.12 Percée de nanosphères de polystyrène de diamètre 500 nm et 5 μm dans une colonne de sédiment désargilé reconstitué à sec. 289
C.13 Percée de nanosphères de polystyrène de diamètre 500 nm dans une colonne de sédiment complet reconstitué à sec. 289
C.14 Percée de nanosphères de polystyrène de diamètre 100 nm et 500 nm dans une colonne de sédiment désargilé reconstitué avec du sable humide. 290
C.15 Percée de nanosphères de polystyrène de diamètre 20, 30 et 70 nm dans une colonne de sédiment complet reconstitué avec du sable humide. 290
C.16 Percée de nanosphères de polystyrène de diamètre 20, 30 et 70 nm dans la carotte n°1. 291
C.17 Percée de nanosphères de polystyrène de diamètre 20, 30 et 70 nm dans la carotte n°2. 292
C.18 Percée de nanosphères de polystyrène de diamètre 20, 30 et 70 nm dans la carotte n°3. 293

D.1 Diagramme des niveaux d'énergie d'une molécule et des transitions électroniques (*in Marang* (2007)). 302
D.2 Représentation schématique de la résolution temporelle d'un signal de fluorescence. D et L sont le délai et la largeur de la porte de mesure (*in Marang* (2007)). 303
D.3 Exemple de spectres de fluorescence déconvolués acquis en SLRT pour différentes concentrations en acides fulviques et humiques, à $pH = 5,4$. 304
D.4 Ensemble des données acquises en SLRT en fonction du pH et de [MON]. 305
D.5 Isothermes de complexation U(VI)-MON pour différents pH à $pCO_2 = p_{atm}$. 306
D.6 Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment désargilé avec 0,5% de Goethite, à $pCO_2 = p_{atm}$. 314

D.7 Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment désargilé avec 0,5% de Goethite, [Colloïdes]=[MES]max, à $pCO_2 = p_{atm}$. 314
D.8 Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment contenant 5% d'argile et 0,5% de Goethite, à $pCO_2 = p_{atm}$. 315
D.9 Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment désargilé avec 0,5% de Goethite, à $pCO_2 = 10^{-2}$. 315
D.10 Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment désargilé avec 0,5% de Goethite, [Colloïdes]=[MES]max, à $pCO_2 = 10^{-2}$. 316
D.11 Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment contenant 5% d'argile et 0,5% de Goethite, à $pCO_2 = 10^{-2}$. 316

Liste des tableaux

1.1 Débits moyens, étiages et crues des cours d'eau jouxtant le CSFMA (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 16

1.2 Termes du bilan hydrologique à l'échelle du bassin versant des Noues d'Amance en amont de CD24 (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 19

1.3 Caractéristiques principales des argiles de l'Aptien inférieur (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 27

1.4 Bibliographie de la composition minéralogique de la phase argileuse du sédiment aptien. 32

1.5 Principales caractéristiques géochimiques des eaux souterraines (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1, actualisé avec les données recueillies depuis). 53

1.6 Valeurs des Kd des sables aptiens recommandés pour les calculs de sûreté du CSFMA de 2004 (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1 et *Montavon* (2009)). 57

2.1 Synthèse des paramètres suivis pendant le pompage. 61

2.2 Suivi piézométrique pendant le pompage en DS44. 62

2.3 Cotes piézométriques. 62

2.4 Gradient hydraulique le 03/12/07. 64

2.5 Mesures de plusieurs paramètres physico-chimiques dans les différents échantillons d'eau aptienne. 65

2.6 Chromatographie anionique des échantillons d'eau aptienne. 66

2.7 Chromatographie cationique des échantillons d'eau aptienne. 66

2.8 Analyse ICP-MS d'éléments mineurs dans les échantillons de l'eau aptienne. 67

2.9 Analyse de l'échantillon d'eau de la nappe aptienne au laboratoire (sauf pH mesuré *in situ*). 69

2.10 Coordonnées des deux piézomètres forés. 70

2.11 Composition du sédiment brut déterminée par analyse de clichés MEB. 74

2.12 Mesure des pertes de masse lors des expériences d'ATG sur le sédiment aptien. . . 78

2.13 Résultats de la mesure de la surface spécifique de la fraction majoritaire du sédiment par BET. 83

2.14 Composition élémentaire moyenne de la fraction argileuse du sédiment aptien. . . . 84

2.15 Composition minéralogique de la phase argileuse du sédiment aptien. 87

2.16 Résultats de la mesure de la surface spécifique de la fraction argileuse du sédiment par BET. 88

2.17 Equilibrage de l'argile avec les deux solutions ioniques. 90
2.18 Calcul de la Capacité d'Echange Cationique en utilisant une solution au Ni-en. . . . 90
2.19 Analyse ICP-MS de différents éléments extraits du sédiment aptien. 93
2.20 Analyse de l'étude granulométrique du sable aptien. 95
2.21 Résultats de la mesure de la surface spécifique du sédiment complet par BET. . . . 96
2.22 Etude du rapport fraction majoritaire / fraction argileuse en utilisant les résultats obtenus par BET. 96
2.23 Etude des pertes de masse lors des expériences d'ATG sur la fraction argileuse du sédiment aptien. 99
2.24 Composition de l'eau synthétique de la suspension stock de colloïdes d'argile. . . . 107
2.25 Attribution des pics MEEF, d'après les nomenclatures de *Coble* (1996) et *Parlanti et al.* (2000). 112

3.1 Synthèse des résultats des expériences de traçages actifs. 131
3.2 Résultats de l'analyse en microtomographie à rayons X. 134
3.3 Moyenne de la taille des pores pour les différents échantillons analysés. 137
3.4 Synthèse des résultats des expériences de traçages de nanosphères de polystyrène. 140

4.1 Composition de l'eau et du sédiment aptiens pour le Rd mesuré et simulé. 185
4.2 Variabilité des valeurs de Kd en fonction de la composition de l'eau : mesures et modélisation. 186

5.1 Piézométrie récente de la zone de traçage 197
5.2 Synthèse des différents *scenarii* envisagés pour le traçage colloïdal *in situ*. 218

A.1 Récapitulatif des résultats des essais de pompage dans la nappe aptienne et valeurs retenues pour le calage du modèle hydrodynamique (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). *T = transmissivité, e = épaisseur de l'aquifère, K = perméabilité*. 240
A.2 Résultats des traçages réalisés dans la nappe aptienne avant 1996, traçages en écoulement naturel (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 241
A.3 Résultats des traçages réalisés dans la nappe aptienne avant 1996, traçages en écoulement forcé radial convergent (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 241
A.4 Résultats des traçages réalisés dans la nappe aptienne après 1996, traçages en écoulement influencé (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). 242

B.1 Mesures physico-chimiques du 03/12, $t_0 = 15\,h\,20$. 243
B.2 Mesures physico-chimiques du 04/12, $t_0 = 8\,h\,10$. 246
B.3 Suivi du remplissage des échantillons. 247
B.4 Mesures de plusieurs paramètres physico-chimiques dans les différents échantillons d'eau aptienne. 248
B.5 Chromatographie anionique des échantillons d'eau aptienne. 249
B.6 Chromatographie cationique des échantillons d'eau aptienne. 249
B.7 Analyse ICP-MS d'éléments mineurs dans les échantillons de l'eau aptienne. 250

B.8 Plan d'échantillonnage du forage DS69. 254
B.9 Plan d'échantillonnage du forage DS70. 254
B.10 Extraction de la fraction argileuse du sédiment. 256
B.11 Etude de la teneur en argile en fonction de la profondeur. 256
B.12 Teneur en argile et surface spécifique de différents échantillons de sable aptien. . . 257
B.13 Equilibrage de l'argile avec les deux solutions ioniques. 257
B.14 Calcul des constantes d'échange cationique. 258
B.15 Mesure des pertes de masse lors des expériences d'ATG sur le sédiment aptien. . . 259
B.16 Etude des pertes de masse lors des expériences d'ATG sur la fraction argileuse du sédiment aptien. 259
B.17 Résultats de la mesure de la surface spécifique de la fraction majoritaire du sédiment par BET. 260
B.18 Résultats de la mesure de la surface spécifique de la fraction argileuse du sédiment par BET. 260
B.19 Mesures des surfaces spécifiques basale et latérale de la fraction argileuse du sédiment par BET. 261
B.20 Résultats de la mesure de la surface spécifique du sédiment complet par BET. . . . 261
B.21 Analyse ICP-MS de différents éléments extraits du sédiment aptien. 262

C.1 Résultats de l'analyse en microtomographie à rayons X. 269
C.2 Moyenne de la taille des pores pour les différents échantillons analysés. 270

D.1 Données isotherme Kd(MON-Sédiment) = f([MON]) à $pH = 5,1$, $pCO_2 = p_{atm}$, $S/L = 100g/L$. 295
D.2 Données de l'étude du Kd(MON-Sédiment) en fonction du pH à $[MON] = 12ppm$, $pCO_2 = p_{atm}$, $S/L = 100g/L$. 295
D.3 Données isotherme Kd(U(VI)-Sédiment désargilé) = f([U]) à $pH = 5,8$, $pCO_2 = p_{atm}$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3}mol/L$, $S/L = 10g/L$. 296
D.4 Données isotherme Kd(U(VI)-Sédiment désargilé) = f([U]) à $pH = 8$, $pCO_2 = 10^{-2}$, $[NaCl] = 10^{-2}mol/L$, $S/L = 10g/L$. 296
D.5 Données de l'étude du Kd(U(VI)-Sédiment désargilé) en fonction du pH à $[U] = 2.10^{-7}mol/L$, $pCO_2 = p_{atm}$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3}mol/L$, $S/L = 10g/L$. 297
D.6 Données isotherme Kd(U(VI)-Argile) à $pH = 4$, $pCO_2 = p_{atm}$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3}mol/L$, $S/L = 0,5g/L$. 298
D.7 Données isotherme Kd(U(VI)-Argile) à $pH = 7$, $pCO_2 = 0$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3}mol/L$, $S/L = 0,5g/L$. 299
D.8 Données isotherme Kd(U(VI)-Argile) à $pH = 8$, $pCO_2 = 10^{-2}$, $[NaCl] = 10^{-2}mol/L$, $S/L = 0,5g/L$. 300
D.9 Données de l'étude du Kd(U(VI)-Argile) en fonction du pH à $[U] = 10^{-7}mol/L$, $pCO_2 = 0$, $[NaCl] = 5.10^{-2}mol/L$, $S/L = 0,5g/L$. 301
D.10 Données isothermes du complexe U(VI)-MON pour différents pH à $pCO_2 = p_{atm}$. . . 304
D.11 Données de l'étude du complexe U(VI)-MON en fonction du pH à $pCO_2 = p_{atm}$. . . . 305

Cette thèse est dédiée à mes grands-parents, ***Lucette & Bruno Cudicini****.*

Introduction

Comme nombre de pays industrialisés, mais avec une conviction renforcée liée au faible volume de ressources fossiles disponible sur son territoire, la France s'est lancée il y a 55 ans dans l'aventure du nucléaire. Aujourd'hui, elle possède le deuxième parc mondial avec 58 réacteurs en service, un parc qui lui fournit près de 75% de son électricité. Mais toute médaille a son revers, et la radioactivité qui fournit cette précieuse énergie est également, à haute dose, un danger mortel pour l'Homme et son environnement. Si l'attention médiatique se focalise généralement sur les dramatiques catastrophes industrielles telles celle de Tchernobyl en 1986 ou celle de Fukushima en 2011, au quotidien, c'est bien la problématique des déchets radioactifs produits qui nécessite une réponse scientifique pour protéger au mieux la société.

En France, l'Etat a donné à l'Andra (Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs) la responsabilité de stocker et surveiller l'ensemble des déchets radioactifs produits sur le territoire national. Ces déchets sont classés suivant leur durée de vie et leur degré d'activité, et des solutions adaptées à chaque type de déchets ont été proposées, certaines étant toujours en phase d'étude. Le site qui fait l'objet de ce travail de recherche est le Centre de Stockage Faible et Moyenne Activité (CSFMA), situé à Soulaines-Dhuys, dans l'Aube (10).

Dans le concept de stockage du CSFMA, la Règle Fondamentale de Sûreté (RFS) attribue le rôle de troisième barrière de confinement de la radioactivité à la formation géologique sur laquelle est implanté le centre. Cette barrière doit limiter, sur une période de l'ordre de 300 ans, le transfert de radionucléides et de toxiques chimiques susceptibles d'être libérés par le stockage et véhiculés vers la biosphère par l'intermédiaire de l'eau souterraine. En particulier, le contexte hydrogéologique et hydrologique doit permettre une modélisation simple, ce qui revient, pour les aquifères, à identifier précisément la position des exutoires existants ou potentiels, à comprendre les modalités de la recharge et à connaître les caractéristiques des écoulements à petite et grande échelle. La nappe et ses exutoires doivent avoir la capacité de diluer les éléments susceptibles d'être libérés au cours des différentes phases de vie du stockage. Il est attendu également que la nature physique et géochimique de l'aquifère favorise la rétention des radionucléides et des toxiques chimiques afin de retarder leur transfert vers la biosphère. Le contexte hydrogéologique du site retenu, la butte du Pli, est simple et permet de fonder les ouvrages sur un terrain sableux drainant de l'Aptien supérieur dans lequel circule une nappe localement peu étendue et dont les exutoires sont limités et bien identifiés. Ces sables reposent sur un épais massif argileux de l'Aptien inférieur qui isole la nappe de l'aquifère barrémien sous-jacent et des calcaires portlandiens du Jurassique supérieur.

Pour répondre aux demandes de l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN) qui est chargé de contrôler les activités de l'Andra, de nouvelles données sont continuellement acquises dans l'optique d'améliorer la connaissance du site, et, par conséquent, la sûreté du stockage. Ainsi, des données géologiques, hydrologiques, hydrogéologiques et géochimiques (cf. *Montavon* (2004) ou *Getto* (2003) par exemple) ont été et continuent d'être acquises depuis l'ouverture du centre en 1992.

Ce retour d'expérience sur le fonctionnement de l'aquifère et des cours d'eau ainsi que sur la nature physico-chimique des sols et des eaux du site permet une meilleure représentativité des modèles d'écoulement et de transport. On citera notamment le modèle hydrodynamique, utilisé comme outil prédictif de l'évolution des écoulements de l'eau souterraine au droit du site et dans ses environs proches, qui a déjà été plusieurs fois refait depuis sa version initiale de 1987.

L'étude réalisée par *Montavon* (2004) avait ainsi pour but d'étudier la sorption de différents radionucléides et toxiques chimiques sur le sédiment aptien. Cependant, les expériences réalisées ont mis en évidence la présence de colloïdes dans la nappe aptienne. Un colloïde est une petite particule dont la taille est comprise entre 1 et 1000 à 10 000 nm (cf. *Stumm and Morgan* (1981)). Sa taille est suffisamment réduite pour que l'action de la pesanteur soit très réduite sur son comportement, mais suffisamment élevée pour qu'il ne puisse pas être assimilé à une molécule en solution. La faible taille des colloïdes en font des composés particulièrement mobiles. Ils présentent également une surface chargée, avec une grande surface spécifique, c'est-à-dire que le rapport entre la surface externe du colloïde et son volume apparent est très grand. Ils offrent donc potentiellement une très grande surface aux processus d'adsorption de solutés ou de macromolécules. Les principales propriétés générales physiques et chimiques des colloïdes sont résumées dans *van der Lee et al.* (1994). Les colloïdes peuvent être issus de trois origines distinctes (cf. *McCarthy and Zachara* (1989)) :

- Les colloïdes formés par détachement à partir d'un sol immobile et des matrices minérales dans l'aquifère, par défloculation, désagrégation ou dissolution d'un ciment lors de la diminution de la force ionique du milieu.
- Les colloïdes formés à partir de sursaturation de phases minérales en solution.
- Les colloïdes provenant de la zone insaturée du sol, par lessivage après un épisode climatique particulier (orage, fonte des neiges. . .).

Du fait de leur grande surface spécifique et de leur mobilité, les colloïdes sont des candidats naturels pour le transport des radionucléides et des toxiques chimiques (cf. *Eichholz and Craft* (1982), *Kim* (1994), *Kim et al.* (1994), *Kim et al.* (1996), *Moulin et al.* (1996), *Skytte-Jensen et al.* (1996), *Artinger et al.* (1998), *KantiSen and Khilar* (2006), *Frimmel et al.* (2007)). Dans le cas du CSFMA, la question se pose donc de savoir si les colloïdes identifiés par *Montavon* (2004) dans la nappe aptienne sont susceptibles de modifier la spéciation de radionucléides et toxiques chimiques et de les transporter plus rapidement vers l'exutoire de la nappe.

L'étude a été limitée à un élément d'intérêt, l'Uranium(VI), présent en solution aqueuse sous forme d'ion uranyle UO_2^{2+}, dominant en pH acide, mais candidat à la complexation par un nombre varié de ligands en fonction de la composition et du pH de la solution. En particulier, l'affinité de l'Uranium(VI) pour les minéraux argileux (cf. *Bradbury and Baeyens* (2005a), *Bradbury and Baeyens* (2005b), *Bradbury and Baeyens* (2009a), *Bradbury and Baeyens* (2009b), *Payne et al.* (2004), *Turner et al.* (1996). . .), pour les oxy-hydroxydes de fer (cf. *Waite et al.* (1994), *Lenhart and Honeyman* (1999), *Missana et al.* (2003b), *Missana et al.* (2003a), *Cromières* (1996). . .) et pour les acides humiques et fulviques (cf. *Czerwinski et al.* (1994), *Lenhart et al.* (2000), *Sachs et al.* (2007). . .) a été mise en évidence dans de nombreuses études, et ces trois types de colloïdes ont été identifiés ou suspectés par *Montavon* (2004).

Le transport de l'uranium par une fraction colloïdale en milieu poreux a été étudié par *Crançon* (2001), *Artinger et al.* (2002), *Crançon and van der Lee* (2003), *Sachs et al.* (2006), *Mibus et al.* (2007), *Claveranne-Lamolère et al.* (2009), *Crançon et al.* (2010). La plupart de ces études consiste en des expérimentations en colonne avec des colloïdes organiques (cf. *Crançon* (2001),

Artinger et al. (2002), *Crançon and van der Lee* (2003), *Mibus et al.* (2007)). Elles ont mis en évidence le fait que les acides humiques pouvaient permettre, suivant le milieu poreux, la migration de l'Uranium(VI) à la même vitesse qu'un traceur non réactif. C'est ainsi le cas dans un sédiment sableux essentiellement constitué de quartz (cf. *Artinger et al.* (2002), *Mibus et al.* (2007)). *Claveranne-Lamolère et al.* (2009) et *Crançon et al.* (2010) proposent une étude étendue aux nanoparticules de type colloïdes d'argile et à des conditions *in situ* de sites nucléaires militaires du CEA. Ils établissent que les colloïdes identifiés transportent environ 1% de l'Uranium(VI) à la vitesse d'un traceur non réactif, la fraction restante étant retenue par le sédiment.

Le premier chapitre du manuscrit décrit les caractéristiques du site d'étude, et tout particulièrement celles qui nous renseignent sur la géologie, l'hydrogéologie et la géochimie du sédiment aptien qui fait l'objet de l'étude. Une première phase du travail, détaillée dans le deuxième chapitre, a consisté à échantillonner le sédiment et la nappe et à caractériser le plus finement possible le système. En particulier, l'étude de chacune des phases minérales et colloïdales est indispensable à la réalisation d'un modèle géochimique cohérent, les données disponibles n'étant pas toujours homogènes, notamment en ce qui concerne la fraction argileuse du sédiment, ou plus rares, notamment dans le cas des phases colloïdales. Ainsi, si des techniques classiques ont été utilisées pour analyser l'eau de la nappe (chromatographie ionique, ICP-MS, mesure de COT) ou le sédiment (MEB, MET, DRX, spectroscopie infra-rouge, analyse thermo-gravimétrique, mesure BET. . .), la caractérisation des colloïdes a nécessité des techniques plus spécifiques, qui ont permis de qualifier et quantifier cette fraction mal connue de l'Aptien supérieur au CSFMA :

- Electro-Spray Ionization couplée à une spéctrométrie de masse (ESI-MS), et spectroscopie MEEF (Matrice d'Excitation et d'Emission de Fluorescence) pour les colloïdes de Matière Organique.
- *Laser Induced Breakdown Detection* (LIBD) pour les colloïdes d'argile.

Parallèlement à cette caractérisation des différentes phases, l'hydrodynamique du système a été analysée et cette étude fait l'objet du troisième chapitre du manuscrit. Des traçages en colonne visant à mesurer la porosité cinématique, la dispersivité et le seuil de filtration du sable aptien, à la fois sur des échantillons carottés sur le site et sur des échantillons prélevés à la tarière mécanique et reconstitués au laboratoire, ont été réalisés, avec des traceurs de l'eau (HTO, ^{36}Cl) et des particules colloïdales. L'étude du seuil de filtration a été complétée par une étude de la taille des pores réalisée par microtomographie à rayons X et par la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda). L'obtention de ces données est nécessaire à l'élaboration d'un modèle hydrodynamique ou d'un modèle couplé chimie-transport, et donc à la préparation d'un traçage *in situ*. Tout particulièrement, la détermination du seuil de filtration, pour lequel aucune information n'était disponible, permet d'établir la possibilité d'un transport colloïdal sur le site.

Par la suite, un modèle de géochimie du système a été réalisé avec le logiciel *Chess* en étudiant au préalable les interactions entre l'Uranium(VI) et chacune des phases identifiées (sédiment désargilé essentiellement composé de quartz, glauconite et acides fulviques et humiques) par des expériences en batch et en modélisant chaque système binaire. Des modèles ternaires Uranium(VI)-colloïde-sédiment ont ensuite été élaborés. L'ensemble de ce travail, qui répond à la question sur l'influence des colloïdes dans la rétention ou la mobilisation de l'uranium, est décrit dans le quatrième chapitre du manuscrit.

Enfin, la dernière partie du travail de thèse a consisté à préparer un traçage *in situ*, dans le but de valider à l'échelle du site les expériences en colonne réalisées au laboratoire, et caractérisant le transport de particules colloïdales dans le sédiment aptien. Cette expérience s'appuie sur

le traçage réalisé sur le site par le CEA en 2002-2003 (cf. *Getto* (2003)), qui a servi à caler un modèle hydrodynamique local réalisé avec *Processing Modflow* et limité à la partie du site où se déroule le traçage. Le but de cette expérience, présentée dans le cinquième et dernier chapitre, est d'étendre les données issues de la caractérisation hydrodynamique, et en particulier le seuil de filtration caractérisant le transport colloïdal, à l'échelle du site.

Chapitre 1

Présentation du site d'étude

1.1 Présentation générale

Créée par la loi du 30 décembre 1991, l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) est chargée de la gestion de l'ensemble des déchets radioactifs produits sur le territoire national. A ce titre, elle exploite dans l'Aube deux centres de stockage en surface pour les déchets de faible et moyenne activité à vie courte (CSFMA), et très faiblement radioactifs (CSTFA). Elle assure par ailleurs la surveillance d'un troisième centre, plus ancien, situé dans la Manche (CSM) et qui ne reçoit plus de déchets depuis 1994. L'Andra pilote également les études sur la faisabilité d'un stockage réversible en formation géologique profonde des déchets hautement radioactifs à vie longue (HAVL). Enfin, dans le cadre de la loi de programme du 28 juin 2006, l'Agence étudie un concept de centre de stockage à faible profondeur, entre 15 et 200 m, pour les déchets de faible activité à vie longue (FAVL). La figure 1.1 résume la façon dont sont gérés les déchets radioactifs par l'Andra suivant leur activité et leur durée de vie.

Le CSFMA, exploité depuis janvier 1992, dispose d'une capacité de stockage d'un million de mètres cube de colis de déchets. Fin 2010, le volume de déchets stockés atteignait 243 225 m^3, soit 24% de la capacité totale du centre, répartis dans 106 ouvrages de stockage (sur 420 prévus). Ces déchets, des filtres, des résines de traitement de l'eau, des outils, des gants, des vêtements . . . , représentent 68,8% du volume des déchets radioactifs produits en France pour moins de 0,03% de la radioactivité. Ils sont essentiellement issus de l'industrie nucléaire (70%), les 30% restants provenant de petits producteurs tels que les laboratoires de recherche, les universités, les hôpitaux . . . (cf. figure 1.2)

Le concept de stockage mis en œuvre par l'Andra consiste à isoler les matières radioactives de l'environnement pendant le temps nécessaire à la décroissance de la radioactivité, jusqu'à ce que l'impact du stockage atteigne un niveau comparable à l'impact de la radioactivité naturelle. Pour éviter la dispersion d'éléments radioactifs dans l'environnement, les déchets sont isolés par trois barrières :

- Le colis de déchets (métalliques ou en béton), à l'intérieur duquel une matrice (en béton, en polymère ou en bitume) enrobe les déchets (cf. figure 1.3).
- Les ouvrages de stockage en béton armé de 25 m de côté et de 8 m de haut, à l'intérieur desquels sont placés les colis de déchets (cf. figure 1.4). Lorsqu'un étage de mise en place est plein, les colis en béton sont immobilisés par du gravier et les colis métalliques sont bloqués par un mortier coulé entre les colis. L'ouvrage est alors fermé par une dalle de béton armé et l'étanchéité du stockage assuré par une couche de résine polymère imperméable. A la fin de l'exploitation, une couverture argileuse définitive viendra recouvrir l'ensemble

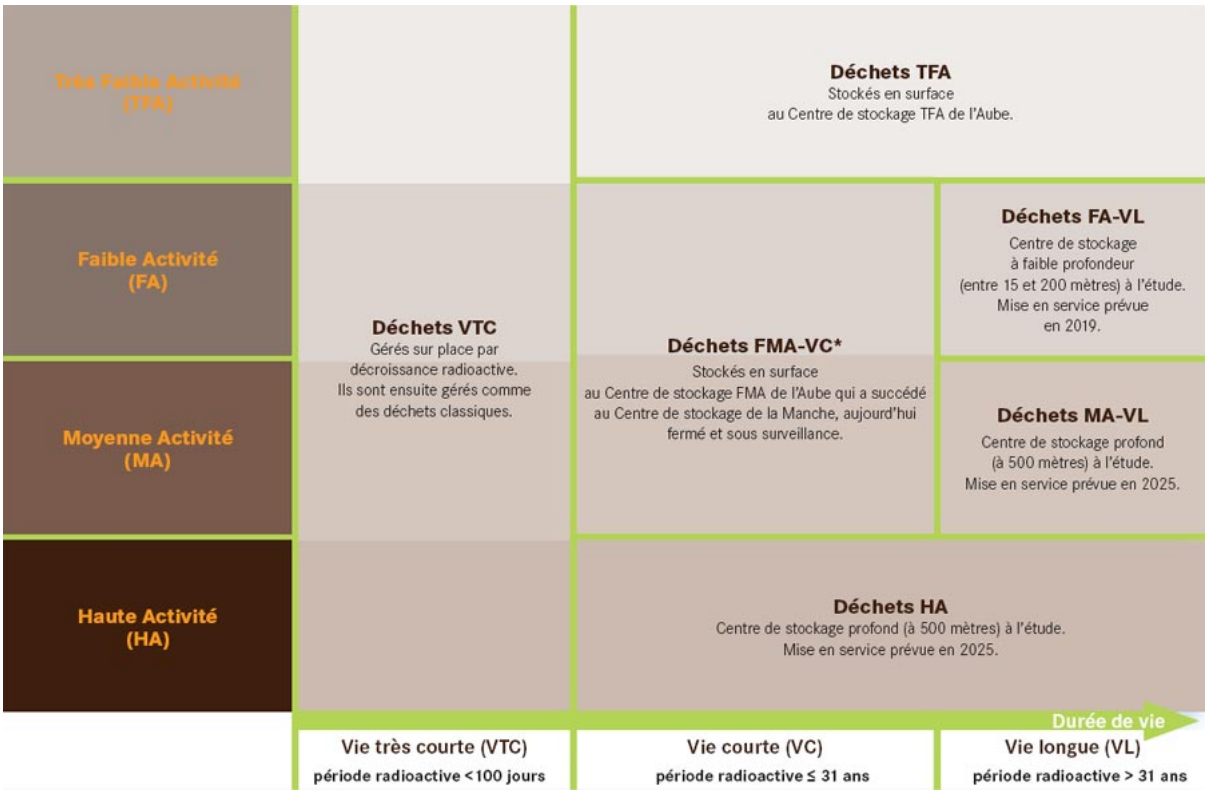


FIGURE 1.1 – Classification des déchets radioactifs en France (*Andra* (2011)).

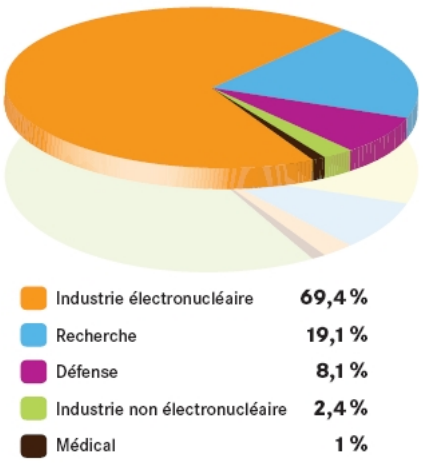


FIGURE 1.2 – Répartition en volume des déchets FMA-VC par secteur économique à fin 2007 (*Andra* (2011)).

des ouvrages. Enfin, un réseau de galeries souterraines est construit sous les ouvrages de stockage afin de recueillir les eaux et détecter une éventuelle contamination.
– L'environnement géologique du site : la couche d'argile imperméable surmontée d'une formation sableuse drainante sur laquelle reposent les ouvrages de stockage est une barrière naturelle en cas de dispersion accidentelle d'éléments radioactifs vers la nappe souterraine.

FIGURE 1.3 – Stockage de colis métalliques dans un ouvrage (*Andra* (2011)).

FIGURE 1.4 – Ouvrages de stockage avant remplissage (*Andra* (2011)).

Cette troisième barrière doit limiter le transfert de radionucléides et de toxiques chimiques susceptibles d'être libérés par le stockage vers la biosphère par l'intermédiaire de l'eau souterraine. Les critères de sûreté suivants ont permis de déterminer le site retenu par l'Andra :
– Environnement tectoniquement stable et de faible sismicité.
– Formations géologiques sous-jacentes assurant la stabilité géotechnique des ouvrages.
– Contexte hydrogéologique et hydrologique permettant une modélisation simple, *i.e.* position de l'exutoire unique identifiée précisément, modalités de la recharge et caractéristiques des écoulements à petite et grande échelle connues.
– Capacité de la nappe et ses exutoires à diluer les éléments susceptibles d'être libérés par le stockage.
– Rétention des radionucléides et toxiques chimiques par la nature physique et géochimique de la nappe.

Ce chapitre présente les caractérisations climatologique, hydrologique, géologique, hydrogéologique et géochimique qui ont contribué à retenir le site de la *butte du Pli*, à Soulaines-Dhuys (Aube), comme lieu d'implantation du centre de stockage. Les données présentées s'appuient en grande partie sur deux documents publiés par l'Andra : *Kaelin* (1990) et le Rapport Définitif de Sûreté (*Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

1.2 Climatologie

L'analyse des données climatologiques (précipitations, température et humidité relative de l'air, durée d'insolation, vitesse et direction du vent, évapotranspiration potentielle et réelle au droit du site) permet de mesurer des paramètres indispensables à la modélisation hydrologique du site, tels que le ruissellement et l'infiltration de l'eau pluviale. Leur connaissance est donc nécessaire pour caractériser l'impact du stockage sur l'environnement.

La variabilité temporelle et spatiale des paramètres climatologiques nécessite l'acquisition de données sur de longues périodes (plusieurs dizaines d'années) afin d'obtenir des valeurs représentatives des paramètres que l'on veut évaluer. Ainsi, afin de disposer d'observations au plus près du centre de stockage, l'Andra a mis en service une station pluviométrique dès 1985, pendant la phase d'étude du site, à Saint-Victor, à 3,5 km au Sud-Est de l'emplacement du centre. Puis, une station climatologique complète a été créée sur le site lui-même, à son ouverture en 1992. A l'étude des données transmises par ces deux stations ont été ajoutées les données recueillies au poste de Ville-sur-Terre (à 9 km du centre) entre 1970 et 1993, à la station Météo France de Saint-Dizier (à 31,5 km au Nord-Est du site) depuis 1950 et aux stations pluviométriques de Vendeuvre sur Barse (à 22,5 km au Sud-Ouest du centre) depuis 1884.

1.2.1 Précipitations

L'étude des précipitations a été réalisée aux pas de temps annuel, mensuel et journalier et deux séries de référence de 32 ans ont été retenues, s'appuyant successivement sur les données recueillies par les trois stations locales de Ville-sur-Terre (1970-1985), Saint-Victor (1985-1999 pour la première série, 1985-1995 pour la seconde) et du Centre de l'Aube(1999-2002 puis 1995-2002). La première série sert de référence pour le bassin hydrographique des Noues d'Amance, le cours d'eau servant d'exutoire unique à la nappe phréatique s'écoulant sous le site. La seconde, qui présente une pluviométrie inférieure de 13,25%, correspond à la série de référence du centre lui-même.

La première série de référence indique une pluviométrie annuelle moyenne de 880,0 mm, avec un minimum de 530,2 mm (en 1975-76) et un maximum de 1207,7 mm (en 2000-01). Les variations au pas de temps mensuel sont présentées sur la figure 1.5. La seconde série de référence, relative au centre lui-même, est marquée par une pluviométrie annuelle moyenne de 779,8 mm, avec un minimum de 468,2 mm (en 1975-76) et un maximum de 1066,4 mm (en 2000-01).

Enfin, les hauteurs pluviométriques d'averses (intensités en mm) de différentes durées et de différentes périodes de retour ont été étudiées. On retiendra l'intensité pluviométrique moyenne de 1,5 mm/h sur 24 heures.

1.2.2 Température de l'air sous abri

Les températures de l'air sous abri, mesurées à la station météorologique du CSFMA (cf. figure 1.6), ont été comparées aux données météorologiques de la station de Saint-Dizier, mesurées depuis 1950. Les températures moyennes sont voisines, celles mesurées sur le centre étant globalement supérieures de 0,3°C à celles mesurées à Saint-Dizier (température moyenne annuelle de 10,7°C, minimale moyenne annuelle de 6,5°C et maximale moyenne annuelle de 14,4°C).

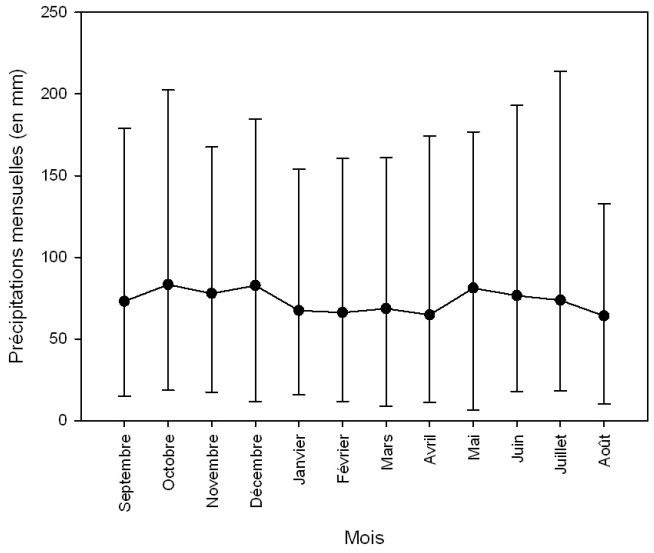


FIGURE 1.5 – Précipitations mensuelles moyennes et extrêmes de la première série locale de référence (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

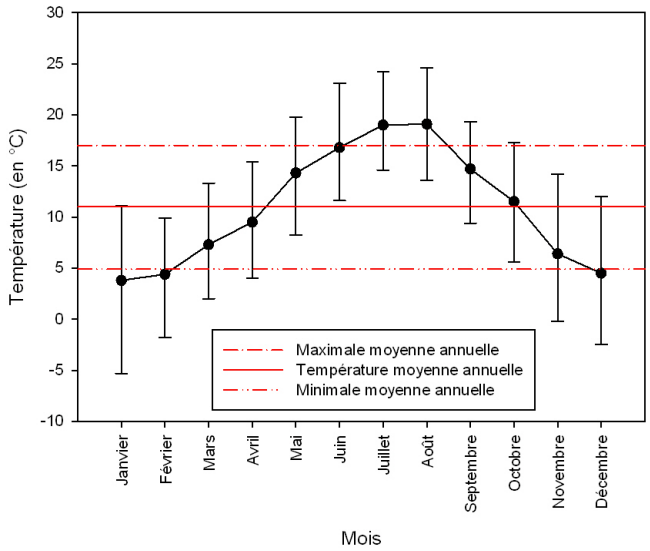


FIGURE 1.6 – Températures moyennes, minimales moyennes et maximales moyennes mensuelles mesurées à la station du CSFMA.

1.2.3 Humidité relative de l'air

L'humidité relative moyenne annuelle de l'air à la station Météo France de Saint-Dizier varie entre 72,3% en 1976 et 84,2% en 1981, autour d'une valeur moyenne de 79,2% sur la période 1950-2002. L'humidité relative moyenne mensuelle suit une variation saisonnière avec un maximum de 86,6% en décembre et un minimum de 73,0% en avril. L'humidité relative moyenne mesurée à la station météorologique du centre depuis 1995 est sensiblement équivalente à celle mesurée à Saint-Dizier, avec une moyenne annuelle de 78% (cf. figure 1.7).

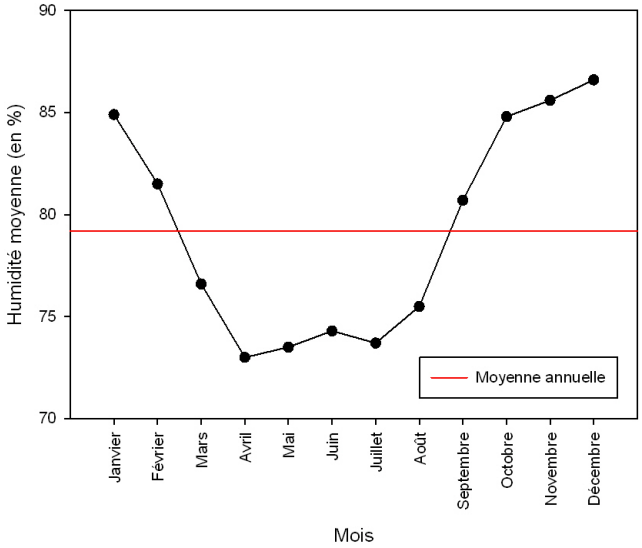


FIGURE 1.7 – Moyennes mensuelles des humidités moyennes journalières de St-Dizier (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

1.2.4 Durée de l'insolation

La durée annuelle d'insolation à Saint-Dizier sur la période 1950-2002 varie entre 2238 heures en 1959 et 1467 heures en 1970 autour d'une moyenne de 1715 heures. Les valeurs mesurées depuis 1995 à la station du centre sont supérieures de 11% en moyenne à celles de la station de Saint-Dizier, avec une moyenne annuelle de 1548 heures (cf. figure 1.8).

1.2.5 Vitesse et direction du vent

La station météorologique du centre mesure les vitesses et directions du vent à une hauteur de 10 m du sol depuis 1992. La vitesse moyenne du vent est de 1,88 m/s (contre 3,1 m/s à la station de Saint-Dizier, la topographie du centre et la forêt environnante expliquant cette forte atténuation). La répartition des vitesses et des fréquences des vents sont présentés sur la figure 1.9. Les vents océaniques venant du Sud/Sud-Ouest et du Sud-Ouest prédominent en toutes saisons. Ils apportent les pluies les plus abondantes et les plus fréquentes. De mai à juin, des vents soufflant du Nord-Est au Nord/Nord-Est sont également assez fréquents.

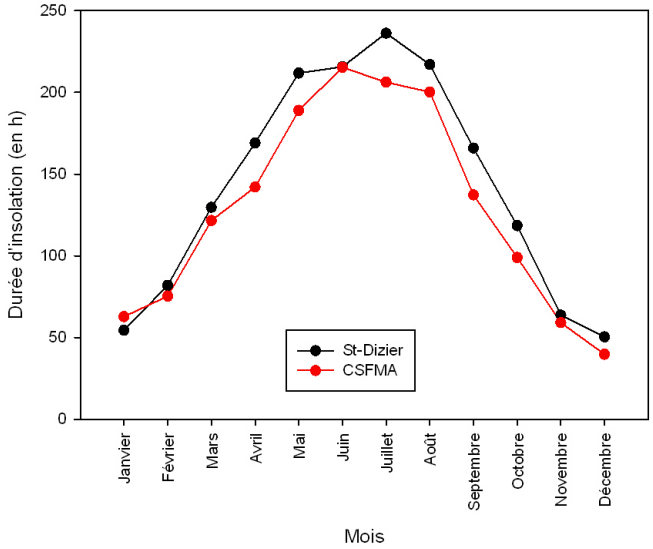


FIGURE 1.8 – Répartition mensuelle des durées moyennes d'insolation (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

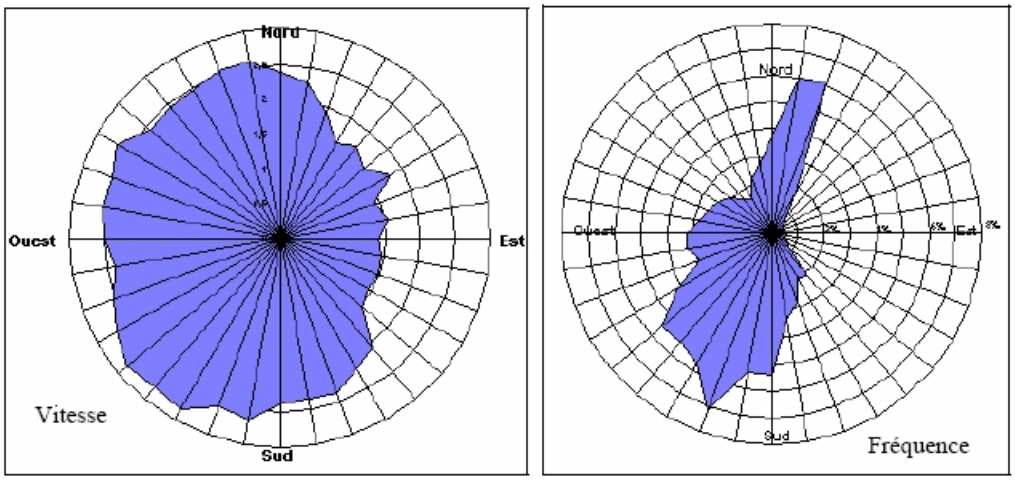


FIGURE 1.9 – Vitesses et fréquences moyennes des vents mesurées au CSFMA (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

1.2.6 Evapotranspiration potentielle et réelle

1.2.6.1 Evapotranspiration potentielle

L'évapotranspiration potentielle (ETP) est la quantité d'eau perdue par un couvert végétal de type gazon convenablement alimenté en eau. Elle est calculée avec différentes formules :

- Formule de TURC au pas de temps mensuel pour Saint-Dizier.
- Formule de PENMANN (albedo 0,2) au pas de temps journalier pour Saint-Dizier.
- Formule de PENMANN (albedo 0,2) au pas de temps journalier pour la station météo du CSFMA.

Ces formules sont établies à partir des facteurs climatologiques précédemment étudiés :

- Température moyenne de l'air.
- Durée d'insolation.
- Humidité relative moyenne.
- Vitesse moyenne du vent.

La figure 1.10 représente les valeurs moyennes mensuelles d'ETP calculées par les formules de TURC - pour la station de St-Dizier - et PENMANN (albedo 0,2) - pour les stations de Saint-Dizier et du CSFMA. Le cycle saisonnier de l'ETP moyenne mensuelle est très marqué, avec un maximum en juillet et un minimum en décembre-janvier.

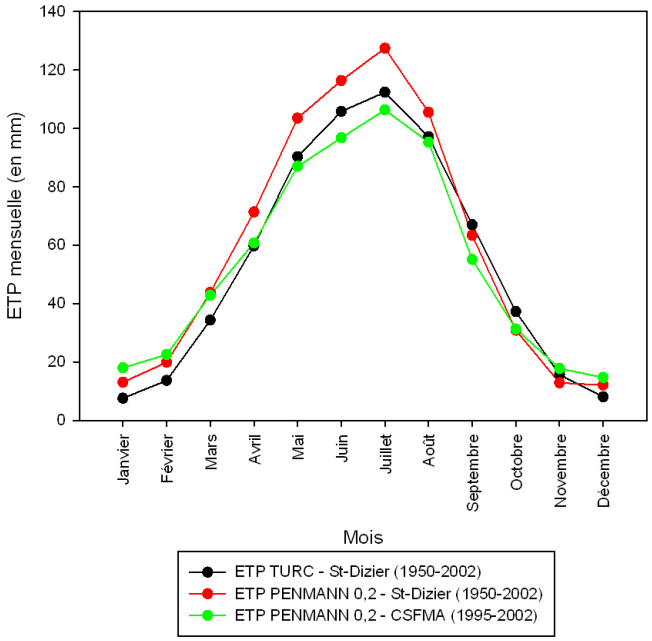


FIGURE 1.10 – Valeurs d'ETP mensuelles moyennes de St-Dizier et du CSFMA (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

Le cumul annuel des ETP moyennes mensuelles montre une bonne corrélation entre la formule de Turc pour Saint-Dizier (649,1 mm) et de Penmann 0,2 pour le CSFMA (648,4 mm), malgré une répartition mensuelle différente (ETP supérieures en hiver et inférieures en été pour la station du CSFMA). Par contre, la formule de Penmann 0,2 appliquée à la station de Saint-Dizier met en évidence des ETP supérieures, la différence annuelle s'élevant à 11% (720,4 mm).

Pour la modélisation hydrologique du site et l'évaluation de la recharge de l'aquifère, c'est le calcul de l'ETP par la formule de TURC mensuelle avec les données climatologiques de Saint-

Dizier qui a été retenu, en raison des données disponibles et de l'historique du déroulement des études.

1.2.6.2 Evapotranspiration réelle

L'évapotranspiration réelle (ETR) est la quantité d'eau réellement perdue par un couvert végétal de type gazon. Pour un même type de végétation, l'ETR est inférieure ou égale à l'ETP. L'ETR est un paramètre essentiel du bilan hydrologique puisqu'elle représente en moyenne les 2/3 du total des précipitations. Dans l'étude réalisée pour évaluer la recharge de la nappe phréatique du site par modélisation hydrologique globale, l'ETR est calculée par l'algorithme de Thorthwaite à partir de l'ETP calculée par la formule de TURC.

1.3 Hydrologie de surface

L'étude de l'environnement hydrologique du centre permet de définir les relations entre la nappe phréatique au-dessus de laquelle le CSFMA est construit et les cours d'eau qui l'entourent. La quantification des débits des cours d'eau, aussi bien spatiale que temporelle, permet également d'évaluer le rôle de dilution par ces cours d'eau des éléments susceptibles d'être libérés par le stockage.

1.3.1 Description du réseau hydrographique

Le réseau hydrographique local est essentiellement orienté Nord-Sud, avec un écoulement vers le Nord. On rencontre d'Ouest en Est (cf. figure 1.11) :
- la rivière la Bourbonne (B),
- la rivière les Noues d'Amance (NA) et ses trois affluents, le ruisseau de Chantecoq (RC), le ruisseau de l'étang Guillaume (REG) et le ruisseau de Saint-Victor (RSV),
- la rivière la Laines (L).

On note également la présence de nombreux étangs, souvent à vocation piscicole.

Le régime hydrologique des différents cours d'eau est déterminé par les précipitations, le type d'occupation des sols et la géologie. Cette dernière sépare la région en deux zones distinctes via un système de failles d'orientation Ouest/Sud-Ouest - Est/Nord-Est passant à proximité de la commune de Soulaines-Dhuys : le graben de Soulaines.

Au sud du graben de Soulaines, les bassins versants reposent sur les formations carbonatées de l'Hauterivien et du Portlandien. Les calcaires fissurés définissent un régime typiquement karstique, avec prédominance des infiltrations et des écoulements souterrains sur le ruissellement. Les zones d'alimentation des aquifères sont beaucoup plus étendues que les bassins versants topographiques et les exutoires sont bien circonscrits et consistent en des résurgences aux étiages souvent soutenus.

La partie nord, incluant la zone du graben de Soulaines, repose sur les formations albo-aptiennes, consistant en une succession de couches de sable et d'argile. Les surfaces recouvrant des formations argileuses entraînent la prédominance du ruissellement sur les infiltrations et, par conséquent, une bonne corrélation entre les débits des cours d'eau et les précipitations. Les ruisseaux sont secs en été et les crues suivent de peu le retour des pluies abondantes.

Les zones reposant sur des couches sableuses constituent quant à elles des aquifères dont les zones d'alimentation coïncident globalement avec les bassins versants topographiques. Leurs exutoires sont mal définis et donnent lieu à des sources diffuses, pouvant créer des zones marécageuses, souvent aménagées en étangs. L'entretien plus ou moins régulier (purge puis remise en eau) et le taux de remplissage de ces étangs influe sur le régime hydrologique des cours d'eau.

Un certain nombre d'activités humaines (rejet d'eaux usées, systèmes de drainage enterrés dans les terres cultivées, travaux d'aménagement à proximité des cours d'eau ...) influence également ponctuellement le régime hydrologique des cours d'eau. L'aménagement et l'exploitation du centre lui-même ont modifié les conditions d'écoulement des eaux superficielles, accroissant le ruissellement et la rapidité des crues. Le déboisement, l'imperméabilisation de la plate-forme au fur et à mesure de la construction des cellules de stockage et la mise en place d'un réseau de collecte des eaux pluviales du centre avec un bassin d'orage de 30 000 m^3, rejetant de l'eau dans les Noues d'Amance en aval immédiat du site en fonction de son taux de remplissage, ont

FIGURE 1.11 – Réseau hydrographique au droit du CSFMA (source Géoportail).

principalement impacté le régime hydrologique au droit du site.

1.3.2 Analyse des débits

Le tableau 1.1 présente les données caractéristiques de l'écoulement des différents cours d'eau jouxtant le centre. Il met en évidence la similarité des écoulements annuels des Noues d'Amance et de ses affluents, où le ruissellement superficiel prédomine. Cet écoulement est très inférieur à celui de la Laines, du fait de l'importance des débits des sources karstiques (résurgence de Soulaines-Dhuys notamment) dans la partie amont de son cours.

Cours d'eau (station)	Superficie du bassin (km²)	Débit moyen annuel (L/s)	Débit spécifique (L/s/km²)	Etiage (L/s)	Date Etiage	Crue (m^3/s)	Date Crue
Laines (Moulin d'en bas)	-	1020	-	148	09/76	16.6 13.5	10/81 05/85
Noues d'Amance (CD24)	42.5	213	5.2	0.74	08/86	15.8	05/85
Ru Saint-Victor (D960)	2.04	15	7.4	0	été	2.4	06/87
Ru de l'Etang Guillaume (D960)	6.48	50	7.7	0	été	3.4	05/85
Ru de Chantecoq (D960)	10.7	80	7.5	0	été	6.5	05/85
Bourbonne (D960)	36.5	150	4.1	0	été	11.5	05/87

TABLEAU 1.1 – Débits moyens, étiages et crues des cours d'eau jouxtant le CSFMA (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

La modélisation hydrologique du site a nécessité l'étude des débits mensuels des Noues d'Amance. Elle a été réalisée à la station hydrométrique du pont du CD24, en aval immédiat du site (cf. figure 1.12).

Les débits d'étiage et de crue des Noues d'Amance ont également été étudiés. Les conclusions suivantes en ont été tirées :

- Un assèchement fréquent des Noues d'Amance en période d'étiage au droit du CSFMA est observé. Cette zone d'assèchement est d'extension variable et ne s'observe ni en amont, ni en aval, où les apports de la nappe aptienne et des pertes des étangs, associés à la régulation du bassin d'orage, assurent un soutien du débit du cours d'eau.
- L'impact des lâchers du bassin d'orage sur les Noues d'Amance en période d'étiage est donc considérable, tant en quantité qu'en qualité, puisque le cours d'eau ne peut plus assurer de dilution des eaux relâchées.
- Compte tenu de la configuration topographique du centre - les Noues d'Amance sont plus de 10 m en contrebas de la plate-forme de stockage -, il n'y a aucun risque que les ouvrages de stockage soient atteints par les débordements des crues du cours d'eau, y compris dans le cas d'une crue centennale ($23,7\ m^3/s$).

1.3.3 Bilan hydrologique - Modèle pluie-débit

Le bilan hydrologique du bassin versant des Noues d'Amance, effectué à la station CD24 par modélisation hydrologique globale pluie-débit permet d'évaluer la recharge de l'aquifère aptien

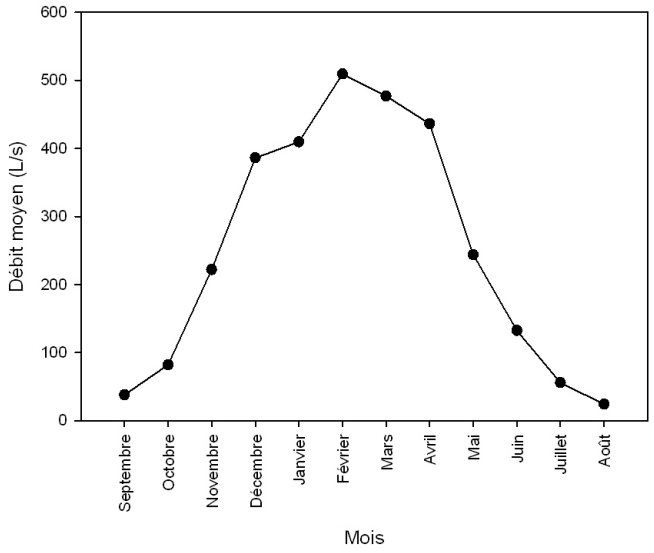


FIGURE 1.12 – Débits moyens mensuels des Noues d'Amance à la station du pont du CD24.

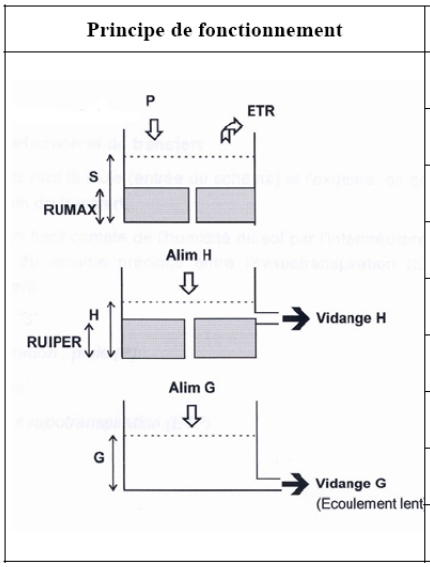
et les débits à ses exutoires, avec les différentes composantes des écoulements de surface. Le principe de cette modélisation hydrologique est de simuler, par une succession de réservoirs, les principaux mécanismes du cycle de l'eau dans un bassin versant (pluie, évapotranspiration, infiltration ou recharge, écoulements superficiels et souterrains). Les différents réservoirs du modèle représentent les diverses composantes de l'écoulement de l'eau (cf. figure 1.13) :

- une zone superficielle dans laquelle se produit la rétention et la reprise de l'eau par évapotranspiration,
- une zone intermédiaire reproduisant le ruissellement superficiel (écoulement rapide vers les cours d'eau),
- une zone aquifère alimentée par percolation et à l'origine de l'écoulement souterrain.

Le modèle analyse, à un pas de temps donné et par l'intermédiaire de fonctions de production et de transfert, les relations entre :

- une entrée globale (série pluviométrique et série d'évapotranspiration potentielle),
- le débit à l'exutoire du bassin versant (Vidange H + Vidange G) dans le cas d'une modélisation pluie-débit **ou** le niveau piézométrique ponctuel en un point d'une nappe d'eau libre dans le cas d'une modélisation pluie-niveau piézométrique (niveau du réservoir G).

La fonction de production détermine, à partir de la pluviométrie (P) et de l'évapotranspiration potentielle (ETP) la quantité d'eau reprise par l'évapotranspiration réelle (ETR) et celle qui participe à l'écoulement ou pluie efficace (Alim H). Celle-ci est ensuite répartie en un écoulement rapide (Vidange H) et un écoulement lent qui simule la recharge (Alim G) et les transferts souterrains vers les exutoires (Vidange G). Les fonctions de transfert d'un réservoir à l'autre sont régies par des lois simples dont les paramètres (capacité maximale de rétention du sol, temps de transfert, seuils de débordement . . .) sont globaux à l'échelle du bassin versant mais spécifiques à chacun d'entre eux. Ces paramètres ne pouvant être mesurés sur le terrain, ils sont déterminés par calage du modèle de façon à reproduire au mieux les séries d'observations (débits d'un cours d'eau, niveaux piézométriques). Ces séries doivent donc être disponibles sur la même période d'observation que les séries d'entrée (précipitations et évapotranspiration potentielle) et le calage consiste à ajuster



Principe de fonctionnement	Paramètre	Signification	Unité
	P	Pluviométrie	mm
	ETP	Evapotranspiration Potentielle	mm
	Rumax	Réserve maximale du réservoir S (sol) disponible pour l'évapotranspiration	mm
	ETR	Calcul : Evapotranspiration réelle	mm
	Ruiper	Seuil de débordement du réservoir H (ruissellement)	mm
	THG	Temps de ½ tarissement du réservoir H (ruissellement)	j
	Vidange H	Calcul : Ruissellement superficiel	mm
	TG	Temps de ½ tarissement du réservoir G (souterrain)	j
	Vidange G	Calcul : Ruissellement retardé	mm

FIGURE 1.13 – Principe de fonctionnement du modèle hydrologique et paramètres associés (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

les différents paramètres du modèle pour obtenir la meilleure adéquation possible entre les séries calculées par le modèle (débit, niveaux piézométriques) et les observations. Une fois calé, le modèle est validé sur une deuxième série d'observations pour laquelle on dispose à la fois des paramètres d'entrée et de sortie. Le modèle validé est ensuite utilisé pour reconstituer des données manquantes de débit ou de niveaux piézométriques et établir des prévisions en prolongeant les séries de précipitations observées par des scénarii de précipitations possibles.

Les données climatologiques présentées au paragraphe 1.2, en particulier la pluviométrie et l'ETP (supposées homogènes à l'échelle du bassin versant) servent de données d'entrée pour le modèle, le débit mesuré à la station du pont du CD24 servant à caler le modèle pluie-débit.

Le bassin versant topographique des Noues d'Amance s'étend sur 42,5 km^2 (cf. tableau 1.1), couvert de 64% de zones boisées et de 36% de prairies et de surfaces emblavées. Les étangs présents sur le bassin versant, quand ils sont tous en eau, recouvrent une surface de 9,9 km^2, soit 23% de la surface totale. Bien qu'ils ne soient pas toujours remplis, en première approximation, un bassin versant actif de 32,6 km^2 a été retenu, puisque les surfaces contrôlées par les étangs ne sont pas actives d'un point de vue du ruissellement.

Les limites hydrogéologiques ne concordent pas avec les limites topographiques du bassin versant des Noues d'Amance à la station CD24. Il faut donc également intégrer au bilan hydrologique un débit de fuite souterrain. Celui-ci est évalué à 10 L/s, considéré comme constant pendant toute la durée de la modélisation et, d'après la piézométrie régionale, les sorties d'eau souterraines se produisent au Nord-Ouest et au Nord-Est du bassin.

Le modèle a été calé initialement sur une période allant de mi-1985 à 1987, au pas de temps pentadaire (5 jours), et a été validé sur les années suivantes, par comparaison du débit modélisé avec le débit mesuré (cf. figure 1.14). Des divergences sont observées entre le modèle et les mesures, que l'on peut expliquer principalement par les conditions climatiques de la période de calage initial, non représentatives de la période d'observation de 1988 à 2002, et par les modifications de l'écoulement liées à l'aménagement du centre, y compris pendant la période de calage du modèle.

Compte tenu de l'incertitude sur la variabilité de la pluviométrie à l'échelle du bassin versant et de l'influence des étangs sur la surface effectivement active du bassin versant, il n'est pas apparu pertinent de procéder à un nouveau calage du modèle.

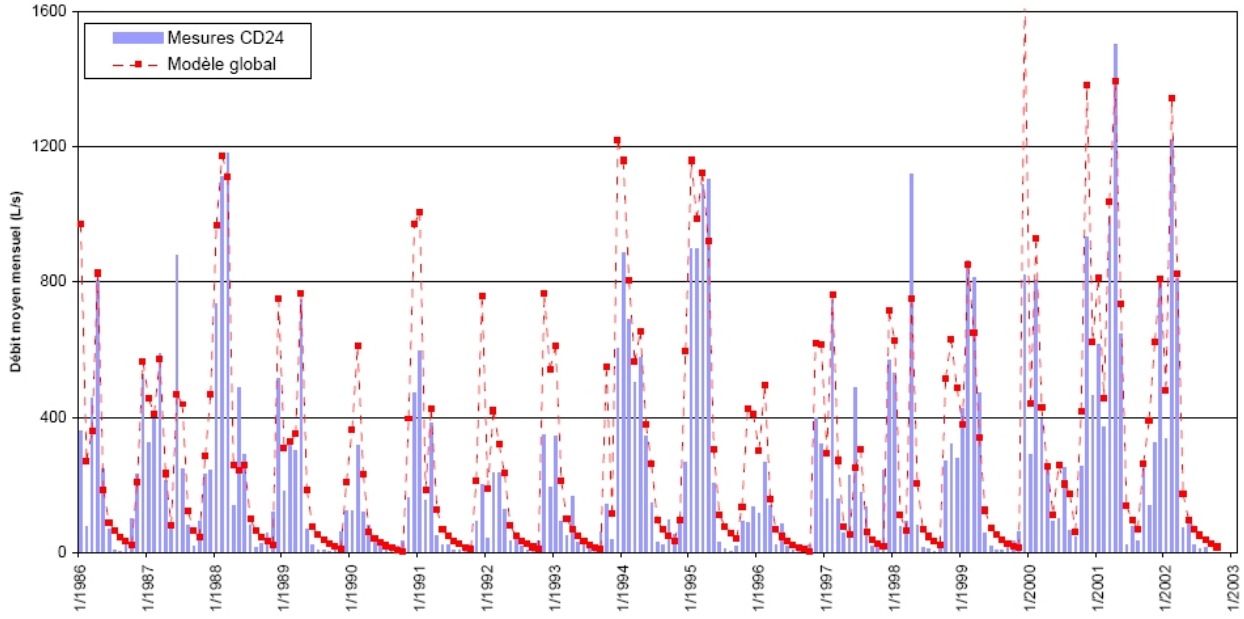


FIGURE 1.14 – Modèle hydrologique Pluie-Débit des Noues d'Amance au CD24 pour la période 1985-2002 (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

Le modèle hydrologique pluie-débit permet d'estimer la répartition moyenne des termes du bilan hydrologique à l'échelle du bassin versant des Noues d'Amance en amont de la station CD24 (cf. tableau 1.2 et figure 1.15).

		1985-1987		1985-2002	
Précipitations		854 mm	100%	899 mm	100%
Evapotranspiration réelle		588 mm	68,8%	590 mm	65,7%
Pluie efficace		265 mm	31,0%	314 mm	34,9%
Nappe	Recharge	60 mm	7,1%	65 mm	7,2%
	Déstockage	3 mm	-0,3%	1 mm	-0,1%
	Fuites	10 mm	1,1%	10 mm	1,1%
	Drainage	53 mm	6,3%	56 mm	6,2%
Ruissellement		204 mm	23,9%	249 mm	27,7%
Ecoulement total		258 mm	30,2%	295 mm	34,0%

TABLEAU 1.2 – Termes du bilan hydrologique à l'échelle du bassin versant des Noues d'Amance en amont de CD24 (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

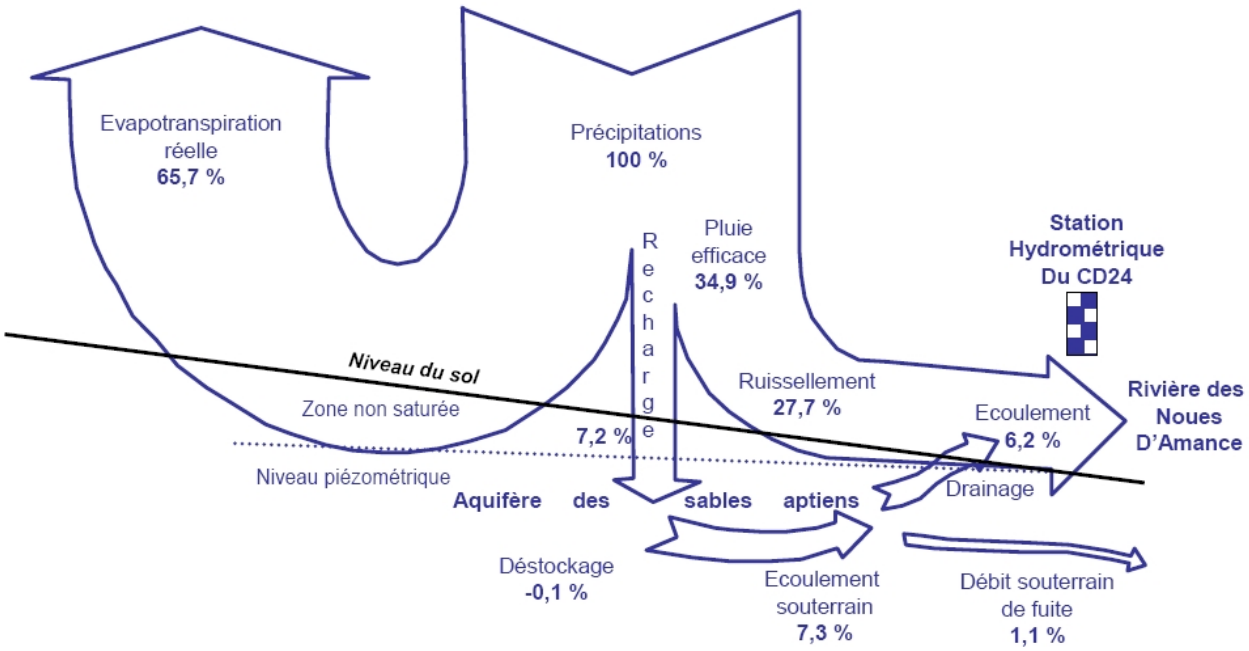


FIGURE 1.15 – Répartition des termes du bilan hydrologique des Noues d'Amance en amont de CD24 en pourcentage de la pluie sur la période 1987-2002 (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

1.4 Géologie

L'étude du contexte géologique permet de valider la capacité du site à jouer au mieux le rôle de barrière naturelle en cas de dispersion accidentelle d'éléments radioactifs vers la nappe souterraine. A ce titre, plusieurs aspects de la géologie locale ont été analysés :

- sismicité, tectonique et stabilité géotechnique des terrains,
- caractérisation stratigrahique, sédimentologique et pédologique au droit du centre, en particulier les relations éventuelles entre les différentes couches et l'aquifère aptien,
- étude détaillée de l'aquifère aptien.

1.4.1 Contexte régional

La région de Soulaines-Dhuys, dans laquelle est implanté le CSFMA, appartient au Bassin Parisien. Cette entité géologique consiste en une dépression en forme de cuvette légèrement dissymétrique, à fond peu accidenté, à flancs en pente douce et qui a été un lieu de sédimentation lacustre, marine, lagunaire et enfin fluviatile. Il est délimité d'Ouest en Est par les massifs hercyniens du Massif Armoricain et des Vosges, et s'étend du Sud de l'Angleterre au Nord, au Massif Central au Sud. Le Bassin Parisien repose sur un socle hercynien constitué de roches cristallines et sédimentaires. Il a été comblé par différentes couches de sédiments en fonction de la succession des événements de transgression et de régression marine, liés aux mouvements des plaques lithosphériques. Les sédiments les plus anciens se retrouvent ainsi au fond et sur les bords de la cuvette, les plus récents formant la surface du centre du bassin (cf. figure 1.16).

1.4.2 Géologie structurale, aléa sismique et stabilité géotechnique

1.4.2.1 Géologie structurale locale

La région de Soulaines forme un vaste monoclinal légèrement incliné (environ 1°) vers le Nord-Ouest. Un important couloir fracturé d'orientation Sud-Ouest - Nord-Est recoupe ce monoclinal entre le Bois-Ferrière et Anglus/Sauvage-Magny. Cet accident, dont le panneau Nord-Ouest est effondré par rapport au compartiment Sud-Est, est en fait un graben [1] subvertical dissymétrique orienté Nord-Est - Sud-Ouest, beaucoup plus large au Sud-Ouest (2 km), qu'au Nord-Est (400 m). Une série de fractures verticales N 10 à N 30°E hache le graben de Soulaines (cf. figure 1.17).

Le panneau central du graben a subi l'effondrement le plus important. Au niveau des formations aptiennes, il est de 30 à 40 m par rapport au compartiment Sud-Est, et de 5 à 30 m par rapport au compartiment Nord-Ouest, dans lequel se trouve le CSFMA. Globalement, le domaine comprenant les deux panneaux Nord-Ouest a subi un affaissement d'une vingtaine de mètres et a conservé sa couverture albo-aptienne, par rapport au domaine Sud-Est, entamé par l'érosion jusqu'à l'effleurement de l'Hauterivien.

Les failles transverses N 10 à N 30°E n'affectent quant à elles que le panneau central du graben, et semblent donc à ce titre contemporaines de sa formation. Leur rejet vertical est compris entre 5 et 20 m, la partie effondrée se situant généralement côté Ouest.

La formation du graben n'a pas affecté le pendage des couches sédimentaires, qui restent parallèles dans les trois compartiments.

1. Structure tectonique constituée par des failles normales, i.e. distensives, de même direction et limitant des compartiments de plus en plus abaissés en allant vers le milieu de la structure.

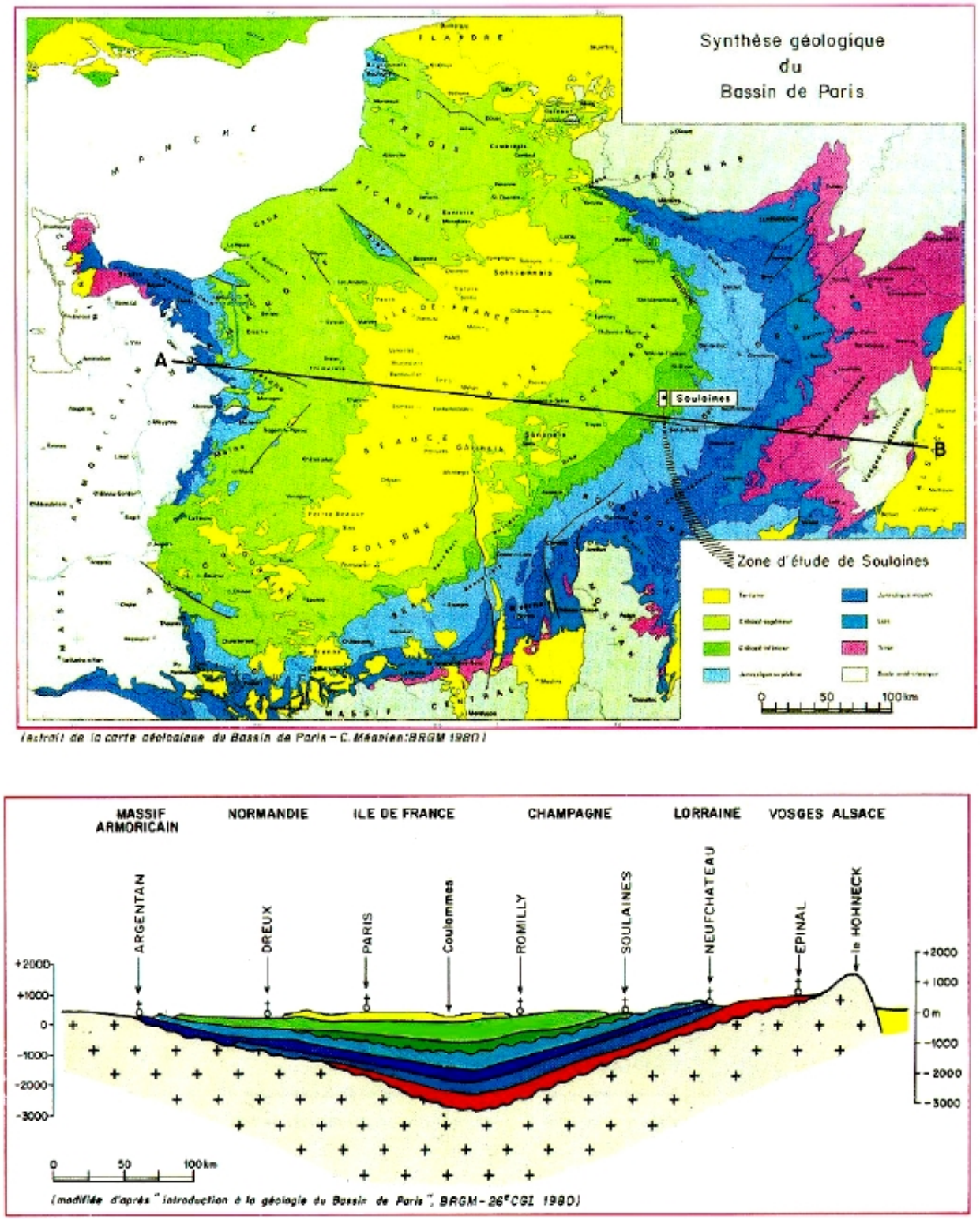


FIGURE 1.16 – Carte et coupe géologiques du Bassin de Paris (*in Kaelin* (1990)).

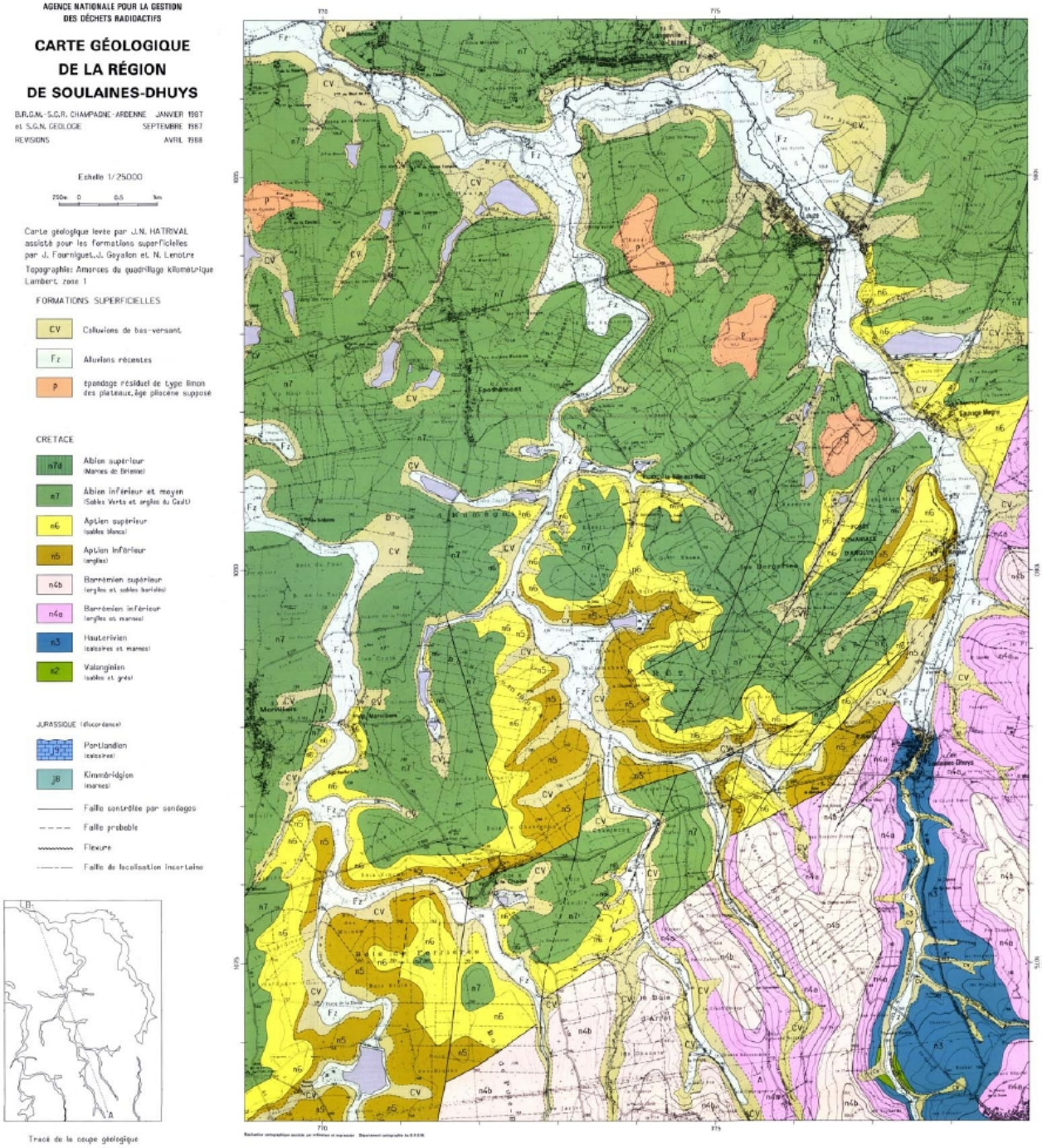


FIGURE 1.17 – Carte géologique de la région de Soulaines-Dhuys (*in Kaelin* (1990)).

Enfin, la présence d'une faille d'orientation N 145°E a pu être mise en évidence entre Louze et Longeville, se poursuivant probablement vers le Sud-Est jusqu'au Pré Cornu. Elle a un rejet vertical d'une dizaine de mètres au toit des argiles de l'Aptien inférieur, avec un compartiment Sud-Ouest abaissé. Elle infléchit le cours de la Laines et sa relation avec le graben de Soulaines n'est pas explicite.

1.4.2.2 Aléa sismique

Le Bassin Parisien dans laquelle se trouve la région de Soulaines est resté à l'écart des déformations tectoniques liées à l'orogenèse alpine et se caractérise par une très faible activité sismique historique. L'étude des données géologiques et historiques a permis de calculer les spectres SMHV (Séisme Maximal Historiquement Vraisemblable) et SMS (Séisme Majoré de Sécurité), qui indiquent des mouvements faibles et peu contraignants sur le site. Ces données permettent de classer le CSFMA dans une zone de très faible aléa sismique.

1.4.2.3 Stabilité géotechnique des terrains

L'étude géotechnique de la formation des sables blancs de l'Aptien supérieur permet de valider son choix comme niveau de fondation des ouvrages du site. Elle a montré que ce niveau était peu compressible et capable de résister à la pression engendrée par une charge équivalente à un immeuble de 30 étages (valeur de sûreté choisie).

Les couches sous-jacentes des argiles à plicatules de l'Aptien inférieur, des sables bigarrés du Barrémien supérieur et des argiles ostréennes du Barrémien inférieur sont relativement peu compressibles.

D'autre part, une étude du potentiel de liquéfaction des sables blancs de l'Aptien supérieur a mis en évidence que ceux-ci étaient trop compacts pour présenter un risque de liquéfaction dans les conditions de sismicité existant sur le site. De plus, la charge des constructions et le drainage sous les ouvrages sont des facteurs contribuant à diminuer le risque de liquéfaction au niveau des installations.

1.4.3 Stratigraphie, sédimentologie et pédologie locale

Dans le cadre de l'étude géologique du site, de nombreuses données ont été acquises par des sondages et par des techniques géophysiques sur les couches affleurantes du Crétacé inférieur (Albien - Aptien) et les couches sous-jacentes, jusqu'au Portlandien (Jurassique supérieur). La coupe géologique (cf. figure 1.18) et la colonne lithostratigraphique (cf. figure 1.19) de la région de Soulaines-Dhuys synthétisent les informations recueillies.

L'étude du fonctionnement de l'aquifère des sables blancs de l'Aptien supérieur, dont la géologie puis l'hydrogéologie sont décrits dans les paragraphes 1.4.4 et 1.5, nécessite une connaissance des couches géologiques situées directement en-dessous et au-dessus de l'aquifère lui-même, pour déterminer s'il existe des échanges avec celui-ci. C'est pourquoi les paragraphes suivants présentent en détail les formations en contact avec l'Aptien supérieur, ainsi que les sols sus-jacents, qui conditionnent l'alimentation de l'aquifère.

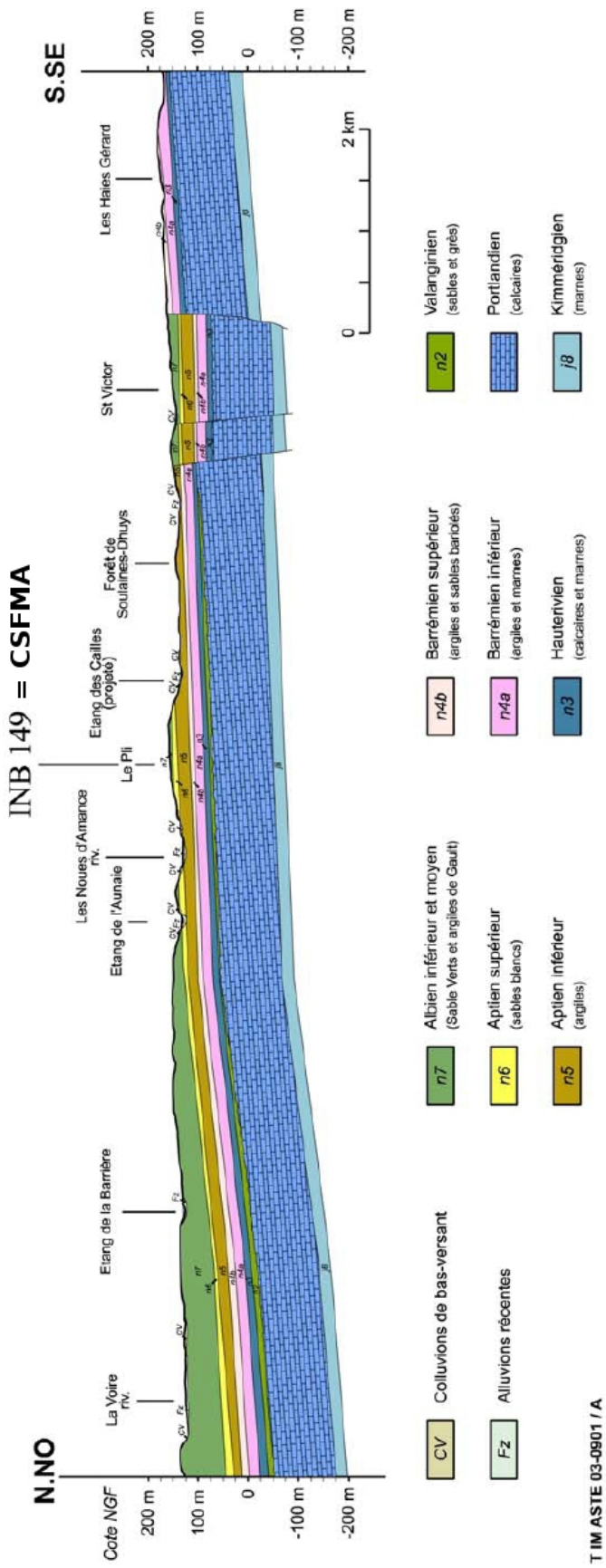


FIGURE 1.18 – Coupe géologique Nord Nord-Ouest - Sud Sud-Est, Région de Soulaines-Dhuys (*in Kaelin* (1990)).

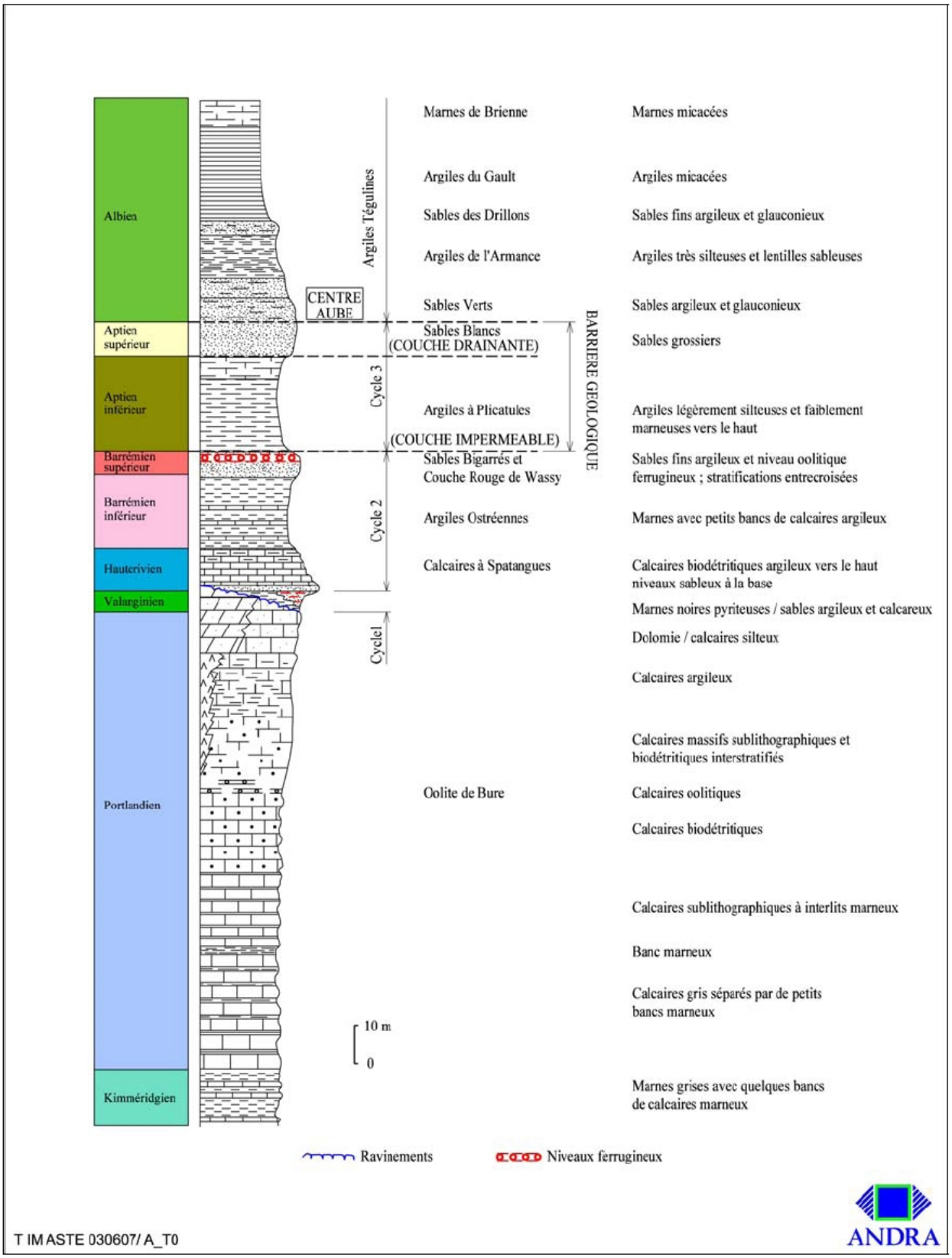


FIGURE 1.19 – Colonne lithostratigraphique du Jurassique supérieur et du Crétacé inférieur de Soulaines (*in Kaelin* (1990)).

1.4.3.1 Aptien inférieur

Cette formation est constituée d'argiles gris-noir compactes, légèrement silteuses, un peu plus marneuses vers le sommet et se distingue par sa grande homogénéité (à la fois géométrique dans le plan horizontal, et dans les caractéristiques physiques). Les fossiles y sont fréquents, en particulier des bivalves appelés plicatules donnant à la couche son nom d' "Argiles à plicatules". L'épaisseur de ce niveau est remarquablement constante sur toute la région de Soulaines (24 à 25 m).

		Moyenne	Minimum	Maximum
Teneur moyenne en minéraux argileux (granulométrie < 2 µm, en %)		55	40	70
Composition minéralogique des phases argileuses	Kaolinite (en %)	40	30	45
	Smectite (en %)	10	0	30
	Illite (en %)	40	30	45
	Chlorite (en %)	10	0	20
Teneur en eau (en %)		19	13	23
Densité sèche (en g/cm^3)		1,94	1,75	2,02
Perméabilité (en m/s)		2.10^{-11}	$0,7.10^{-11}$	$3,6.10^{-11}$

TABLEAU 1.3 – Caractéristiques principales des argiles de l'Aptien inférieur (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

La très faible perméabilité et la grande homogénéité des argiles de l'Aptien inférieur permettent de valider son rôle de substratum étanche empêchant toute contamination des aquifères sous-jacents ainsi que toute réalimentation de la nappe aptienne par ces mêmes aquifères sous-jacents.

1.4.3.2 Albien inférieur

Le niveau sub-affleurant sur la majeure partie de la Butte du Pli, avant les travaux d'aménagement du CSFMA, est l'Albien inférieur, constitué de deux niveaux distincts :

- La formation des "Sables Verts" se trouve immédiatement au-dessus des sables blancs de l'Aptien supérieur. Il s'agit de sables riches en glauconie (qui a donné sa couleur vert sombre et son nom à la formation), mal triés et grossiers à la base (1 m), devenant progressivement plus fins, faiblement calcareux et moins glauconieux (5 m).
- Elle est surmontée par les "Argiles Tégulines", une formation épaisse d'une soixantaine de mètres dont seule la base n'a pas été érodée au niveau du site. Ces argiles sont silteuses, micacées et légèrement glauconieuses.

1.4.3.3 Formations superficielles

Dans la grande majorité des cas, ce sont ces formations superficielles que l'on rencontre à l'affleurement. Elles peuvent cependant être de diverses natures :

- Les formations superficielles d'altération résultent de la percolation des eaux de pluie à travers les différentes sortes de terrain. Les Argiles à Plicatules de l'Aptien inférieur sont souvent altérées par lessivage sur une épaisseur pouvant atteindre plusieurs mètres.

- L'érosion mécanique remanie constamment les sables blancs de l'Aptien supérieur, créant quelques décimètres de formation superficielle sablo-argileuse de couleur ocre sous lesquels la glauconie est fortement altérée, entraînant le dépôt de minéraux argileux illuviaux dans les pores de la roche.
- Le couvert forestier, et en particulier les racines des arbres, jouent un rôle important dans l'altération des deux niveaux de l'Albien inférieur. Les sables verts sont altérés sous forme de sables enduits d'argile sur les grains sur une épaisseur d'un à deux mètres, l'oxydation et la réduction des minéraux argileux étant le principal mécanisme de l'altération. Les Argiles Tégulines sont altérées en argiles silteuses et en silts argileux sur une profondeur pouvant atteindre quelques mètres.
- Les colluvions du bas-versant ont une composition en relation avec les formation du haut des versants dont elles proviennent. L'érosion des vallées les a conduites à leur emplacement actuel par des glissements de terrain. Leur épaisseur peut atteindre plusieurs mètres.
- Les alluvions modernes des Noues d'Amance se composent de formations argilo-sableuses remaniées provenant pour l'essentiel des niveaux du Crétacé inférieur. Leur épaisseur, variable, peut atteindre localement sept mètres.

1.4.3.4 Pédologie

L'étude des différents types de sols rencontrés sur la butte du Pli permet de définir les relations avec les formations géologiques sous-jacentes, en vue de déterminer l'infiltration dans la nappe albo-aptienne. Les sols identifiés dans l'environnement du CSFMA sont en grande majorité des sols de type brun lessivé à pseudogley en plateau ou zones de faible pente et des sols de type pseudogley en fond de vallons et de vallées (cf. figure 1.20). Le degré d'hydromorphie de ces sols est variable, d'un excès d'eau temporaire à la formation d'une nappe perchée permanente (cf. figure 1.21) (cf. *Jung* (2003)).

Les sols bruns lessivés à pseudogley sont globalement constitués de deux horizons. Le premier, dont l'épaisseur varie entre 30 cm et 1 m, se compose d'un matériau limoneux ou limono-sableux beige-clair avec dépôts ferrugineux (notamment sous forme de gravillons) fréquents au voisinage de la limite inférieure. En profondeur, le sol est constitué d'un matériau limono-argileux à argilo-limoneux ocre avec dépôts ferrugineux irréguliers. On trouve essentiellement les sols bruns lessivés à pseudogley sous les forêts de feuillus présentes dans la région. La capacité de rétention de l'eau est inférieure à 20%. La granulométrie assez grossière devrait permettre un drainage rapide de ces sols mais l'horizon argilo-limoneux bloque le mouvement descendant de l'eau et entraîne une hydromorphologie généralisée. Enfin, les taux de matière organique mesurés dans ces sols sont assez faibles en surface (2 à 3%) et très faibles en profondeur (moins de 1%), la litière végétale étant elle-même assez peu épaisse.

Les pseudogleys sont des sols hydromorphes caractérisés par la présence d'une nappe perchée temporaire et sont également constitués de deux horizons principaux. Jusqu'à 30 à 40 cm de profondeur, le sol est constitué par des matériaux à dominante limoneuse présentant de nombreuses tâches couleur rouille. En profondeur, on trouve des matériaux plus argileux avec des plages de fer ferreux soluble (créées par la réduction du fer lors de l'engorgement hivernal) et de fer ferrique insoluble (créées par oxydation du fer ferreux lorsque la nappe perchée disparaît en été) et la présence de concrétions ferro-magnétiques. On trouve essentiellement les pseudogleys dans les talwegs et vallées. L'existence du plancher argileux imperméable bloquant toute infiltration des eaux de pluie en profondeur et leur position topographique expliquent l'engorgement complet et prolongé de ce type de sol. Enfin, le taux de matière organique dans l'horizon de surface est d'environ 5%.

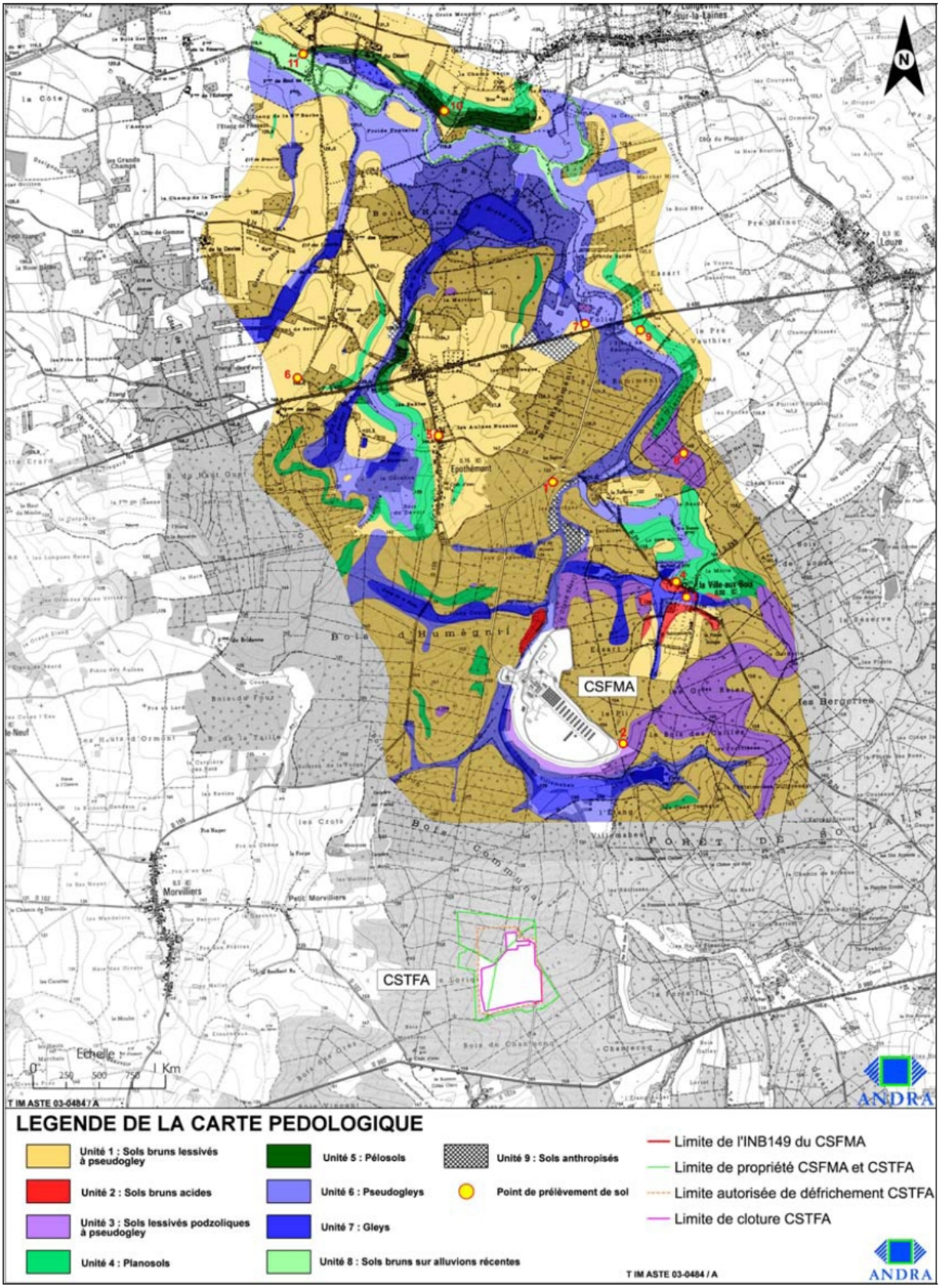


FIGURE 1.20 – Carte pédologique des environs du CSFMA (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

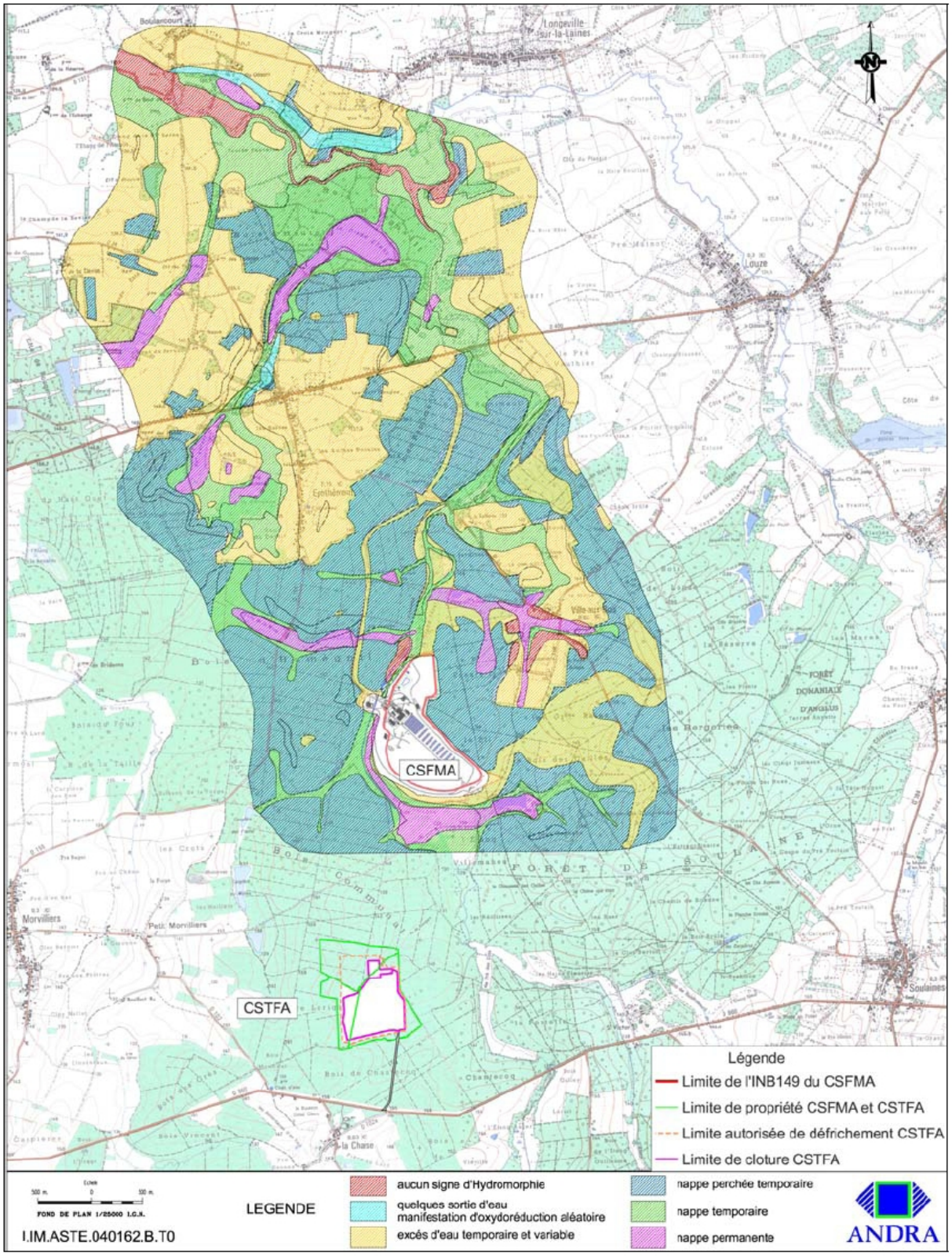


FIGURE 1.21 – Répartition du degré d'hydromorphie des sols des environs du CSFMA (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

1.4.4 L'aquifère des Sables Aptiens

L'Aptien supérieur, très aquifère, est la formation qui supporte les ouvrages et dans laquelle une éventuelle contamination se propagerait. C'est pourquoi elle nécessite une étude plus détaillée que les niveaux présentés dans la section 1.4.3.

L'Aptien supérieur est constitué de sables quartzeux et glauconieux meubles appelés "Sables Blancs". Ce nom est dû à la couleur de la formation à l'affleurement mais, sous recouvrement important, la glauconie non altérée lui confère plutôt une teinte brune à noirâtre. Ses caractéristiques géométriques et lithologiques sont remarquablement constantes sur notre domaine d'étude, l'épaisseur de la couche étant comprise entre 9 et 10 m.

On distingue trois horizons au sein de la formation des sables blancs, avec une granulométrie croissante vers le haut :
- A la base, un horizon mince de sables quartzeux mal triés, argileux et glauconieux.
- Au milieu, un horizon de sables quartzeux fins, assez bien triés, devenant vers le haut progressivement plus grossiers, moins argileux et moins glauconieux (épaisseur d'environ 8 m).
- Au sommet, un horizon mince de sables quartzeux très grossiers, mal triés, peu argileux et non glauconieux.

1.4.4.1 Minéralogie des Sables Aptiens

La fraction non argileuse de l'Aptien supérieur, de composition remarquablement constante, est composée de quartz et de débris de feldspaths (microcline et plagioclase). On note également la présence en petite quantité de calcite (0 à 3,45%), de dolomie et de gypse. Enfin, des minéraux lourds représentant environ 1% de la masse échantillonnée ont été extraits : la staurotide et la tourmaline sont les plus fréquents, le disthène, le rutile, l'ilménite, le leucoxène, le zircon, l'hématite et la limonite ont également été identifiés.

La composition de la fraction argileuse est définie beaucoup moins précisément si l'on se fie à la bibliographie sur le sujet, résumée dans le tableau 1.4, d'après *Kaelin* (1990) (méthode de caractérisation non précisée), *Gaucher et al.* (2003) (caractérisation par DRX sur le sédiment brut) et *SGR/CHA* (1985) (caractérisation par DRX sur la fraction argileuse). Aucune tendance ne se dégage et l'absence de certaines informations (lieu des prélèvements, méthode de caractérisation) empêche toute forme de conclusion. On soulignera toutefois que la distinction entre certains minéraux argileux est très difficile à définir par analyse. Ainsi, les minéraux identifiés comme appartenant à la famille des illites (parmi lesquelles la glauconite) et à la famille des smectites (parmi lesquelles la montmorillonite) se différencient uniquement par leur distance interfoliaire (variable dans le cas des smectites). On peut donc admettre que le minéral majoritaire dans la fraction argileuse, identifié sous différents noms suivant les études, est en fait le même dans tous les cas.

1.4.4.2 Granulométrie des Sables Aptiens

Les sables blancs présentent un léger étalement des classes granulométriques (cf. figure 1.22). La plupart des échantillons sont modérément ou mal classés suivant les normes de Friedman (cf. figure 1.23), 75% de ces échantillons présentant un paramètre de tri supérieur à 0,80. Enfin, ils présentent une asymétrie positive marquée (cf. figure 1.24). La granocroissance de la formation de l'Aptien supérieur se traduit par une augmentation continue du mode et de la médiane (cf. figure 1.25). Ces caractéristiques correspondent bien à un milieu du plateau continental peu profond, c'est-à-dire sur lequel l'influence des vagues et des courants de marée est encore sensible.

		Teneur rapportée à la fraction argileuse (%)								
Source	Echantillon	Kaolinite	Illite	Glauconite	Smectite (Fe pour Gaucher)	Montmorillonite	Chlorite	Interstratifié illite-smectite	Interstratifié illite-chlorite	Palygorskite
Kaelin	Valeurs moyennes	10.56	1.76	28.17	51.06	-	0.35	7.04	0.18	0.88
Gaucher	Non précisé	8.40	57.98	-	28.57	-	-	5.04	-	-
BRGM	JH 4301	15	30	-	-	45	-	10	-	-
	JH 4302	10	60	-	-	10	-	20	-	-
	JH 4339	20	30	-	-	20	-	30	-	-
	JH 4327	Traces	40	-	-	50	-	10	-	-
	JH 4376	10	70	-	-	10	-	10	-	-
	JH 4304	20	40	-	-	10	-	30	-	-
	Compo. moy. Couche inf.	10	70	-	-	10	-	10	-	-
	Compo. moy. Couche int.	Traces à 20	30 à 60	-	-	10 à 50	-	10 à 30	-	-
	Compo. moy. Couche sup.	10 à 20	20 à 30	-	-	40 à 60	-	0 à 10	-	-

TABLEAU 1.4 – Bibliographie de la composition minéralogique de la phase argileuse du sédiment aptien.

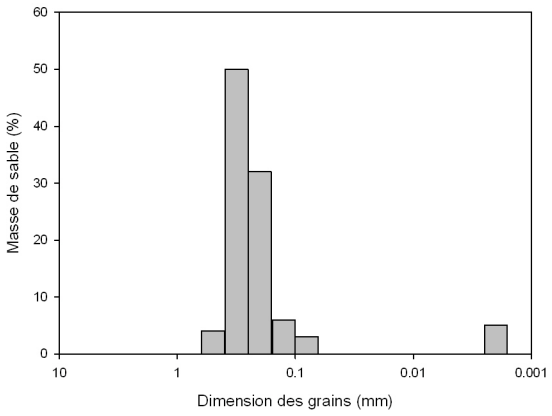


FIGURE 1.22 – Exemple de distribution granulométrique des Sables Aptiens (Sondage T308) (*in Kaelin* (1990)).

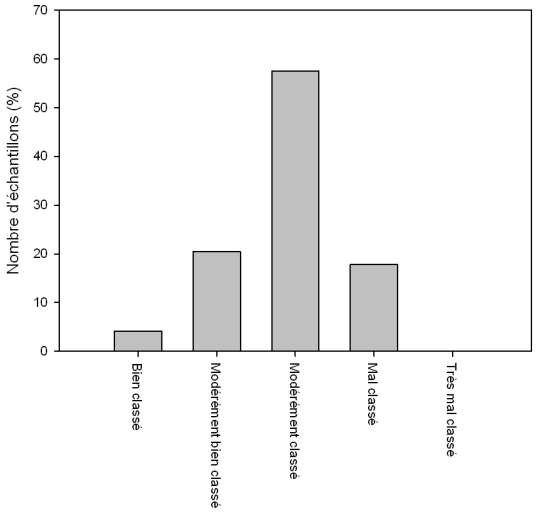


FIGURE 1.23 – Granoclassement des Sables Aptiens suivant la classification de Friedman (1962) (*in Kaelin* (1990)).

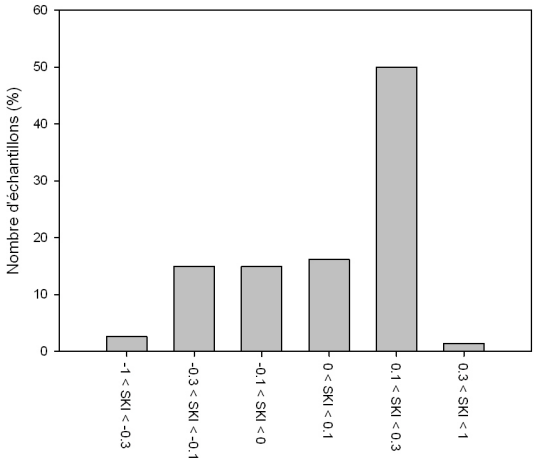


FIGURE 1.24 – Asymétrie des Sables Aptiens suivant le paramètre SKI de Folk et Ward (*in Kaelin* (1990)).

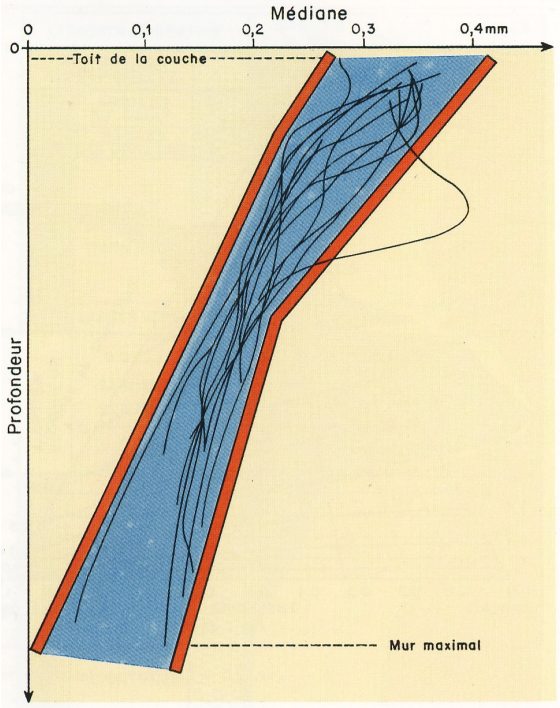


FIGURE 1.25 – Diagramme de recouvrement des médianes mesurées dans les différents forages dans l'Aptien supérieur (*in Kaelin* (1990)).

1.4.4.3 Variabilité latérale et verticale

Les échantillonnages ayant donné lieu à une étude de la composition minéralogique et de la granulométrie ont été réalisés avec un maillage relativement serré au droit du site. En appliquant la technique géostatistique du krigeage (cf. *Chilès and Delfiner* (1999), *Le Cointe* (2006) pour plus d'informations sur la méthode), on obtient une vision détaillée en plan et en coupe de la couche des sables blancs. Ainsi, l'Aptien supérieur apparaît à tous points de vue comme une formation remarquablement constante (cf. *Robelin and Le Nindre* (1987)). A l'exception de la granocroissance verticale signalée au paragraphe 1.4.4.2, les variations géométriques, lithologiques et granulométriques maximales dans une direction approximativement Nord-Ouest - Sud-Est restent très limitées (3 à 5%).

1.4.4.4 Discontinuités observées dans la couche des Sables Aptiens

Lors des différents travaux de terrassement réalisés sur le site, mais aussi au Centre de Stockage de Déchets de Très Faible Activité (CSTFA) de Morvilliers, deux types de discontinuités ont été identifiées dans l'Aptien supérieur :

- Les diaclases sont des fissures qui ne présentent ni ouverture franche, ni déplacement relatif des épontes, elles se marquent discrètement dans les sables faiblement consolidés. Leur largeur est le plus souvent millimétrique, parfois centimétrique, et leur longueur est de l'ordre du mètre. Elles sont espacées les unes des autres de quelques décimètres à plusieurs mètres. Leur pendage est subvertical et on distingue deux familles principales de direction N 10°E et N 100°E.
- Les filons clastiques correspondent également à des structures subverticales, mais leur épaisseur est plus importante (jusqu'à 20 cm). Ils sont espacés de plusieurs mètres et rem-

plis d'un matériel de composition variable, sableux, argileux et organique de mise en place *per descensum*. La partie supérieure des filons est évasée, avec un aspect diffus qui disparaît avec la profondeur, le filon s'amenuisant. Les observations réalisées au CSTFA montrent la disparition de ces structures dès que l'on atteint les argiles de l'Aptien inférieur sous-jacent. Sur le CSFMA, ces filons s'organisent selon trois familles directionnelles principales de direction NO/SE, dominante sur l'ensemble des tranchées, E/O et N/S, plus secondaire. Les filons sont observés sur l'ensemble des zones investiguées avec une fréquence d'occurrence de 3 à 5 m. La répartition est globalement homogène sur l'ensemble des deux sites (CSFMA et CSTFA) à l'échelle de l'ensemble des observations réalisées.

Les différents essais de traçage réalisés sur le site n'ont pas permis, jusqu'à présent et à l'échelle du site, de mettre en évidence des écoulements caractérisant une circulation préférentielle dans ces discontinuités. Comme, de plus, ces phénomènes superficiels dus aux alternances gel/dégel n'affectent pas la couche argileuse sous-jacente, aucune influence sur l'hydrodynamique de la nappe aptienne à l'échelle du site n'a pour l'instant été déterminée (cf. *Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). Ce point sera cependant discuté dans le cadre de la mise en place d'un traçage *in situ* d'échelle pluri-métrique au chapitre 5.

1.5 Hydrogéologie

Le milieu géologique ayant, d'après la Règle Fondamentale de Sûreté I.2, le rôle de troisième et dernière barrière de confinement, il est nécessaire d'avoir une connaissance précise de l'hydrogéologie de ce milieu, puisque l'eau est le principal vecteur des radionucléides et toxiques chimiques dans le sol. On rappellera que ce milieu géologique est constitué du niveau sableux de l'Aptien supérieur, reposant sur l'épais massif argileux de l'Aptien inférieur. Les sables forment un ensemble drainant dans lequel circule une nappe dont l'exutoire principal est la rivière des Noues d'Amance, qui s'écoule en bordure Ouest du site. La dilution dans les eaux de la nappe des radionucléides et toxiques chimiques susceptibles d'être relâchés et leur rétention sur les sables de l'Aptien permettent de limiter leur transfert jusqu'à la biosphère. La couche imperméable de l'Aptien inférieur isole la nappe des formations sous-jacentes, empêchant ainsi tout transfert vertical (cf. figure 1.26).

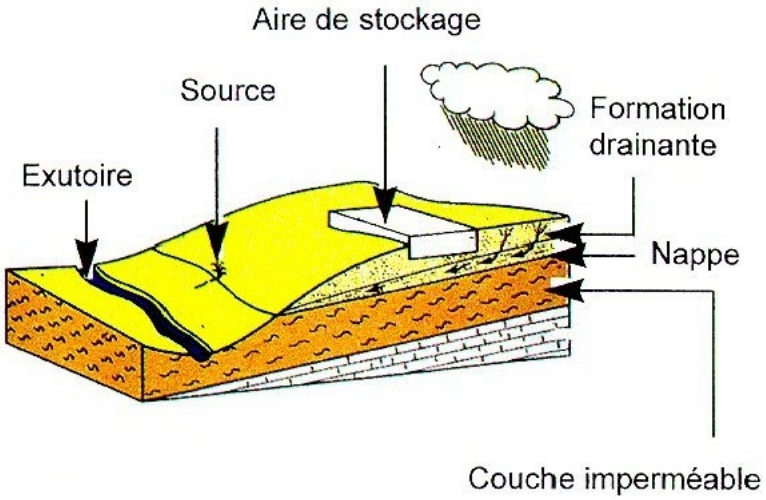


FIGURE 1.26 – Schéma du concept de stockage du CSFMA (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

1.5.1 Contexte hydrogéologique régional

Plusieurs formations aquifères de grande étendue se superposent dans le sous-sol de la région de Soulaines, située en zone d'affleurement des grands systèmes hydrogéologiques du Sud-Est du Bassin Parisien. On distingue trois nappes circulant dans des niveaux aquifères séparés par des massifs argileux épais :

- La nappe albo-aptienne, regroupant les formations des sables verts de l'Albien inférieur et des sables blancs de l'Aptien supérieur.
- La nappe des sables du Barrémien supérieur.
- La nappe du Portlandien-Hauterivien, qui regroupe les formations des calcaires de l'Hauterivien, des sables du Valanginien et des calcaires du Portlandien.

1.5.1.1 La nappe albo-aptienne

Les sables blancs de l'Aptien supérieur constituent un aquifère de bonne qualité hydrochimique. Sa productivité est faible en nappe libre (moins de 3 m^3/h) mais augmente quand la nappe se retrouve captive sous les argiles de l'Albien moyen (jusqu'à plusieurs dizaines de m^3/h). Les sables verts de l'Albien inférieur sus-jacents, en continuité hydraulique avec les sables blancs, sont

peu épais (moins de 3 m), argileux et peu perméables sur le site de la butte du Pli. Ils deviennent majoritaires loin de l'affleurement, en se rapprochant du centre du Bassin Parisien.

1.5.1.2 La nappe du Barrémien

Les sables du Barrémien sont sub-affleurants au Sud du graben de Soulaines, au sommet de collines créées par l'érosion hydrographique environnante. Dans le graben et au Nord / Nord-Ouest de celui-ci, la nappe est en charge sous les formations du Crétacé inférieur. Peu épais (6 m en moyenne), cet aquifère présente des propriétés hydrodynamiques mauvaises (faible productivité), confirmées par les faibles fluctuations saisonnières de sa piézométrie. La recharge s'effectue principalement le long de la bordure méridionale du graben. La qualité des eaux de la nappe barrémienne est également mauvaise du fait de fortes teneurs en sulfates liées à la présence de gypse. Elle traduit le faible renouvellement de ses eaux, confinées entre les argiles ostréennes du Barrémien inférieur et les argiles à plicatules de l'Aptien inférieur qui l'encadrent.

1.5.1.3 La nappe du Portlandien-Hauterivien

Dans les zones d'affleurement des calcaires de l'Hauterivien et du Portlandien, au Sud-Est de la faille de Soulaines-Dhuys, l'aquifère est de type karstique et la nappe y est essentiellement libre. Les sables du Valanginien, intercalés entre ces deux massifs calcaires, ont ici pratiquement disparu. La géomorphologie de cette région est caractéristique du développement karstique : pertes de rivières, dolines, avens et résurgences, comme la source de Soulaines-Dhuys qui donne naissance à la Laines. A l'Ouest de la faille de Soulaines-Dhuys, la nappe est captive sous l'épaisse couverture crétacée (au moins 50 m). Les différentes études conduites lors des phases de reconnaissance du site n'ont pas révélé de développement karstique dans les calcaires portlandiens. Elles font en revanche apparaître des marques d'altérations météoriques datées de la fin du Jurassique et de la reprise de la transgression hauterivienne, scellées plus tard par les dépôts du Crétacé inférieur. L'aquifère, qui repose sur les marnes et calcaires imperméables du Jurassique supérieur, présente donc ici les caractéristiques d'un réservoir calcaire très peu fissuré à nappe captive. La productivité, mesurée lors des phases de reconnaissance du site, est faible à nulle (de 0 à 5 m^3/h).

1.5.2 Contexte hydrogéologique local et caractérisation de l'écoulement dans la nappe aptienne

1.5.2.1 Contexte hydrogéologique local

Sur le site de la butte du Pli, les limites sables-argiles et les zones d'affleurement des sables aquifères sont recouvertes de formations superficielles plus ou moins argileuses suivant la nature des faciès sous-jacents. En bas de versant, des colluvions de pente d'épaisseur plurimétrique masquent également les exutoires de la nappe des sables de l'Aptien. Ainsi, au contact du toit des argiles de l'Aptien inférieur et sur toute la bordure Sud et Sud-Ouest de la butte du Pli, la nappe, en situation de débordement selon une ligne d'exutoires diffus, est drainée par la rivière des Noues d'Amance au travers des colluvions sablo-argileuses puis des alluvions (cf. figure 1.27). Ce contexte hydrogéologique local, avec un exutoire unique bien identifié, les Noues d'Amance, répond aux conditions hydrogéologiques générales recommandées dans la Règle Fondamentale de Sûreté.

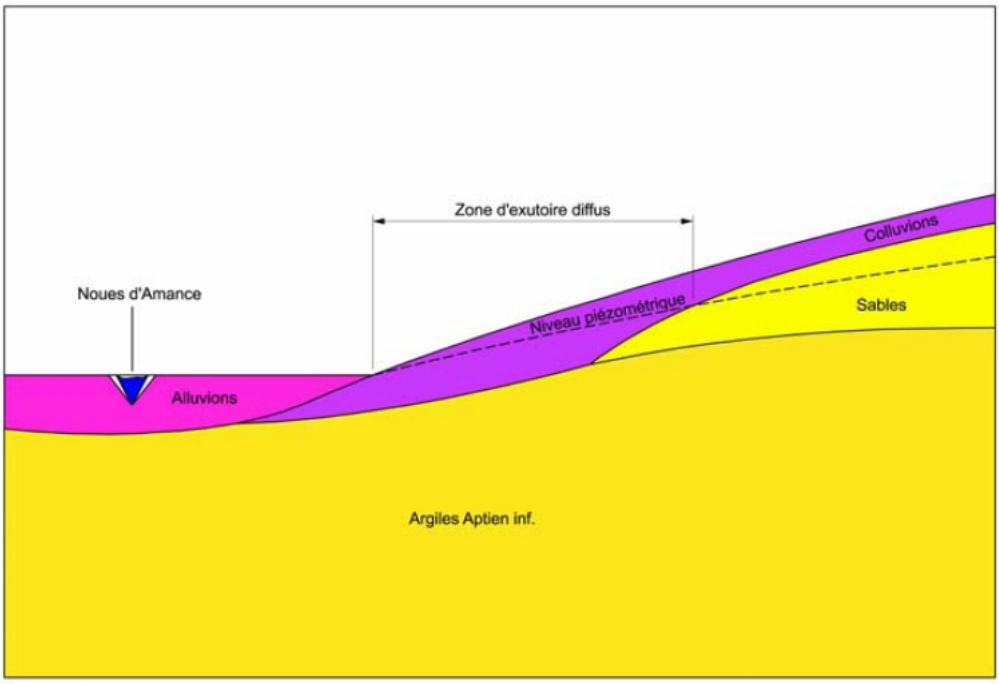


FIGURE 1.27 – Relation schématique entre la nappe des sables de l'Aptien supérieur et la rivière des Noues d'Amance (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

1.5.2.2 Suivi piézométrique du CSFMA

L'étude du comportement hydrodynamique des différents aquifères est réalisée à partir d'un réseau de piézomètres implantés au droit du site et dans ses environs, dans un rayon d'environ 5 km (cf. figure 1.28, *Philippot and Andra* (2006)). La majorité des forages intercepte la nappe des sables de l'Aptien supérieur puisqu'elle s'écoule sous la zone de stockage et qu'elle constitue une des voies potentielles de transfert des radioéléments et des toxiques chimiques. Les piézomètres implantés dans les nappes du Barrémien et de l'Hauterivien-Portlandien sont essentiellement destinés à s'assurer que, dans l'hypothèse d'une contamination de la nappe des sables de l'Aptien supérieur par des radioéléments, celle-ci n'atteigne pas ces deux aquifères. La puissance et la très faible perméabilité du substratum argileux de l'Aptien inférieur rendent toutefois ce scénario très improbable.

1.5.2.3 Recharge et écoulement dans la nappe aptienne

L'aire d'alimentation préférentielle de la nappe correspond à la zone d'affleurement des sables de l'Aptien supérieur située en périphérie de la butte du Pli. A l'état initial, certains travaux d'aménagements préexistants comme des fossés ou des pistes forestières pouvaient aussi constituer des zones d'alimentation de la nappe. Les observations faites au cours des terrassements généraux du site font également état du déversement d'une nappe perchée correspondant à un niveau sableux interstratifié dans les formations argileuses superficielles. Les fluctuations piézométriques de la nappe sous couverture argileuse sont amorties et retardées par rapport à celles que l'on peut observer en zone d'affleurement des sables aptiens. Ce phénomène s'explique par la transmission diffusive des ondes de pression depuis les zones de recharge (cf. figure 1.29). L'infiltration verticale y est limitée et dépendante de la répartition saisonnière des pluies. La recharge de la nappe s'effectue donc principalement au droit de la zone d'affleurement des sables de l'Aptien supérieur par infiltration de la pluie efficace, à laquelle s'ajoutent les eaux ruisselant depuis le sommet de la butte du Pli.

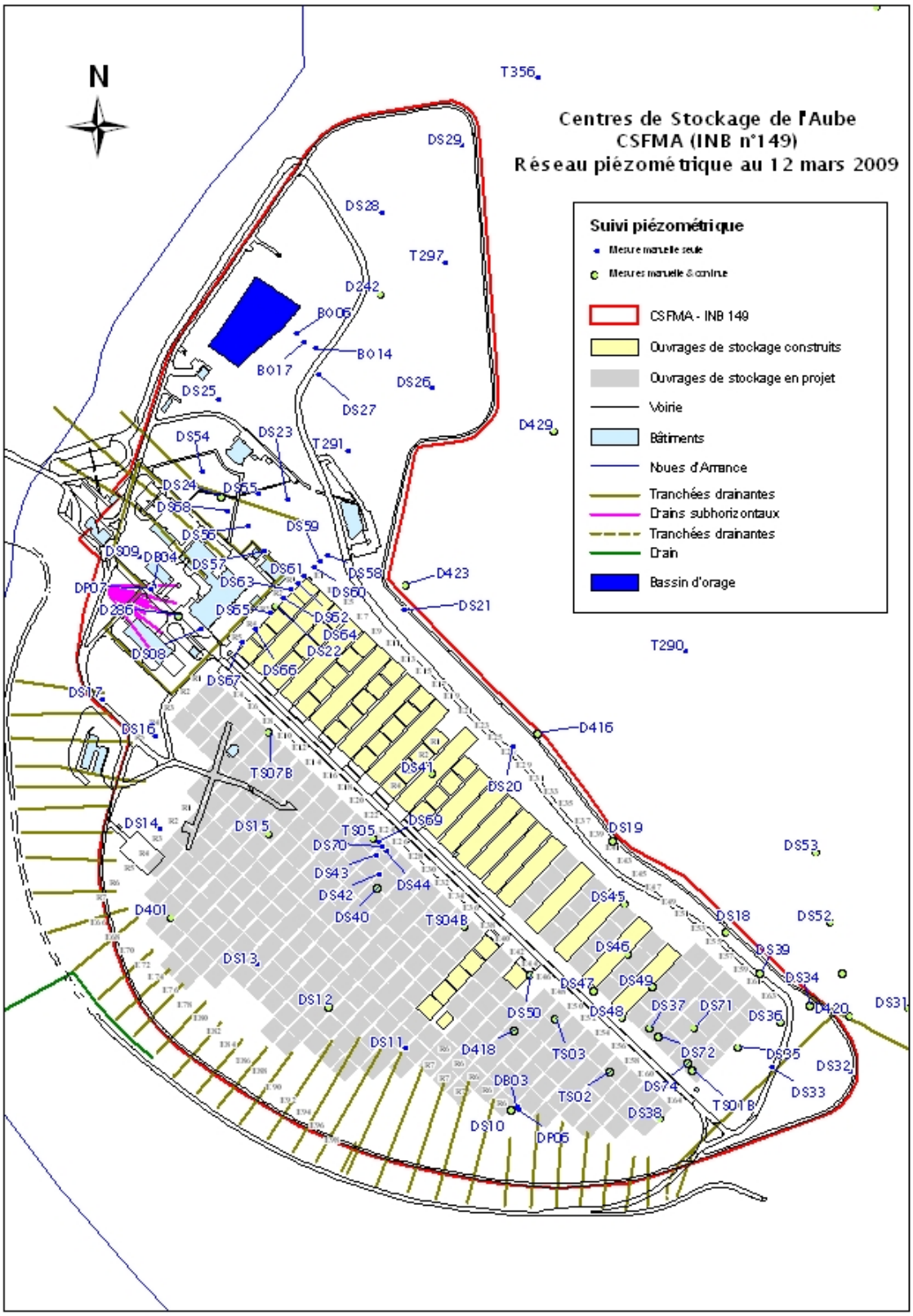


FIGURE 1.28 – Réseau piézométrique du CSFMA au 12 mars 2009.

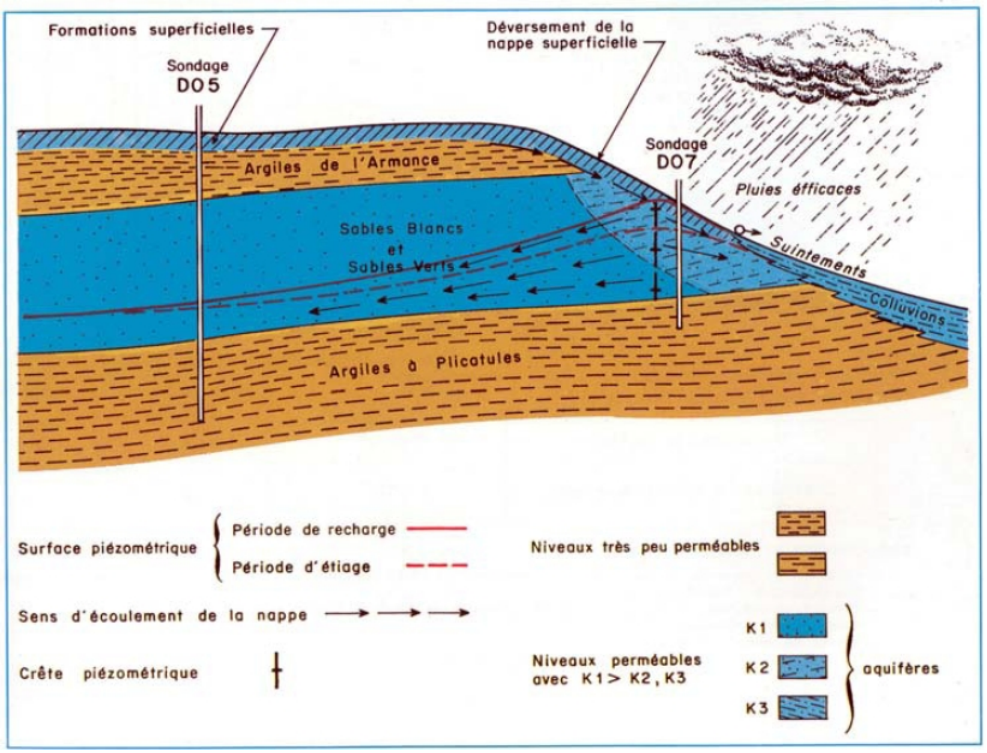


FIGURE 1.29 – Principe de fonctionnement de la nappe albo-aptienne (*in Kaelin* (1990)).

La construction du centre sur le site de la butte du Pli a réduit l'extension de la zone d'affleurement, notamment sur le pourtour Ouest et Sud-Ouest imperméabilisé par les aménagements et où des tranchées drainantes ont été disposées (cf. figure 1.28). En juillet 2002, une cartographie par sondages des formations superficielles localisées dans la zone boisée au Sud-Est du site a permis de définir plus précisément l'aire d'alimentation préférentielle de la nappe (cf. *Mathieu and Vettard* (2002)). A partir des observations de terrain (minéralogie, hydromorphie, couvert végétal), il apparaît que le faciès "sables blancs" de l'Aptien supérieur, tel que défini au paragraphe 1.4.4, n'affleure plus, à proprement parler, qu'à proximité immédiate de la limite Sud-Est du centre, sur une surface réduite d'environ 18 000 m^2. Le reste du secteur cartographié correspond à des sables silteux, plus ou moins argileux, et à des formations superficielles de type colluvions.

Les modalités de l'écoulement de la nappe dépendent principalement de la nature et de la géométrie de l'aquifère ainsi que des conditions d'infiltration. La zone d'affleurement des sables de l'Aptien supérieur est à l'origine de la crête piézométrique qui s'observe sur toute la bordure Sud et Sud-Ouest de la butte du Pli. Une faible proportion des écoulements est dirigée au Sud de cette crête en direction du ruisseau issu de l'étang des Cailles et vers l'étang de Villemaheu. La majorité des écoulements de la nappe est drainée au Nord et à l'Ouest par la vallée des Noues d'Amance. La carte piézométrique de la nappe en condition naturelle, avant le début des travaux d'aménagement du centre, est présentée sur la figure 1.30. Elle fait apparaître la crête piézométrique au Sud-Est du site ainsi que le drainage prononcé du talweg de la source de la Hache au Nord du site.

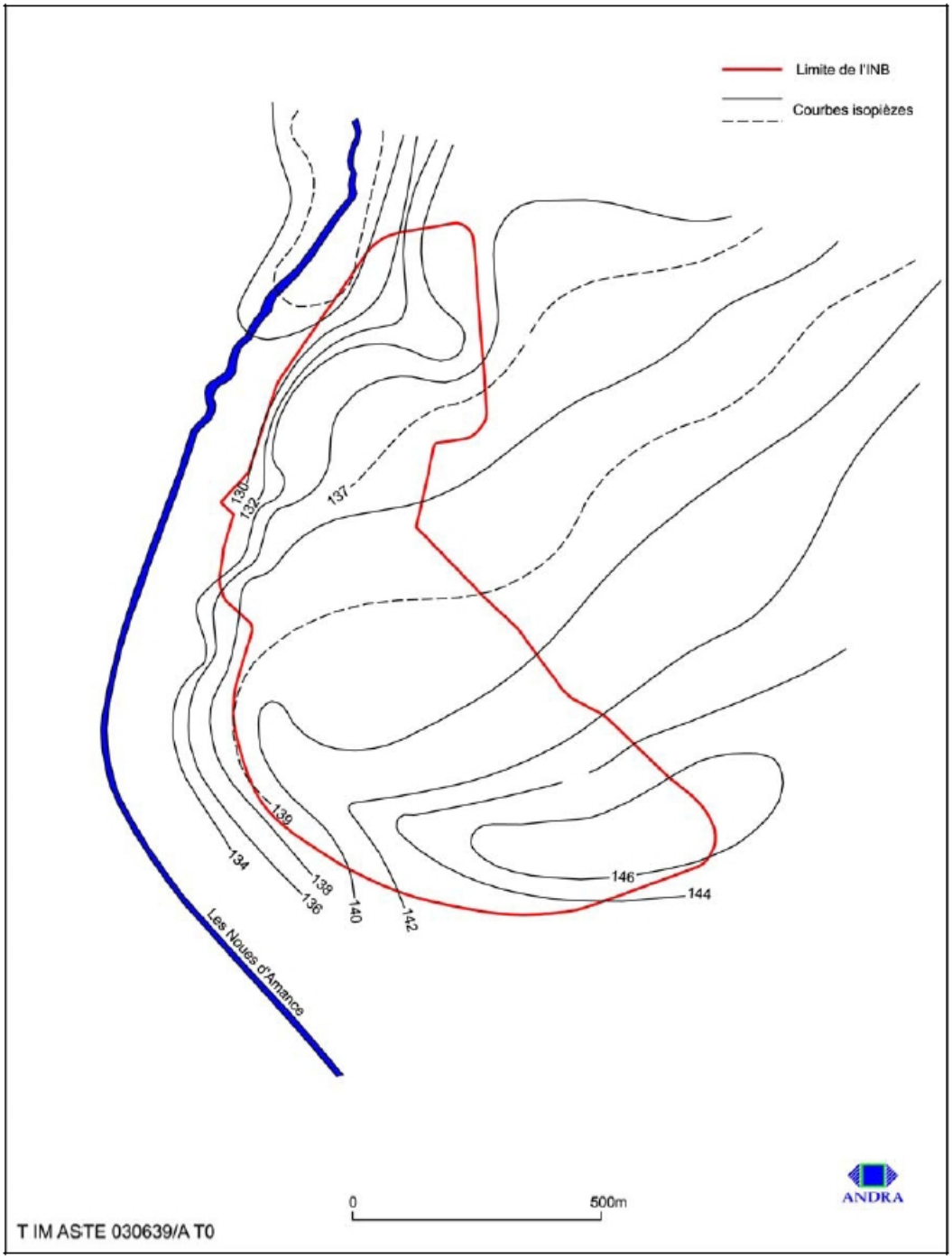


FIGURE 1.30 – Carte piézométrique de la nappe albo-aptienne avant construction du site, Hautes Eaux 1986 (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

1.5.2.4 Paramètres hydrodynamiques de la nappe aptienne

De nombreux essais de pompage ont été réalisés dans la nappe aptienne depuis 1985. Ils permettent de mesurer la perméabilité et le coefficient d'emmagasinement de la nappe aptienne sur le site, dans l'objectif d'utiliser ces paramètres pour la modélisation des écoulements souterrains. Le tableau présenté en annexe A.1 présente une synthèse des résultats obtenus lors des différents essais de pompage et les valeurs retenues pour le calage du modèle hydrodynamique de 1997. Les résultats des 40 sites jugés les plus représentatifs ont fait l'objet d'une analyse statistique :

- Perméabilité médiane relativement faible pour des sables ($1,6.10^{-5}\ m/s$) attribuée à la présence d'une fraction argileuse non négligeable.
- Coefficient d'emmagasinement médian de 1% également faible.

Les forts coefficients de dispersion (écart type / moyenne) des perméabilités (135%) comme des coefficients d'emmagasinement (109%) révélés par ces mesures traduisent l'hétérogénéité des sables aptiens et illustrent la difficulté d'extrapoler ces valeurs ponctuelles à l'ensemble du site.

1.5.3 Traçages *in situ*

Pour compléter les données relatives au fonctionnement de l'aquifère aptien, des traçages artificiels ont été réalisés au droit du centre et dans son environnement immédiat. Ces expériences permettent de préciser la vitesse et la direction réelle de l'écoulement ainsi que les effets de dispersion au sein de l'aquifère. Ces paramètres (vitesse moyenne de l'écoulement, porosité cinématique, dispersivités longitudinale et transversale) constituent des données d'entrée pour les modèles de transport, qui permettront notamment d'estimer la vitesse de migration des radionucléides dans la nappe, ainsi que l'étalement du panache de l'élément étudié dans l'espace et dans le temps sous l'effet de l'écoulement souterrain. Plusieurs opérations de traçage ont été réalisées lors des phases de reconnaissance du site, mais aussi après l'ouverture du centre, dans des conditions d'écoulement différentes :

- Ecoulement naturel (cf. tableau A.2 en annexe).
- Ecoulement forcé, radial convergent, avec un forage central de restitution avec pompage et des piézomètres d'injection autour de celui-ci (cf. tableau A.3 en annexe).
- Ecoulement influencé, avec un forage de restitution avec pompage et des piézomètres d'injection situés à plus grande distance, dans une zone subissant à la fois l'influence du pompage et du gradient hydraulique local (cf. tableau A.4 en annexe).

La dernière expérience de traçage réalisée sur le site a été effectuée en 2002-2003 par le Commissariat à l'Energie Atomique (cf. *Getto* (2003)). La zone qu'elle investigue, entre les piézomètres DS40, DS44 et TS05, sera également celle qui fera l'objet des prélèvements et des investigations *in situ* réalisés pendant le travail de thèse. Plusieurs doublets de piézomètres ont été étudiés (cf. figure 1.31), et différents traceurs injectés : des traceurs isotopiques stables de l'eau (deutérium, ^{18}O) servant de référence, des traceurs fluorescents (fluorescéine, rhodamine WT et amino G acide), des anions halogénures (iodure, bromure) et des cations (lithium, zinc sous forme chelatée ZnEDTA). L'espace entre les piézomètres (environ 22 m) a été ajusté pour s'adapter à l'échelle des filons clastiques pluridécamétriques et du maillage des modèles (cellules de 25 x 25 m).

Le débit de pompage dans le piézomètre TS05 est resté relativement constant durant toute l'expérience ($864\ L/h$), mais son rayon d'influence s'est trouvé limité aux forages DS43 et DS44 en raison de la remontée importante des eaux au cours de l'hiver 2002-2003 ayant entraîné une augmentation considérable du gradient hydraulique local. L'intervalle des valeurs des paramètres hydrodispersifs calculés dépend du traceur restitué et du doublet de piézomètres considéré. En effet, le doublet DS44-TS05 est parallèle à la direction du gradient hydraulique local, contrairement

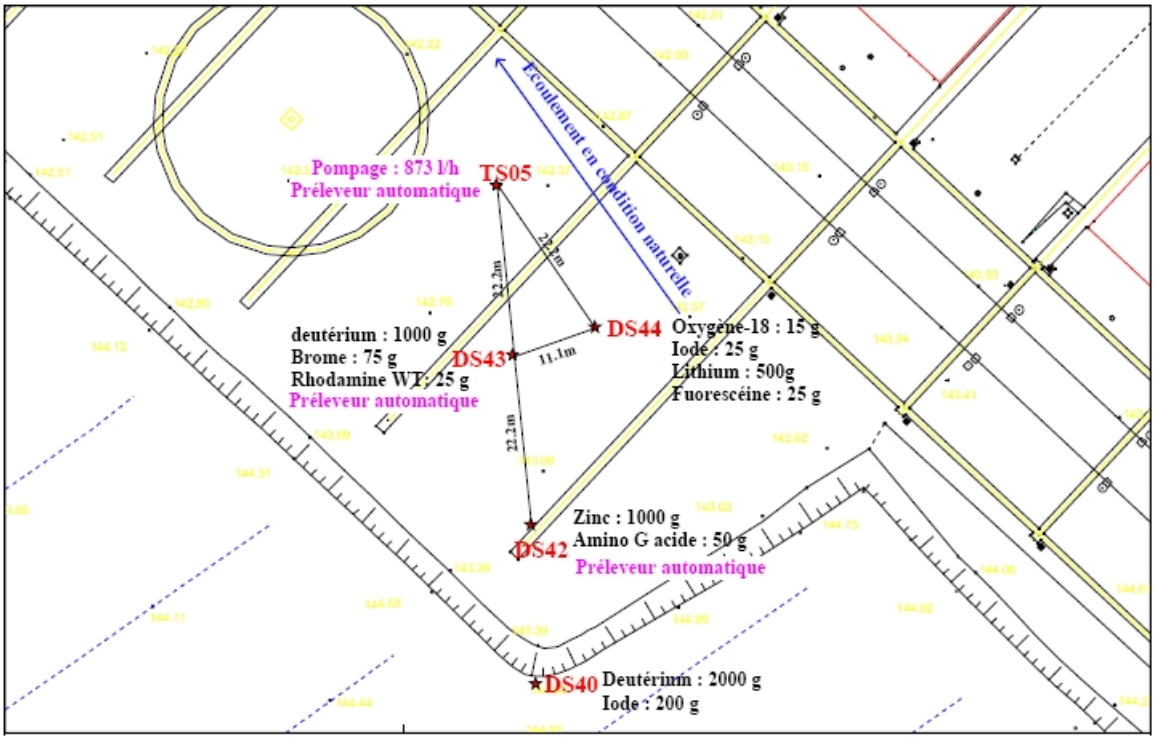


FIGURE 1.31 – Schéma de principe de l'opération de traçage géochimique réalisée de juillet 2002 à mars 2003 au droit de la plate-forme de stockage (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

au doublet DS43-TS05. Ainsi, le trajet suivi par les traceurs entre DS43 et TS05 est principalement imposé par le pompage en TS05 et le rabattement initial qu'il a créé. Les paramètres suivants ont été évalués par l'expérience :

- Vitesse moyenne de l'écoulement de $0,24\ m/j$ pour le doublet DS44-TS05, de $0,17\ m/j$ pour le doublet DS43-TS05.
- Dispersion longitudinale de de $1,5.10^{-3}\ m^2/j$ pour DS44-TS05, de $5.10^{-3}\ m^2/j$ pour DS43-TS05.
- Dispersivité de $0,01\ m$ pour DS44-TS05, de $0,03\ m$ pour DS43-TS05.
- Porosité cinématique de l'ordre de 25%.
- Restitution de l'iode (injectée en DS44) de l'ordre de 60%, du deutérium (injecté en DS43) de l'ordre de 50%, du brome (injecté en DS43) de l'ordre de 20% et du lithium (injectée en DS44) de l'ordre de 90%.
- Restitution du lithium avec un facteur retard de 2,4 indiquant une rétention dans l'aquifère.

L'analyse de l'ensemble des résultats des essais de traçage réalisés depuis 1986 montre la difficulté à déterminer la dispersivité et la porosité cinématique, qui dépend de la valeur de la vitesse de filtration prise en compte au point d'injection, pas forcément représentative du trajet parcouru par le traceur. Ainsi, certaines valeurs (porosité cinématique de moins de 10%, dispersivité de 30 m) sont pénalisantes pour l'évaluation de sûreté, mais peu réalistes. En se basant préférentiellement sur les derniers traçages réalisés, les valeurs suivantes ont été retenues pour l'analyse de sûreté réalisée en 2004 :

- Porosité cinématique de $22,5 \pm 3,9\ \%$.
- Dispersivité de $4,5 \pm 4\ m$ par mètre à parcourir, soit une dispersivité maximale de 0,5 à 10 m au regard des distances à parcourir au droit du site.

1.5.4 Modélisation hydrodynamique de la nappe aptienne

La modélisation du comportement hydrodynamique de la nappe des sables aptiens constitue un outil de prévision de l'évolution des écoulements de l'eau souterraine au droit et au voisinage du CSFMA pour la phase d'exploitation, mais aussi les phases de surveillance et de post-surveillance subséquentes. Les modèles, calés à partir des données acquises au cours des études de caractérisation du site, ont été utilisés pour répondre aux objectifs suivants :

- Fournir une bonne représentation des états successifs de la nappe à tous les stades du projet (état naturel, phase de travaux, phase d'exploitation, phases de surveillance et de banalisation) et d'estimer les niveaux des plus hautes eaux de la nappe à ces différents stades.
- Identifier les trajectoires d'écoulement, les exutoires et les débits associés.
- Apporter une aide par des simulations prévisionnelles de l'impact de certains aménagements sur le comportement hydrodynamique de l'aquifère.

L'équation générale de l'hydrodynamique résolue par les codes de calcul, appelée équation de la diffusivité (cf. équation 3.4) s'écrit de manière discrétisée en régime transitoire :

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(K_{xx}.\frac{\partial h}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(K_{yy}.\frac{\partial h}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(K_{zz}.\frac{\partial h}{\partial z}\right)=S_s.\frac{\partial h}{\partial t}+q_s \tag{1.1}$$

Avec :

- h, en m, la charge hydraulique, estimée par le modèle, validée par l'observation piézométrique.
- q_s, en s^{-1}, le flux volumétrique par unité de volume d'aquifère, représentant des entrées (recharge) ou sorties (écoulement dans un cours d'eau, infiltration verticale, limite physique du modèle ...) éventuellement imposées et déterminées par la modélisation hydrologique (cf. paragraphe 1.3.3).
- K_{xx}, K_{yy}, K_{zz}, en m/s, les composantes principales du tenseur des perméabilités du milieu poreux supposées parallèles aux axes x, y et z.
- S_s, en m^{-1}, le coefficient d'emmagasinement spécifique du milieu poreux.

Dans le cas d'un modèle bidimensionnel monocouche, avec un milieu isotrope et homogène, cette équation générale peut être résolue par la méthode des différences finies. Elle exprime alors l'équilibre des débits entre la maille de calcul et les quatre mailles adjacentes ($i =$ Nord, Sud, Est, Ouest) :

$$\sum_i T_i.[h_i - h(t)] + Rch.Srf + q = S.Srf.\frac{h(t)-h(t-\Delta t)}{\Delta t} \tag{1.2}$$

Avec :

- T_i, en m^2/s, le coefficient d'échange global entre deux mailles correspondant à la moyenne géométrique des transmissivités des deux mailles. La transmissivité de chaque maille représente le produit entre l'épaisseur de l'aquifère et la perméabilité.
- h_i, en m, la charge hydraulique de la maille voisine i à la date t.
- $h(t)$, en m, la charge hydraulique de la maille de calcul à la date t.
- q, en m^3/s, le débit prélevé ou injecté.
- Rch, en m/s, le flux de recharge.
- $Srf = \Delta x.\Delta y$, en m^2, la surface horizontale de la maille.

– S, sans unité, le coefficient d'emmagasinement. Selon l'état de la maille (en charge ou non), à chaque pas de temps de calcul Δt, le coefficient d'emmagasinement captif (lié à la compressibilité du milieu) ou libre est utilisé.

Le calcul hydrodynamique consiste à déterminer pour chaque pas de temps les charges hydrauliques en chaque maille du domaine modélisé, de façon à minimiser la somme des débits résiduels de chaque maille. Les étapes de la construction d'un modèle hydrodynamique avec l'introduction des différentes composantes du paramétrage sont détaillées sur la figure 1.32 avec une vue en coupe, ce qui permet d'expliciter les termes de l'équation d'équilibre des débits (1.2).

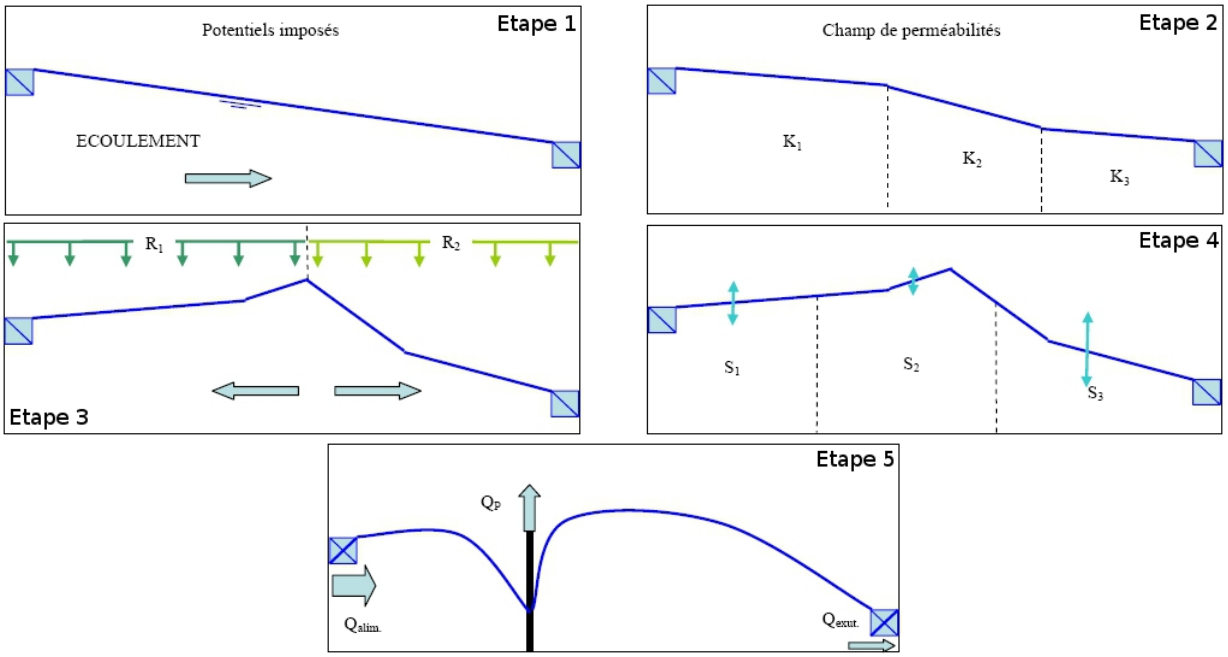


FIGURE 1.32 – Etapes de création du modèle hydrodynamique (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

1. Définition de l'extension géométrique du modèle : l'introduction de potentiels imposés aux limites du modèle définit une pente moyenne de la nappe.
2. Introduction d'un champ de perméabilités : la combinaison des deux premières étapes (pente moyenne et perméabilité) représente le terme $\sum_i T_i$ de l'équation (1.2), qui constitue le "débit de base" de la nappe.
3. Introduction de la recharge par zones : la recharge constitue le terme $Rch.Srf$ de l'équation (1.2). A cette étape, le calage des perméabilités du modèle est réalisé sur des états piézométriques permanents (cartes piézométriques basses-eaux par exemple).
4. Introduction d'un champ de coefficients d'emmagasinement : l'emmagasinement de la nappe est représenté par le terme $S.Srf$ de l'équation (1.2), qui constitue le débit de stockage ou déstockage de la nappe. A cette étape, le calage des coefficients d'emmagasinement est réalisé sur les fluctuations piézométriques en régime transitoire observées aux piézomètres de référence.
5. Introduction des débits (pompage, injection, débordements) : Le terme q de l'équation (1.2) représente les débits prélevés ou injectés dans la nappe. Le calage des variations piézométriques lors de pompages ou le calage des débits de débordement aux exutoires permet de valider les différents termes de débit du modèle.

La modélisation initiale de l'écoulement de l'eau souterraine dans l'aquifère des sables aptiens a été réalisée avec le code *MARTHE* (Modélisation hydrodynamique A maillage Rectangulaire en régime Transitoire pour le calcul Hydrodynamique des Ecoulements) en 1987-1988 (cf. *Kaelin* (1990)). En fonction des modifications du contexte hydrogéologique (lié à l'aménagement du centre) et de l'acquisition continue de données représentatives de différentes conditions climatiques, il a ensuite été actualisé à plusieurs reprises par l'Andra, en utilisant le logiciel *Winflow*, basé sur le code de calcul *MODFLOW* (cf. *Barthélémy et al.* (1998a), *Barthélémy et al.* (1998b), *Meurville* (2000a), *Meurville* (2000b)). Le modèle hydrodynamique, dont la dernière révision en profondeur date de 1997, fait actuellement l'objet d'une nouvelle actualisation, toujours dans le souci d'améliorer continuellement la représentation de l'hydrogéologie du site dans un but prédictif. Le maillage constitué comporte 3751 mailles carrées uniformes de 25 m de côté. Les figures 1.33 à 1.38 présentent la cartographie des différentes caractéristiques du modèle calé.

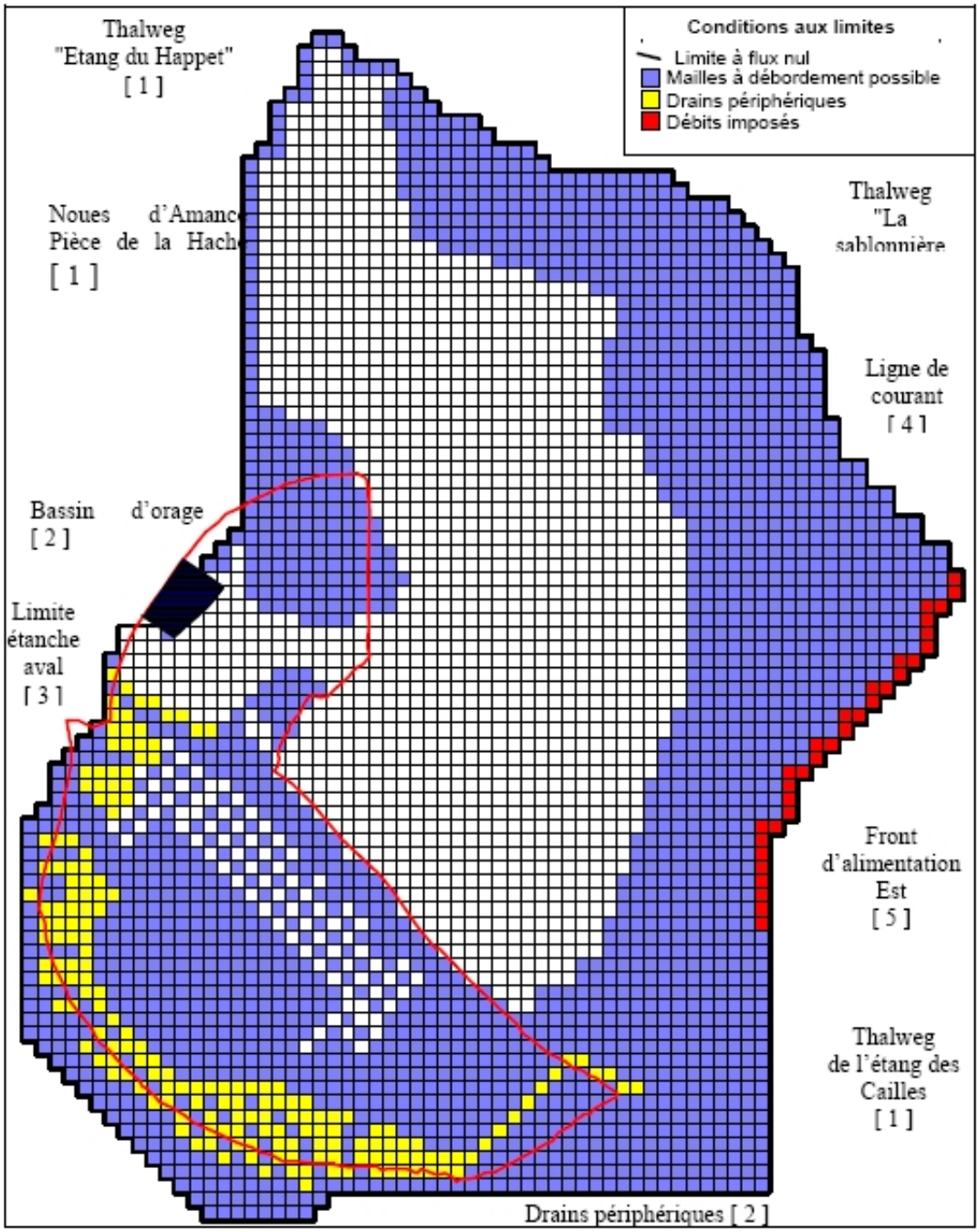


FIGURE 1.33 – Conditions aux limites du modèle 1997 (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

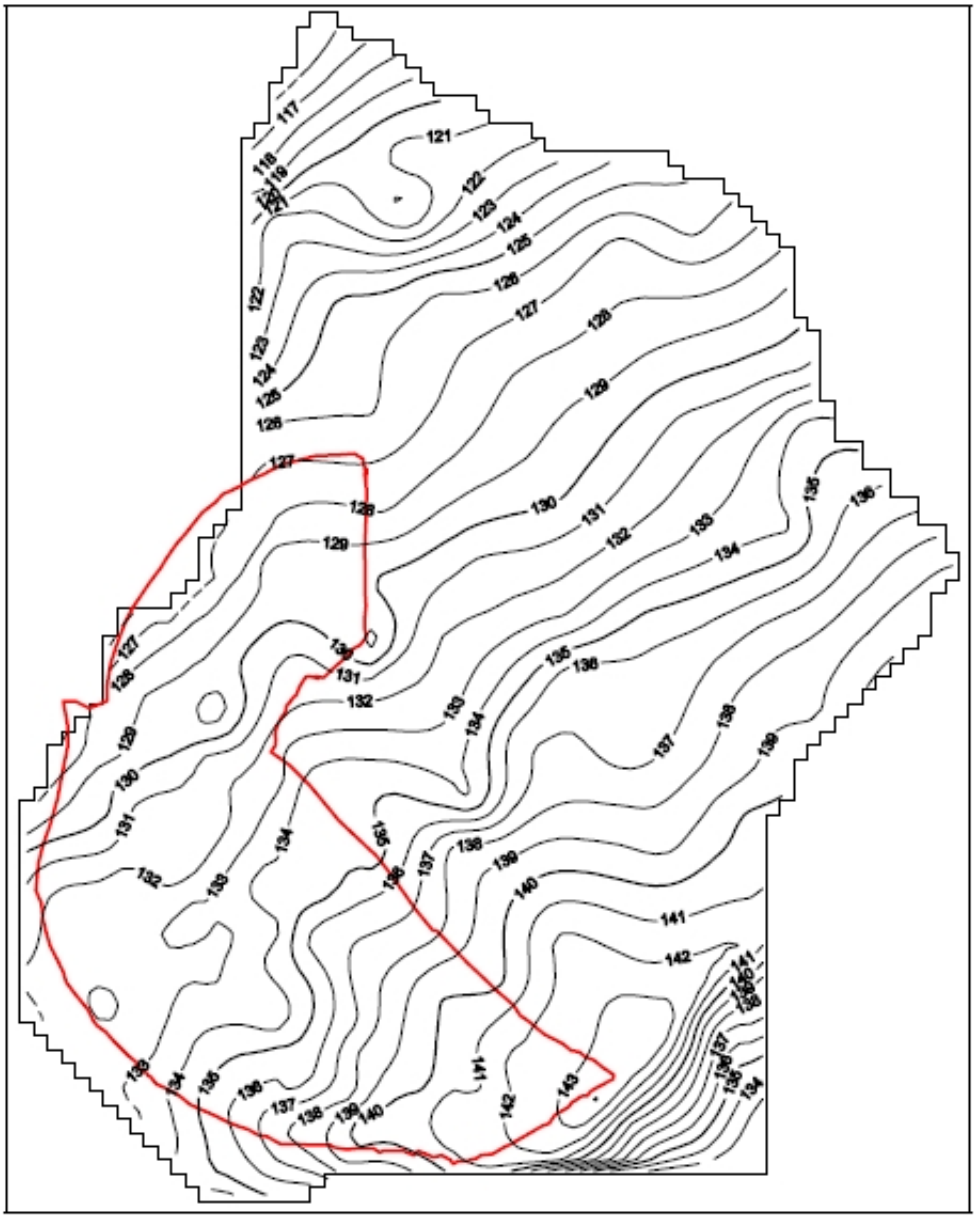


FIGURE 1.34 – Isohypses du substratum du modèle 1997 (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

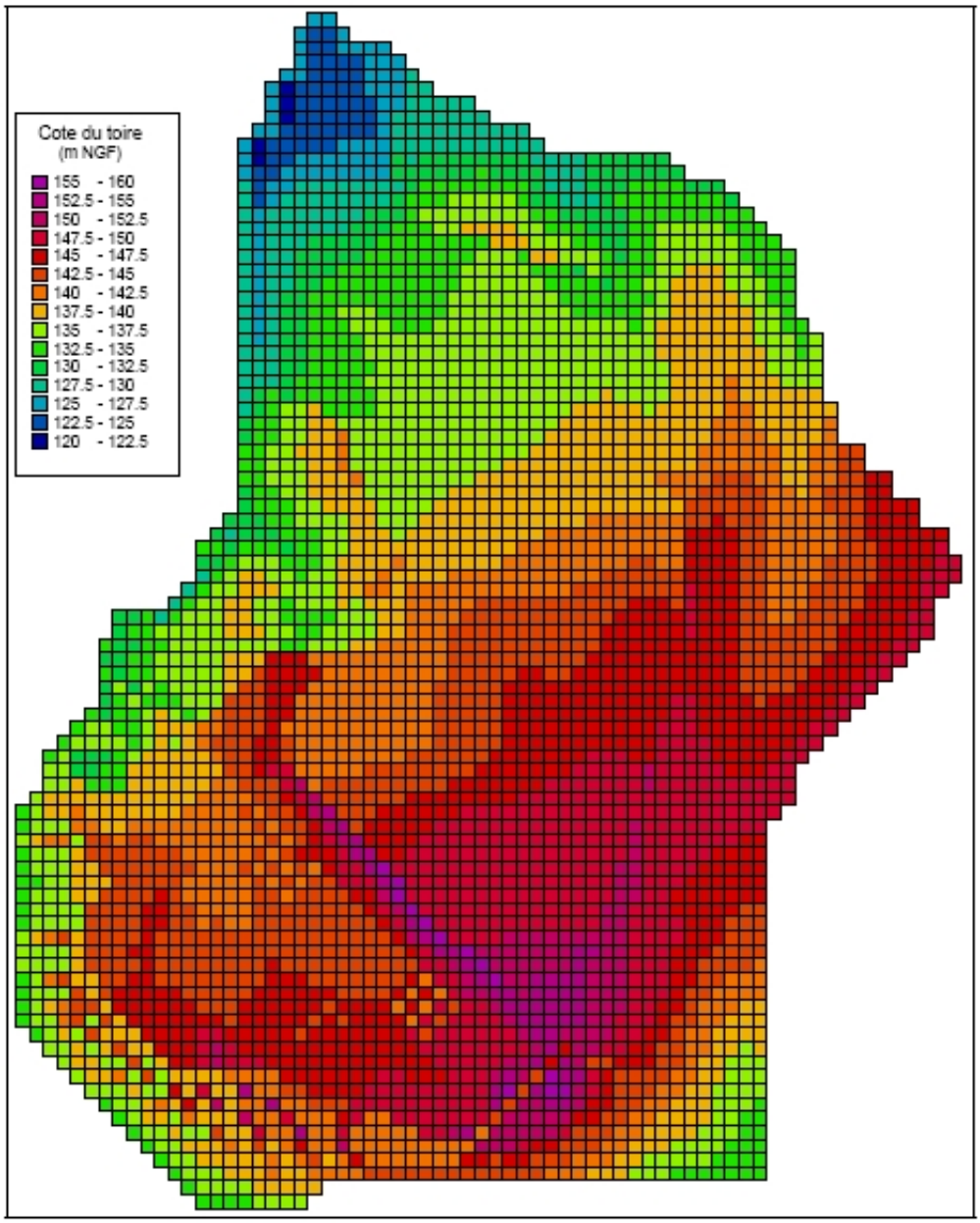


FIGURE 1.35 – Toit du modèle 1997, site aménagé (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

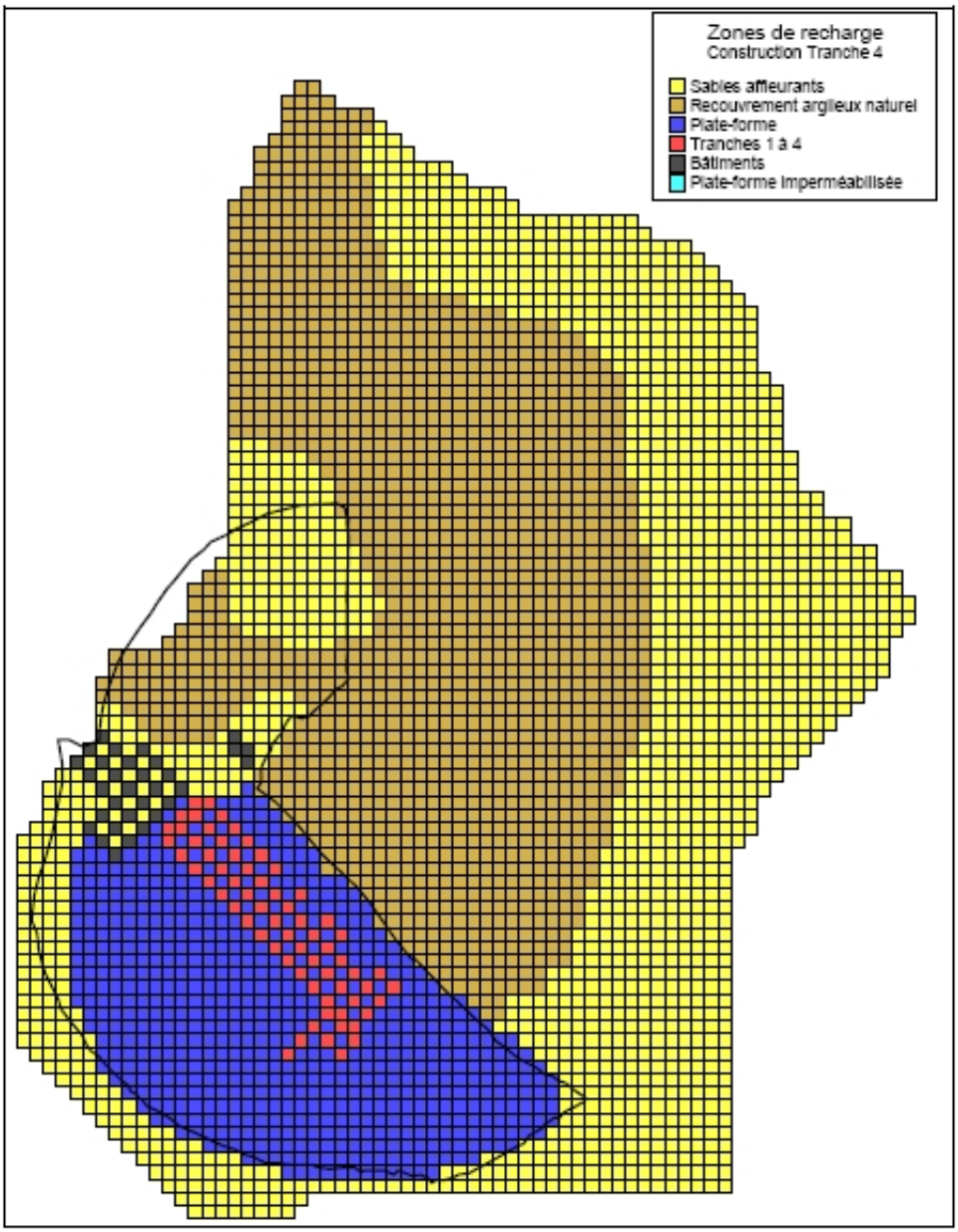


FIGURE 1.36 – Zones de recharge du modèle 1997, site aménagé (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

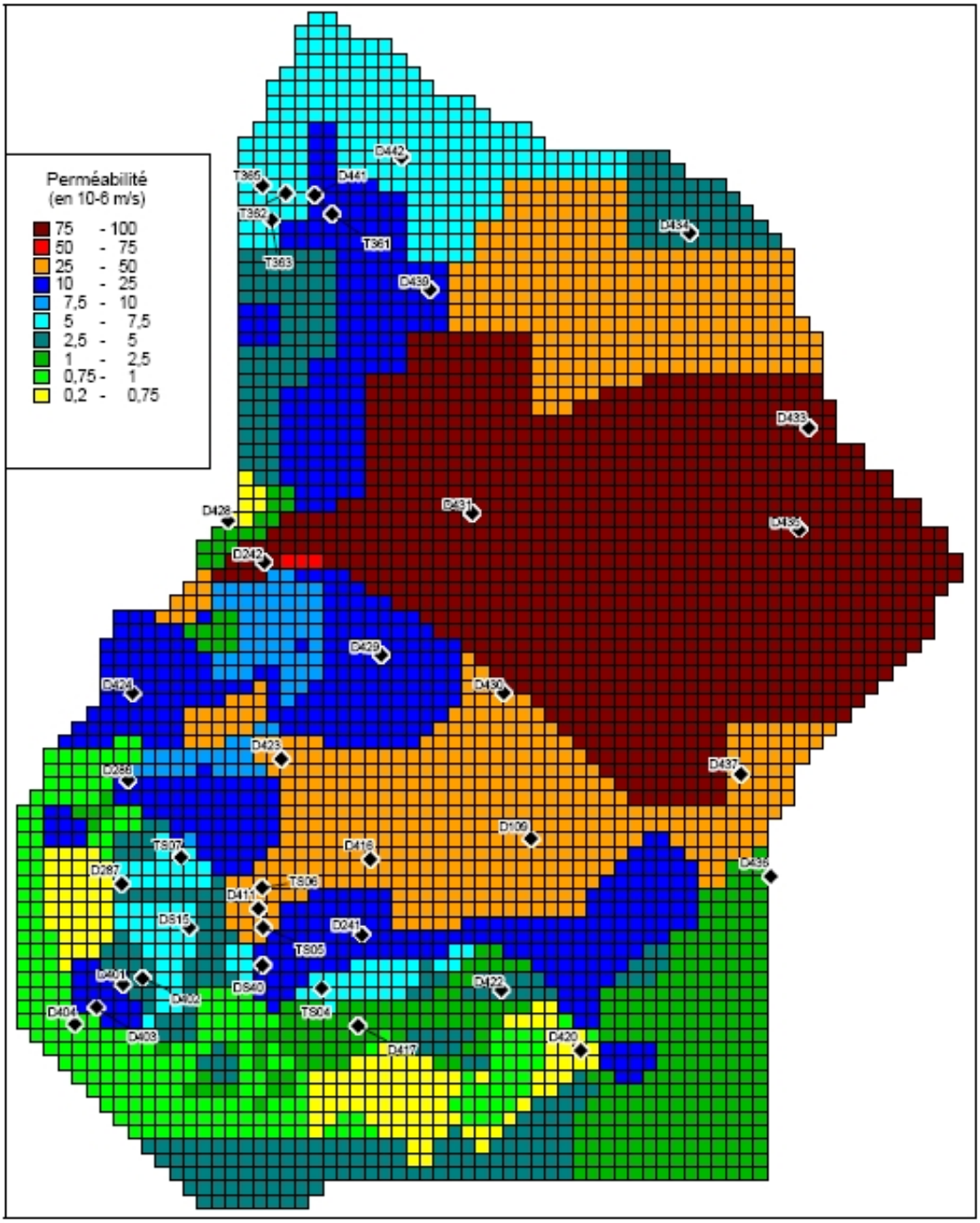


FIGURE 1.37 – Perméabilités du modèle 1997 (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

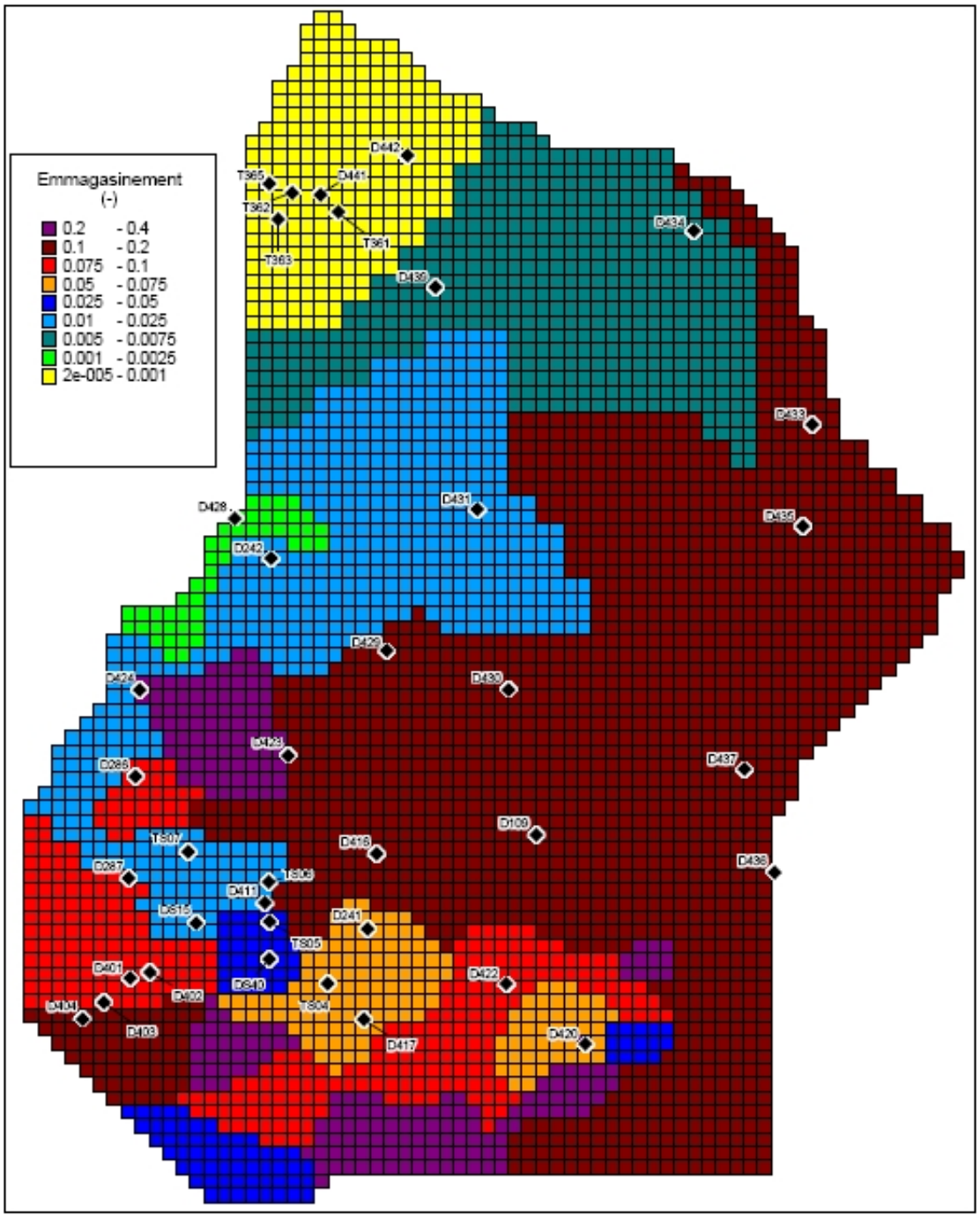


FIGURE 1.38 – Coefficients d'emmagasinement du modèle 1997 (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

1.6 Géochimie de l'Aptien supérieur

Les sables de l'Aptien supérieur présentent des caractéristiques aquifères qui en font la principale voie potentielle de migration des radionucléides et des toxiques chimiques depuis la base des ouvrages de stockage jusqu'à l'exutoire de la nappe, le ruisseau des Noues d'Amance. Les eaux de nappe ou de la rivière constituent pour les usagers locaux une réserve disponible et utilisable, en particulier au travers des pratiques agricoles comme l'irrigation.

Un élément peut être mobile et entraîné par l'eau s'il est présent en phase aqueuse. La mobilité de l'élément est alors fonction de la répartition de cet élément entre les différentes formes chimiques, dont certaines sont associées à des phases solides immobiles. Cette association à des phases solides provoque alors un retard à la migration de l'élément dans l'aquifère. Classiquement, ce retard est décrit par un simple coefficient de retard R, intégré à l'équation de transport (cf. équation (3.5)). Ce coefficient de retard est obtenu à partir de la mesure en statique, c'est-à-dire en réacteur fermé ("batch"), du coefficient de partage entre solide et solution Kd correspondant.

Cependant, si une telle approche expérimentale permet d'informer sur la distribution des espèces entre solides et solution, les études montrent également que les Kd sont sensibles aux variations de différents paramètres tels que le pH, la composition de l'eau ou la concentration de l'élément étudié dans le milieu. C'est pourquoi les mesures de Kd sur les sables de l'Aptien ont été complétées à partir de 2003 par des études géochimiques plus approfondies, étendues à un plus grand nombre d'éléments, dont les toxiques chimiques, avec pour objectif de vérifier la pertinence des valeurs retenues pour les calculs de sûreté (cf. *Montavon* (2004), *Montavon* (2009)). Ces études géochimiques ont donc porté sur les points suivants :

- La caractérisation géochimique de l'eau de la nappe et des sables aptiens.
- L'actualisation des valeurs des coefficients de distribution Kd dans les sables aptiens.
- L'évaluation du rôle de la matière organique dans le transport des radionucléides.
- La prise en compte des limites de solubilité qui seront traitées en analyse de sensibilité dans les calculs de sûreté.

1.6.1 Caractérisation géochimique des eaux de la nappe aptienne

Les caractéristiques physico-chimiques des eaux souterraines sont globalement marquées par une faible conductivité électrique (473 $\mu S/cm$ en moyenne) et un pH plutôt acide (5,4 à 6,8). De fortes variabilités spatiales et temporelles sont notées dans ces eaux (cf. *Altmann* (1994a), *Gallerand and Menut* (1996), *Bryselbout* (2006)).

Ainsi, les eaux de forage proches de la zone de recharge de la nappe sont marquées par une forte demande chimique en oxygène (DCO) et de fortes concentrations en fer, manganèse, aluminium, baryum, zinc, arsenic, cadmium, chrome, nickel et cobalt, ainsi que par des variations saisonnières importantes. Les points plus éloignés de la zone de recharge présentent une demande chimique en oxygène et des teneurs en éléments traces métalliques plus faibles. Les principales caractéristiques des eaux souterraines au droit du site sont résumées dans le tableau 1.5. On notera notamment la teneur moyenne en uranium naturel de 7,3 $\mu g/L$, une quantité significative pour un bruit de fond géochimique (de 10^{-3} à 1 $\mu g/L$ d'après *Garnier-Laplace et al.* (2001)) et du même ordre de grandeur quelle que soit la période de prélèvement.

Paramètre		Unité	Minimum enregistré	Moyenne du site	Maximum enregistré
Divers	pH	-	5,4	6,1	7
	Température	°C	4,9	12,4	21,3
	Conductivité	µS/cm	42,1	377	23300
	Force ionique	mol/L	$7{,}16.10^{-4}$	$6{,}41.10^{-3}$	0,40
	Potentiel oxydo-réduction	rH	24,8	56,2	174
	Matières en suspension	mg/L	0,5	29,9	81,3
	Carbone Organique Total (COT)	mgC/L	0,7	2,1	8,8
	Carbone Organique Dissous (COD)	mgC/L	0,9	2,7	5,8
	Oxygène dissous	mgO_2/L	2,6	5,8	9,0
	Oxydabilité	mgO_2/L	0,2	0,5	0,9
	Demande Chimique en Oxygène (DCO)	mgO_2/L	5	24,5	35,8
	Demande Biologique en Oxygène (DBO5)	mgO_2/L	< 2	2	2
	Azote Kjeldahl (NTK)	mgN/L	0,3	1,1	2,4
	Phosphore total (en PO_4)	mgP/L	0,1	1,1	2,7
	Détergents anioniques	µg/L	< 10	13,1	22,5
	Hydrocarbures totaux	µg/L	< 10	29,3	103
	Cyanure (CN-)	µg/L	< 5	6,9	10
Anions Majeurs	Fluorure (F^-)	mg/L	0,001	0,172	0,661
	Chlorure (Cl^-)	mg/L	1,1	16,2	150
	Sulfates (SO_4^{2-})	mg/L	0,1	38,6	389
	Nitrates (NO_3^-)	mg/L	0,1	6,13	82,5
	Hydrogénocarbonates (HCO_3^-)	mg/L	9,8	99	409
Cations Majeurs	Sodium (Na^+)	mg/L	0,43	11,2	238,7
	Potassium (K^+)	mg/L	0,07	3,92	55,1
	Magnésium (Mg^{2+})	mg/L	0,1	4,94	19,8
	Calcium (Ca^{2+})	mg/L	6	39	137,5
Cations Mineurs	Aluminium (Al)	mg/L	< 0,001	0,52	12
	Silicates (SiO_2)	mg/L	0,1	13,4	63,75
	Fer (Fe)	mg/L	0,01	6,29	112,4
	Béryllium (Be)	µg/L	< 10	10	10
	Bore (B)	µg/L	< 1	88,4	284
	Chrome (Cr)	µg/L	< 1	4,06	295
	Manganèse (Mn)	µg/L	< 1	948	17170
	Cobalt (Co)	µg/L	< 1	9,4	26
	Nickel (Ni)	µg/L	< 1	8,51	98
	Cuivre (Cu)	µg/L	< 1	4,15	31
	Zinc (Zn)	µg/L	< 1	55,8	582
	Arsenic (As)	µg/L	< 1	4,48	61
	Sélénium (Se)	µg/L	< 1	6,32	17
	Strontium (Sr)	µg/L	16	573	4778
	Cadmium (Cd)	µg/L	< 1	1,16	8
	Antimoine (Sb)	µg/L	< 5	9,45	11
	Baryum (Ba)	µg/L	6	63,8	235
	Mercure (Hg)	µg/L	< 0,1	0,4	0,5
	Plomb (Pb)	µg/L	< 1	2,24	68
	Uranium (U)	µg/L	< 1	13	170

TABLEAU 1.5 – Principales caractéristiques géochimiques des eaux souterraines (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1, actualisé avec les données recueillies depuis).

Par ailleurs, la pression de CO_2 équivalente représentant la concentration en carbonates dans la nappe est évaluée à 10^{-2}, une forte valeur, 25 fois supérieure à la pression de CO_2 atmosphérique (cf. *Gaucher et al.* (2003)). Cette valeur s'explique par l'existence d'un sol forestier dans la zone de recharge, où se produit la dégradation organique et la respiration des végétaux à l'origine de la production de CO_2. La pCO_2 calculée est en accord avec la teneur élevée en carbone organique. Cette caractéristique majeure de cet aquifère, mais plutôt classique dans les aquifères de sub-surface (cf. *Langmuir* (1997)), nécessite de réaliser certaines expériences sous atmosphère contrôlée (cf. *Montavon* (2004)).

Les coefficients de partage des radionucléides et des toxiques chimiques ont été déterminés dans les conditions du site. Les paramètres géochimiques susceptibles d'influencer la rétention de ces éléments dans la nappe sont :
- La concentration de l'élément dissous dans l'eau.
- Les paramètres influençant la solubilité de l'élément dans l'eau tels que le pH ou les concentrations en sulfates, carbonates, matières en suspension, matières organiques, oxydes de fer ou de magnésium.
- La présence d'éléments compétiteurs (l'ion calcium par exemple).

1.6.2 Caractérisation géochimique des sables aptiens

La formation de l'Aptien supérieur dans laquelle circule la nappe est constituée de sables quartzeux et glauconieux meubles, une formation décrite d'un point de vue minéralogique et granulométrique au paragraphe 1.4.4. La composition chimique des surfaces des matériaux géologiques est contrôlée par les phénomènes diagénétiques, les réactions de précipitation/dissolution, d'altération, et par l'action des micro-organismes. Les précédentes études réalisées par l'Andra ont montré que les grains minéraux sont le plus souvent recouverts d'une pellicule de surface spécifique élevée, à grain fin et peu cristallisée. Les pellicules d'oxydes de fer, d'alumine et de titane rencontrées à la surface des argiles et d'autres solides déterminent les propriétés adsorbantes de la plupart des phases solides naturelles, même si elles ne représentent qu'une fraction minime de la composition globale de la phase solide.

Les échantillons de sable aptien sur lesquels ont été réalisées des études minéralogiques ont été prélevés lors de campagnes de carottage en phase de caractérisation du site et dans le cadre des programmes d'acquisition de valeurs de coefficients de partage pour la modélisation des transports dans la nappe qui ont été conduits par la suite. Les résultats montrent que ces échantillons présentent des caractéristiques géochimiques et minéralogiques homogènes, quel que soit le lieu et la profondeur de prélèvement, avec une présence largement majoritaire de quartz, comprise entre 83 et 93%. Les autres phases identifiées et susceptibles d'influencer le transport de radionucléides et de toxiques chimiques sont :
- Une fraction argileuse comprise entre 6 et 17%, essentiellement constituée d'une illite (principalement de la glauconite), mais aussi de kaolinite et de smectite.
- Des oxydes métalliques (fer et manganèse), estimés à 0,2% en masse.
- De la matière organique, présente sous forme de substances humiques (acides fulviques et humiques, 63%) et de substances hydrophiles (37%) (cf. *Montjotin et al.* (1993), *Montjotin* (1996), *Montavon* (2004)).

La surface spécifique des sables aptiens est comprise entre 6,4 et 14,7 m^2/g. La bonne corrélation entre la proportion de la fraction argileuse et la surface spécifique mesurée témoigne d'une nature similaire, les échantillons se différenciant principalement par leur taux de quartz. Celui-ci

contribue peu à la surface spécifique mesurée ($< 1\ m^2/g$), alors que les surfaces spécifiques des argiles peuvent approcher la centaine de m^2/g.

La capacité d'échange cationique (CEC) est relativement faible, comprise entre 2,5 et 4,7 mEq/100g. Le calcium représente l'essentiel des cations échangeables.

Les précédentes études réalisées sur le site ont mis en évidence des concentrations importantes en fer dissous dans les eaux de la nappe aptienne, illustrant la dynamique élevée des processus de précipitation et de dissolution des phases solides d'oxydes ferriques. La succession de ces séquences de précipitation/dissolution conduit à la formation de phases amorphes à surface spécifique élevée déposées à la surface des sédiments (cf. *Altmann* (1993)). Le fort pouvoir adsorbant de ces oxydes et hydroxydes a été démontré à de nombreuses reprises dans les conditions de pH de l'aquifère aptien.

1.6.3 Observation d'une fraction colloïdale

Deux types de colloïdes ont été identifiées dans le système aptien : les colloïdes d'argile et les substances humiques (cf. *Montavon* (2004)). L'existence suspectée de colloïdes de fer n'a par contre pas été démontrée. Suivant la porosité du milieu et la capacité de rétention des colloïdes vis-à-vis des éléments d'intérêt, l'impact des colloïdes sur la mobilisation des éléments d'intérêt sera plus ou moins important.

1.6.4 Mesure expérimentale des Kd du sable aptien

La mesure du coefficient de distribution Kd d'un élément repose sur la mise en contact d'une solution contenant l'élément considéré avec les phases solides du milieu, jusqu'à atteinte d'un état d'équilibre stationnaire. Par définition, le Kd est le rapport des concentrations de l'élément étudié dans les phases solides (C_s) et dans la phase liquide (C_l). Il s'exprime ainsi :

$$Kd = \frac{C_s}{C_l} \cdot \frac{L}{S} = \frac{C_0 - C_l}{C_l} \cdot \frac{L}{S} \tag{1.3}$$

Avec :
- C_0, la concentration initiale de l'élément d'intérêt en solution (en mol/L).
- L, le volume de solution (en mL) dans le réacteur.
- S, la masse de solide (en g).

L'unité du coefficient de sorption Kd est donc le mL/g.

De nombreuses études déterminant l'origine des radionucléides et des toxiques chimiques (cf. *Bryselbout and Philippot* (2003)) et mesurant expérimentalement leur sorption (cf. *Altmann* (1994b), *Tevissen* (1996), *Almaric and Baranger* (1997), *Altmann and Le Hecho* (1997)) ont été réalisées sur le site avant 2003. Des modélisations de la sorption (cf. *Altmann* (1993), *Giffaut* (2004)) et un modèle couplé géochimie-transport (cf. *Altmann and Kervevan* (1994)) ont également été élaborés.

Trois approches ont été développées pour l'actualisation des données de rétention chimique à partir de 2003 (cf. *Montavon* (2004), *Montavon* (2009)) :
- Réaliser des mesures de partage en "batch" pour les conditions jugées les plus représentatives des équilibres eau / roche du site.
- Réaliser des mesures lors d'expériences en colonne, de façon à atteindre des rapports eau / roche plus représentatifs et à vérifier la réversibilité des processus en système dynamique.

– Réaliser une analyse de sensibilité aux paramètres solides et aqueux afin de mieux évaluer la variabilité des coefficients de partage et de dresser des tendances cohérentes.

Des analyses de sensibilité en fonction de la composition de l'eau, des phases solides et de la concentration de l'élément d'intérêt ont été réalisées. Le tableau 1.6 présente les valeurs de Kd retenues dans l'analyse de sûreté du site.

La régulation de Na et K, deux cations majeurs, devrait être plutôt contrôlée par la dilution isotopique que par la sorption. Aucune valeur de Kd n'est donc proposée, et la solubilité des sels sodiques et potassiques est considérée infinie. Un coefficient de rétention nul est également appliqué à Ru, dont la régulation est également principalement contrôlée par la dilution isotopique.

Elément	Kd (en mL/g)	Incertitude (en mL/g)	Référence
Ag	770	230	*Gaucher et al.* (2003)
Am	1700	500	*Tevissen* (1996)
As	17	10	*Montavon* (2009)
Be	15	5	Analogie avec Sr
Bi	13 900	3 400	*Montavon* (2009)
C	0	-	Estimation
Ca	100	20	*Altmann and Le Hecho* (1997)
Cd	410	230	*Montavon* (2004)
Cl	0	-	
Co	60	20	Analogie avec Ni
Cr(VI)	0,1	0,5	*Montavon* (2004)
Cr(III)	800	350	*Montavon* (2004)
Cs	100 - 1500	cf. écart	*Altmann and Le Hecho* (1997)
Fe	1730	720	*Montavon* (2009)
Hf	6700	3600	*Montavon* (2009)
Hg	4050	1750	*Montavon* (2004)
$CH_3 - Hg$	27	14	*Montavon* (2004)
^3H	0	-	

Elément	Kd (en mL/g)	Incertitude (en mL/g)	Référence
I	0,15	0,85	*Montavon* (2004)
Mn	16	11	*Montavon* (2009)
Mo	0,0	0,8	*Altmann and Le Hecho* (1997), *Gaucher et al.* (2003), *Montavon* (2009)
Nb	1000	500	*Almaric and Baranger* (1997)
Ni	60	20	*Altmann and Le Hecho* (1997)
Np	35	10	*Tevissen* (1996)
Pb	5000	2000	*Montavon* (2004)
Pd	500	300	*Almaric and Baranger* (1997)
Pt	920	250	*Montavon* (2009)
Pu	3000	1000	*Tevissen* (1996)
Sb	100	30	*Gaucher et al.* (2003), *Montavon* (2004)
Se	0,0	0,3	*Montavon* (2009)
Sm	1700	500	Analogie avec Am, *Tevissen* (1996)
Sn	26 000	10 000	*Tevissen* (1996)
Sr	15	5	*Altmann and Le Hecho* (1997)
Tc(VII)	0,5	0,5	*Montavon* (2004)
Tl	130	10	*Montavon* (2009)
U(VI)	450	150	*Montavon* (2004)
Zr	18 000	5000	*Almaric and Baranger* (1997)

TABLEAU 1.6 – Valeurs des Kd des sables aptiens recommandés pour les calculs de sûreté du CSFMA de 2004 (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1 et *Montavon* (2009)).

1.7 Conclusion

La figure 1.39 synthétise schématiquement les données présentées dans ce premier chapitre.

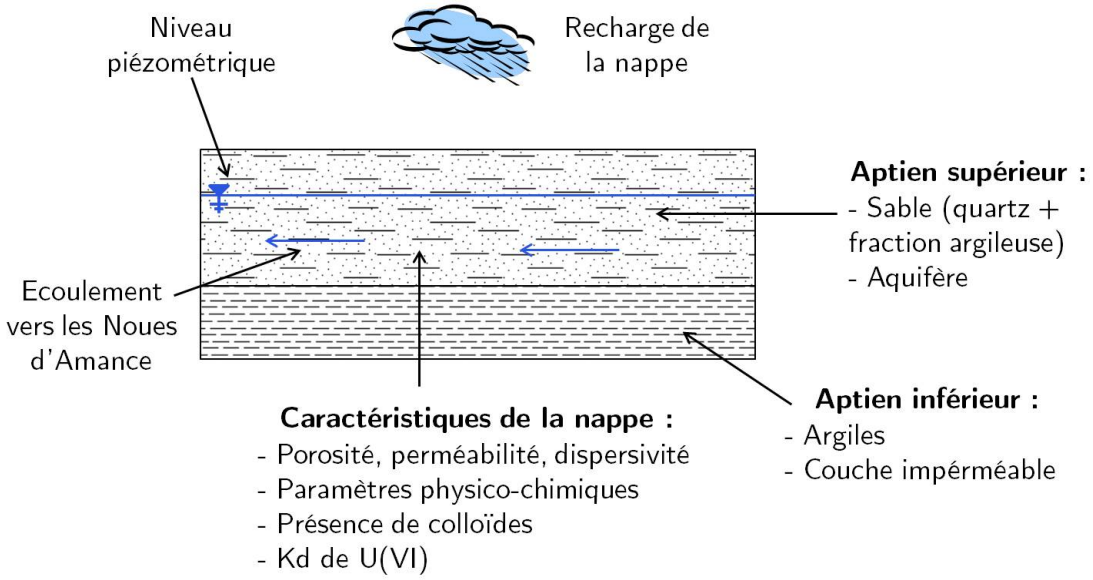


FIGURE 1.39 – Synthèse des données acquises dans le chapitre 1.

Chapitre 2

Caractérisation physico-chimique du système

2.1 Introduction

Avant d'étudier la problématique de la rétention de l'Uranium(VI) dans la nappe aptienne, et, en particulier, l'interaction de celui-ci avec les colloïdes, il convient de caractériser au mieux les différentes phases observées dans la nappe aptienne. Ainsi, ce chapitre complète les données bibliographiques présentées dans les paragraphes 1.4.4 et 1.6 par une étude précise de chacune des phases du système identifiées, soit :

- L'eau de la nappe aptienne.
- Les différentes phases du sédiment : fraction majoritaire quartzeuse, fraction argileuse et éléments lourds.
- Les différents colloïdes identifiés : colloïdes d'argile et de Matière Organique Naturelle.

Après la présentation de la méthode de prélèvement des échantillons, les différentes méthodes et techniques employées pour séparer et caractériser les différentes phases d'étude sont mises en avant dans ce chapitre, au fur et à mesure de l'étude : chromatographie ionique, ICP-MS, mesure de COT, conductimétrie, quartage, stéréomicroscopie, microscopie électronique à balayage et en transmission, densimétrie, analyse thermo-gravimétrique, diffractométrie de rayons X, mesure de la surface spécifique par BET, spectrométrie infrarouge, mesure de la capacité d'échange cationique, étude granulométrique, LIBD (Laser Induced Breakdown Detection), ESI-MS et spectroscopie MEEF (Matrice d'Excitation et d'Emission de Fluorescence).

2.2 Caractérisation de l'eau de la nappe aptienne

2.2.1 Prélèvement de l'échantillon d'étude

2.2.1.1 Choix du piézomètre

Le prélèvement d'eau a été réalisé au niveau du piézomètre DS69, tout comme l'échantillonnage du sable (cf. paragraphe 2.3.1.3) afin de travailler avec une eau la plus en équilibre possible avec le sédiment prélevé. Les caractéristiques du piézomètre DS69 sont les suivantes, les mesures de profondeur étant relatives au sommet du tube :

- Coordonnées Lambert 1 : $X = 773016,14\ m$ et $Y = 79869,06\ m$
- Cote NGF terrain naturel : $Z_{TN} = 142,53\ m$
- Cote NGF repère : $Z_{rep} = 143,02\ m$
- Cote NGF fond de l'ouvrage : $Z_{fond} = Z_{TN} - 10 = 132,53\ m$
- Niveau d'eau statique le 03/12/2007 à 14 h : $NP = 2,92\ m$
- Cote NGF niveau statique : $Z_{ns} = Z_{rep} - NP = 140,10\ m$
- Hauteur de la colonne d'eau : $e_{piezo} = Z_{ns} - Z_{fond} = 7,57\ m$
- Diamètre intérieur de la crépine : $d = 114\ mm$
- Volume d'eau dans l'ouvrage : $V = \frac{\Pi\,.d^2\,.e_{piezo}}{4} = 77,3\ L$
- Cote NGF base des sables aptiens : $Z_{base} = Z_{TN} - 9,2 = 133,33\ m$
- Epaisseur de la nappe aptienne le 03/12/2007 : $e = Z_{ns} - Z_{base} = 6,77\ m$
- Hauteur zone crépinée (slot 1,50 mm) : 7 m (3 à 10 m)
- Remplissage forage sur zone crépinée : Graviers de Silacq, diamètre 0,70 à 1,20 mm, volume 0,26 m^3

2.2.1.2 Pompage *low-flow*

Afin d'améliorer la représentativité de l'échantillon d'eau (cf. *Dubearnes and Schmitt* (2005)), un pompage *low-flow* a été réalisé lors du prélèvement. Cette méthode décrite par *Puls and Paul* (1995) et *Puls and Barcelona* (1996) présente l'avantage de minimiser la perturbation créée par le pompage. Dans notre cas, elle permet d'éviter la mobilisation d'éléments colloïdaux qui seraient arrachés au sédiment par la force du pompage.

Le débit de pompage a été préalablement calculé avec pour critère principal de limiter le rabattement à 0,1 m durant toute la durée du prélèvement. Le pompage a été effectué au milieu de la tranche d'eau, soit 6,3 m en-dessous du repère constitué par le sommet du capot du piézomètre ($Z_{rep} - NP - \frac{e}{2} = 6,3\ m$).

En appliquant l'approximation logarithmique de Jacob au niveau du forage (cf. *de Marsily* (1981)), on peut estimer le rabattement dans le piézomètre causé par le prélèvement en fonction du débit et du temps de pompage :

$$s = \frac{Q}{2\,\Pi\,K\,e}\ Log\left(\frac{1,5\sqrt{\frac{K\,t}{S_s}}}{r_0}\right) \tag{2.1}$$

Avec :

- Rayon du piézomètre : $r_0 = 0,067\ m$
- Perméabilité : $K = 1,4$ à $2,5.10^{-5}\ m/s$ (cf. *Lavie and Soncourt* (1997))
- Coefficient d'emmagasinement spécifique : $S_s = 2$ à $3,5.10^{-2}\ m^{-1}$ (cf. *Lavie and Soncourt* (1997))
- Epaisseur de l'aquifère aptien : $e = 6,77\ m$
- Débit de pompage : Q à déterminer.

Temps de pompage (min)	Débit instantané (L/min)	Niveau piézo. (m)	pH	Température (°C)	Conductivité (µS/cm)	Alcalinité (mg/L)	Alcalinité (digits)
Moyenne	0.825	2.98	6.93	12.6	239	97.2	243
Ecart-type	0.218	0.02	0.08	0.4	3	2.3	6

TABLEAU 2.1 – Synthèse des paramètres suivis pendant le pompage.

– Temps de pompage : t, déterminé par le débit Q et le volume prélevé V.

On se place dans le cas pessimiste : perméabilité et coefficient d'emmagasinement spécifique minimaux, nécessité de purger trois fois la totalité du volume d'eau contenu dans le piézomètre (environ 78 L) et dans le massif filtrant (environ 52 L, en considérant une porosité efficace de 20% pour le gravier utilisé) avant le prélèvement de l'échantillon de 210 L, soit un total de 600 L prélevés. Le débit optimal nous permettant de limiter le rabattement à 0,1 m dans ces conditions est $Q = 0,7\ L/min$.

2.2.1.3 Purge de l'ouvrage

Afin de s'assurer de la représentativité de l'échantillon d'eau prélevé, le piézomètre a été purgé avant l'échantillonnage proprement dit. Les paramètres physico-chimiques suivants ont été contrôlés :
- Débit instantané.
- Niveau piézométrique.
- pH ($\pm\ 0,1$, cf. *Puls and Paul* (1995)).
- Température.
- Conductivité ($\pm\ 3\%$, cf. *Puls and Paul* (1995)).
- Alcalinité.

L'échantillonnage nécessitait que les paramètres physico-chimiques soient stabilisés, *i.e.* que l'on ait enregistré trois mesures identiques consécutives, à l'écart toléré près, et simultanément pour les deux paramètres clés. Devant la stabilité immédiate de ces paramètres, il a été décidé de purger au moins une fois le volume d'eau dans le piézomètre et dans le massif filtrant (130 L). La purge a commencé le 03/12/2007, a duré 3 h pour un volume pompé de 125 L, et a été poursuivie le 04/12/2007 au matin pendant 95 min pour un volume pompé de 75 L. Le suivi physico-chimique a été poursuivi tout au long du prélèvement, le pH-mètre et le conductimètre ayant été étalonnés chaque jour. La mesure d'alcalinité est effectuée avec un kit de mesure d'alcalinité Hach contenant 13 mL d'acide sulfurique à 1,6 mol/L, 13 mL d'acide sulfurique à 0,16 mol/L (utilisé pour les mesures sur site), de l'indicateur en poudre de phénolphtaléine, et de l'indicateur en poudre vert de bromocrésol - rouge de méthyle.

2.2.1.4 Suivi des paramètres physico-chimiques

Le tableau 2.1 présente la moyenne des mesures physico-chimiques effectuées tout au long du pompage en DS69. L'ensemble du suivi est présenté en annexe dans les tableaux B.1 et B.2.

On notera que malgré des variations fréquentes du débit instantané, le rabattement a toujours été limité à moins de 0,1 m et les paramètres physico-chimiques mesurés sont restés stables. On notera que le pompage a été stoppé à plusieurs reprises le 04/12 : deux fois pour faire le plein d'essence du groupe électrogène, à $t_0 + 80\ min$ et $t_0 + 400\ min$, et deux fois suite à un arrêt brutal du groupe électrogène à $t_0 + 446\ min$ et $t_0 + 492\ min$.

2.2.1.5 Echantillonnage

L'échantillonnage proprement dit a commencé le 04/12 à $t_0 + 115\ min$. Quatre bidons de 50 L ont d'abord été remplis, puis deux flacons de 5 L conditionnés en glacière, et enfin un tube à prélèvement sous vide de 4 mL, également conditionné en glacière et destiné à vérifier qu'il n'y a pas de dégazage de CO_2 lié à la différence de pression partielle entre la nappe et l'atmosphère. Un litre d'eau a également été prélevé avec un bailer en acier au niveau de DS69 une fois la pompe retirée du piézomètre. Ce flacon a également été placé dans la glacière. Le suivi du remplissage des bidons est présenté dans le tableau B.3 en annexe. On notera que le remplissage du quatrième bidon a été perturbé par les deux arrêts inopinés du groupe électrogène.

2.2.1.6 Suivi piézométrique

Le niveau piézométrique a été suivi tout au long du pompage en DS69, mais aussi ponctuellement au niveau des piézomètres adjacents (cf. tableau 2.2).

Date et Heure	NP DS43 en m	NP DS44 en m	NP DS69 en m	NP DS70 en m	NP TS05 en m
$03/12 - 14h$	3.34	3.26	2.92	2.98	2.36
$04/12 - 8h40$	3.35	3.28	2.98	3.01	2.39
$04/12 - 11h40$	3.355	3.28	2.985	3.015	2.40
$04/12 - 14h40$	3.36	3.285	2.98	3.02	2.405
$04/12 - 17h05$	3.365	3.285	2.965	3.02	2.405

TABLEAU 2.2 – Suivi piézométrique pendant le pompage en DS44.

On constate que le rabattement dans les piézomètres jouxtant DS69 a été limité à quelques centimètres (4,5 au maximum).

2.2.1.7 Gradient piézométrique

Connaissant les coordonnées Lambert et les cotes NGF des sommets des tubes, on peut calculer le niveau d'eau statique (à $t = 0$) des 5 piézomètres (cf. tableau 2.3).

Piézomètre	X en m	Y en m	Z_{repere} en m	Niveau de l'eau en m	$h_{statique}$ en m
DS43	$773\,014,03$	$79\,853,29$	$143,46$	$-3,34$	$140,12$
DS44	$773\,024,59$	$79\,857,07$	$143,42$	$-3,26$	$140,16$
DS69	$773\,016,14$	$79\,869,06$	$143,02$	$-2,92$	$140,10$
DS70	$773\,020,19$	$79\,863,27$	$143,12$	$-2,98$	$140,14$
TS05	$773\,012,39$	$79\,875,45$	$142,42$	$-2,36$	$140,06$

TABLEAU 2.3 – Cotes piézométriques.

On en déduit le gradient hydraulique local le 3 décembre 2007 à 14h par un rapide calcul (cf. figure 2.1 et tableau 2.4).

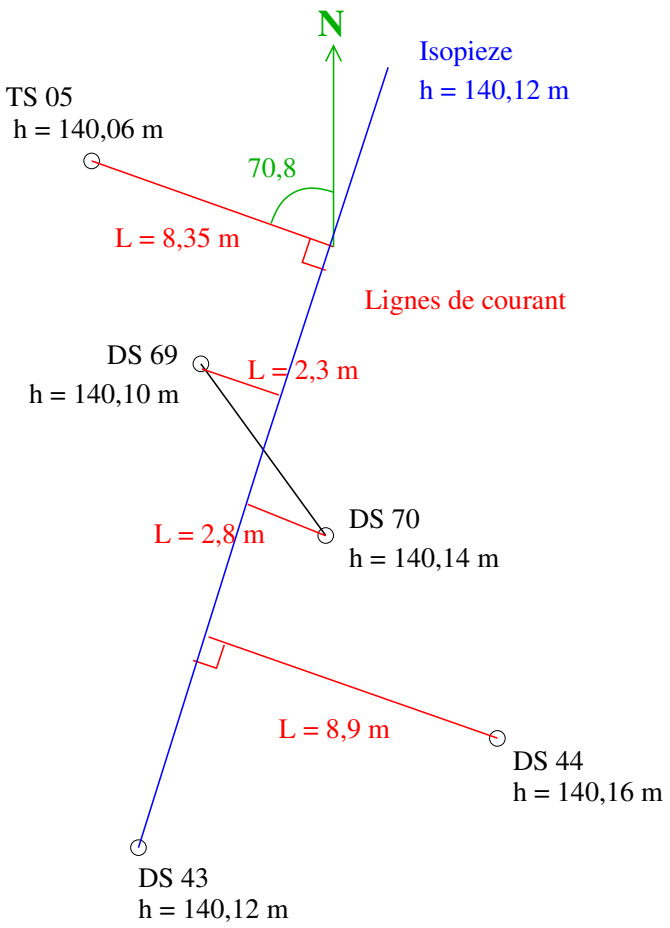


FIGURE 2.1 – Calcul du gradient hydraulique local

Le gradient hydraulique a été évalué en traçant l'isopièze passant par DS43 ($h = 140,12\ m$) à équi-distance de DS70 ($h = 140,14\ m$) et de DS69 ($h = 140,10\ m$). En divisant la différence de niveau piézométrique entre cette isopièze et chacun des quatre autres points de mesure (DS44, DS70, DS 69, TS05) par la distance de ces points à l'isopièze, on obtient une estimation du gradient hydraulique i :

$$\begin{aligned} i &= \frac{\Delta h}{\Delta L} \\ &= \frac{1}{4}.\left[\left(\frac{\Delta h}{\Delta L}\right)_{DS44-Isopz} + \left(\frac{\Delta h}{\Delta L}\right)_{DS70-Isopz} + \left(\frac{\Delta h}{\Delta L}\right)_{DS69-Isopz} + \left(\frac{\Delta h}{\Delta L}\right)_{TS05-Isopz}\right] \\ &= 6,9.10^{-3} \end{aligned}$$

Cette valeur de $6,9.10^{-3}$ est cohérente avec l'historique local. Par ailleurs, l'écoulement est orienté vers le Nord-Ouest (azimut 289,2°).

Les forages DS44, DS70, DS69 et TS05 ont été implantés pour se situer sur la même ligne d'écoulement (cf. *Getto* (2003)). En raison des fluctuations saisonnières de la nappe, un point ne peut être toujours exactement en amont hydraulique d'un second point. Ainsi, au moment de la mesure du 3 décembre 2007, les forages DS44, DS70, DS69 et TS05 ne se trouvaient pas

Point	h_{amont} en m	h_{aval} en m	distance en m	$grad\ h$
DS44	$140,16$	$140,12$	$8,9$	$4,5.10^{-3}$
DS70	$140,14$	$140,12$	$2,8$	$7,1.10^{-3}$
DS69	$140,10$	$140,12$	$2,3$	$8,7.10^{-3}$
TS05	$140,06$	$140,12$	$8,35$	$7,2.10^{-3}$
Moyenne	–	–	–	$6,9.10^{-3}$

TABLEAU 2.4 – Gradient hydraulique le 03/12/07.

exactement sur la même ligne d'écoulement. On considèrera donc ces quatre forages alignés sur une ligne d'écoulement, aux variations saisonnières de la nappe près. Cette nuance devra être prise en compte dans l'étude du traçage *in situ* (cf. chapitre 5).

2.2.1.8 Pompage en DS40

Le 04/12, durant le prélèvement réalisé en DS69, le bureau d'études chargé du suivi physico-chimique des eaux du site a procédé à un pompage à proximité de notre lieu d'échantillonnage, au niveau du piézomètre DS40. Le pompage, purge et prélèvement compris, a duré 20 min (entre $t_0 + 285$ et $t_0 + 305\ min$), avec un débit de 11,7 L/min. Le niveau piézométrique statique était de 4,825 m, ce qui correspond à une cote de 140,145 m ($z_{repere} = 144,97\ m$). Il s'est stabilisé à 5,89 m au bout de 15 min. On notera enfin la mesure $pH = 6,05$, près d'une unité inférieure à celle que nous avons mesuré en DS69.

2.2.2 Analyses de l'échantillon d'eau

Les caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon d'eau ont été mesurées au laboratoire pour vérifier qu'ils n'avaient pas été affectés par le transport et que l'échantillon conservait sa représentativité de la nappe aptienne. L'analyse systématique d'échantillons provenant de chacun des six contenants (bidons 1 à 4, flacons 1 et 2) permet de vérifier si les échantillons stockés dans des bidons non réfrigérés pendant le temps du transport entre le CSFMA et le laboratoire n'ont pas été dégradés et peuvent être utilisés pour des expériences. Au laboratoire, l'ensemble des échantillons est conservé en chambre froide à 4 °C.

Les paramètres suivants ont été analysés :
- le pH,
- la conductivité électrique, dont on déduit la force ionique en utilisant la relation :
  $FI[mol/L] = 1,7.10^{-5}.\sigma[\mu S/cm]$,
- la température,
- le Carbone Organique Total (COT) mesuré au COT-mètre,
- les anions et les cations majeurs, mesurés par chromatographie ionique,
- les cations métalliques mineurs, mesurés par Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS).

2.2.2.1 Etude des premiers paramètres physico-chimiques

Le tableau 2.5 (et le tableau B.4 en annexe) présente les résultats des mesures de pH, de conductivité électrique, d'alcalinité et de carbone inorganique et organique effectuées sur les différents échantillons. On constate qu'il n'y a aucune incidence du mode de conditionnement de l'échantillon sur la qualité de l'échantillon.

Echantillon	pH	Conductivité (µS/cm)	Alcalinité (mg/L CO_3^{2-})	CIT (ppm C)	COT (ppm C)	CONP (ppm C)
Moyenne Bidons	7.21	248	86.5	25.83	2.53	1.71
Moyenne Flacons	7.11	250	91.4	26.38	2.22	1.86
Moyenne	**7.17**	**249**	**88.1**	**26.02**	**2.43**	**1.76**
Ecart-type	0.09	3	3.1	0.45	0.42	0.11
Prélèv. sous vide	-	-	-	**26.67**	-	-
Moyenne mesures *in situ*	**6.93**	**239**	**97**	-	-	-
Ecart-type mesures *in situ*	0.08	3	2.3	-	-	-

CIT = Carbone Inorganique Total

COT = Carbone Organique Total

CONP = Carbone Organique Non Purgé

TABLEAU 2.5 – Mesures de plusieurs paramètres physico-chimiques dans les différents échantillons d'eau aptienne.

Globalement, le transport n'affecte pas l'intégrité du prélèvement. On note tout de même une légère augmentation du pH (+0,2 unité), imputable à la différence de température entre le site (11 °C) et le laboratoire (20 °C), une légère augmentation de la conductivité électrique (+4%) et une légère baisse de l'alcalinité (-10%), imputable au dégazage de CO_2 dû à la différence de pression partielle entre la nappe et l'atmosphère au laboratoire.

La mesure avec le kit d'alcalinité Hach mesure la quantité de protons associable aux ions carbonates. Sa variation est donc liée à celle du pH. En revanche, la mesure de Carbone Inorganique Total quantifie la quantité de carbone inorganique présent dans la solution. Ici, il s'agit essentiellement des ions carbonates. Les mesures réalisées au laboratoire, d'une part sur l'échantillon prélevé sous vide, d'autre part sur des échantillons issus des différents bidons et flacons, ne reflètent pas cette différence d'alcalinité entre les deux types d'échantillons : les mesures sont toutes du même ordre de grandeur. Ceci s'explique par le fait que, si les équilibres acido-basiques des carbonates ont été légèrement déplacés par la mise en équilibre avec l'atmosphère, la quantité de carbonates en solution n'a, elle, pas changé significativement, le dégazage se faisant plus lentement.

Du fait du faible volume de l'échantillon conservé sous vide, seule cette mesure de Carbone Inorganique Total a pu être réalisée. Le pH le plus représentatif de l'échantillon est donc celui mesuré *in situ*. C'est donc cette valeur qui sera utilisée ultérieurement.

Les mesures de carbone organique et inorganique ont été réalisées sur un COT-mètre Shimadzu (limite de quantification $\approx$ 1 ppm). Les deux méthodes disponibles ont été utilisées :

– La méthode TC/IC, qui consiste à mesurer le Carbone Total puis le Carbone Inorganique Total (CIT) et d'en déduire par soustraction le Carbone Organique Total (COT). Quand l'objectif est de mesurer le COT, les échantillons sont préalablement acidifiés à pH=2 afin d'éliminer le plus de CO_2 possible pour affiner la mesure en augmentant le rapport COT/CIT.
– La méthode NPOC mesure le Carbone Organique Non Purgeable (CONP) en purgeant l'échantillon acidifié par un flux gazeux, éliminant ainsi la fraction volatile du carbone organique (Carbone Organique Purgeable).

2.2.2.2 Analyse des éléments majeurs de l'eau aptienne

Chaque échantillon a fait l'objet d'une analyse en chromatographie ionique de trois anions majeurs (chlorure, sulfates, nitrates) et des fluorures ainsi que des quatre cations majeurs (sodium, potassium, magnésium et calcium). Les résultats de ces analyses sont présentés dans les tableaux 2.6 et 2.7 (et B.5 et B.6 en annexe). Comme pour les paramètres physico-chimiques analysés au paragraphe 2.2.2.1, il n'existe aucune différence significative entre les échantillons issus des flacons conservés en glacière pendant le transport et ceux provenant des bidons qui n'ont pas été réfrigérés.

Echantillon	F^- (mg/L)	Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	NO_3^- (mg/L)
Moyenne Bidons	-	5.1 ± 0.4	18.9 ± 1.0	3.7 ± 0.5
Moyenne Flacons	-	5.3 ± 0.4	19.7 ± 1.0	3.8 ± 0.5
Moyenne	-	**5.2 ± 0.4**	**19.2 ± 1.0**	**3.8 ± 0.5**
Ecart-type	-	0.02	0.09	0.05

TABLEAU 2.6 – Chromatographie anionique des échantillons d'eau aptienne.

Echantillon	Na^+ (mg/L)	K^+ (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)
Moyenne Bidons	6.1 ± 1.3	2.9 ± 1.1	2.9 ± 2.3	42.0 ± 2.0
Moyenne Flacons	6.2 ± 1.3	2.6 ± 1.1	2.9 ± 2.3	42.2 ± 2.1
Moyenne	**6.1 ± 1.3**	**2.8 ± 1.1**	**2.9 ± 2.3**	**42.1 ± 2.0**
Ecart-type	0.20	0.20	0.10	0.30

TABLEAU 2.7 – Chromatographie cationique des échantillons d'eau aptienne.

2.2.2.3 Analyse des éléments mineurs de l'eau aptienne

Chaque échantillon a fait l'objet d'une analyse par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) de 21 cations métalliques (cf. tableaux 2.8, et B.7 en annexe). Comme pour les paramètres physico-chimiques analysés au paragraphe 2.2.2.1 et les éléments majeurs analysés au paragraphe 2.2.2.2, il n'existe aucune différence significative entre les échantillons provenant des bidons et ceux provenant des flacons, à l'exception notable de l'Uranium, dont la concentration est quatre fois plus faible dans les flacons en verre. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que l'Uranium a été partiellement adsorbé sur les parois en verre borosilicaté des flacons (formation de silicates d'Uranium(VI)). Ainsi, la mesure réalisée avec l'eau provenant des bidons sera privilégiée, car elle est jugée plus représentative de la composition *in situ* et rentre dans le cadre d'une approche maximisante de la teneur en Uranium dans l'eau.

Element	Moy. Bidons	Moy. Flacons	Moyenne
^{27}Al (ppm)	< 0,75	< 0,75	**< 0,75**
^{29}Si (ppm)	3,9 ± 0,3	4,0 ± 0,3	**3,9 ± 0,4**
^{56}Fe (ppm)	< 8,5	< 8,5	**< 8,5**
^{7}Li (ppb)	10,0 ± 0,8	10,1 ± 0,6	**10,0 ± 0,8**
^{52}Cr (ppb)	2,34 ± 0,18	2,17 ± 0,19	**2,29 ± 0,31**
^{55}Mn (ppb)	2,53 ± 0,11	2,56 ± 0,08	**2,54 ± 0,11**
^{60}Ni (ppb)	2,3 ± 0,3	2,6 ± 0,2	**2,4 ± 0,4**
^{65}Cu (ppb)	1,20 ± 0,86	1,10 ± 0,21	**1,16 ± 0,89**
^{66}Zn (ppb)	14,6 ± 7,1	12,2 ± 4,8	**13,8 ± 6,5**
^{75}As (ppb)	1,66 ± 0,18	1,57 ± 0,14	**1,63 ± 0,21**
^{80}Se (ppb)	1,57 ± 0,30	1,60 ± 0,14	**1,58 ± 0,29**
^{88}Sr (ppb)	194,9 ± 16,7	200,2 ± 8,0	**196,7 ± 16,8**
^{95}Mo (ppb)	0,94 ± 0,09	0,93 ± 0,18	**0,94 ± 0,17**
^{111}Cd (ppb)	< 0,1	< 0,1	**< 0,1**
^{121}Sb (ppb)	0,15 ± 0,02	0,14 ± 0,01	**0,15 ± 0,02**
^{178}Hf (ppb)	< 0,2	< 0,2	**< 0,2**
^{195}Pt (ppb)	< 0,012	< 0,012	**< 0,012**
^{205}Tl (ppb)	0,030 ± 0,005	0,020 ± 0,002	**0,030 ± 0,012**
^{208}Pb (ppb)	< 0,1	< 0,1	**< 0,1**
^{209}Bi (ppb)	< 0,02	< 0,02	**< 0,02**
^{238}U (ppb)	**2,20 ± 0,50**	**0,53 ± 0,06**	**1,64 ± 1,16**

TABLEAU 2.8 – Analyse ICP-MS d'éléments mineurs dans les échantillons de l'eau aptienne.

2.2.2.4 Bilan des analyses des prélèvements

Le tableau 2.9 compare les résultats des analyses réalisées sur l'échantillon d'eau aptienne avec les données issues de la bibliographie (cf. paragraphe 1.6 et *Andra* (2004)).

Pour l'ensemble des paramètres quantifiés et pour lesquels on dispose de données bibliographiques sur le site, les valeurs mesurées sont dans la gamme des données recueillies sur le site. Les seules exceptions sont les teneurs en cadmium, en antimoine et en plomb, pour lesquelles il s'agit très vraisemblablement d'une question de limite de quantification plus précise pour nos analyses par ICP-MS, l'Andra entrant dans sa base de données la limite de quantification de l'élément quand aucune valeur ne peut être déterminée.

On note également qu'à l'exception notable du pH (et du manganèse), les valeurs mesurées sont plus proches de la moyenne enregistrée sur le site que des valeurs extrêmes.

La composition chimique de l'eau de la nappe a une variabilité saisonnière et spatiale que l'échantillon unique réalisé ne peut reproduire. Cette variabilité sera prise en compte lors du travail de modélisation géochimique du comportement de l'Uranium(VI). Cette vérification de la composition chimique du prélèvement a donc permis de vérifier que celui-ci possédait des caractéristiques "moyennes" par rapport à la variabilité enregistrée. Cela nous permet de réaliser nos expériences de laboratoire avec un échantillon représentant la composition "moyenne" de la nappe, et non avec un échantillon particulier, de composition chimique "extrême" par rapport à la variabilité mesurée.

L'ensemble des mesures a été réalisée après filtration des échantillons à 0,45 μm. Or, les colloïdes peuvent atteindre des tailles de l'ordre du nanomètre. Pour éliminer de manière certaine la contribution colloïdale, une ultrafiltration des échantillons aurait dû être réalisée. Il est donc envisageable que la teneur mesurée de certains éléments (tel que l'Uranium) corresponde à la fraction dissoute et à la fraction fixée aux colloïdes et non à la seule fraction dissoute.

Paramètre		Prélèvement décembre 2007	Minimum enregistré	Maximum enregistré	Moyenne du site
Divers	pH	6,93	5,4	7	6,1
	Conductivité (µS/cm)	239	42,1	23300	377
	Force ionique (mol/L)	$4{,}06.10^{-3}$	$7{,}16.10^{-4}$	0,40	$6{,}41.10^{-3}$
	Température (°C)	12,6	4,9	21,3	12,4
	COT (mgC/L)	2,4	0,7	8,8	2,1
Anions Majeurs	F^- (mg/L)	< LQ	0,001	0,661	0,172
	Cl^- (mg/L)	5,2	1,1	150	16,2
	SO_4^{2-} (mg/L)	19,2	0,1	389	38,6
	NO_3^- (mg/L)	3,8	0,1	82,5	6,13
	HCO_3^- (mg/L)	97	9,8	409	99
Cations Majeurs	Na^+ (mg/L)	6,1	0,43	238,7	11,2
	K^+ (mg/L)	2,8	0,07	55,1	3,92
	Mg^{2+} (mg/L)	2,9	0,1	19,8	4,94
	Ca^{2+} (mg/L)	42,1	6	137,5	39
Cations Mineurs	Al (mg/L)	< 0,75	0,001	12	0,52
	Si (mg/L)	3,9	0,1	63,75	13,4
	Fe (mg/L)	< 8,5	0,01	112,4	6,29
	Li (µg/L)	10	-	-	-
	Cr (µg/L)	2,3	1	295	4,06
	Mn (µg/L)	2,5	1	17170	948
	Ni (µg/L)	2,3	1	98	8,51
	Cu (µg/L)	1,2	1	31	4,15
	Zn (µg/L)	14,6	1	582	55,8
	As (µg/L)	1,7	1	61	4,48
	Se (µg/L)	1,6	1	17	6,32
	Sr (µg/L)	195	16	4778	573
	Mo (µg/L)	0,9	-	-	-
	Cd (µg/L)	< 0,1	1	8	1,16
	Sb (µg/L)	0,15	5	11	9,45
	Hf (µg/L)	< 0,2	-	-	-
	Pt (µg/L)	< 0,012	-	-	-
	Tl (µg/L)	0,03	-	-	-
	Pb (µg/L)	< 0,1	1	68	2,24
	Bi (µg/L)	< 0,02	-	-	-
	U (µg/L)	2,2	1	170	13

TABLEAU 2.9 – Analyse de l'échantillon d'eau de la nappe aptienne au laboratoire (sauf pH mesuré *in situ*).

2.3 Caractérisation du sédiment de l'Aptien supérieur

2.3.1 Prélèvement de l'échantillon d'étude

Les travaux de forage des deux nouveaux piézomètres ont été effectués par la société *SAS Raffner* en mars 2007. Ils ont également été géoréférencés par un géomètre expert en avril 2007. Les coupes lithologiques et techniques ainsi que la carte de géoréférencement transmises par le foreur et le géomètre sont fournies en annexe B.3.

2.3.1.1 Implantation des ouvrages

L'emplacement des deux piézomètres, baptisés DS69 et DS70 a été déterminé en fin de matinée le 26/03/2007. Dans l'optique du traçage *in situ*, les deux ouvrages sont situés sur l'axe hydraulique DS44-TS05 : DS69 se trouve $7,30\ m$ en amont de TS05 et DS70 $7,30\ m$ en amont de DS69. Les coordonnées géoréférencées des deux piézomètres sont indiquées dans le tableau 2.10.

Piézomètre	X en m	Y en m	$Z_{tube\ acier}$ en m	$Z_{tube\ PVC}$ en m	Z_{TN} en m
$DS69$	$773\,016,14$	$79\,869,06$	$143,02$	$142,95$	$142,53$
$DS70$	$773\,020,19$	$79\,863,27$	$143,12$	$142,84$	$142,61$

TABLEAU 2.10 – Coordonnées des deux piézomètres forés.

2.3.1.2 Travaux de forage

Les forages ont été effectués à la tarière mécanique, avec tubage à l'avancement en diamètre 251 mm à partir de 4 m. Le forage et l'équipement de DS69 s'est déroulé du 26/03/2007 au 28/03/2007 et le piézomètre DS70 a été réalisé du 28/03/2007 au 30/03/2007. La coupe lithologique des deux ouvrages est présentée dans la figure 2.2.

2.3.1.3 Prélèvements de sable aptien

Le prélèvement s'est effectué en deux temps :
- Au niveau de DS69, le sable a été prélevé à différentes profondeurs et conditionné en seaux de 10 L en vue de la constitution d'un échantillon homogène représentatif de l'ensemble de la hauteur de la nappe pour les essais de rétention et de transport en colonne.
- Au niveau de DS70, une stratégie de prélèvements ponctuels avec conditionnement en verrines de 280 mL a été retenue, afin de pouvoir analyser la variabilité verticale du sédiment sur la hauteur de la nappe.

Le plan d'échantillonnage est précisé dans les tableaux B.8 et B.9 en annexe.

2.3.1.4 Equipement des piézomètres

Après forage, les ouvrages ont été équipés d'un tube PVC de diamètre 114 mm et d'épaisseur 5 mm. Les tubes sont pleins entre 0 et 3 m, et crépinés avec un slot de 1,50 mm entre 3 et 10 m. L'espace entre le tube PVC et le sédiment a été comblé par du gravier calibré (0,70-1,20 mm)

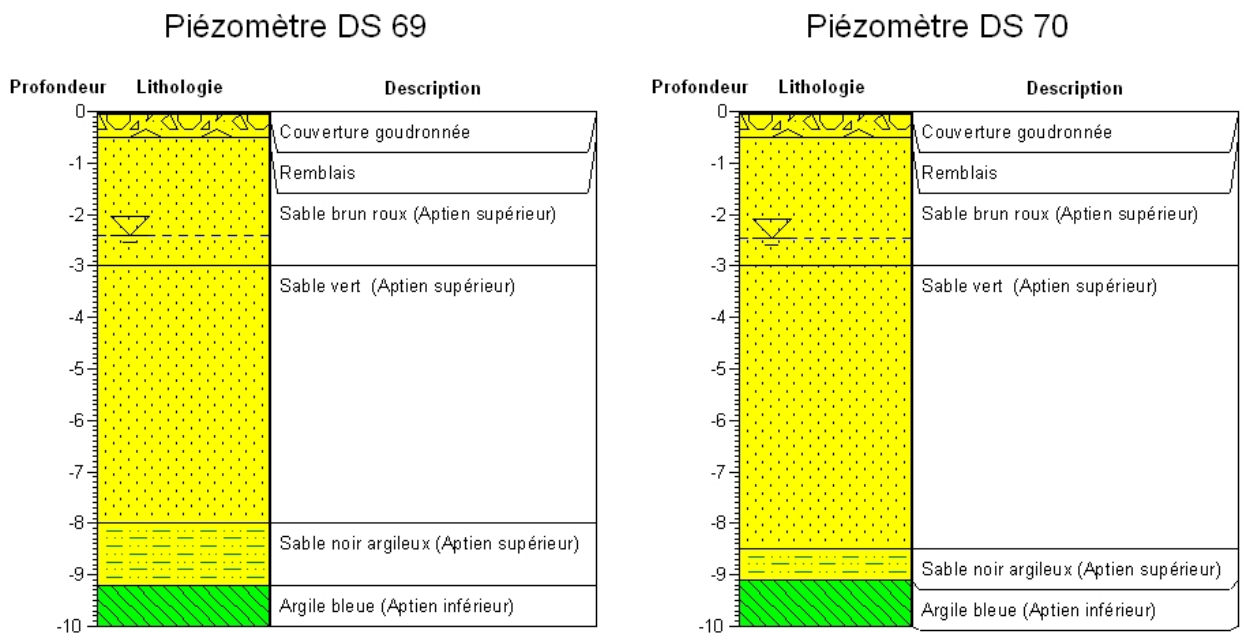


FIGURE 2.2 – Coupes lithologiques des forages DS69 et DS70.

entre 2 et 10 m. Il est surmonté par un bouchon d'argile entre 1,5 et 2 m, et un socle en ciment entre 0 et 1,5 m.

Les piézomètres sont enfin équipés d'un capot et d'un bouchon de fond, ainsi que de centreurs, posés tous les 2 m.

2.3.2 Préparation des échantillons par quartage

L'ensemble des expériences réalisées a été fait en utilisant le contenu des seaux 3 et 4 (cf. tableau B.8), soit un total de 10,35 L (27,4 kg), qui sont uniquement composés de sable provenant du milieu de la zone saturée de la nappe aptienne. On évite ainsi d'étudier la zone non saturée, où le sédiment n'est par définition pas en équilibre avec la nappe, et la base de la formation, proche du contact avec la formation argileuse de l'Aptien inférieur sous-jacente.

L'échantillon de sable a été conservé humide, en chambre froide à 4°C. Seule la quantité de sédiment nécessaire aux différentes études a été prélevée et séchée à l'étuve à 70°C avant homogénéisation. Les conditions de stockage et le séchage à l'étuve peuvent modifier les conditions redox du milieu. Dans le cas du sédiment aptien, et en se basant sur la composition attendue (cf. paragraphe 1.4.4.1), on n'attend cependant aucune modification de la composition du sédiment : le quartz et les minéraux argileux ne sont pas sensibles à l'oxydation.

La plupart des expériences réalisées avec le sédiment aptien nécessite l'utilisation de plusieurs dizaines de grammes de sable. Afin de s'assurer d'avoir toujours un échantillon représentatif de notre prélèvement, un quartage de l'échantillon d'origine sera systématiquement effectué avant de réaliser chaque expérience, la quantité de sédiment nécessaire déterminant le nombre de quartages successifs à réaliser.

Le quartage a comme but de diviser une certaine quantité de matière meuble (tel que le sable aptien) en deux portions de masses égales. L'une des portions peut à son tour être quartée (et ainsi de suite) jusqu'à l'obtention de la quantité réduite désirée, qui sera toujours représentative de

l'échantillon de départ.

Il existe des quarteurs mécaniques, mais la méthode du cône utilisée ici est une méthode manuelle qui ne demande que très peu de matériel. La figure 2.3 illustre le détail :

- verser l'échantillon en un cône régulier sur une feuille,
- à l'aide d'une petite pelle ou d'une lame de papier rigide, séparer le cône verticalement par son sommet en deux moitiés symétriques et écarter l'une des deux moitiés de quelques centimètres en prenant garde à ce qu'un minimum de poudre reste sur la feuille de base,
- scinder ensuite les deux moitiés par un nouveau plan vertical perpendiculaire au premier,
- séparer l'échantillon de sorte que l'on obtienne quatre quarts de cône identiques,
- prélever et rassembler les quarts 1 et 3 (ou 2 et 4),
- répéter l'opération avec les deux quarts choisis jusqu'à l'obtention de la quantité désirée.

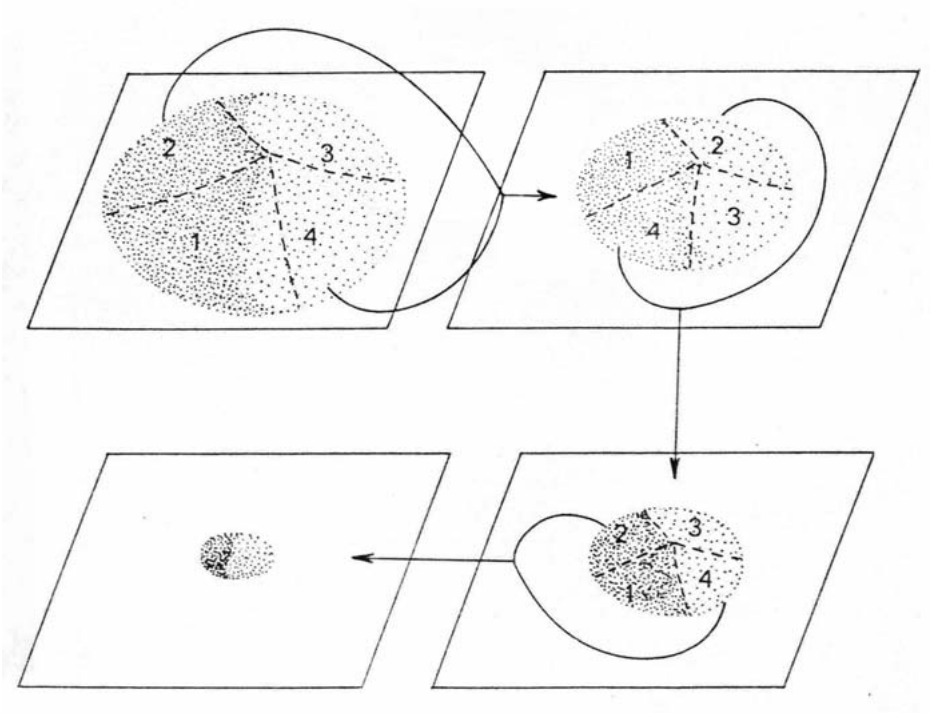


FIGURE 2.3 – Méthode manuelle de quartage (méthode du cône).

Dans le cas des expériences nécessitant une très faible masse de sédiment (quelques mg par exemple), il serait trop fastidieux de procéder à un quartage manuel jusqu'à l'obtention de la masse souhaitée. L'expérience est alors reproduite avec un minimum de cinq échantillons différents afin de s'assurer de la représentativité des résultats obtenus.

2.3.3 Observations du sédiment par microscopie

2.3.3.1 Observation au stéréomicroscope

Une première observation du sédiment aptien a été réalisée au stéréomicroscope. La figure 2.4 présente une vue d'ensemble du sédiment, tandis que les figures 2.5 à 2.7 se focalisent sur les différentes phases identifiées.

La phase majoritaire (figure 2.5) semble être, si l'on se fie à la composition classique d'un sable et à la bibliographie du site, le quartz. La présence de deux autres phases (figures 2.6 et 2.7) a

également pu être déterminée. Il s'agit probablement, là encore en se basant sur la reconnaissance visuelle et la bibliographie du site, de calcite et d'oxyde métallique.

La figure 2.8 présente quant à elle une caractéristique importante du sédiment : les grains de quartz et d'oxydes métalliques sont agglomérés entre eux par des éléments plus petits, de couleur verdâtre. La bibliographie nous permet d'identifier ces éléments agglomérants comme la phase argileuse présente dans le sédiment aptien. Le paragraphe 2.3.4.1 mettra en évidence que cette agrégation dépend de la force ionique de la solution. Lorsque celle-ci diminue, la phase argileuse est mise en suspension et n'assure plus la cohérence des grains de quartz et d'oxydes métalliques, qui sont alors strictement indépendants.

FIGURE 2.4 – Vue d'ensemble du sédiment aptien au stéréomicroscope.

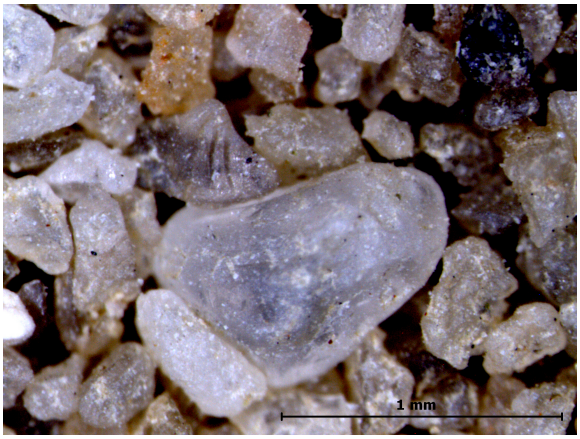


FIGURE 2.5 – Détail d'un grain de quartz au stéréomicroscope.

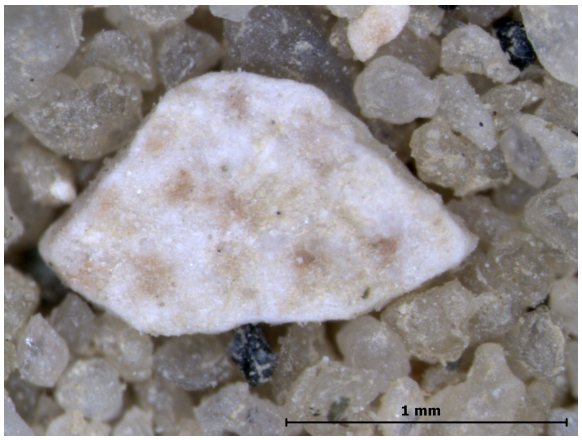


FIGURE 2.6 – Détail d'un grain de calcite au stéréomicroscope.

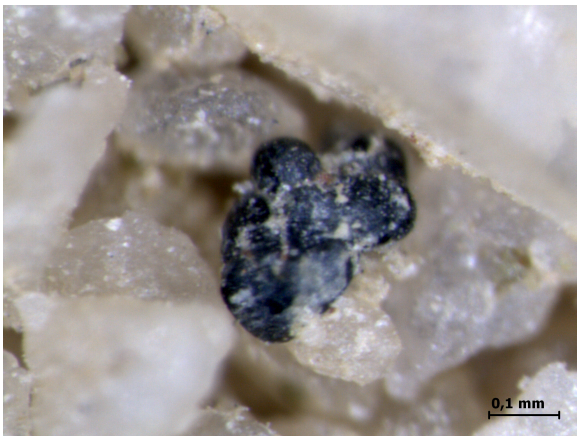


FIGURE 2.7 – Détail d'un oxyde métallique au stéréomicroscope.

2.3.3.2 Observation par Microscopie Electronique à Balayage

Des analyses par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont également été effectuées sur des sections polies d'échantillons de sable aptien brut préalablement broyé dans un broyeur planétaire à billes. Le microscope utilisé est un JEOL 5800LV et la tension d'accélération est définie à 15 kV.

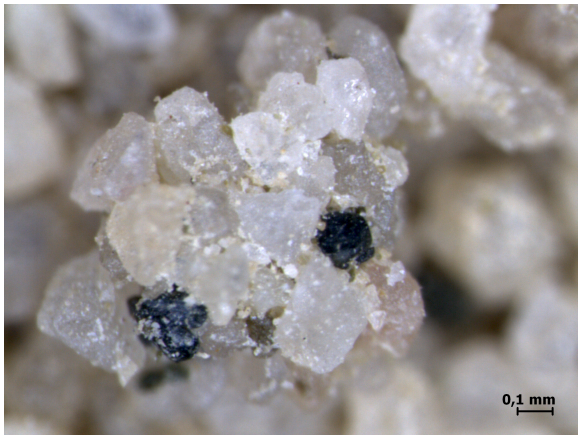


FIGURE 2.8 – Agrégation des grains de sable aptien par la fraction argileuse.

Le MEB ne permet pas seulement d'obtenir des clichés à plus petite échelle du sédiment, il permet également de connaître la composition élémentaire des différentes phases lorsque l'on procède à l'analyse des électrons rétrodiffusés. Ces électrons résultent de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine et ils sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers et apparaîtront ainsi plus clairs sur le cliché. Cette technique permet donc d'identifier et de caractériser les différentes phases du sédiment en fonction du contraste observé sur le cliché. Pour cela, les échantillons, peu conducteurs, doivent d'abord être "métallisés" avec du carbone.

Vingt-quatre clichés (représentant une surface d'analyse totale de 220 mm^2) ont été réalisés afin d'identifier un maximum de phases et d'avoir une estimation semi-quantitative de la proportion de chacune d'entre elles. La figure 2.9 représente un de ces clichés, sur lequel on peut observer les quatre phases caractérisées ainsi que les vides entre les différents minéraux.

L'analyse d'images est réalisée avec le logiciel *ImageJ*. Après avoir converti l'image au format 8-bit, chaque pixel formant l'image est alors représenté par une valeur comprise entre 0 (noir) et 255 (blanc). Le logiciel permet de définir deux valeurs formant un palier, permettant d'isoler une phase (cf. figure 2.10). Le logiciel calcule ensuite la surface occupée par la phase isolée. D'autres paramètres telles que la taille moyenne ou la forme des grains peuvent être mesurés, mais les échantillons ayant été préalablement broyés, ces informations ne présentent pas d'intérêt ici. Les proportions des différentes phases identifiées, moyennées sur l'ensemble des analyses effectuées, sont présentées dans le tableau 2.11, la composition de chaque phase et la nature supposée qui en découle ayant été déterminées par l'analyse élémentaire en électrons rétrodiffusés.

Référence cliché	Composition élémentaire	Minéral	Pourcentage moyen du volume solide	Ecart-type
1	SiO_2	Silice	90,4	2,8
2	$(Na,K)AlSi_3O_8$	Feldspath	4,6	1,4
3	$(K,Na)_2(Fe^{3+},Fe^{2+},Al,Mg)_4[Si_6(Si,Al)_2O_{20}](OH)_4$	Argile	5	1,8
4	$ZrSiO_4$	Zircon	0	0,1

TABLEAU 2.11 – Composition du sédiment brut déterminée par analyse de clichés MEB.

Le volume des vides mesuré (39,7 %) est donné à titre indicatif, il n'est pas représentatif de la porosité du sédiment, l'échantillon ayant été préalablement broyé et la réalisation d'une section

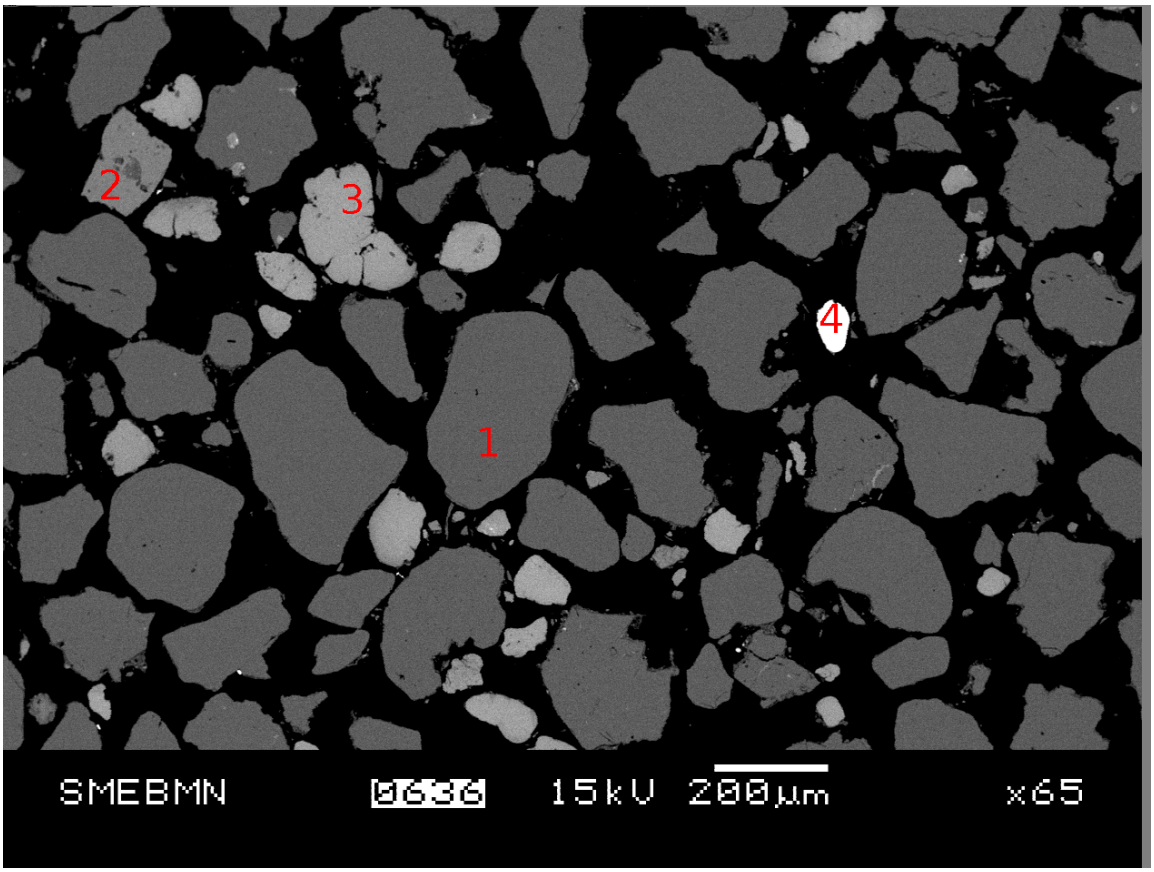


FIGURE 2.9 – Cliché MEB du sédiment aptien brut.

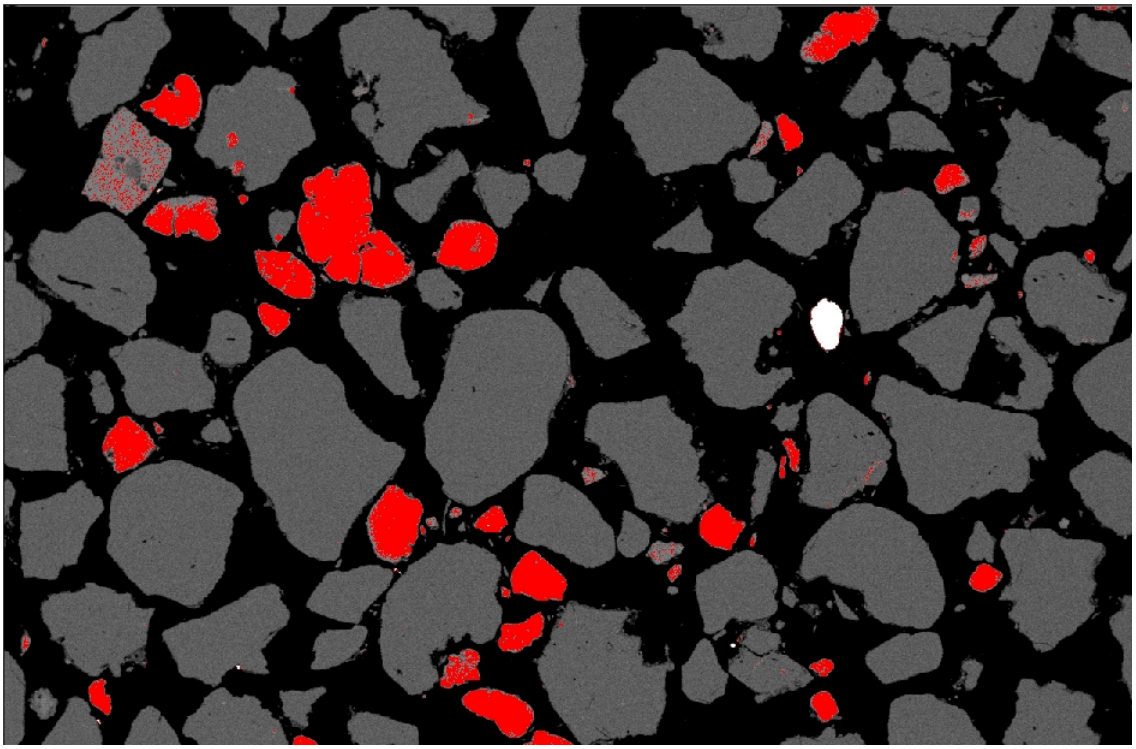


FIGURE 2.10 – Identification de la proportion d'une phase par analyse d'image.

polie ne permettant pas un compactage. Néanmoins, il permet d'obtenir une valeur indicative majorante de la porosité du sédiment.

Les quatre phases identifiées par leur composition élémentaire (cf. figure 2.9) correspondent aux phases principales décrites dans la bibliographie, *i.e.* :

1. Une phase très majoritaire caractérisée comme étant de la silice et qui est donc vraisemblablement du quartz.
2. Une phase silicatée dont la composition élémentaire est celle d'un feldspath alcalin et qui est donc vraisemblablement du microcline légèrement sodique (92,5% de potassium pour 7,5% de sodium).
3. Une phase silicatée contenant du fer dont la composition élémentaire est celle d'une argile, et très probablement de la glauconite.
4. Une phase très minoritaire qui est un minéral lourd que l'on identifie comme étant le zircon.

L'observation de ces échantillons de sédiment brut au MEB n'a par contre permis de mettre en évidence qu'un seul élément lourd, et en particulier pas d'oxydes de fer ou de manganèse, ainsi qu'aucun élément authigénique tel que la calcite, alors que la présence de ces phases était attendue d'après la bibliographie et les observations faites au stéréomicroscope.

2.3.4 Séparation des différentes phases identifiées

Afin de mieux caractériser les différentes phases composant le sable aptien, chacune d'entre elles a été isolée et a fait l'objet d'une étude spécifique adaptée à ses caractéristiques.

2.3.4.1 Isolation de la fraction argileuse

La fraction argileuse du sédiment a été séparée par mise en suspension des minéraux argileux dans une solution faiblement saline (NaCl, 10^{-3} mol/L) et agitation mécanique (à environ 250 tours/minute) du mélange sédiment - solution pendant plusieurs jours. Le surnageant contenant la phase argileuse est alors prélevé. L'argile est ensuite récupérée par centrifugation pendant 10 min à 8000 tours/min puis lavée à l'éthanol pour éliminer le sel et enfin séchée à l'étuve à 130℃. La figure 2.11 (cf. tableau B.10 en annexe pour les données) illustre la quantité d'argile récupérée en fonction du temps de contact entre le sédiment et la solution saline.

On note qu'au bout de 14 jours, la quantité d'argile récupérée avoisine les 6% de la masse du sédiment, ce qui est du même ordre de grandeur que la quantité d'argile évaluée au paragraphe 2.3.3.2. Le paragraphe 2.3.5 permettra de confirmer qu'une grande majorité de la fraction argileuse a ainsi été séparée du reste du sédiment.

2.3.4.2 Isolation des minéraux lourds

Deux méthodes ont permis d'isoler les minéraux lourds. La première a consisté à récupérer les éléments ferromagnétiques et ferrimagnétiques contenus dans le sédiment à l'aide d'un aimant permanent. Cependant, cette méthode ne permet de récupérer que les minéraux lourds possédant ces propriétés magnétiques particulières.

La deuxième méthode mise en œuvre est une séparation par densimétrie, en utilisant un liquide plus dense que les éléments majoritaires supposés ($d_{quartz} = 2,65$, $d_{microcline} = 2,56$, $d_{glauconite} = 2,67$), le bromoforme (d= 2,85). 50 g de sédiment aptien ont été plongés dans 500 mL

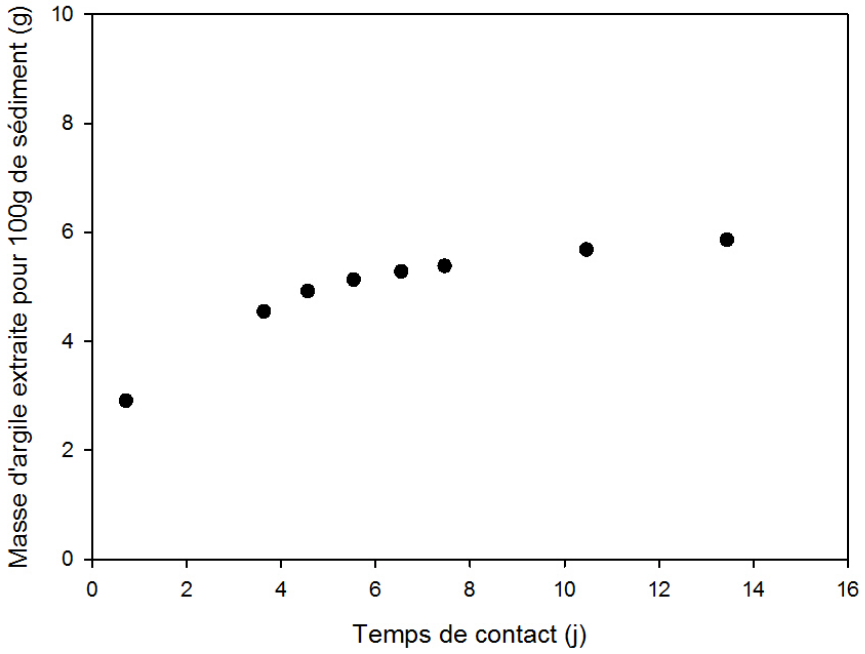


FIGURE 2.11 – Extraction de la fraction argileuse en fonction du temps de contact.

de bromoforme dans une ampoule à décanter. Un mélange a été effectué par agitation manuelle avant de laisser reposer le mélange pour séparer les trois phases (cf. figure 2.12) :

- Les éléments lourds, de densité supérieure à 2,85, se retrouvent au fond de la solution.
- Les éléments légers, de densité inférieure à 2,85, flottent au-dessus de la solution.
- Les éléments mixtes, de densité voisine de 2,85, sont dispersés dans la solution.

Chaque phase est récupérée sur un filtre en papier, rincée à l'éthanol et séchée à l'étuve à 130 °C. Le bilan massique de la séparation est le suivant :

1. 0,15% d'éléments lourds,
2. 0,36% d'éléments mixtes,
3. 99,49% d'éléments légers.

En considérant les éléments mixtes, de densité voisine de 2,85, comme des éléments "lourds", on obtient 0,51% d'éléments plus denses que la fraction majoritaire quartzeuse (d=2,65). Cette valeur est du même ordre de grandeur que les informations issues de la bibliographie, donnant un pourcentage massique d'éléments lourds voisin de 1%.

2.3.4.3 Isolation et caractérisation de la fraction authigénique

La fraction authigénique, formée de calcite, de dolomite et de gypse d'après la bibliographie, a été caractérisée par analyse thermo-gravimétrique (ATG) couplée à une spectrométrie de masse. L'appareil utilisé pour l'ATG est un Setaram MLB 10-8. On dépose dans le creuset en platine un échantillon d'environ 100 mg. L'expérience consiste à chauffer l'échantillon jusqu'à la température de 1200 °C et de mesurer à intervalles réguliers la perte de masse de l'échantillon à l'aide d'une balance par compensation. Le spectromètre de masse couplé à l'ATG permet de déterminer simultanément la nature des gaz s'échappant de l'échantillon, et donc d'en déduire la nature de la

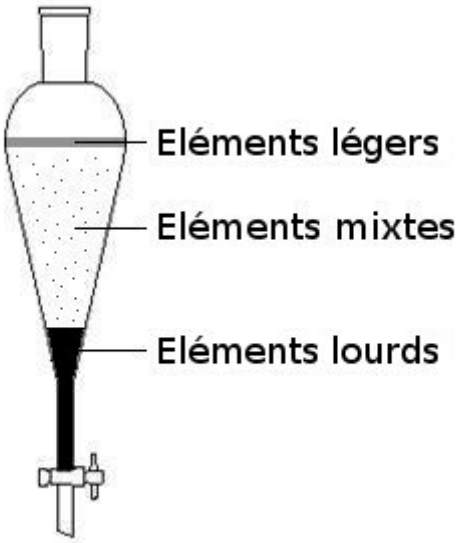


FIGURE 2.12 – Principe de la séparation par densimétrie.

perte de masse associée.

Echantillon	Perte de masse 1 (en %)	Perte de masse 2 (en %)	Perte de masse 3 (en %)
Moyenne	0.28	0.42	0.45
Ecart-type	0.12	0.07	0.27

TABLEAU 2.12 – Mesure des pertes de masse lors des expériences d'ATG sur le sédiment aptien.

La figure 2.13 et le tableau 2.12 (et B.15 en annexe) permettent d'identifier trois pertes de masse distinctes, caractérisées par les ruptures de pente observées au cours de l'expérience :

- La première, entre 75 et 200 °C représente 0,28% de la masse totale en moyenne sur les huit échantillons.
- La deuxième, entre 200 et 600 °C représente 0,42% de la masse totale en moyenne sur les huit échantillons.
- La troisième, entre 600 et 820 °C représente 0,45% de la masse totale en moyenne sur les huit échantillons.

La figure 2.14, présentant les résultats de la spectrométrie de masse réalisée au cours de l'expérience, permet de caractériser les trois pertes de masse observées par l'ATG en mesurant la concentration des gaz dans le creuset :

- La première perte de masse se caractérise par l'augmentation de la teneur en eau sous forme gazeuse. Sachant qu'elle se produit pour une température comprise entre 75 et 200 °C, on associe cette perte de masse à l'évaporation de l'eau résiduelle restée dans le sédiment après son passage à l'étuve à 130 °C.
- La deuxième perte de masse, qui se produit entre 200 et 600 °C, se caractérise par une

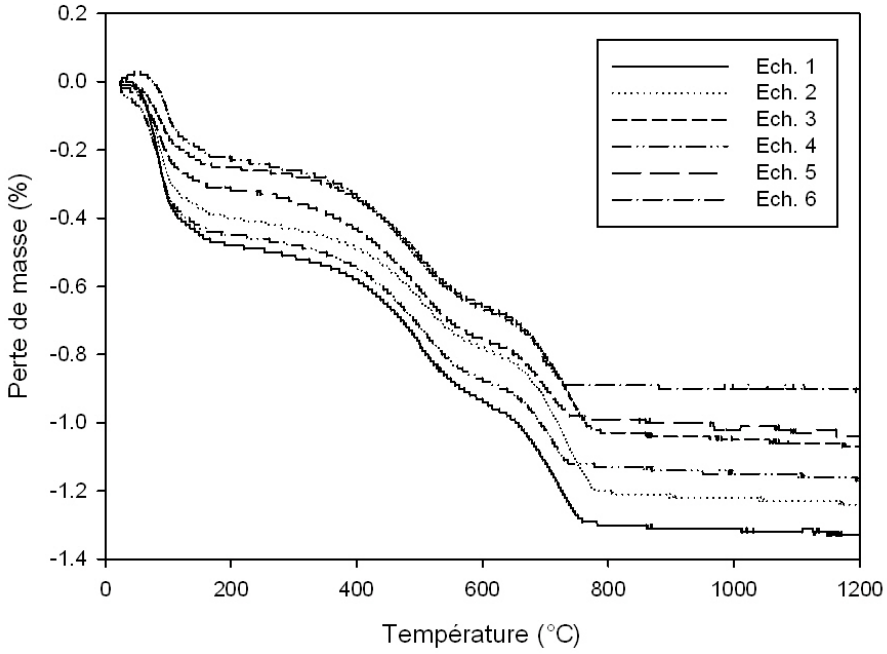


FIGURE 2.13 – Analyse thermo-gravimétrique du sédiment aptien.

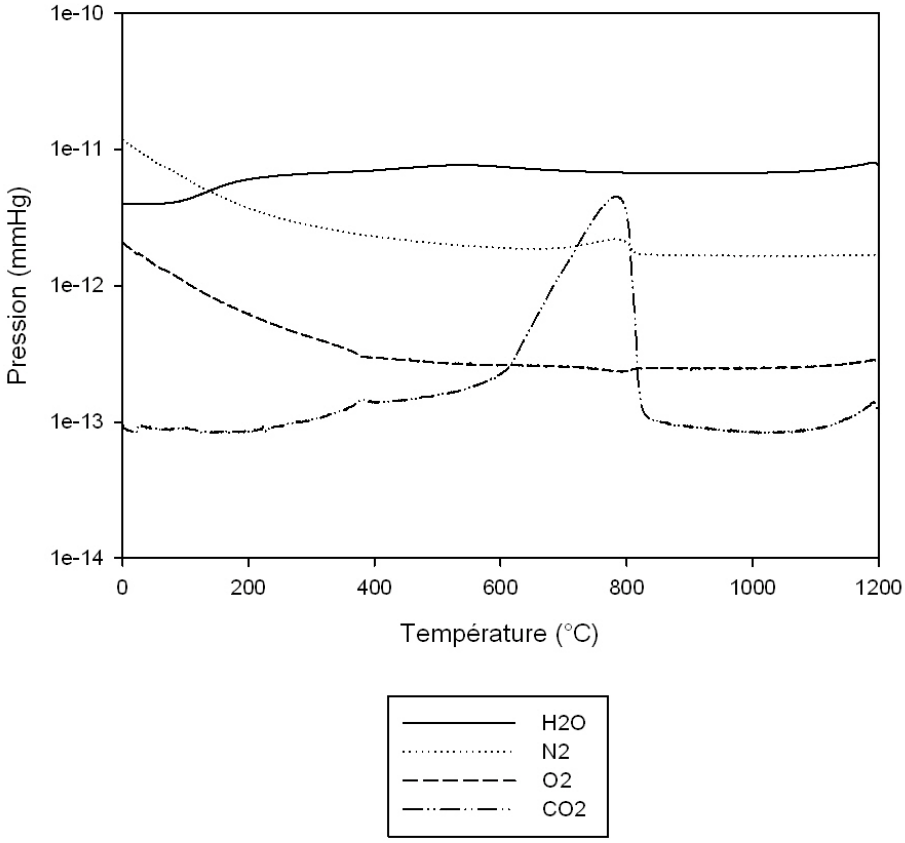


FIGURE 2.14 – Spectrométrie de masse de la phase gazeuse durant l'ATG.

faible augmentation de la teneur en eau et par une augmentation de la teneur en CO_2. La bibliographie (cf. *Gallo et al.* (1991), *Pietro and Paola* (2004), *Pertusatti and Prado* (2007) et *Andra* (2004)) permet d'associer cette perte de masse à la décomposition de la Matière Organique Naturelle (MON).
– La troisième perte de masse, entre 600 et 820 °C, se manifeste par une augmentation brutale de la concentration en CO_2. La bibliographie (cf. *Anastasiou et al.* (2006), *Dantas et al.* (2007), *Gunasekaran and Anbalagan* (2007) et *Andra* (2004)) permet d'associer cette perte de masse à la calcination de la calcite ($CaCO_3$) et de la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$). L'absence de gaz soufré ne permet pas de conclure à la présence de gypse ($CaSO_4, 2H_2O$).

D'autre part, on ne peut pas déterminer la proportion en masse exacte de MON présente sur le sédiment car on ne connaît pas la formule de celle-ci et l'eau et le CO_2 évaporés ne représentent qu'une fraction de sa composition. Par contre, on connaît la formule de la calcite ($CaCO_3$) et de la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) et on connaît donc la fraction de ces minéraux qui se sont évaporés avec le CO_2. En faisant l'hypothèse que calcite et dolomite sont équitablement répartis dans le sédiment, on peut en déduire leur proportion massique, sachant que la perte de masse en CO_2 associée est de 0,45% :

$$\%massique_{Calcite+Dolomite} = \%massique_{CO_2}.\frac{M_{calcite} + M_{dolomite}}{3.M_{CO_2}} \tag{2.2}$$

L'analyse thermo-gravimétrique couplée à la spectrométrie de masse nous permet donc de conclure qu'il y a :
– 0,28% d'eau résiduelle,
– au moins 0,42% de MON,
– 0,97% de carbonates (calcite et dolomite) dans le sédiment aptien.

2.3.5 Caractérisation de la fraction majoritaire

2.3.5.1 Observations par microscopie

La fraction majoritaire, séparée de la fraction argileuse, a été observée au stéréomicroscope et en électrons rétrodiffusés au MEB pour comparaison avec le sédiment "complet" (cf. 2.3.3).

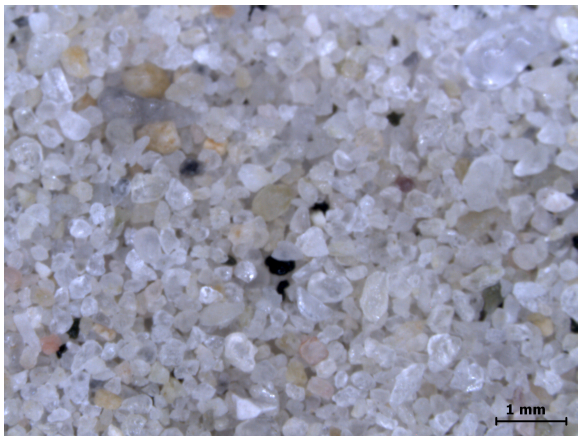


FIGURE 2.15 – Fraction majoritaire du sédiment aptien vue au stéréomicroscope.

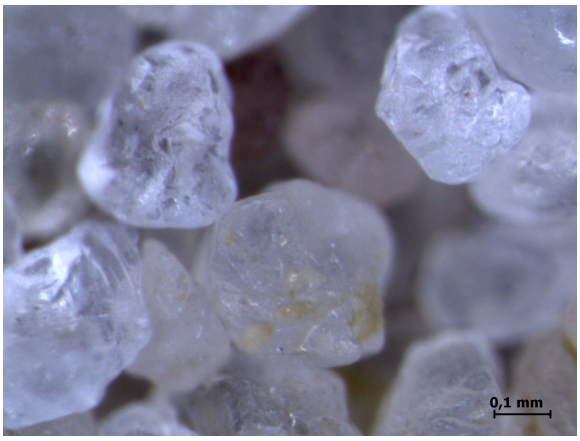


FIGURE 2.16 – Détail d'un grain de quartz au stéréomicroscope.

La comparaison entre les clichés 2.15 et 2.16 et leurs équivalents pour le sédiment "complet" (cf. figures 2.4 et 2.5) vérifie la séparation de la fraction argileuse : la couleur verdâtre est absente, et les grains du sédiment ne s'agrègent pas entre eux.

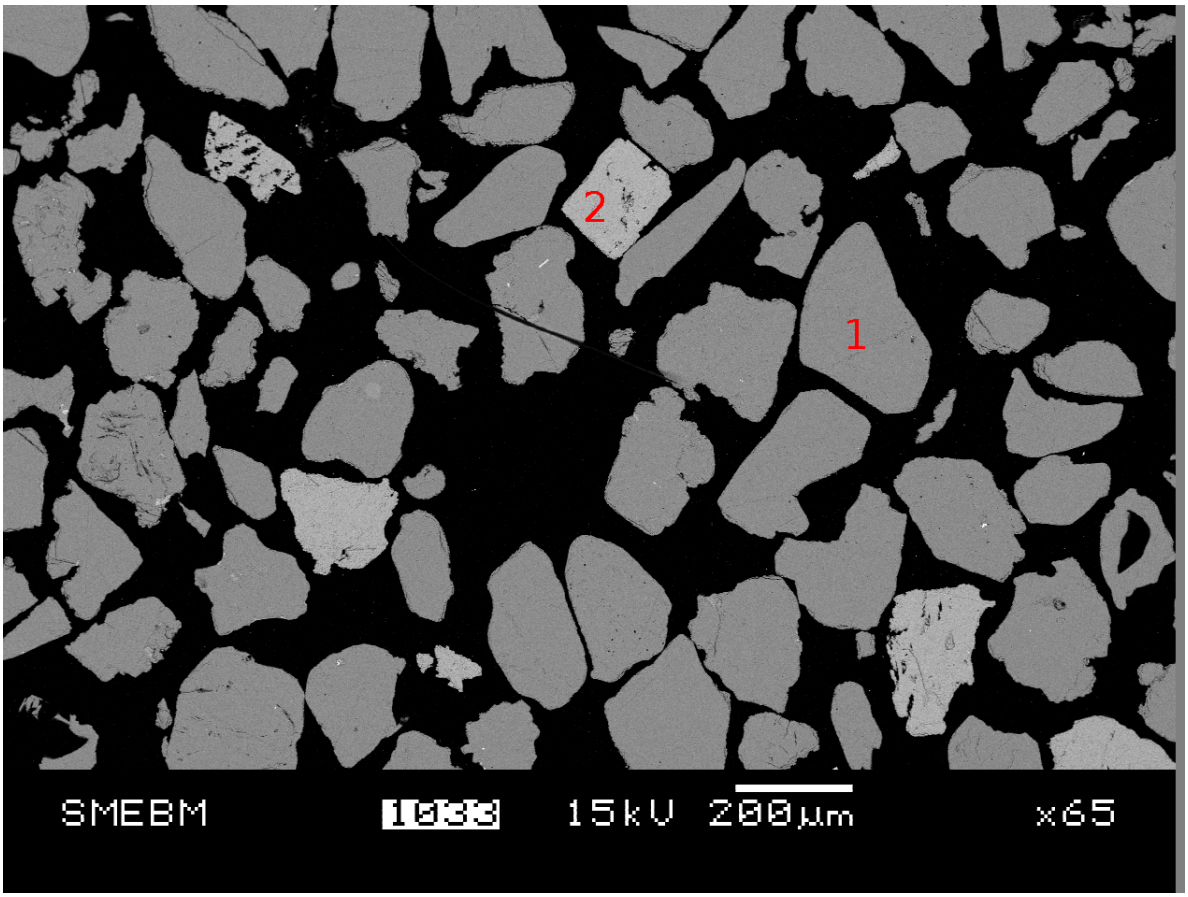


FIGURE 2.17 – Cliché MEB de la fraction majoritaire du sédiment aptien.

L'analyse élémentaire de quatre clichés MEB, représentant une surface totale de 11 mm^2, a permis de confirmer la présence des deux éléments attendus dans la phase majoritaire :

1. 96% de silice SiO_2,
2. 4% de feldspath alcalin $(Na_{0,1}K_{0.9})AlSi_3O_8$.

Des résidus d'argile, de calcite et d'éléments lourds ont également été identifiés lors de l'observation au MEB.

2.3.5.2 Etude par Diffractométrie de Rayons X

La Diffractométrie de Rayonx X (DRX) est une technique d'analyse permettant de déterminer les phases cristallines d'un minéral fondée sur la diffraction des rayons X par la matière. En particulier, on pourra identifier la forme cristalline d'un élément dont la formule est connue mais pour lequel plusieurs formes cristallines existent (SiO_2 dans ce cas). Le principe de la DRX est présenté en annexe B.5.

Le diffractomètre utilisé est un Siemens D5000 de géométrie Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ (θ entre le faisceau incident et le plan de l'échantillon et 2θ entre ce même plan d'échantillon et le détecteur). La tension accélératrice entre la cathode (le filament) et l'anticathode de cuivre ($\lambda_{K_\alpha} = 1,54060$ Å)est de 40 kV et l'intensité du courant de 30 mA.

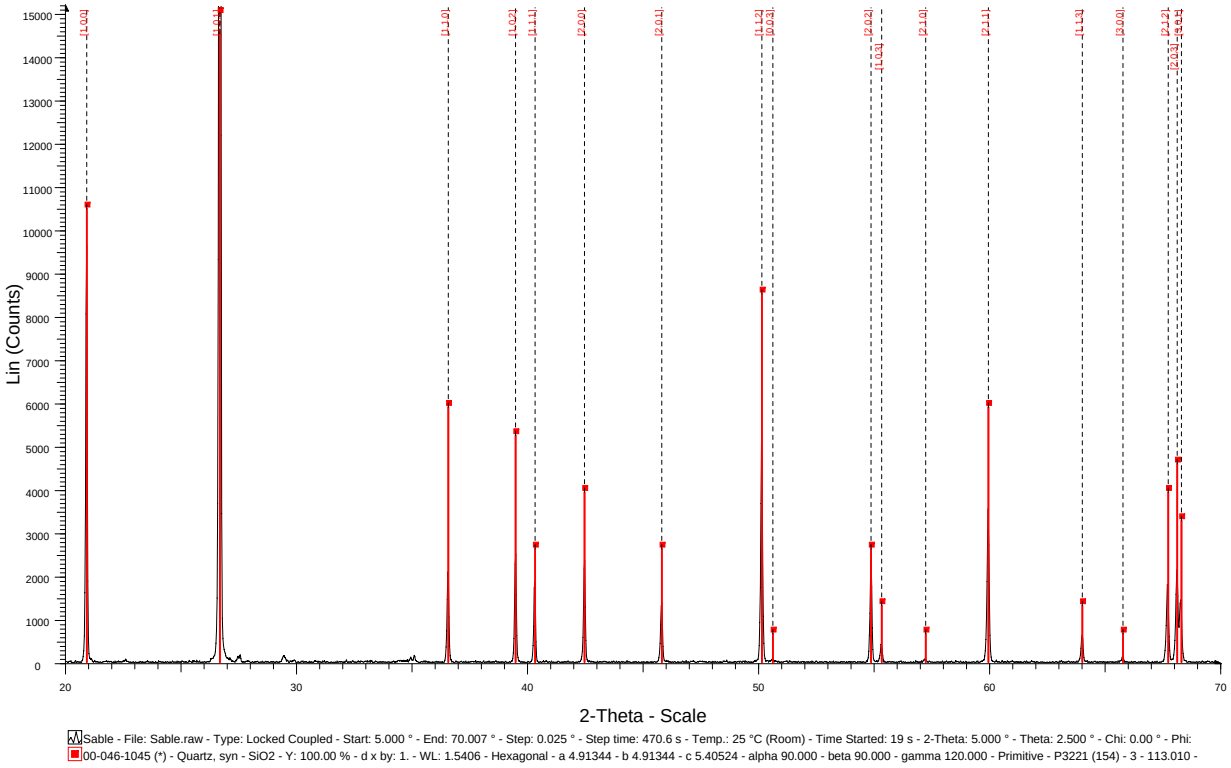


FIGURE 2.18 – Diffractogramme de la fraction majoritaire du sédiment aptien.

Le diffractogramme de la figure 2.18 montre clairement que la silice présente dans le sédiment aptien est bien du quartz, comme le laissait supposer la bibliographie.

2.3.5.3 Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique d'un minéral est un paramètre clé dans l'étude de l'interaction de celui-ci avec une phase liquide, en particulier lorsque l'on étudie l'adsorption d'éléments à la surface de ce minéral. Une des méthodes les plus couramment utilisées pour déterminer la surface spécifique est la méthode BET (pour Brunauer, Emmett et Teller, cf. *Brunauer et al.* (1938)), qui utilise l'adsorption de molécules de gaz sur le solide pour mesurer sa surface spécifique. La théorie repose sur le concept de l'adsorption moléculaire monocouche de Langmuir étendue à plusieurs couches d'adsorption sans interactions entre elles, en considérant que les molécules de gaz peuvent s'adsorber sur un solide en formant un nombre infini de couches. L'équation de la méthode BET s'écrit :

$$\frac{p}{v.(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m.c} + \frac{c-1}{v_m.c}.\frac{p}{p_0} \tag{2.3}$$

avec :

- p/p_0, la pression partielle de l'adsorbat,
- v, le volume de gaz adsorbé,
- v_m, le volume de gaz adsorbé dans un monocouche,

– c, une constante reliée à l'énergie d'adsorption.

Une régression linéaire du terme de gauche de l'équation de la BET et p/p_0 fournissent une pente et une ordonnée à l'origine à partir desquelles on obtient c et v_m. La surface spécifique est ensuite calculée à partir de v_m et de la surface occupée par une molécule de l'adsorbat (0,162 nm^2/molécule pour N_2). La méthode BET nécessite de dégazer au préalable l'échantillon pour enlever l'eau résiduelle, qui, sans cela, interférerait avec la détermination de la surface.

L'appareil utilisé est un ASAP 2020 de Micrometrics. Chaque échantillon pèse environ 0,5 g et est dégazé pendant 12h à 350°C. L'analyse est ensuite effectuée avec de l'azote comme gaz adsorbant dans un bain à -195,85°C.

Echantillon	Surface spécifique (m^2/g)	Incertitude (m^2/g)
Moyenne	**0.80**	**0.02**
Ecart-type	0.16	

TABLEAU 2.13 – Résultats de la mesure de la surface spécifique de la fraction majoritaire du sédiment par BET.

Les résultats (cf. tableaux 2.13 et B.17 en annexe) nous indiquent que la surface spécifique de la fraction majoritaire du sédiment est proche de 0,8 m^2/g, ce qui est cohérent avec les valeurs données par la littérature (*White et al.* (1996), *Clausen and Fabricius* (2000) et *Lai et al.* (2000)) pour le quartz (entre 0,10 et 0,92 m^2/g) et le microcline (entre 0,12 et 0,94 m^2/g), qui composent cette fraction du sable.

2.3.6 Caractérisation de la fraction argileuse

2.3.6.1 Observations par microscopie

L'observation au stéréomicroscope (cf. figure 2.19) permet de valider les observations de la phase argileuse réalisées sur le sédiment complet : l'argile se présente sous la forme d'agrégats mal cristallisés de couleur verdâtre. L'observation au MEB (cf. figure 2.20) a quant à elle permis d'observer un seul minéral dont la composition élémentaire moyenne est donnée dans le tableau 2.14 et qui peut correspondre à la formule de la glauconite [1], présente dans le sédiment aptien d'après la bibliographie (cf. paragraphe 1.4.4 et *Andra* (2004)).

2.3.6.2 Etude par Diffractométrie de Rayons X

La Diffractométrie de Rayons X est une technique classiquement utilisée pour la détermination de la nature des minéraux argileux (cf. *Bergaya et al.* (2006)). L'échantillon a été d'abord analysé sous forme de poudre désorientée. Les mesures ont été effectuées sur un diffractomètre D8 Bruker avec une anticathode au cobalt ($\lambda_{K_\alpha} = 1,79026$ Å). Le détecteur est un détecteur à scintillation. La puissance du générateur est fixée à 35 kV et 45 mA. Les conditions de mesure sont les suivantes :

– domaine de mesure en 2θ : 3-64°,

1. $(K, Na)(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al, Mg)_4[Si_6(Si, Al)_2O_{20}](OH)_4$

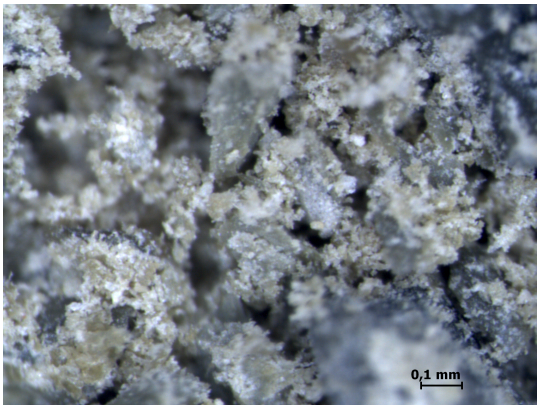


FIGURE 2.19 – Fraction argileuse du sédiment aptien vue au stéréomicroscope.

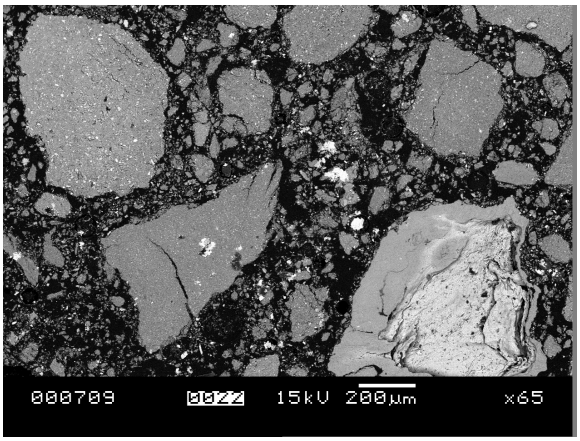


FIGURE 2.20 – Cliché MEB de la fraction argileuse du sédiment aptien.

Elément	Teneur moyenne (en %)
Si	16.65
O	66.53
Na	0.04
Al	5.10
K	3.23
Fe	6.63
Mg	1.45
Ca	0.37
Total	**100.00**

TABLEAU 2.14 – Composition élémentaire moyenne de la fraction argileuse du sédiment aptien.

– pas : 0,035° en 2θ,
– durée d'acquisition par point : 3 secondes.

Trois analyses sur dépôts orientés ont ensuite été réalisées à partir de la poudre :
– Lame normale (LN).
– Lame saturée à l'éthylène glycol (EG).
– Lame chauffée à 550℃ (550℃).

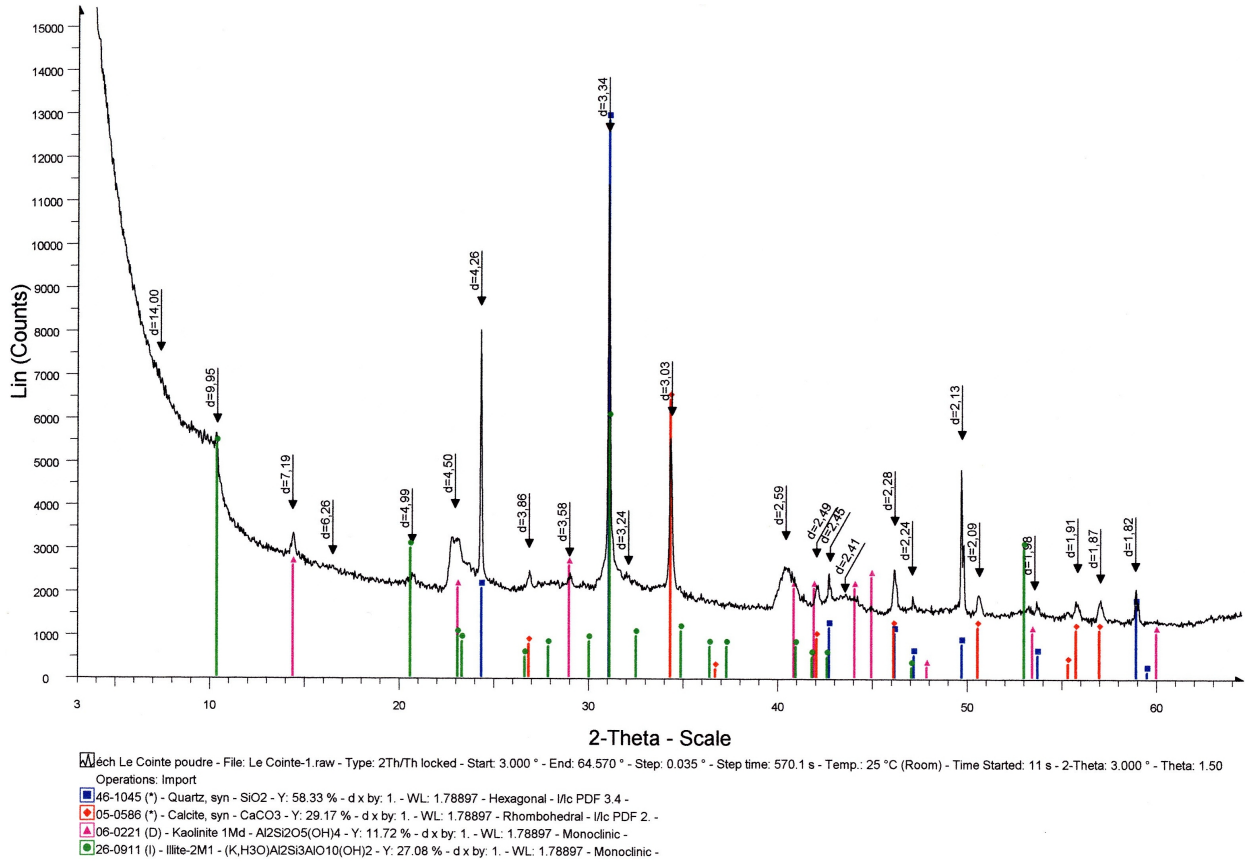


FIGURE 2.21 – Diffractogramme brut de la fraction argileuse du sédiment aptien.

Le diffractogramme obtenu à partir de l'échantillon de poudre désorienté permet d'identifier trois minéraux argileux :
– une illite,
– la kaolinite,
– la présence de smectite est probable en raison de la forme de la courbe à gauche du pic à 9,95 Å.

La présence de résidus de quartz et de calcite est également avérée. L'étude des diffractogrammes issus des échantillons sur lames confirme la présence de smectite (pic à 16,83 Å sur la lame à l'éthylène glycol). On relève également la présence de minéraux non argileux, des traces de feldspaths (pic à 3,25 Å) et la présence possible de lépidocrocite (γ-FeO(OH)), dont la détermination reste incertaine car elle est basée sur la présence d'un seul pic, peu important.

L'étude des diffractogrammes permet également de quantifier la répartition des différentes espèces cristallines au sein de l'échantillon. Il existe pour cela plusieurs méthodes (cf. *Rietveld*

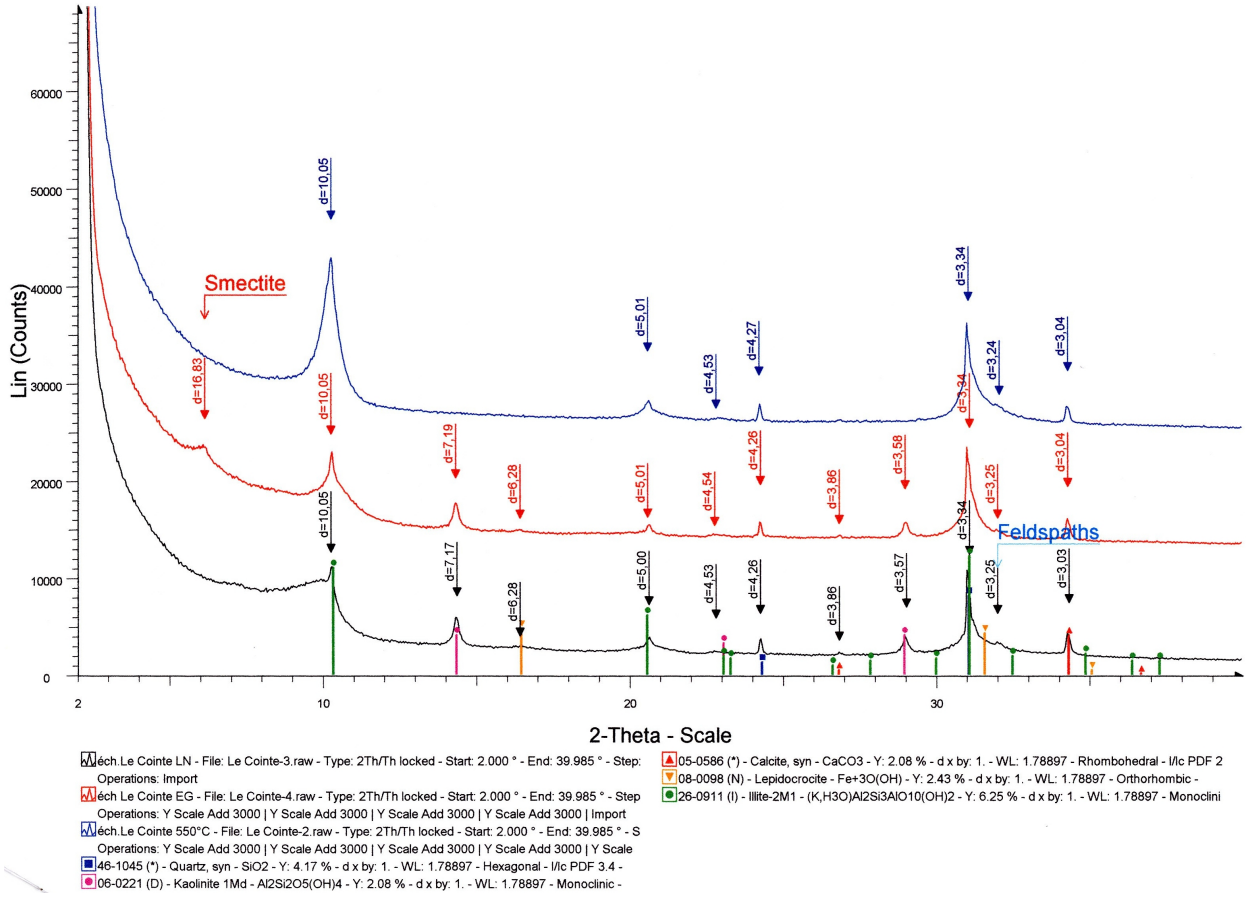


FIGURE 2.22 – Diffractogrammes de la fraction argileuse du sédiment aptien obtenus après différents traitements (en noir : LN, en rouge : EG, en bleu : 550℃).

(1969), *Krumm* (1999), *Ottner et al.* (2000), *Rodriguez-Carvajal* (2001), *Srodon* (2006), *Blanc et al.* (2007)), la méthode choisie étant ici la méthode de Rietveld (cf. *Rietveld* (1969)), car c'est la seule exploitable dans le cas où on a des problèmes de superposition de pics. On part de concentrations arbitraires et on simule le diffractogramme que l'on obtiendrait, en utilisant la théorie de la diffraction. Puis, on ajuste les concentrations afin de rapprocher le diffractogramme simulé du diffractogramme mesuré par la méthode des moindres carrés. Le tableau 2.15 présente le résultat de l'analyse quantitative de la phase argileuse du sédiment aptien.

Minéral	Teneur moyenne (en %)	Teneur moyenne (en % de la fraction argileuse)
Illite	80	90
Kaolinite	8	10
Smectite	< 1	< 1
Minéraux non argileux (oxydes métalliques, quartz, feldspaths, carbonates, matière organique, eau)	12	-

TABLEAU 2.15 – Composition minéralogique de la phase argileuse du sédiment aptien.

Dans la suite de l'étude, et en particulier pour la modélisation, on assimilera la fraction argileuse à sa phase majoritaire, soit le minéral de la famille des illites représentant 90% de la fraction argileuse.

2.3.6.3 Etude par spectrométrie infrarouge

La DRX a déterminé que le minéral argileux majoritaire était une illite. Cependant, il n'existe pas une seule composition chimique définissant l'illite, et la forte teneur en fer caractérisée au MEB (cf. 2.3.6.1) ainsi que la bibliographie (cf. paragraphe 1.4.4 et *Andra* (2004)) laissent penser que ce minéral argileux majoritaire serait la glauconite.

La spectrométrie infrarouge (IR) est une méthode d'analyse basée sur l'absorption, la réflexion ou l'émission par un échantillon des rayonnements infrarouges. Ces phénomènes, étant en relation avec les vibrations interatomiques dans les molécules ou les cristaux, donnent des renseignements sur les structures qui s'y rapportent. En particulier, elle permet de distinguer le minéral de référence de la famille des illites de la glauconite. En effet, l'illite présente une raie à 3605-3580 cm^{-1}, tandis que la glauconite présente une raie à 3560-3530 cm^{-1}.

L'analyse de l'échantillon d'argile a été réalisée avec un appareil Bruker Equinox 55 en mode réflexion diffuse.

Le spectrogramme de l'échantillon d'argile présente un pic à 3549 cm^{-1}, caractéristique de la glauconite. Ce minéral est donc bien le minéral argileux majoritaire dans le sédiment aptien.

2.3.6.4 Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique de la fraction argileuse a été mesurée dans les mêmes conditions que celle de la fraction majoritaire (cf. 2.3.5.3). Les résultats sont présentés dans le tableau 2.16 (et B.18 en annexe). La valeur obtenue de 83,5 m^2/g est du même ordre de grandeur que la valeur

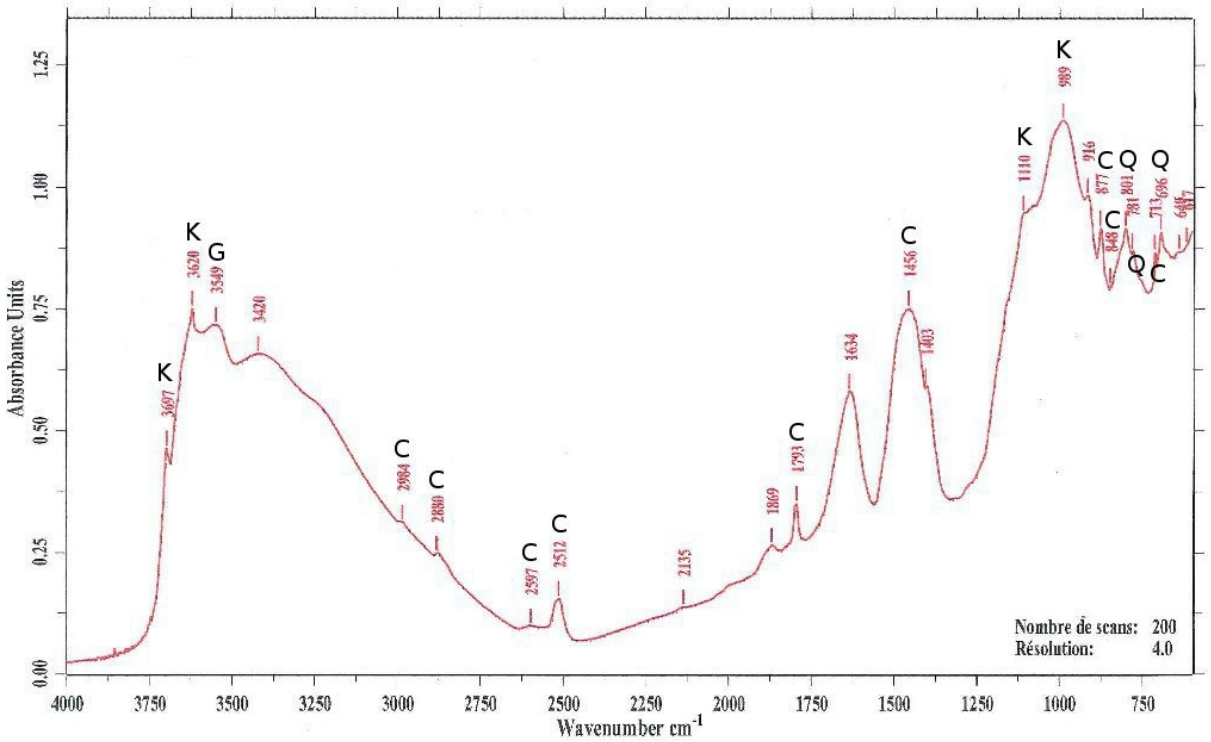


FIGURE 2.23 – Spectrogramme Infra-Rouge de la fraction argileuse du sédiment aptien (G = glauconite, K = kaolinite, Q = quartz, C = calcite).

de 97 m^2/g trouvée dans la littérature pour l'illite (cf. *Bradbury and Baeyens* (2009a)).

Echantillon	Surface spécifique (m^2/g)	Incertitude (m^2/g)
Moyenne	**83.54**	**0.36**
Ecart-type	1.98	

TABLEAU 2.16 – Résultats de la mesure de la surface spécifique de la fraction argileuse du sédiment par BET.

Le rapport entre la surface basale et la surface latérale a également pu être déterminé par une expérience de BET avec l'argon comme adsorbat. Elle a nécessité au préalable d'échanger l'argile au sodium. Pour cela, l'échantillon d'argile a subi les traitements suivants :

- Mélange d'1 g d'argile avec une solution de NaCl 1 mol/L à pH=4 et avec un rapport Solide/-Liquide (S/L) = 20 g/L.
- Agitation mécanique et manuelle puis filtration du mélange par centrifugation.
- Récupération de l'argile et mélange avec une solution de NaCl 1 mol/L à pH "naturel" et avec S/L = 20 g/L.
- Agitation mécanique et manuelle puis filtration du mélange par centrifugation.
- Récupération de l'argile et mélange avec une solution de NaCl 10^{-3} mol/L avec S/L = 20 g/L.
- Agitation mécanique et manuelle puis filtration du mélange par centrifugation.
- Récupération de l'argile et lavage à l'éthanol.
- Séchage de l'argile à l'étuve à 40℃.
- Broyage de l'échantillon d'argile.

Les différences avec les expériences de BET sous azote réalisées ne sont pas précisées, l'expérience ayant été réalisée par le Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM) de Nancy. On obtient (cf. tableau B.19 en annexe) :

- Surface spécifique = 65,56 m^2/g
- Surface basale = 49,79 m^2/g, soit 76% de la surface spécifique totale.
- Surface latérale = 15,77 m^2/g, soit 24% de la surface spécifique totale.

La surface spécifique mesurée avec l'argon comme adsorbat (65,56 m^2/g) est sensiblement inférieure à celle mesurée avec l'azote (83,5 m^2/g). Cette différence peut s'expliquer, qu'outre la différence de gaz adsorbant, les analyses ont été réalisées sur des appareils et des échantillons différents. Dans la suite des travaux, et par souci d'homogénéité avec les mesures effectuées à l'azote sur l'ASAP 2020 de Micrometrics pour la fraction majoritaire (cf. paragraphe 2.3.5.3) et pour l'ensemble du sédiment (cf. paragraphe 2.3.8.2), on conservera également la valeur mesurée avec l'azote comme adsorbat pour la fraction argileuse.

2.3.6.5 Mesure de la Capacité d'Echange Cationique

L'occupation cationique de l'argile est déterminée en utilisant des solutions au nickel-éthylènediamine (Ni-en) (cf. *Bradbury and Baeyens* (2002)). Le nickel-éthylènediamine est un puissant complexe avec un fort pouvoir sélectif qui supplante les cations échangeables des minéraux argileux. Le pH est fixé à 4 pour éviter toute ré-adsorption des cations déplacés sur des surfaces de charge variable : à cette valeur de pH, aucun cation (tel que Ca, Mg. . .) n'est adsorbé sur les sites de surface. La composition cationique de la solution émanant de la dissolution minérale est corrigée en utilisant les données obtenues avec l'argile de départ préparée sous la forme "homoionique" et mise en suspension dans une solution saline correspondante (ici, une solution sodique). Enfin, le rapport solide / liquide est fixé à 10 g/L (100 à 200 mg d'argile dans 10 à 20 mL d'eau), suffisamment élevé pour que les concentrations des cations supplantés par le nickel-éthylènediamine dans les minéraux argileux dominent la composition de la solution.

Deux solutions avec des compositions cationiques distinctes ont été préparées et mises en équilibre avec l'argile. Les sels utilisés sont des sels de chlorure. Les concentrations ioniques sont dans la gamme des concentrations mesurées sur le site. La composition de chaque solution, initiale et après lavages, est présentée dans le tableau 2.17 (cf. tableau B.13 en annexe pour plus de détails).

L'argile est alors mise dans une solution de nickel-éthylènediamine à 0,2 mol/L, avec un rapport solide/liquide de 10 g/L. Après équilibrage, on mesure la concentration des cations, supplantés par le nickel-éthylènediamine dans les minéraux argileux, dans la solution. La somme des charges cationiques "libérées" détermine la capacité d'échange cationique (cf. tableau 2.18).

La capacité d'échange cationique mesurée (49,1 mEq/100g en moyenne) est sensiblement différente de celle de l'illite du Puy mesurée par *Bradbury and Baeyens* (2009a) (22,5 mEq/100g), qui servira de minéral de référence pour la modélisation géochimique de la glauconite (cf. chapitre 4). Cependant *McRae* (1972) a rassemblé les résultats d'études mettant en évidence une grande variation de la capacité d'échange cationique de la glauconite. Suivant son origine, elle peut atteindre 5 à 90 mEq/100g. La valeur obtenue pour l'échantillon provenant du sédiment aptien se trouve donc au cœur de cette gamme. La compétition entre les différents cations met quant à elle en évidence une forte prédominance du calcium.

Solution n°1

Masse d'argile utilisée : 101 mg

Solution	$[Na^+]$ (mg/L)	$[K^+]$ (mg/L)	$[Mg^{2+}]$ (mg/L)	$[Ca^{2+}]$ (mg/L)	pH
Eau Cl 1	9,3 ± 0,8	4,1 ± 1,1	4,8 ± 0,7	21,3 ± 1,1	-
Lavage 4	9,1 ± 0,8	4,4 ± 1,1	3,5 ± 0,8	24,8 ± 1,0	7,4

Solution n°2

Masse d'argile utilisée : 204 mg

Solution	$[Na^+]$ (mg/L)	$[K^+]$ (mg/L)	$[Mg^{2+}]$ (mg/L)	$[Ca^{2+}]$ (mg/L)	pH
Eau Cl 2	24,2 ± 1,0	40,1 ± 1,6	8,0 ± 0,7	43,9 ± 1,2	-
Lavage 4	24,7 ± 1,0	39,8 ± 1,6	7,1 ± 0,7	47,1 ± 1,2	7,1

TABLEAU 2.17 – Equilibrage de l'argile avec les deux solutions ioniques.

Solution	$[Na^+]$ (mg/L)	$[K^+]$ (mg/L)	$[Mg^{2+}]$ (mg/L)	$[Ca^{2+}]$ (mg/L)
Complexe Ni-en (pH = 8,1)	2,35 ± 0,59	0,79 ± 0,22	3,88 ± 0,20	8,48 ± 4,97
Complexe Ni-en + Argile sol. n°1	0,59 ± 0,04	4,50 ± 0,17	8,67 ± 0,54	82,82 ± 1,28
Complexe Ni-en + Argile sol. n°2	1,60 ± 0,17	14,80 ± 1,34	14,61 ± 1,28	166,41 ± 11,27

	CEC (mEq/100g)	CEC (mEq/m²)
Illite Bradbury & Baeyens	22,5	$2,69.10^{-3}$
Argile sol. n°1	49,4	$5,91.10^{-3}$
Argile sol. n°2	48,8	$5,84.10^{-3}$

TABLEAU 2.18 – Calcul de la Capacité d'Echange Cationique en utilisant une solution au Ni-en.

2.3.6.6 Etude de la proportion d'argile dans le sédiment en fonction de la profondeur

La bibliographie (cf. *Andra* (2004) et paragraphe 1.4.4) mettent en évidence une augmentation de la teneur en argile en fonction de la profondeur dans la couche des sables de l'Aptien supérieur. Le prélèvement d'échantillons à des profondeurs différentes (cf. paragraphe 2.3.1.3) permet de vérifier que cette tendance se retrouve au niveau de la zone d'étude.

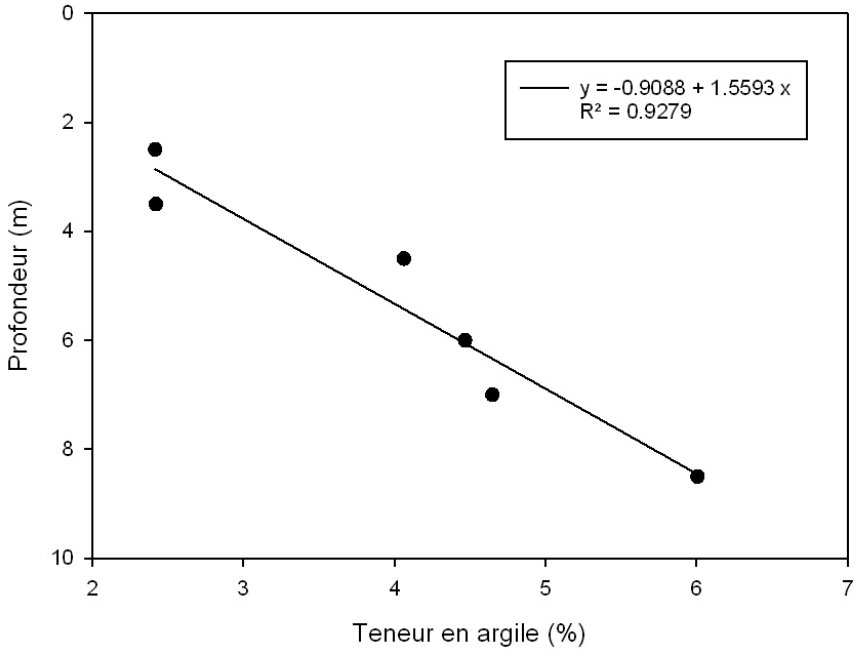


FIGURE 2.24 – Profondeur des échantillons en fonction de leur teneur en argile (en %).

La figure 2.24 (cf. tableau B.11 en annexe pour les données) met en évidence une augmentation relativement linéaire de la teneur en argile avec la profondeur, au fur et à mesure qu'on se rapproche de la formation argileuse de l'Aptien inférieur.

2.3.7 Caractérisation des éléments lourds

L'observation MEB des éléments lourds séparés par aimantation (cf. paragraphe 2.3.4.2) permet de mettre en évidence la présence des éléments suivants (cf. figure 2.26) :

1. fer natif (Fe),
2. magnétite (Fe_3O_4),
3. glauconite piégée avec les minéraux aimantables.

L'observation MEB des éléments lourds séparés par densimétrie (cf. paragraphe 2.3.4.2) permet de mettre en évidence la présence des éléments suivants (cf. figure 2.27) :

1. fer natif (Fe),
2. hématite (Fe_2O_3),
3. mélange wustite (FeO) - manganosite (MnO) : ($(FeO)_7(MnO)_3$),

FIGURE 2.25 – Observation au stéréomicroscope d'un oxyde métallique dans le sédiment aptien.

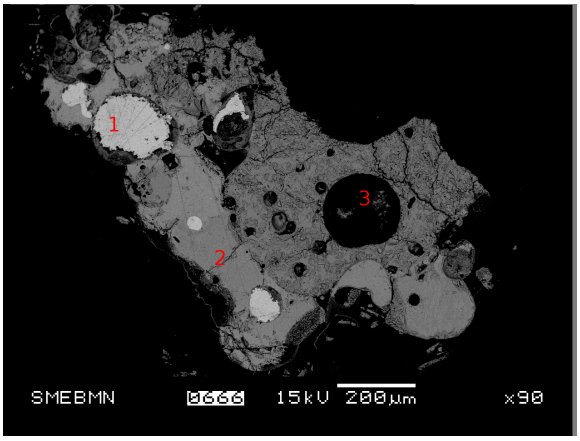
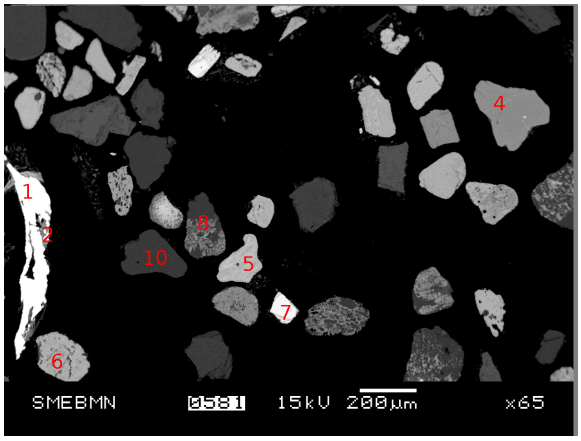


FIGURE 2.26 – Cliché MEB d'une fraction aimantable du sédiment aptien.

4. rutile (TiO_2),
5. ilménite ($FeTiO_3$),
6. ilménite-pyrophanite ($(Fe, Mn)TiO_3$),
7. zircon ($ZrSiO_4$),
8. mélange quartz-rutile,
9. mélange quartz-rutile-ilménite,
10. quartz (SiO_2) resté piégé dans la fraction lourde,
11. glauconite s'altérant en lépidocrocite ($FeO(OH)$).



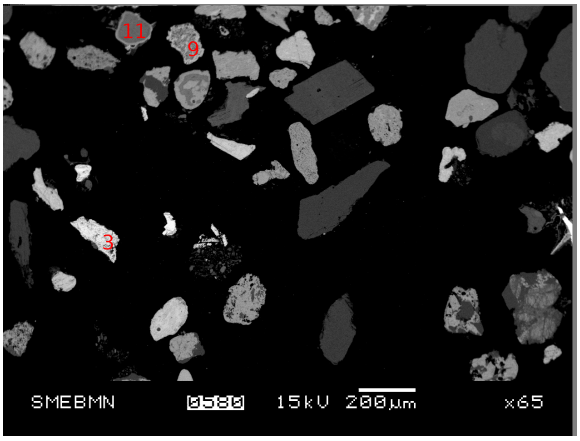


FIGURE 2.27 – Clichés MEB de la fraction lourde du sédiment aptien.

L'analyse MEB de la fraction lourde du sédiment met en évidence sa grande diversité. Les oxydes de fer, manganèse et titane sont les minéraux dominants. Afin de déterminer quantitativement la proportion de chaque oxyde dans le sédiment aptien, ceux-ci ont été extraits en utilisant la méthode de *Tessier et al.* (1979) :

- Mélange d'un gramme de sable séché broyé et tamisé avec 20 mL de chlorhydrate d'hydroxylamine à 0,04 mol/L dans de l'acide acétique 25% (v/v).
- Mise à l'étuve pendant 6 heures à 96 °C (± 3 °C) avec agitation régulière.
- Séparation du résidu et du surnageant par centrifugation.

- Filtration du surnageant sur filtres en argent à 0,45 μm et conservation au réfrigérateur.
- Séchage à l'étuve à 105°C et conservation du résidu.
- Analyse du surnageant dans lequel sont concentrés les oxy-hydroxydes métalliques par ICP-MS.

Element	Moyenne
^{23}Na (ppm)	2,9 ± 2,69
^{24}Mg (ppm)	10,9 ± 0,5
^{39}K (ppm)	37,5 ± 3,1
^{44}Ca (ppm)	239,4 ± 13,1
^{27}Al (ppm)	40,2 ± 6,5
^{29}Si (ppm)	112,6 ± 7,7
^{56}Fe (ppm)	102,3 ± 10,6
^{52}Cr (ppb)	584,95 ± 51,35
^{55}Mn (ppb)	1128,67 ± 105,13
^{60}Ni (ppb)	139,9 ± 14,1
^{65}Cu (ppb)	189,47 ± 52,91
^{66}Zn (ppb)	964,4 ± 336,6
^{111}Cd (ppb)	1,3 ± 0,2
^{121}Sb (ppb)	1,42 ± 0,19
^{208}Pb (ppb)	153,2 ± 5,7
^{238}U (ppb)	9,60 ± 0,47

TABLEAU 2.19 – Analyse ICP-MS de différents éléments extraits du sédiment aptien.

Le tableau 2.19 (et B.21 en annexe) met en évidence la présence des cations majeurs mais aussi du silicium et de l'aluminium, éléments à la base de la composition des minéraux formant le sable aptien (quartz, microcline, glauconite). Outre ces éléments, le fer et le manganèse sont les éléments lourds les plus présents, dans des proportions sensiblement différentes (100 fois plus de fer que de manganèse). Le zinc et le chrome, non observés au MEB, sont également présents dans des proportions importantes (500 à 900 ppb).

2.3.8 Autres analyses

2.3.8.1 Granulométrie

Une analyse granulométrique du sédiment a été effectuée afin de vérifier la représentativité de l'échantillon prélevé vis-à-vis de ce paramètre. Deux expériences ont été conduites en parallèle, l'une sur un échantillon de sable aptien brut, l'autre sur un échantillon de sable privé de sa fraction argileuse. Une série AFNOR de tamis avec un passing compris entre 2 mm et 50 μm a été utilisée (soit des tamis de passing 2 mm, 1,6 mm, 1,25 mm, 1 mm, 800 μm, 630 μm, 500 μm, 400 μm, 315

μm, 250 μm, 200 μm, 160 μm, 125 μm, 100 μm, 80 μm, 63 μm et 50 μm). Le temps d'agitation est de 2 à 3 min par tamis. Les figures 2.28, 2.29 et le tableau 2.20 présentent les résultats de l'expérience.

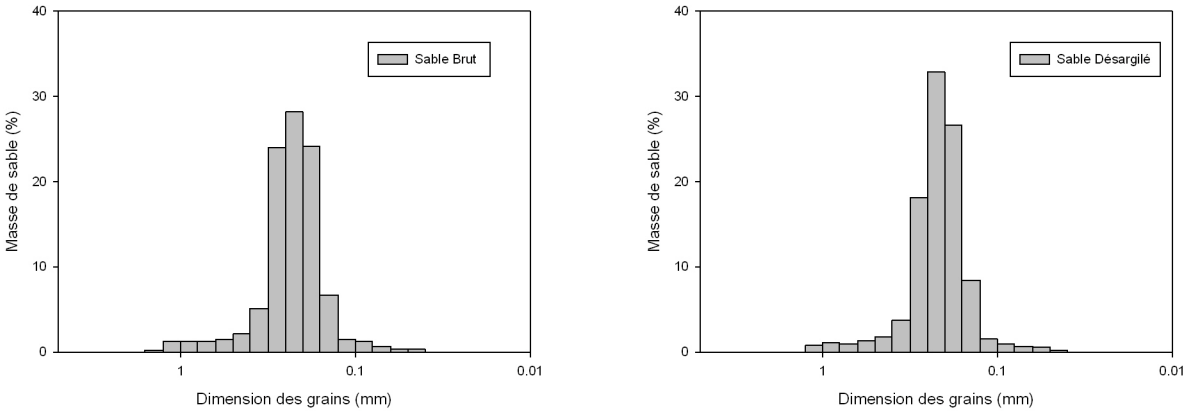


FIGURE 2.28 – Courbes granulométriques du sable aptien.

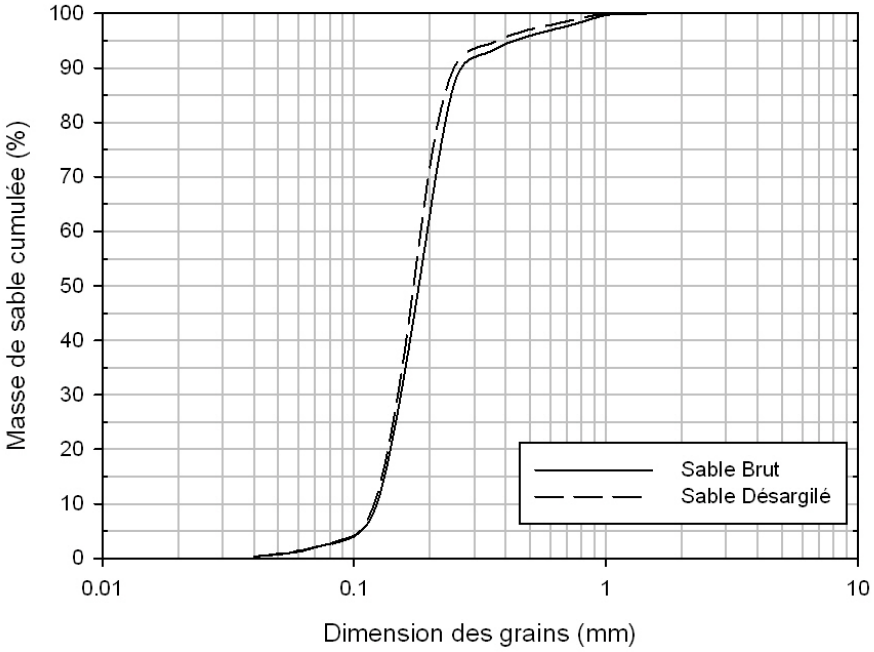


FIGURE 2.29 – Analyse granulométrique du sable aptien.

En se basant sur la classification de *Folk and Ward* (1957), le sable aptien est très bien classé, fortement asymétrique vers les fins et leptokurtique, et ce, qu'on étudie le sédiment "complet" ou le sable privé de sa fraction argileuse. Ces résultats sont en plein accord avec l'étude réalisée par *Kaelin* (1990) (cf. paragraphe 1.4.4.2).

2.3.8.2 Etude des surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques (SS) de la fraction argileuse (FA) et de la fraction non argileuse (FNA) du sédiment ont été mesurées séparément (cf. paragraphes 2.3.5.3 et 2.3.6.4). La surface spéci-

Paramètre	Sable Brut	Sable Désargilé
D5 (en mm)	0.111	0.111
D10 (diamètre efficace, en mm)	0.118	0.115
D16 (en mm)	0.124	0.122
D25 = Quartile 1 (en mm)	0.133	0.131
D30 (en mm)	0.141	0.134
D50 = Quartile 2 (médiane, en mm)	0.171	0.161
D60 (en mm)	0.191	0.174
D75 = Quartile 3 (en mm)	0.218	0.212
D84 (en mm)	0.231	0.222
D90 (en mm)	0.272	0.234
D95 (en mm)	0.421	0.341
Coeff. d'uniformité (Hazen)	1.62	1.51
Coeff. de courbure	0.88	0.90
Déviation des quartiles	0.04	0.04
Asymétrie ou Skewness	0.99	1.07
Angulosité ou Kurtosis ou Coeff. d'Acuité	0.28	0.34
Indice de Trask ou Trask Sorting Index	0.78	0.79
Moyenne de Folk & Ward (en mm)	**0.18**	**0.17**
Classement de Folk & Ward	**0.07**	**0.06**
Asymétrie de Folk & Ward	**0.37**	**0.39**
Kurtosis de Folk & Ward	**1.49**	**1.16**

TABLEAU 2.20 – Analyse de l'étude granulométrique du sable aptien.

fique du sédiment "complet" a également été mesurée (cf. tableaux 2.21, et B.20 en annexe). On fait l'hypothèse que :

$$SS_{FNA}.Proportion_{FNA} + SS_{FA}.Proportion_{FA} = SS_{Sédiment\ complet} \tag{2.4}$$

La connaissance des trois surfaces spécifiques nous permet alors de déterminer les proportions de la fraction non argileuse et de la fraction argileuse (cf. tableau 2.22).

Echantillon	Surface spécifique (m^2/g)	Incertitude (m^2/g)
Moyenne	**4.98**	**0.03**
Ecart-type	1.01	

TABLEAU 2.21 – Résultats de la mesure de la surface spécifique du sédiment complet par BET.

Phase	Surface spécifique (m^2/g)
Fraction non argileuse (FNA)	0.70
0.948 x FNA	0.66
Fraction argileuse (FA)	83.50
0.052 x FA	4.34
0.948 x FNA + 0.052 x FA	**5.01**
Sédiment complet	**5.00**

TABLEAU 2.22 – Etude du rapport fraction majoritaire / fraction argileuse en utilisant les résultats obtenus par BET.

On retrouve une valeur concordant avec les déterminations effectuées au MEB (cf. paragraphe 2.3.3.2) et lors de la séparation de la fraction argileuse (cf. paragraphe 2.3.4.1), *i.e.* approximativement 5% d'argile dans le sédiment aptien. Cette corrélation entre la teneur en argile du sédiment et la surface spécifique de celui-ci a pu être confirmée par la bibliographie du site. En effet, on dispose pour quelques échantillons des deux mesures nécessaires (cf. tableau B.12 en annexe). La figure 2.30 présente les données et la courbe de régression linéaire obtenue. On notera en particulier, que pour un sédiment sans argile, on retrouve une surface spécifique (0,53 m^2/g) proche de celle mesurée pour la fraction non argileuse (0,8 m^2/g). Cependant, ces quelques données sont insuffisantes pour établir une cartographie en 3 dimensions de la teneur en argile sur le site.

2.3.8.3 ATG de la fraction argileuse

Comme pour le sédiment complet (cf. paragraphe 2.3.4.3), une analyse thermo-gravimétrique, couplée à une spectrométrie de masse, a été réalisée sur la fraction argileuse. Les résultats sont qualitativement les mêmes, mais les pertes de masse sont proportionnellement plus importantes

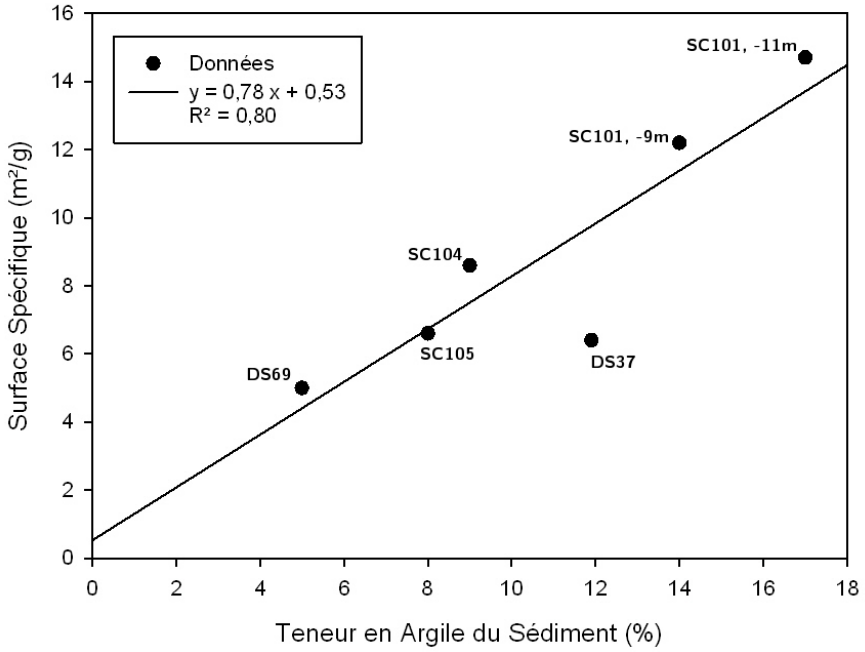


FIGURE 2.30 – Corrélation entre la teneur en argile et la surface spécifique du sédiment aptien.

(cf. figures 2.31 et 2.32).

En considérant que la fraction argileuse représente 5% du sédiment, on peut en déduire la perte de masse qui se produit sur la fraction argileuse et celle qui se produit sur la fraction non argileuse lors de l'analyse thermo-gravimétrique du sédiment complet. Le tableau2.23 (et B.16 en annexe) met en évidence que la moitié de la matière organique et des carbonates, et 65% de l'eau, sont sur la fraction argileuse du sédiment, bien que celle-ci ne représente que 5% de la masse du sédiment.

2.3.9 Bilan de l'analyse du sédiment

La composition du sédiment aptien, cohérente avec la bibliographie (notamment *Kaelin* (1990)) est donc la suivante :

- Une phase majoritaire (94%), composée à 96% de quartz et à 4% de feldspath alcalin (vraisemblablement du microcline).
- Une phase argileuse (5%), composée à 90% de glauconite et à 10% de kaolinite, avec des traces de smectite.
- Des éléments minoritaires (1%) divers (matière organique naturelle, carbonates, oxydes métalliques) ayant une affinité plus prononcée pour la phase argileuse dans le cas de la matière organique naturelle et des carbonates.

Cette composition détaillée peut être schématisée plus simplement en considérant que le sédiment aptien se compose pour approximativement 95% de quartz et 5% de glauconite. C'est l'hypothèse qui est retenue pour la modélisation géochimique du sédiment.

Quelques paramètres sont également à retenir pour la modélisation géochimique du système :

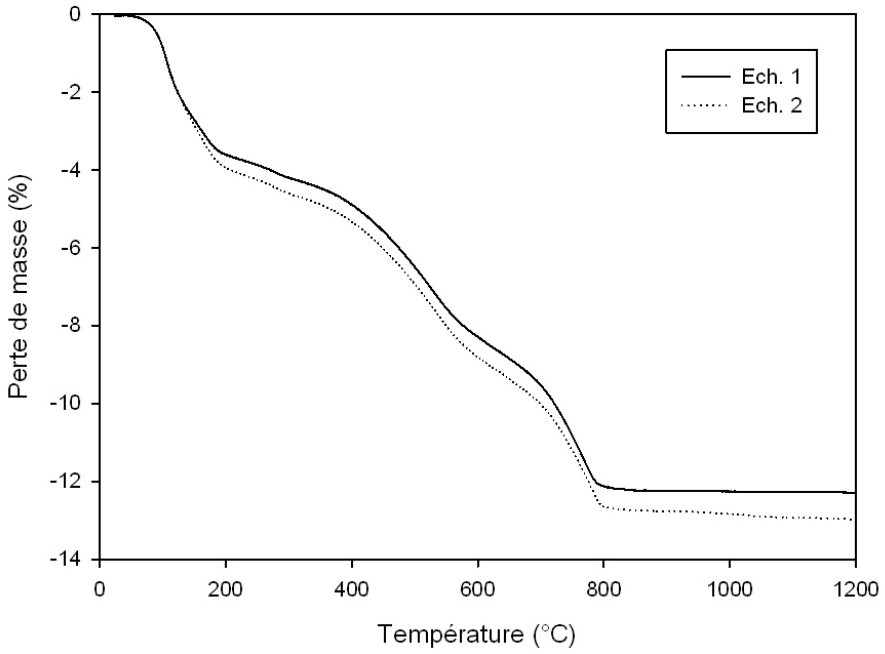


FIGURE 2.31 – Analyse thermo-gravimétrique de la fraction argileuse du sédiment aptien.

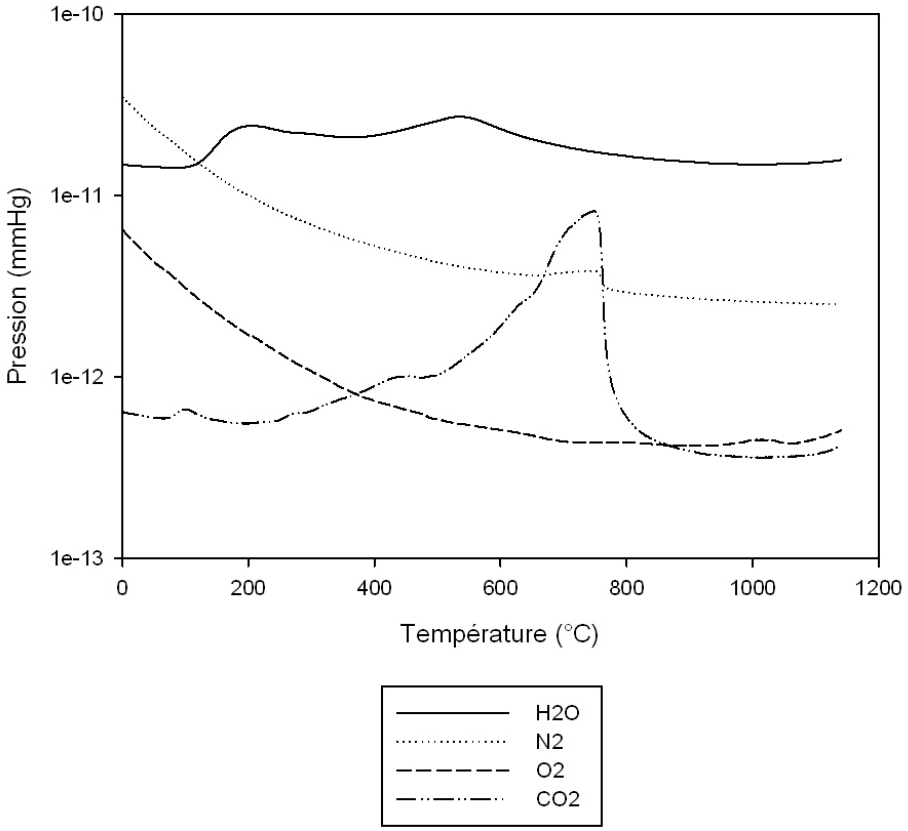


FIGURE 2.32 – Spectrométrie de masse de la phase gazeuse durant l'ATG de la fraction argileuse.

Echantillon	Perte d'eau (en %)	Perte de MON (en %)	Perte de carbonates (en %)
Perte de masse moyenne sur la fraction argileuse (FA)	**3.64**	**4.62**	**4.14**
Ecart-type	0.18	0.23	0.04
Moyenne FA x 5% (FA5)	0.18	0.23	0.21
Perte de masse moyenne sur le sédiment complet (SC)	0.28	0.42	0.45
Perte de masse moyenne sur la fraction non argileuse (FNA) FNA = SC - FA5	0.10	0.19	0.40
Fraction de la perte de masse due à la fraction argileuse (en %) FA5 / SC x 100	**65**	**54**	**46**

TABLEAU 2.23 – Etude des pertes de masse lors des expériences d'ATG sur la fraction argileuse du sédiment aptien.

- Surface spécifique de la phase quartzeuse : 0,8 m^2/g.
- Surface spécifique de la phase argileuse : 83,5 m^2/g.
- Surface basale de la phase argileuse : 76%.
- Surface latérale de la phase argileuse : 24%.
- Capacité d'échange cationique de la phase argileuse : 49 mEq/100g.

2.4 Caractérisation des colloïdes présents dans la nappe aptienne

Montavon (2004) a mis en évidence la présence de colloïdes d'argile et de matière organique naturelle dans le sédiment aptien. L'existence de colloïdes de fer a également été envisagée, mais n'a pu être prouvée. Dans les deux cas, la concentration colloïdale ne permet pas leur identification à l'œil nu ; l'eau prélevée dans la nappe aptienne est parfaitement transparente.

2.4.1 Colloïdes d'argile

2.4.1.1 Identification par observation en microscopie électronique

La microscopie électronique en transmission (MET) est la méthode utilisée pour caractériser les colloïdes d'argile. Elle s'adapte particulièrement à cette étude pour plusieurs raisons :

- La résolution peut atteindre 0,8 Å mais l'échantillon à travers lequel le faisceau d'électrons est "transmis" doit être très mince. L'échantillon est ici une grille conçue pour être utilisée avec le MET sur laquelle on a fait évaporer de l'eau de la nappe aptienne pour y déposer les colloïdes.
- Il est possible d'étudier la composition chimique de l'échantillon en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique, et donc d'avoir des informations sur la nature des colloïdes.
- Au lieu de s'intéresser à l'image formée, on peut observer la diffraction des électrons. En se plaçant dans le plan focal du faisceau et non plus dans le plan image, on obtient la figure de diffraction, semblable aux clichés de Laue obtenus en diffraction de rayons X. On peut ainsi visualiser sur une projection stéréographique les directions dans lesquelles vont les électrons et ainsi caractériser les cristaux constituant l'échantillon (par l'organisation des atomes, l'orientation. . .).

L'expérience a été réalisée avec un microscope HF2000-FEG et une tension d'accélération de 200 kV. La préparation des échantillons a consisté à évaporer de l'eau de la nappe aptienne provenant du prélèvement non perturbé réalisé au bailer (cf. paragraphe 2.2.1.5), afin d'observer les colloïdes réellement présents dans la nappe, et non ceux que le pompage aurait pu arracher au sédiment. L'étude microscopique a essentiellement mis en évidence la présence des cations majeurs (Ca, K, Mg) formant le résidu à sec de l'eau. Néanmoins, l'analyse élémentaire a permis de mettre en évidence des minéraux dont la composition chimique est celle de silicates alumineux pouvant être assimilés à des minéraux argileux (cf. figures 2.33 à 2.36).

Les deux minéraux identifiés se distinguent avant tout par leur rapport Si/Al : il est de 2 pour le premier, de 1 pour le second. Par ailleurs, le paragraphe 2.3.4.1 a mis en évidence le fait que les minéraux argileux présents dans le sédiment peuvent être mis en suspension dans une suspension faiblement saline. La présence de colloïdes d'argile dans l'eau de la nappe aptienne peut donc s'expliquer par les variations de salinité, et l'argile colloïdale est donc probablement composée des mêmes minéraux que l'argile fixée sur le sédiment.

L'analyse de la figure de diffraction de Laue du premier type de minéral n'a pas permis de déterminer sa nature, la cristallisation étant trop imparfaite. La comparaison du deuxième minéral identifié avec des fiches de référence ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) permet de déterminer qu'il s'agit d'un cristal de kaolinite (cf. figure 2.37), dont la dimension micrométrique n'est par contre probablement pas compatible avec un comportement colloïdal. Cette caractérisation est par contre cohérente avec le rapport Si/Al de la kaolinite (égal à 1) et avec l'analyse de l'argile

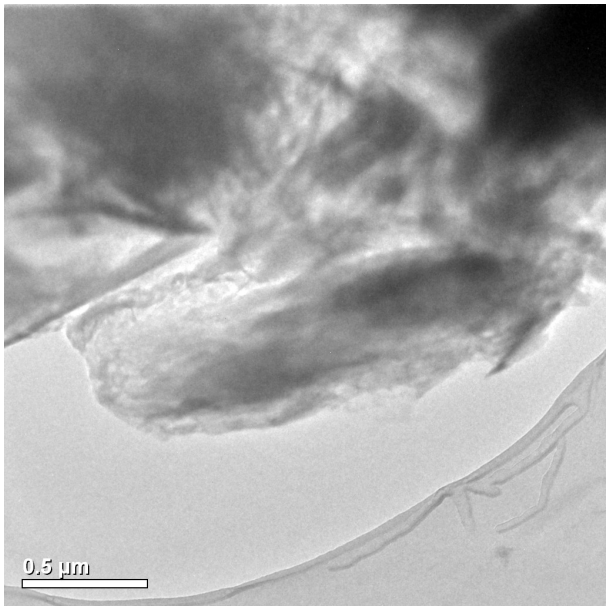


FIGURE 2.33 – Observation de particules d'argile au MET (Si/Al = 2).

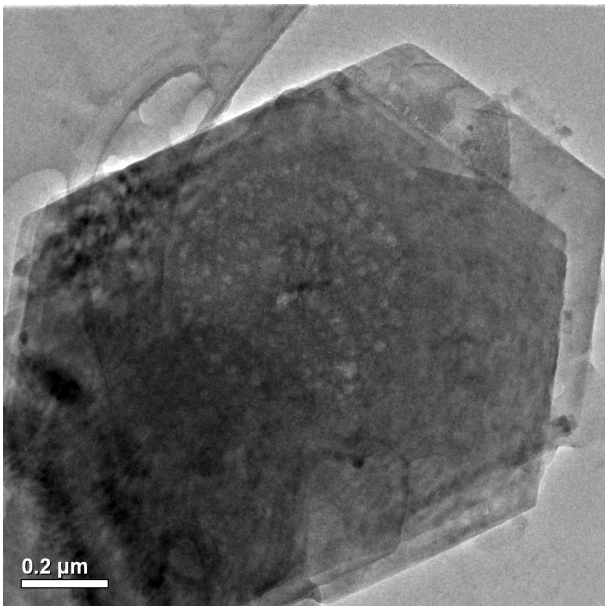


FIGURE 2.34 – Observation de particules d'argile au MET (Si/Al = 1).

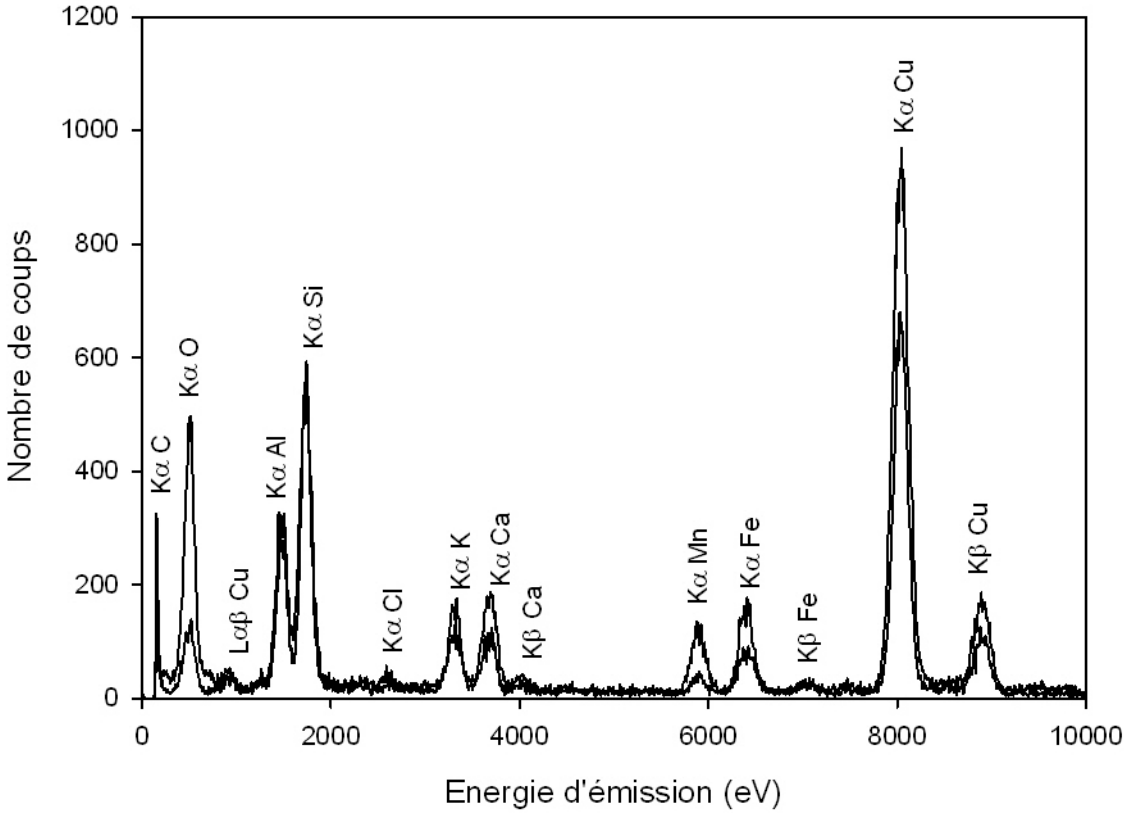


FIGURE 2.35 – Analyse élémentaire d'une particule d'argile (Si/Al = 2).

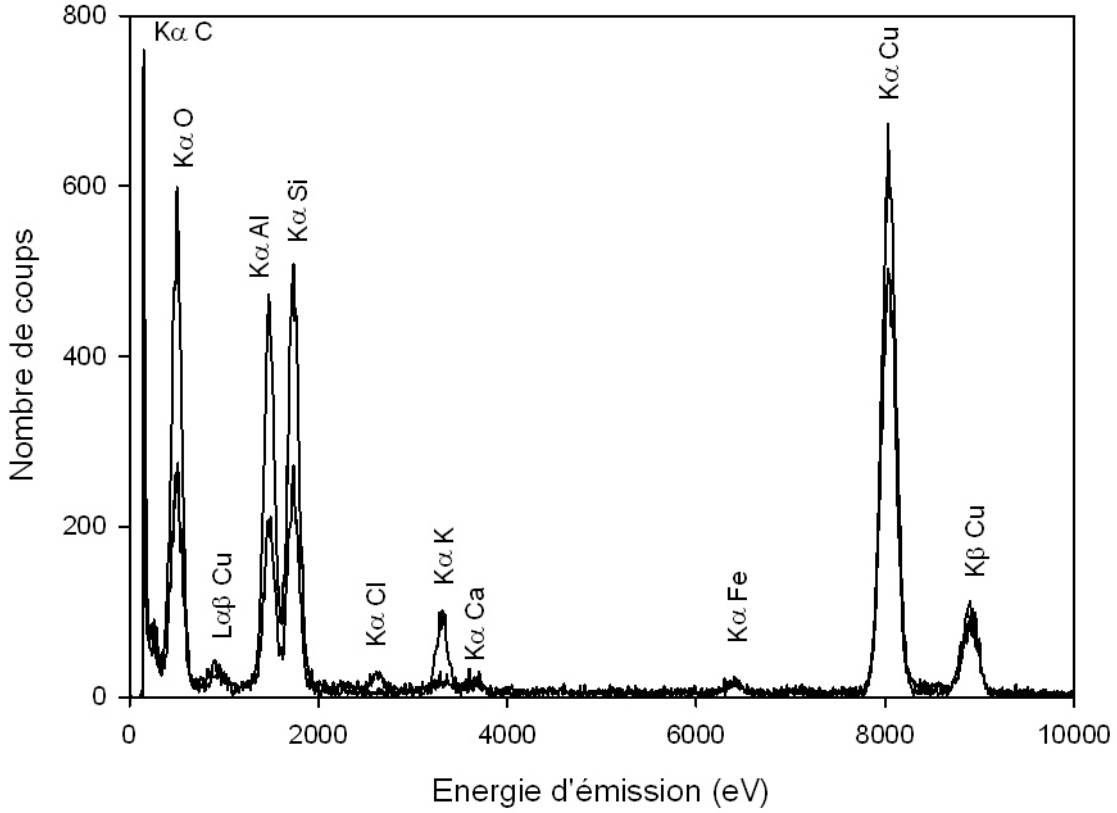


FIGURE 2.36 – Analyse élémentaire d'une particule d'argile (Si/Al = 1).

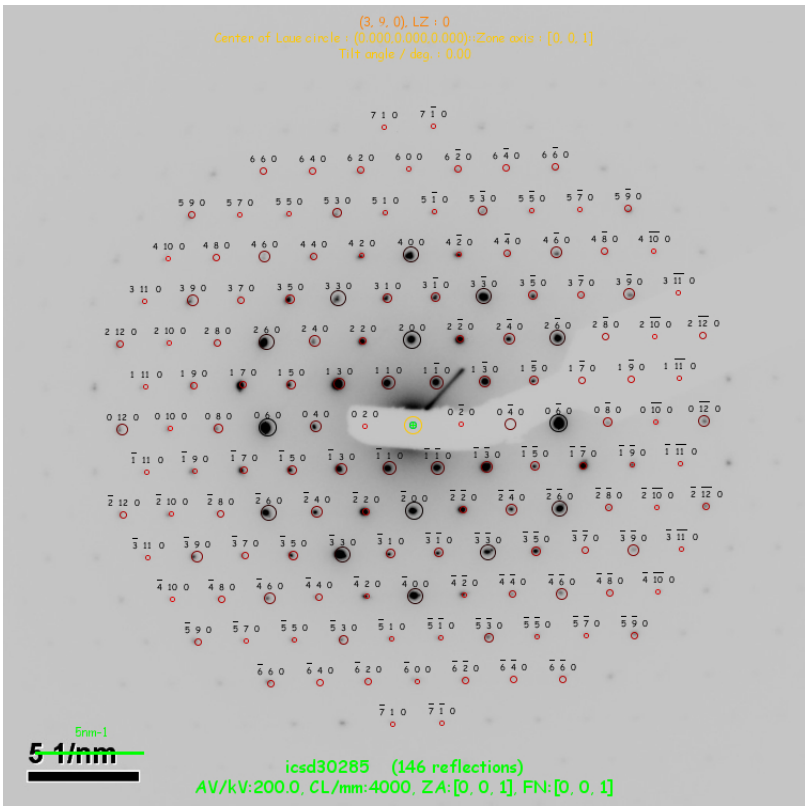


FIGURE 2.37 – Analyse de la figure de diffraction d'une particule d'argile (Si/Al = 1).

fixée sur le sédiment (cf. paragraphe 2.3.6), qui avait permis d'identifier deux minéraux argileux : la glauconite et la kaolinite. Le minéral dont la forme cristalline n'a pas pu être déterminée par la diffraction est donc vraisemblablement de la glauconite ; le rapport Si/Al = 2 étant cohérent avec la composition chimique de ce minéral.

2.4.1.2 Caractérisation par la méthode Laser Induced Breakdown Detection (LIBD)

La méthode LIBD (Laser Induced Breakdown Detection) permet de mesurer la concentration et la taille de particules solides en suspension dans une solution pour des tailles allant jusqu'à 5 nm de diamètre, et des concentrations descendant jusqu'au ppt. C'est donc un outil particulièrement adapté à la détermination de la taille et de la concentration en colloïdes dans une eau naturelle (cf. *Bundschuh et al.* (2001b), *Bundschuh et al.* (2001a), *Walther et al.* (2002), *Hauser et al.* (2002), *Bitea et al.* (2003)). Le principe de la méthode repose sur la focalisation d'un faisceau laser dans une cellule contenant l'échantillon d'étude. L'énergie de l'impulsion laser crée un plasma si une particule croise le faisceau au point de focalisation (c'est le claquage, ou "Breakdown"). La détection du plasma se fait ensuite, soit par une méthode acoustique (propagation de l'onde de choc), soit par une méthode optique (émission d'un signal lumineux), comme décrit dans la figure 2.38. Cette détection permet de caractériser la taille et la concentration des colloïdes présents dans la solution. La description précise de l'appareil et de sa calibration sont présentées en annexe B.10 et dans *Piscitelli* (2009).

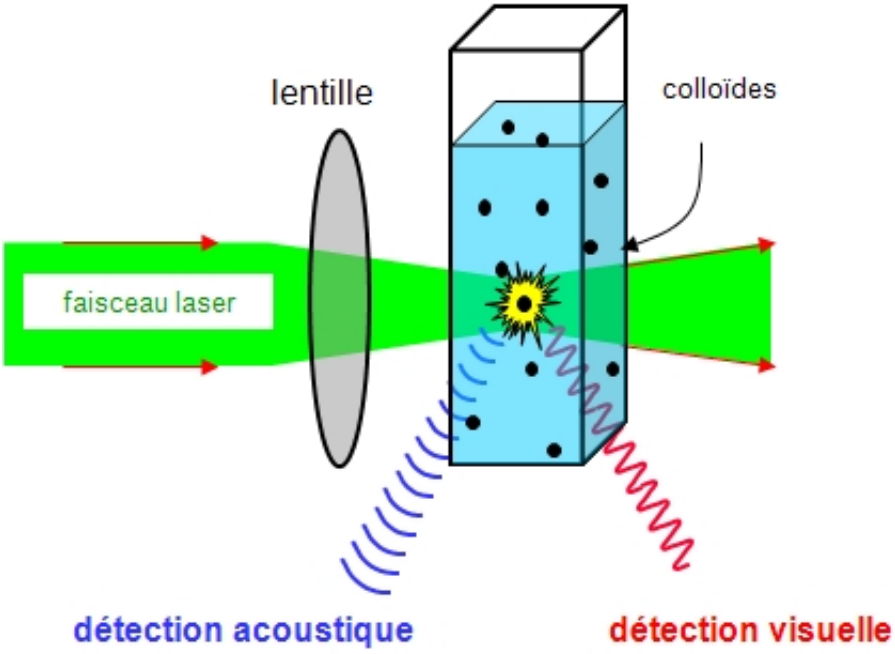


FIGURE 2.38 – Principe de fonctionnement du LIBD.

Pour déterminer la taille et la concentration des colloïdes, c'est essentiellement la détection par la méthode acoustique qui a été utilisée (cf. figures B.5 et B.6 en annexe pour la détection visuelle). Pour un échantillon donné, on envoie 700 impulsions laser par pas d'énergie (200 impulsions laser pour la stabilisation de l'énergie, puis 500 impulsions pour la mesure d'un point), en faisant varier celle-ci entre 0 et 100 μJ, la fréquence du laser étant fixée à 20 Hz. Pour chaque pas d'énergie, on compte le nombre d'impulsions ayant créé un plasma et provoqué une onde de choc. En divisant le nombre de claquages mesuré par le nombre d'impulsions, on obtient la probabilité de claquage pour le pas d'énergie donné. En faisant varier l'énergie des impulsions laser, on peut ainsi tracer la courbe de la probabilité de claquage en fonction de l'énergie de l'impulsion laser. Ces courbes,

baptisées "courbes S" en raison de leur forme, permettent de déterminer la taille et la concentration des colloïdes présents dans l'échantillon. En effet, la probabilité que le faisceau laser crée un plasma est directement lié à la taille et à la concentration des particules : plus le colloïde est petit, plus il faudra une énergie importante pour créer un plasma et plus la teneur en colloïdes est importante, plus il y a de chances que le faisceau laser en rencontre un. Ainsi, le seuil à partir duquel la probabilité de claquage commence à augmenter nous renseigne sur la taille des particules présentes dans l'échantillon. De même, la pente de la courbe va donner des informations sur la concentration en colloïdes (cf. figure 2.39).

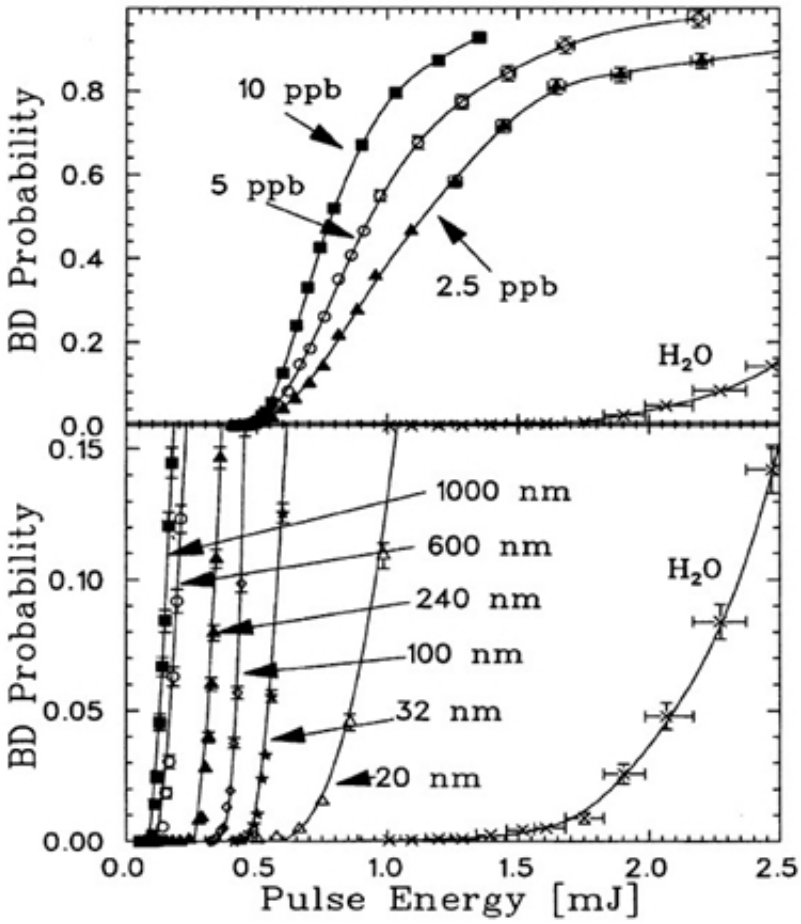


FIGURE 2.39 – Détermination de la taille et de la concentration de colloïdes par les courbes S obtenues par détection acoustique au LIBD (d'après *Walther et al.* (2002)).

Cependant, la méthode nécessite une calibration de l'appareil, pour comparer les "courbes S" des échantillons avec les courbes de solutions colloïdales dont on connaît déjà la taille et la concentration. En l'occurrence, on utilise ici des nanosphères de polystyrène (Duke Scientific Corporation), dont la taille est comprise entre 20 nm et 5 μm de diamètre. La sensibilité de l'appareil permet, quant à elle, de différencier des solutions dont la concentration en colloïdes descend jusqu'au ppt par rapport à l'eau ultra-pure qui sert de ligne de base. En comparant notre échantillon d'eau aptienne avec des standards de différentes tailles et de différentes concentrations, on peut déterminer la taille et la concentration des colloïdes d'argile naturellement présents dans la nappe.

Pour faciliter et préciser la mesure, il aurait été intéressant de déterminer au préalable un des deux paramètres, la mesure de la taille et de la concentration n'étant pas découplées en utilisant

la détection acoustique. Mais la détection classique par diffusion de la lumière (MALS, MultiAngle Light Scattering) n'est pas suffisamment sensible pour déterminer la taille des colloïdes et la caméra CCD, utilisée pour la détection visuelle et permettant également de déterminer la taille des colloïdes, nécessite un temps d'équilibrage long causant une évolution du signal dans le temps : l'échauffement de la solution trop longtemps exposée à l'impulsion laser crée une agglomération des colloïdes d'argile, faussant la mesure de la taille. Ce phénomène n'est pas observé avec les standards de polystyrène utilisés pour la calibration.

La figure 2.40 présente la courbe S obtenue pour l'échantillon d'eau de la nappe aptienne prélevé au bailer. C'est cet échantillon qui a été retenu, car il a été constaté que les échantillons d'eau prélevés par pompage avaient arraché des particules argileuses au sédiment, augmentant de manière artificielle la teneur en colloïdes dans l'eau. La première expérience (points noirs) a été réalisée en continu, avec une énergie d'impulsion laser croissante, pour une durée totale comprise entre 15 et 30 min. En refaisant l'expérience avec le même échantillon, le résultat a montré une courbe avec une pente nettement plus raide (cf. figure 2.40), donc, théoriquement, une concentration plus importante mais aussi un possible changement de taille lié à une agglomération des colloïdes. Ceci peut une nouvelle fois s'expliquer par un échauffement de la solution lié à la durée de l'expérience. Pour vérifier la validité de la courbe, différents échantillons ont donc été soumis à une expérience unique à énergie constante (avec toujours 700 impulsions laser, soit 35 secondes d'expérience). L'expérience est réalisée pour différentes énergies, en prenant donc à chaque fois un nouvel échantillon (points verts). On retrouve cette fois la courbe S initiale. En conclusion, la durée de l'analyse ne doit pas dépasser le temps conduisant à une floculation des colloïdes (35 secondes, soit 700 impulsions laser) sous peine de générer des artefacts.

Par ailleurs, les expériences ont été réalisées à force ionique constante (celle du prélèvement), une augmentation de la force ionique pouvant entraîner une agglomération des colloïdes (cf. paragraphe 3.1).

La figure 2.41 présente les courbes S obtenues pour différentes concentrations en nanosphères de polystyrène de 60 nm de diamètre, suivant la même méthode d'acquisition utilisée pour le prélèvement d'eau de la nappe aptienne. On compare ensuite cet échantillon aux courbes de calibration (cf. figure 2.42), ce qui nous permet de déterminer que les colloïdes d'argile présents dans la nappe aptienne ont une taille d'environ 60 nm de diamètre et une concentration avoisinant les 1 ppb. Cela confirme que la kaolinite, identifiée au MET sous la forme d'un cristal micrométrique, était plutôt un résidu de la fraction minérale présent dans l'échantillon d'eau plutôt qu'un élément d'une fraction colloïdale mobile.

2.4.1.3 Détermination de la concentration maximale en colloïdes d'argile *in situ*

Une suspension de colloïdes d'argile dans une eau synthétique reproduisant des conditions observées sur le site et favorisant une concentration maximale en colloïdes d'argile a été préparée. L'argile extraite du sédiment brut a été mise en suspension dans de l'eau synthétique suivant la méthode qui a servi à isoler la fraction argileuse du sédiment (cf. paragraphe 2.3.4.1). La composition de l'eau synthétique a été déterminée à partir de la base de données du suivi physico-chimique réalisé sur le Centre de l'Aube (cf. *Bryselbout* (2006)), en cherchant la mesure pour laquelle les paramètres physico-chimiques vont entraîner une concentration maximale en colloïdes d'argile dans la nappe. Ces paramètres sont :

- une salinité minimale (on utilise la conductivité électrique, mesurée sur le site et liée directement à la salinité),
- une concentration en calcium minimale,

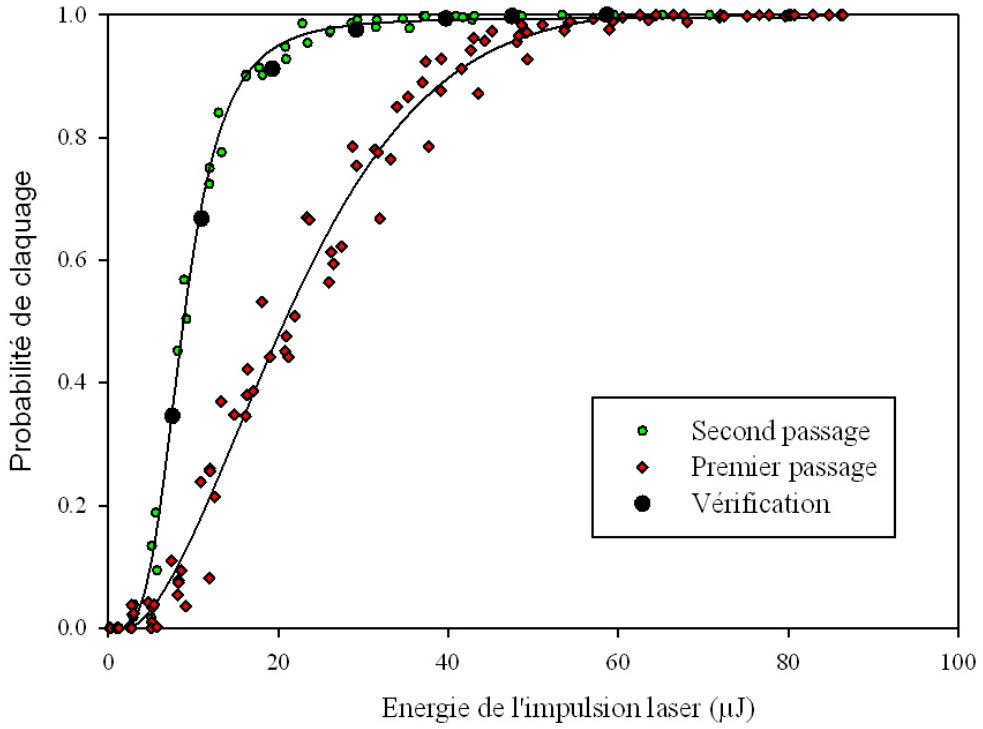


FIGURE 2.40 – Courbe S de l'échantillon d'eau de la nappe aptienne et vérification des conséquences d'un second passage de l'échantillon au LIBD.

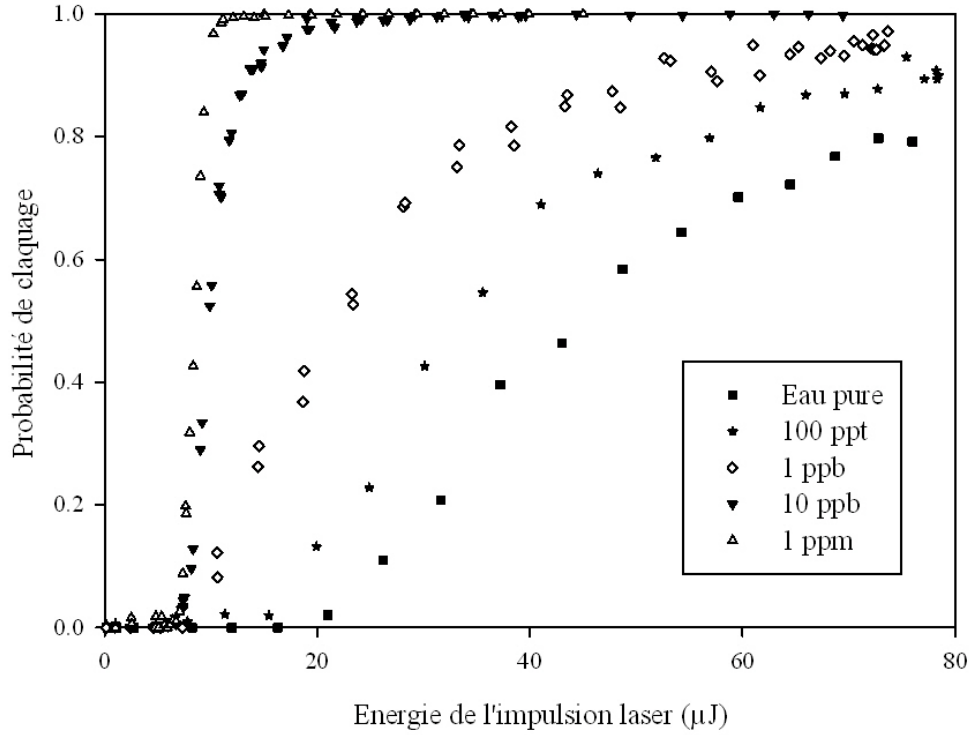


FIGURE 2.41 – Courbe de calibration acoustique du LIBD : courbes S obtenues pour des nanosphères de polystyrène de 60 nm de diamètre, à des concentrations différentes.

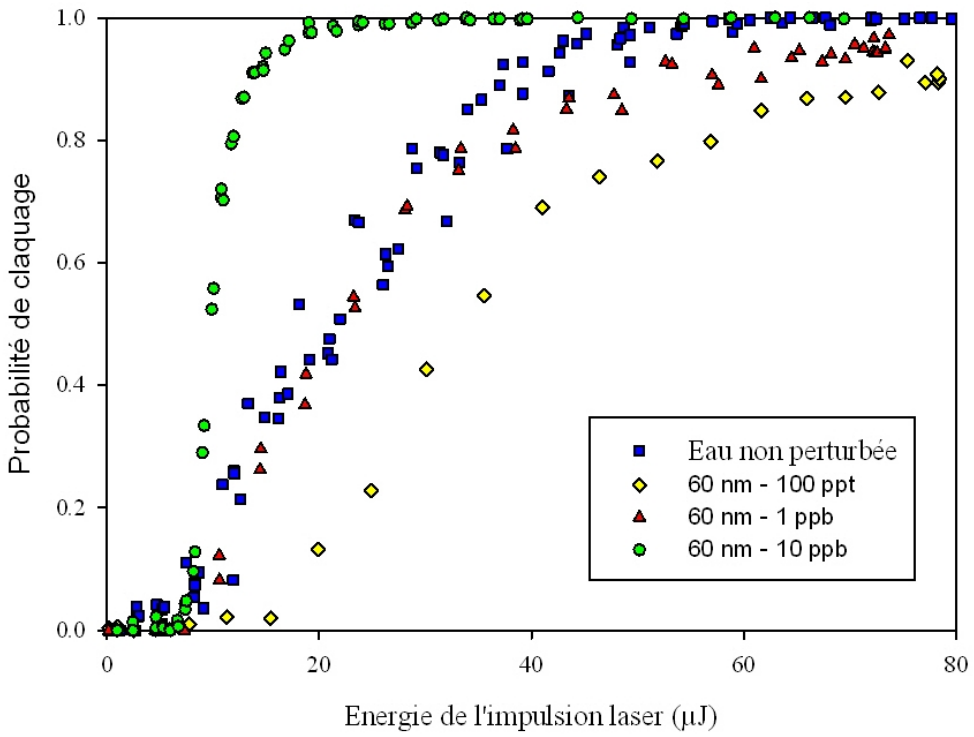


FIGURE 2.42 – Comparaison des courbes S de l'échantillon aptien et de solutions contenant des nanosphères de polystyrène de 60 nm de diamètre.

– une concentration en magnésium minimale.

La mesure retenue est celle correspondant au prélèvement effectué sur le piézomètre TS06 en décembre 2000. Sa conductivité électrique est de 87 $\mu S/cm$ et sa composition en éléments majeurs est présentée dans le tableau 2.24.

Cation	Concentration (mg/L)
Na^+	9,9
K^+	2,3
Mg^{2+}	0,8
Ca^{2+}	6,6

Anion	Concentration (mg/L)
Cl^-	3,5
SO_4^{2-}	13,3
NO_3^-	4,4
HCO_3^-	25,9

TABLEAU 2.24 – Composition de l'eau synthétique de la suspension stock de colloïdes d'argile.

Après 24h de contact entre la poudre d'argile et l'eau synthétique, la fraction colloïdale surnageante est séparée de la fraction sédimentée. La mesure au LIBD permet de vérifier la taille des colloïdes (environ 60 nm) et d'évaluer leur concentration (entre 100 et 1000 ppm) dans la suspension obtenue (cf. figure 2.43).

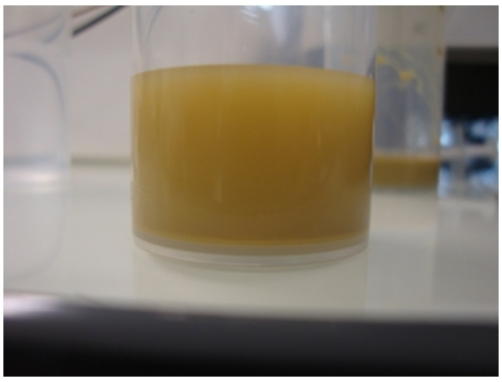


FIGURE 2.43 – Suspension de colloïdes d'argile dans les conditions *in situ* les plus pénalisantes.

2.4.2 Colloïdes de Matière Organique Naturelle

Montavon (2004) a mis en évidence la présence de colloïdes de matière organique naturelle (MON) dans l'eau de la nappe aptienne. Ces substances humiques ont été identifiées comme des acides fulviques et des acides humiques. L'analyse du prélèvement réalisé en décembre 2007 a validé la présence de carbone organique dans l'échantillon de la nappe aptienne. Après extraction et concentration, deux méthodes distinctes ont été mises en œuvre pour préciser la nature de ces colloïdes de MON.

2.4.2.1 Extraction de la MON identifiée dans l'eau de la nappe

Le protocole de séparation et de concentration des substances humiques présentes dans l'eau de la nappe aptienne s'appuie sur l'utilisation de la résine DAX-8, permettant d'extraire les substances avec des sites hydrophobes comme les substances humiques (cf. *Azdani* (2007)). Ce protocole diffère légèrement de celui utilisé par l'IHSS (International Humic Substances Society), qui est basé sur l'utilisation des résines XAD-8 et XAD-4 (cf. *Thurman and Malcolm* (1981)). La résine XAD-8, qui n'est plus commercialisée, est remplacée par la résine DAX-8, qui présente des propriétés d'adsorption plus importantes vis-à-vis de la matière humique selon une étude de Peuravuori et al. (cf. *Peuravuori et al.* (2001) et *Peuravuori et al.* (2002)).

Le protocole de séparation est présenté sur la figure 2.44. L'échantillon d'eau est d'abord filtré à 0,45 μm (on considère toute la matière organique colloïdale et de diamètre inférieur à 0,45 μm), en utilisant un filtre en argent afin de limiter l'adsorption de la MON, puis acidifié à pH = 2 avec de l'acide chlorhydrique. La résine est purifiée à l'aide d'un montage soxhlet en utilisant successivement du méthanol, du diéthyléther et du dichlorométhane. Elle est ensuite lavée avec une solution équimolaire de soude et d'acide chlorhydrique, puis acidifiée à pH = 2 toujours avec de l'acide chlorhydrique. La résine est alors conditionnée dans une colonne de verre, reliée à une pompe péristaltique pompant l'eau de la nappe aptienne, préalablement filtrée et acidifiée, et l'injectant en tête de colonne. Les substances humiques sont ensuite récupérées par élution à l'aide d'une solution de soude injectée en pied de colonne.

Le pH de la solution contenant les substances humiques est ajusté à 2 avec de l'acide chlorhydrique. La matière organique est ensuite transformée sous une forme protonée avec une colonne d'Amberlite IR 120, suivant la même méthode :

- la résine échangeuse de cations est protonée en batch avec une solution d'acide nitrique jusqu'à obtenir un pH de 2,
- l'Amberlite est ensuite conditionnée en colonne et acidifiée avec de l'acide chlorhydrique,

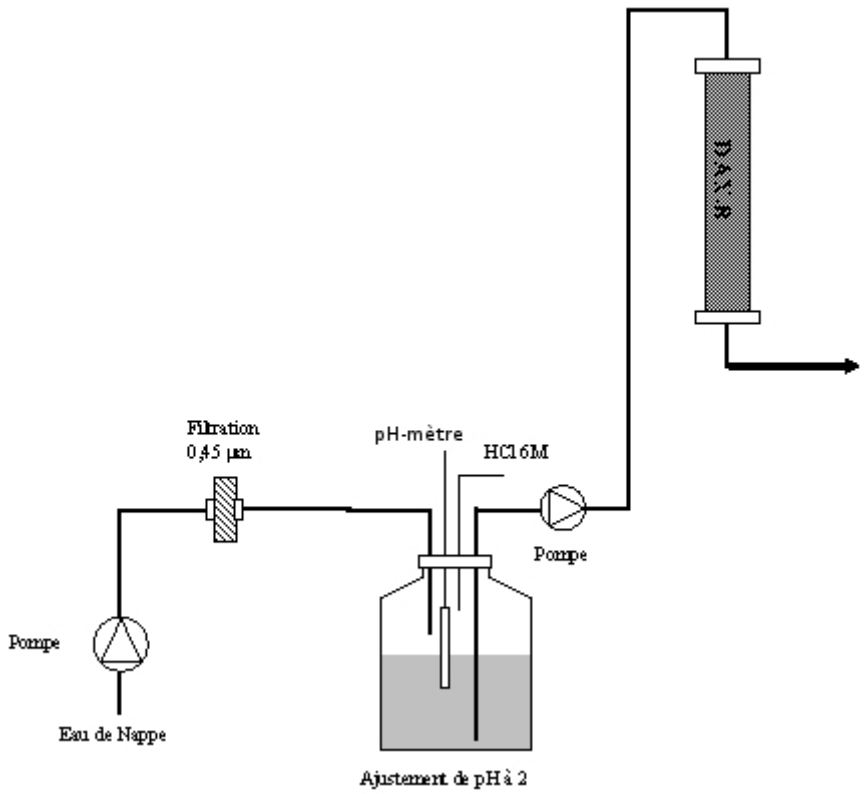


FIGURE 2.44 – Schéma du protocole analytique utilisé pour la concentration des substances humiques.

- la solution d'acides humiques traverse la colonne d'Amberlite sous l'effet de la pompe péristaltique,
- les substances humiques sont enfin récupérées par élution avec de la soude.

La solution de matière organique est ensuite conservée à pH = 2 pour éviter son oxydation.

2.4.2.2 Caractérisation par ElectroSpray Ionization - Mass Spectrometry (ESI-MS)

L'ionisation par électronébuliseur (ElectroSpray Ionization) est une technique utilisée en spectrométrie de masse pour ioniser des molécules. Elle est particulièrement utile dans le cas des macromolécules telles que les acides humiques et fulviques constituant la matière organique naturelle (MON) car elle empêche la fragmentation de ces molécules lors du processus d'ionisation. La nébulisation de la solution est obtenue en appliquant une différence de potentiel élevée (3 à 5 kV) à la sortie du capillaire, au moment où la solution entre dans la chambre. Le champ électrique créé dans celle-ci permet la séparation des espèces ioniques. L'évaporation du solvant transforme ensuite progressivement les ions présents dans les gouttelettes en ions dans la phase gazeuse. Les ions sont ensuite séparés et détectés en fonction de leur rapport m/z dans le spectromètre de masse.

La gamme de m/z étudiée va de 50 à 2000, avec les intervalles suivants : [50,112], [114,220], [227,330], [350,500], [500,1000], [1000,2000]. Le temps d'ouverture de la trappe pour laisser passer les espèces ionisées est de 200 ms et le nombre de micro-scans est de trois. Les standards utilisés pour régler l'appareil sont la myoglobine pour la production et l'enregistrement d'ions positifs (ESI+) et l'acide trigalacturonique pour la production et l'enregistrement d'ions négatifs (ESI-). L'acide trigalacturonique est un constituant de la pectine, responsable de la rigidité des parois

des cellules végétales. L'échantillon étudié est issu de la solution stock de MON (cf. paragraphe 2.4.2.1) diluée à 50 ppm.

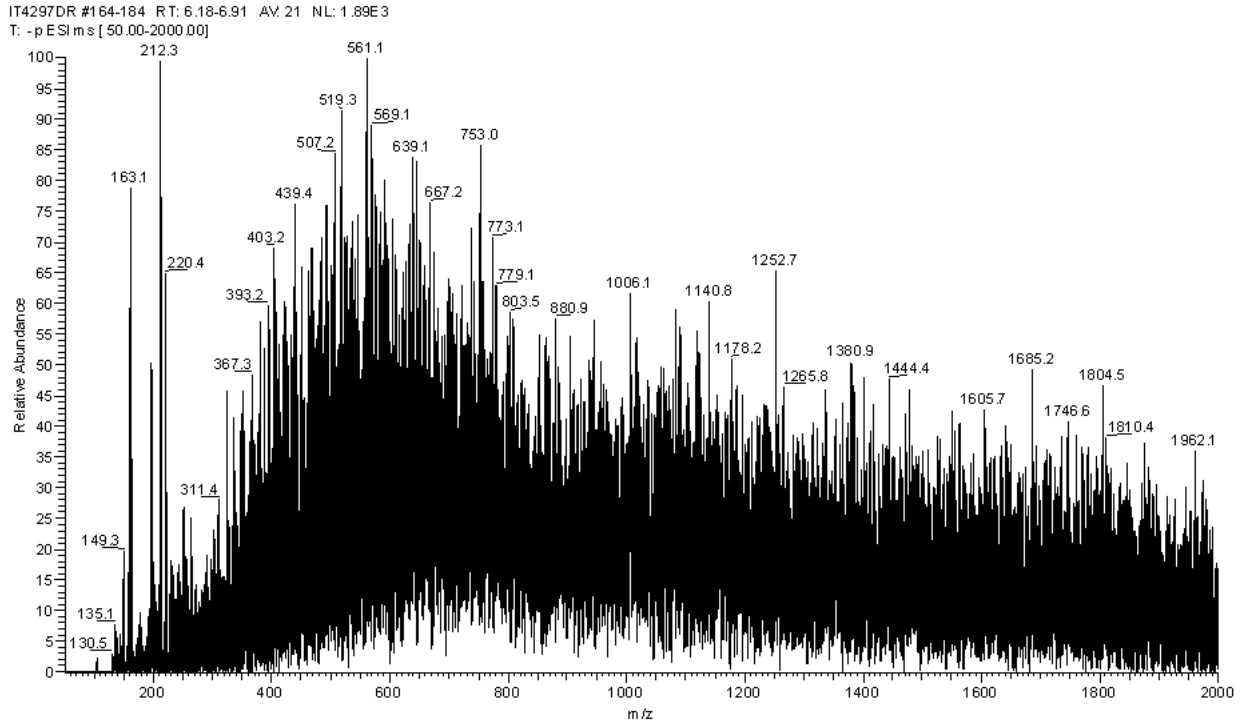


FIGURE 2.45 – Spectre de la MON contenue dans l'eau aptienne obtenu par ESI-MS.

Les conclusions suivantes peuvent être tirées du spectrogramme :
- Le courant ionique est intense au début, ce qui indique qu'il y a beaucoup de MON.
- Les sels contenus dans la nappe aptienne créent une dérive du signal.
- Les pics avec un m/z de 212,3, 220,4, 311,4 et 367,3 sont caractéristiques des acides fulviques (cf. *Kujawinski et al.* (2002), *Plancque et al.* (2001)).
- Il est impossible de faire une identification moléculaire fine car les acides fulviques sont des petites molécules polychargées, ce qui crée un problème de transmission dans la trappe ionique. L'analyse se fait préférentiellement sur les petites molécules monochargées.
- L'information sur le profil de distribution en masse des molécules est par contre conservée.

2.4.2.3 Caractérisation par spectroscopie MEEF

Le spectre 3D formant la Matrice d'Excitation et d'Emission de Fluorescence (MEEF) est la carte de fluorescence de l'ensemble des composés d'un mélange, regroupant les informations obtenues par les spectres d'émission et par les spectres d'excitation de fluorescence. Les spectres d'émission de fluorescence sont obtenus en étudiant les diverses longueurs d'ondes émises par une molécule ayant absorbé un photon de longueur d'onde donnée. Les spectres d'excitation de fluorescence sont quant à eux obtenus en observant à une longueur d'onde donnée l'intensité émise en fonction de la longueur d'onde incidente. L'acquisition du spectre 3D est faite en construisant la surface de réponse à partir d'une série de spectres d'émission et d'excitation. Le spectre a été obtenu en soustrayant aux données obtenues avec une solution de MON à 61 ppm le spectre "blanc" de l'eau ultra-pure enregistré dans les mêmes conditions, afin d'éliminer les pics de diffusion Raman de l'eau.

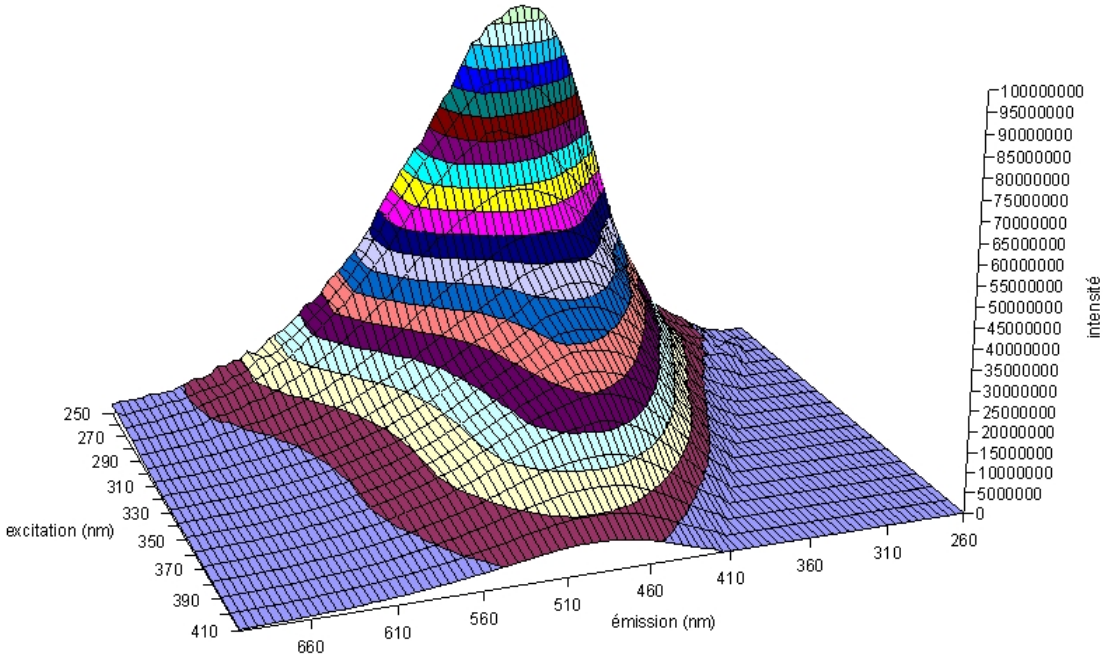


FIGURE 2.46 – Diagramme 3D de Matrice d'Excitation et d'Emission de Fluorescence de la MON contenue dans l'eau aptienne.

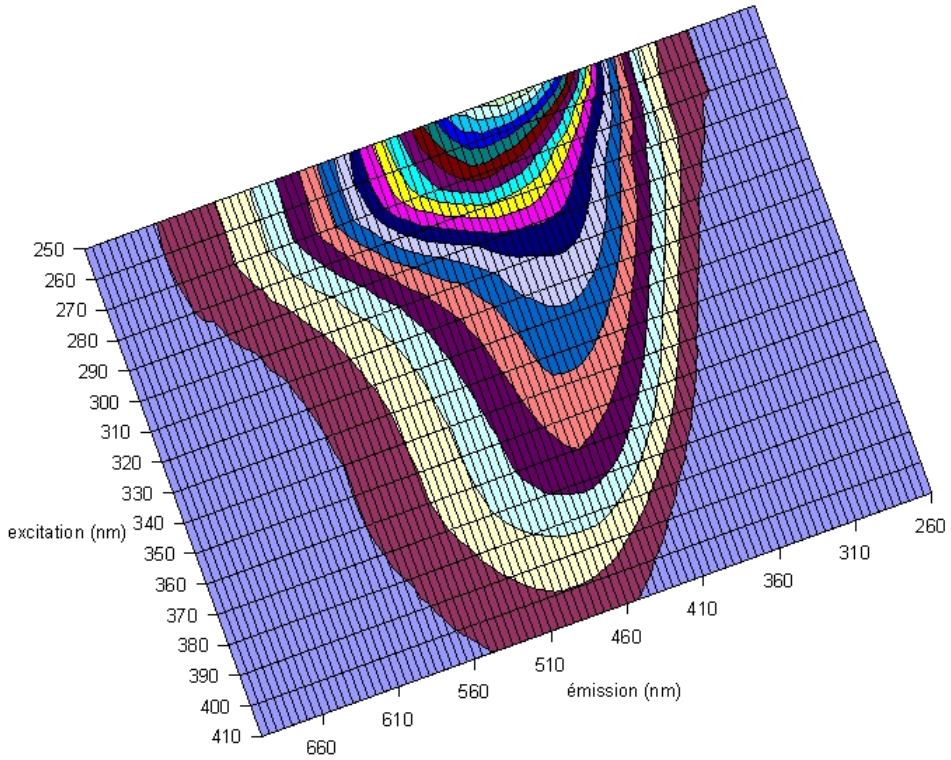


FIGURE 2.47 – Projection dans le plan émission-excitation du diagramme 3D MEEF de la MON contenue dans l'eau aptienne.

La comparaison du spectre 3D obtenu (cf. figures 2.46 et 2.47) avec la littérature (cf. tableau 2.25, *Coble* (1996), *Coble et al.* (1998), *Parlanti et al.* (2000) et *Burdige et al.* (2004)) permet d'identifier le pic principal (longueur d'onde d'excitation = 250 nm, longueur d'onde d'émission = 420 nm) comme étant des acides fulviques. Un épaulement pouvant être interprété comme un pic secondaire est observé pour la longueur d'onde d'excitation 335 nm et la longueur d'onde d'émission 455 nm. Il est interprété comme correspondant à des acides humiques. Le rapport des intensités de fluorescence des pics ($9,3.10^7$ contre $3,5.10^7$) nous donne une estimation du rapport acides fulviques (70%) / acides humiques (30%).

Nom du pic	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longeur d'onde d'émission (nm)	Atrribution
C - α	320 - 370	420 - 480	Substances humiques anciennes (acides humiques)
A - α'	230 - 260	380 - 480	Substances humiques jeunes (acides fulviques)
M - β	290 - 340	370 - 430	Matière organique d'origine biologique
B - γ	270 - 280	300 - 340	Acides aminés de type tyrosine, protéines...
T - δ	270 - 280	320 - 350	Acides aminés de type tryptophane, protéines...
P	398	660	Chlorophylle

TABLEAU 2.25 – Attribution des pics MEEF, d'après les nomenclatures de *Coble* (1996) et *Parlanti et al.* (2000).

2.5 Conclusion

La caractérisation du prélèvement d'eau a permis de vérifier que celui-ci correspondait globalement à une composition physico-chimique "moyenne" de la nappe aptienne.

La caractérisation du sédiment a également permis de vérifier que le prélèvement effectué correspondait à la composition "moyenne" de la couche des sables blancs de l'Aptien supérieur. En vue de la modélisation géochimique, le sédiment peut se réduire à deux phases distinctes :

- Une phase non argileuse (95% du sédiment en moyenne), essentiellement composée de quartz.
- Une phase argileuse (5% du sédiment en moyenne, dont la teneur augmente avec la profondeur), essentiellement composée de glauconite.
- On notera tout de même la présence d'oxy-hydroxydes de fer, dont la grande affinité pour l'Uranium(VI) a déjà été mise en évidence (cf. *Waite et al.* (1994), *Missana et al.* (2003b), *Missana et al.* (2003a), *Cromières* (1996)...)

L'étude du prélèvement d'eau a également mis en évidence la présence dans la nappe aptienne de deux types de colloïdes :

- Des colloïdes d'argile, de même nature que l'argile de la phase minérale, d'environ 60 nm de diamètre et 1 ppb de concentration (variable en fonction de la salinité de la nappe).
- Des colloïdes de Matière Organique Naturelle, formant un mélange majoritairement composé d'acides fulviques, et avec une teneur de 2,4 ppm.

La figure 2.48 synthétise schématiquement les données présentées dans ce chapitre.

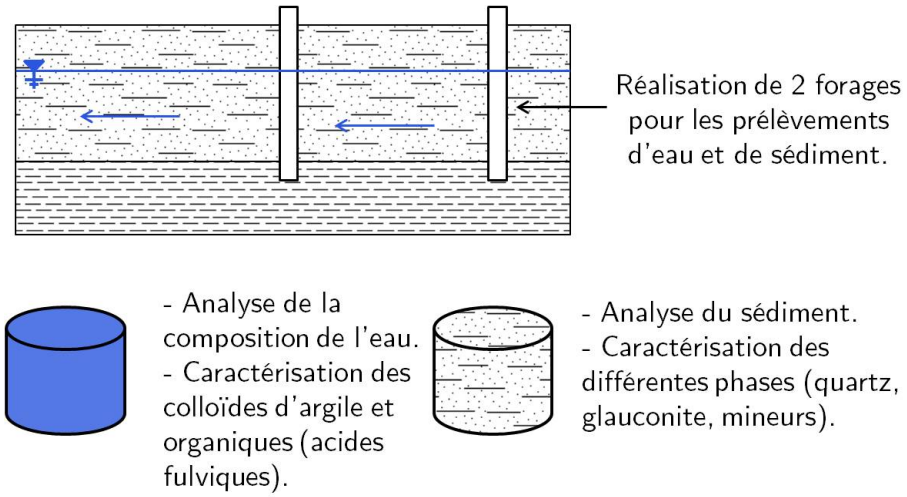


FIGURE 2.48 – Synthèse des données acquises dans le chapitre 2.

Chapitre 3

Caractérisation hydrodynamique du système

3.1 Introduction et problématique

Le chapitre 2 a permis de caractériser au mieux les trois composantes de notre système : le sédiment, l'eau de la nappe aptienne et les colloïdes qu'elle contient. L'objectif de la thèse étant de caractériser le transport des colloïdes naturels identifiés dans la nappe, il convient au préalable de déterminer le fonctionnement hydrodynamique de la nappe, et la possibilité pour celle-ci de transporter physiquement les colloïdes caractérisés.

Dans cette perspective, le chapitre suivant a pour objectif :
- De caractériser les paramètres hydrodynamiques du sédiment aptien par des expériences en colonne au laboratoire utilisant des traceurs de l'eau. La porosité cinématique et la dispersion seront en particulier mesurées par ces traçages.
- De déterminer le seuil de filtration du sédiment, par différentes méthodes (microtomographie, méthode BJH et traçages colloïdaux en colonne), afin de déterminer si le transport des colloïdes naturels est physiquement possible dans la nappe aptienne.

En effet, ainsi que *McDowell-Boyer et al.* (1986) l'a mis en évidence, différents processus interviennent dans la fixation des colloïdes en milieu géologique en fonction de leur taille (cf. figure 3.1). L'augmentation de la taille d'un colloïde a plusieurs effets antagonistes sur son transport : l'encombrement supérieur réduit sa mobilité mais également sa cinétique d'adsorption, tandis que l'attraction entre les colloïdes augmente avec leur taille, ce qui augmente leur coagulation et leur capacité de rétention. L'augmentation de la taille d'un colloïde peut favoriser son exclusion stérique, c'est-à-dire que les plus gros colloïdes n'ont pas accès aux pores de plus petite taille. En conséquence, ils n'échantillonnent pas l'ensemble des vitesses du fluide qui les transporte, en particulier les vitesses les plus faibles dans la couche limite de l'écoulement située à la surface des grains sédimentaires. Ce phénomène, appelé chromatographie hydrodynamique (cf. *Small* (1974)), peut être responsable d'une migration des colloïdes à une vitesse moyenne supérieure à celle d'un traceur non réactif (cf. *Higgo et al.* (1993b), *Harmand* (1996), *van der Lee* (1997)). La taille des colloïdes réduit aussi leur mouvement d'agitation brownien dans l'espace poral, ce qui diminue la probabilité de collision entre les colloïdes et les grains du sédiment (cf. *van der Lee* (1997)). *Davis and Kent* (1990) suggèrent qu'un milieu poreux naturel contenant majoritairement des micropores (< 2 nm) et des mésopores (2-50 nm) filtre l'ensemble des colloïdes présents dans les eaux interstitielles en mouvement. A l'inverse, dans un milieu où la taille des pores est supérieure au

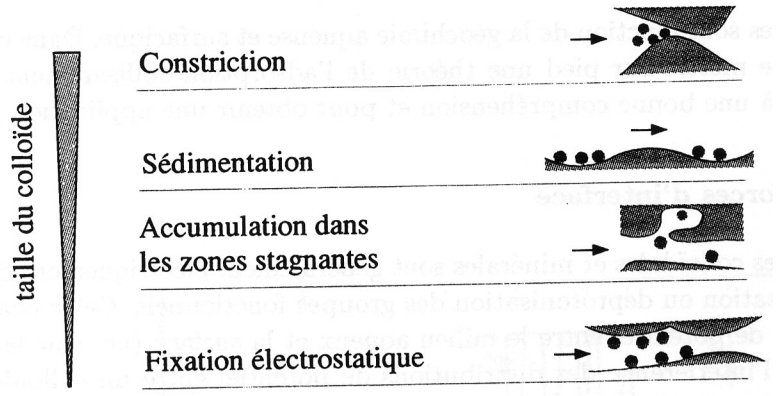


FIGURE 3.1 – Les principaux mécanismes de rétention des colloïdes dans un milieu géologique quelconque (*in van der Lee* (1997)).

micromètre ou à la dizaine de micromètres, les processus de filtration ne deviennent effectifs que dans le cas de chaînes colloïdales très condensées ou de particules (cf. *McDowell-Boyer et al.* (1986)). Pour les colloïdes de taille largement inférieure à la taille des pores, la déposition sera donc plutôt contrôlée par des mécanismes d'adsorption, ou d'accumulation dans des zones stagnantes.

Cependant, d'autres phénomènes peuvent également influencer la rétention ou la mobilisation des colloïdes dans un milieu poreux :

- L'augmentation de la force ionique du milieu provoque l'agglomération des colloïdes en agrégats de taille plus élevée, qui sont donc plus facilement retenus dans le milieu (cf. *Verwey and Overbeek* (1948), *Fauré et al.* (1996), *Harmand* (1996), *Kretzschmar et al.* (1997)). Lorsque la force ionique diminue, l'effet est inverse et on observe une division des colloïdes en éléments plus petits. La cinétique d'adsorption des colloïdes sur les surfaces est indépendante de la force ionique en règle générale (cf. *van der Lee* (1997)).
- Plus la vitesse d'écoulement du fluide transportant les colloïdes dans le milieu poreux augmente, plus la probabilité de collision entre les colloïdes et les grains du sédiment est faible, et le transport colloïdal s'en trouve facilité (cf. *van der Lee* (1997)). La compétition entre les cinétiques d'écoulement et de sorption favorise la migration des colloïdes, ce qui se traduit par une traînée prononcée sur les courbes de percée. On observe également la remise en suspension des colloïdes et particules déposées sur le sédiment lorsque la vitesse du fluide augmente (cf. *Feng et al.* (1998) et *Swarzenski and McKee* (1998)).
- Plus la surface volumique est grande, plus la probabilité de collision et la capacité de rétention des colloïdes sont élevées (cf. *van der Lee* (1997)).

Les courbes de percée observées lors de traçages colloïdaux présentent des caractères particuliers (cf. *Harmand* (1996), *Saiers and Hornberger* (1996), *Artinger et al.* (1998), *Warwick et al.* (2000)) :

- Une sortie anticipée d'une fraction des colloïdes par rapport à un traceur idéal de l'eau.
- Un front raide, dont le point de percée se déplace en fonction de la force ionique de la solution d'injection, du débit d'injection et de la taille des colloïdes.
- Une traînée, dont la pente dépend du débit et de la force ionique.

3.2 Détermination des propriétés hydrodynamiques du sédiment

3.2.1 Principe des expériences

Le traçage en colonne avec des traceurs idéaux de l'écoulement dans le milieu poreux (*i.e.* reproduisant le comportement de l'eau et n'interagissant pas avec le sédiment) est une démarche classiquement utilisée en hydrogéologie pour la caractérisation hydrodynamique d'un milieu poreux. On établit ainsi une référence pour le déplacement de l'eau dans le sédiment, qu'on pourra comparer au comportement des colloïdes dans une colonne identique. La figure 3.2 présente schématiquement l'expérience : après la purge de la colonne, le traceur de l'eau est injecté sous la forme d'un Dirac, puis le robinet en T permet d'injecter une solution de chlorure de sodium qui "pousse" le traceur dans la colonne. L'échantillonnage se fait en sortie de colonne.

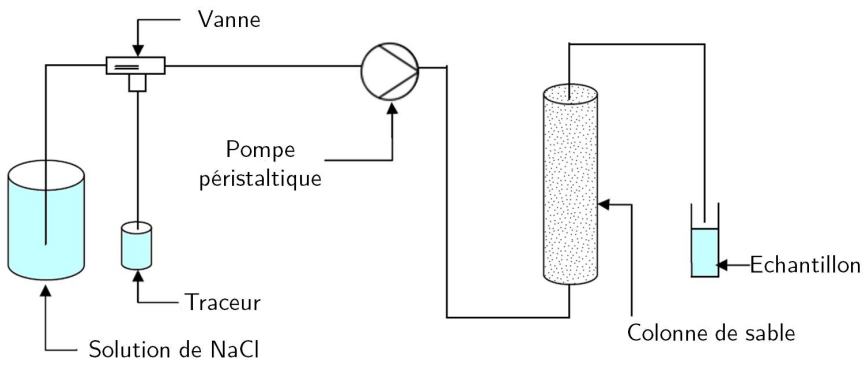


FIGURE 3.2 – Représentation schématique de l'expérience de traçage en colonne.

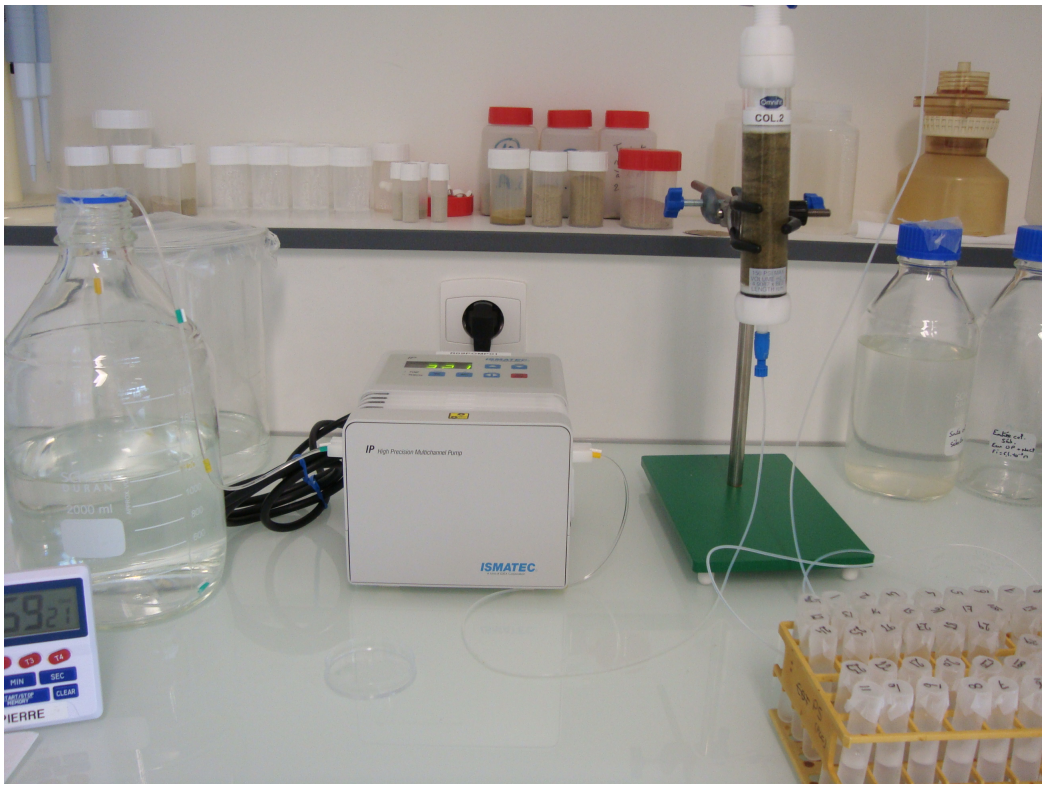


FIGURE 3.3 – Vue du système de traçage au laboratoire.

Darcy (1856) a été le premier à étudier l'écoulement d'eau à travers un milieu poreux, établissant expérimentalement que le débit d'eau s'écoulant à travers un massif de sable peut se calculer :

$$Q = K.A.\frac{\Delta h}{L} = K.A.i \tag{3.1}$$

avec :
- Q, en $L^3.T^{-1}$, le débit d'eau s'écoulant à travers le massif sableux,
- K, en $L.T^{-1}$, une constante dépendant du milieu poreux baptisée coefficient de perméabilité,
- A, en L^2, la section du milieu poreux,
- Δh, en L, la perte de charge de l'eau entre le sommet et la base du massif sableux h étant la charge hydraulique,
- L, en L, l'épaisseur du massif sableux,
- $i = \frac{\Delta h}{L}$, sans dimension, la perte de charge par unité de longueur du milieu traversé, ou gradient hydraulique.

En divisant les deux membres de l'équation (3.1) par la section A, on fait apparaître la vitesse U fictive du fluide à la sortie du massif, comme si toute la section du massif (et non la seule fraction poreuse) était soumise à l'écoulement. Cette vitesse U est communément appelée vitesse de filtration ou vitesse de Darcy.

$$U = \frac{Q}{A} = V.\omega \tag{3.2}$$

avec :
- V, en $L.T^{-1}$, la vitesse réelle du fluide, ou vitesse de pore,
- ω, sans dimension, la porosité cinématique du milieu poreux.

On déduit des équations (3.1) et (3.2) l'expression la plus simple de la loi de Darcy :

$$U = K.i = K.grad(h) \tag{3.3}$$

Outre l'équation de Darcy, nous définirons les deux équations qui gouvernent l'écoulement et le transport de masse en hydrogéologie. *de Marsily* (1981) ou *Bear* (1988) détaillent les calculs et hypothèses permettant d'obtenir ces équations fondamentales. L'équation de la diffusivité (3.4) définit l'écoulement de l'eau dans un milieu poreux d'épaisseur constante, tandis que l'équation de la dispersion (3.5) définit le transport de masse dans ce milieu poreux.

$$div[\mathbf{K}.grad(h)] = S_s.\frac{\partial h}{\partial t} + q \tag{3.4}$$

avec :
- **K**, tenseur de perméabilité,
- S_s, coefficient d'emmagasinement spécifique,
- q, débit prélevé dans le milieu poreux

$$div[\mathbf{D}.grad(C) - C.\mathbf{U}] = \omega.R.\frac{\partial C}{\partial t} \tag{3.5}$$

avec :
- **D**, tenseur de dispersivité,
- C, concentration de l'élément transporté par l'eau,
- **U**, vecteur de la vitesse de Darcy,
- ω, porosité cinématique du milieu,
- R, coefficient de retard de l'élément transporté par l'eau.

Dans les cas complexes, la résolution des équations de diffusivité et de dispersion ne peut être que numérique (cf. *de Marsily* (1981), *Ledoux* (2003)). Cependant, pour certains cas plus simples, on peut déterminer les solutions analytiques des équations régissant l'écoulement et le transport en milieu poreux. C'est notamment le cas pour un écoulement monodimensionnel dans un milieu semi-infini (cf. équation (3.6)), un cas auquel peut être assimilé notre traçage en colonne. En supposant la vitesse de Darcy U et le coefficient de dispersion longitudinale D constant, les solutions pour un signal d'entrée sous la forme d'une impulsion Dirac et d'une injection créneau sont présentées respectivement par les équations (3.7) et (3.8) (cf. *de Marsily* (1981) et *Bear* (1988)).

Equation mono-dimensionnelle de la dispersion :

$$D.\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U.\frac{\partial C}{\partial x} = \omega.R.\frac{\partial C}{\partial t} \tag{3.6}$$

avec :
- x, direction de l'écoulement, $x = 0$ correspond au point d'injection du traceur (base de la colonne),
- $C(x,t)$, concentration du traceur pour un temps t et une coordonnée x,
- $D = \alpha.U$, coefficient de dispersivité longitudinale (en m^2/s),
- α, dispersivité longitudinale (en m),
- U, vitesse de Darcy,
- ω, porosité cinématique du milieu,
- R, coefficient de retard du traceur.

Conditions initiales et limites pour l'impulsion Dirac :
- $C(x, t = 0) = 0, \forall x > 0$
- $C(x = 0, t = 0) = C_0 = (M/\omega).\delta(x)$

avec :
- M, la masse de traceur injectée de façon instantanée et ponctuelle dans la colonne,
- $\delta(x)$, la fonction Dirac.

Solution de l'équation de dispersion pour une impulsion Dirac :

$$C(x,t) = \frac{M/\omega}{2\sqrt{\frac{\Pi.D.t}{\omega.R}}}.exp\left[-\frac{\left(x - \frac{U.t}{\omega.R}\right)^2}{4.\frac{D.t}{\omega.R}}\right] \tag{3.7}$$

Conditions initiales et limites pour l'injection créneau :
- $C(x, t = 0) = 0, \forall x > 0$
- $C(x = 0, t) = C_0, \forall t > 0$

Solution de l'équation de dispersion pour une injection créneau :

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2}.\left[erfc\left(\frac{x - \frac{U.t}{\omega.R}}{2.\sqrt{\frac{D.t}{\omega.R}}}\right) + exp\left(\frac{U.x}{D}\right).erfc\left(\frac{x + \frac{U.t}{\omega.R}}{2.\sqrt{\frac{D.t}{\omega.R}}}\right)\right] \tag{3.8}$$

3.2.2 Dimensionnement des expériences

3.2.2.1 Vitesse de l'eau

Les expériences en colonne permettent une étude multi-paramétrique précise reproduisant au laboratoire les conditions observées *in situ*, mais impossible à réaliser sur le terrain. Un paramètre doit néanmoins différer des conditions d'écoulement *in situ* afin d'avoir une durée d'expérimentation raisonnable : il s'agit de la vitesse de l'eau. Dans la nappe des sables de l'Aptien, au voisinage des ouvrages DS44 et TS05, celle-ci est de l'ordre de $6,4.10^{-7}$ m/s, soit 0,23 cm/h ou 20 m/an, en écoulement naturel, et de $3,7.10^{-6}$ m/s, soit 1,34 cm/h ou 116,8 m/an, lorsque l'on pompe 864 L/h en TS05 pendant l'essai de traçage 2002-2003 (cf. paragraphe 1.5.3 et *Getto* (2003)). Pour une expérience avec un traceur de l'eau devant traverser la colonne en quelques heures pour rendre l'expérience réalisable en une journée, la longueur de la colonne serait limitée à quelques centimètres au maximum.

van der Lee (1997) et *Ahfir et al.* (2007) ont étudié l'influence de la vitesse d'écoulement sur le transport colloïdal. Ainsi, l'augmentation de la vitesse d'écoulement convective diminue la probabilité de collision avec les grains du milieu. *A contrario*, elle augmente la probabilité qu'une espèce transportée atteigne l'exutoire de la colonne sans que le milieu parvienne à la ralentir ou à la capturer. Ce phénomène est particulièrement important pour les colloïdes, du fait de leur taille sensiblement supérieure à celle des espèces ioniques. La figure 3.4 présente le résultat d'une expérience en colonne dans un sédiment quartzeux avec une suspension de quartz colloïdal, avec différents débits imposés. Elle permet de déterminer un débit maximal pour lequel l'effet cinétique n'influence pas la courbe de restitution des colloïdes. En admettant que ce résultat est transposable à d'autres milieux et à d'autres types de colloïdes, on peut déterminer une vitesse d'écoulement maximal à imposer lors d'un essai de transport colloïdal en colonne.

Conditions expérimentales de l'expérience de *van der Lee* (1997) :

Débit maximal :	$Q = 10\ mL/h = 2,78.10^{-9}\ m^3/s$
Diamètre de la colonne :	$d_c = 0,025\ m$
Section de la colonne :	$A = \Pi.\left(\frac{d_c}{2}\right)^2 = 4,91.10^{-4}\ m^2$
Porosité du milieu :	$\omega = 0,45$
Vitesse de Darcy :	$U = \frac{Q}{A} = 5,66.10^{-6}\ m/s$
Vitesse de pore :	$V = \frac{V}{\omega} = 1,26.10^{-5}\ m/s \approx 10^{-5}\ m/s$

On cherchera donc à dimensionner la colonne et le débit imposé dans celle-ci de telle sorte que la vitesse d'écoulement ne dépasse pas U = 10^{-5} m/s. La comparaison de la forme des courbes de restitution d'une solution colloïdale et d'un traceur parfait permettra de vérifier l'influence du facteur cinétique. Si nécessaire, il faudra alors pouvoir diminuer cette vitesse d'écoulement.

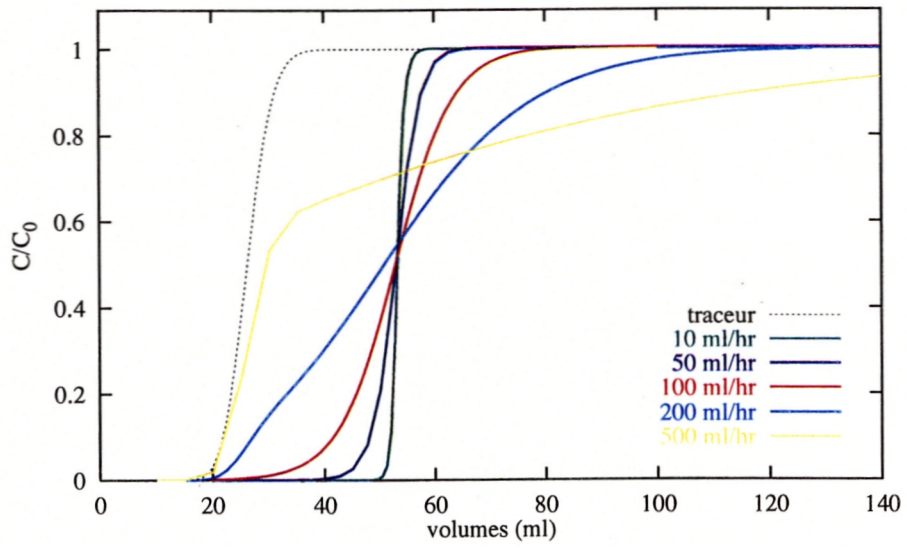


FIGURE 3.4 – Influence du débit sur le temps de percée d'une suspension de quartz colloïdale. [NaCl] = 1 mmol/L, pH = 7 (*in van der Lee* (1997)).

3.2.2.2 Dimensionnement de la colonne

3.2.2.2.a Longueur de la colonne

La vitesse d'écoulement maximale étant imposée, il suffit de déterminer un temps d'expérience raisonnable pour fixer la longueur de la colonne. Une durée t = 6 h permet par exemple de conduire une expérience dans la journée, même s'il faut garder à l'esprit qu'il s'agit ici uniquement du temps pour un traceur idéal. On estime alors la longueur de colonne l :

$$l = V.t = 0,216\ m$$

La colonne choisie pour les expérimentations devra donc avoir une longueur de l'ordre de 20 cm au maximum.

3.2.2.2.b Rapport Section-Débit

La porosité cinématique ω étant évaluée entre 25 et 30% (cf. paragraphe 1.5), on déduit du paragraphe 3.2.2.1 le rapport entre la section de la colonne et le débit imposé qui conviennent à l'expérimentation sur les sables de l'Aptien :

$$V = \frac{Q}{A.\omega} \qquad \text{d'où} \qquad \frac{Q}{A} = V.\omega = 2,5.10^{-6}\ m/s$$

3.2.2.2.c Diamètre de la colonne

Un type de colonne en verre borosilicaté avec une extrémité ajustable, classiquement utilisé pour ce genre d'expérience, a été retenu. Plusieurs diamètres existent pour cet instrument : 6,6 mm, 10 mm, 15 mm, 25 mm et 50 mm. Sachant que les sables ont une granulométrie homogène autour de 0,2 mm de diamètre (cf. paragraphe 2.3.8.1 et *Kaelin* (1990)), il convient de ne pas choisir une colonne trop fine afin de limiter les effets de bord. A l'inverse, un diamètre trop grand impose de multiplier la concentration en traceurs en entrée de colonne pour pouvoir mesurer un signal en sortie. Dans nos conditions, un diamètre de 25 mm apparaît comme un compromis satisfaisant. La section de la colonne est alors A = $4,91.10^{-4}\ m^2$.

3.2.2.3 Dimensionnement du débit à imposer

Les paragraphes 3.2.2.2.b et 3.2.2.2.c permettent de définir le débit qu'il faut imposer en pied de colonne pour avoir une vitesse d'écoulement de 10^{-5} m/s :

$$Q = A.V.\omega = 1,47.10^{-9}\ m^3/s = 0,09\ mL/min$$

Au cas où l'effet cinétique se ferait sentir pour V = 10^{-5} m/s pour les colloïdes de la nappe des sables aptiens, on peut également déterminer le débit correspondant à la vitesse d'écoulement *in situ*, V = $6,39.10^{-7}$ m/s (cf. paragraphe 1.5.3) :

$$Q = 7,84.10^{-11}\ m^3/s = 0,004\ mL/min$$

La pompe utilisée pour les expériences en colonne doit donc être capable d'imposer précisément des débits de l'ordre de $10^{-3}\ mL/min$.

3.2.2.4 Matériel choisi

- Pompe péristaltique : pompe d'analyse Ismatec IP-N 4 canaux.
- Colonne : colonne moyenne pression Omnifit en verre borosilicaté, diamètre 25 mm, longueur 250 mm, 1 extrémité ajustable.
- Connectique : tubes Manifold "vert-jaune", diamètre intérieur 0,44 mm, permettant d'atteindre le débit souhaité avec la pompe péristaltique (entre 0,0028 et 0,28 mL/min).

3.2.2.5 Validité de la loi de Darcy dans les conditions de l'expérience

La loi de Darcy est expérimentale mais les calculs réalisés grâce à cette loi généralisée s'accordent avec l'observation. Cependant, aussi bien du côté des faibles que des fortes valeurs du gradient hydraulique, on observe des distorsions à la loi (cf. *de Marsily* (1981)). Pour les faibles gradients, on observe cette distorsion dans les milieux compacts et très peu perméables (type argiles), qui ne concerne donc pas notre sédiment sableux et peu compacté. Pour les forts gradients, on utilise un nombre de Reynolds en milieu poreux, défini ainsi :

$$R_e = \frac{U.d.\rho}{\mu} \tag{3.9}$$

avec :
- $U = \frac{Q}{A} = 1,83.10^{-4}\ m.s^{-1}$, vitesse de Darcy,
- $d = 1,8.10^{-4}\ m$, diamètre moyen des grains (cf. figure 2.20),
- $\rho = 10^3\ kg.m^{-3}$, masse spécifique du fluide,
- $\mu = 10^{-3}\ kg.m^{-1}.s^{-1}$, viscosité dynamique du fluide.

Soit $R_e = 0,033 < 10$, valeur à partir duquel l'écoulement n'est plus purement laminaire. La loi de Darcy s'applique donc sans problème à notre système d'étude.

3.2.2.6 Surpression en pied de colonne

Le débit imposé en pied de colonne (l'injection se fait en pied de colonne, l'échantillonnage au sommet) crée une surpression que doivent supporter la pompe péristaltique et la colonne. En milieu poreux, on a la relation suivante entre la charge hydraulique h et la pression P (cf. *de Marsily* (1981)) :

$$h = \frac{P}{\rho g} + z \tag{3.10}$$

avec :

- h, la charge hydraulique, en m,
- P, la pression, en Pa,
- ρ, la charge volumique du fluide, ici l'eau, soit 1000 kg/m^3,
- g, l'accélération de la pesanteur, soit 10 $m.s^{-2}$,
- z, l'altitude, en m.

En écrivant la différence de charge entre la tête (indice 2) et le pied (indice 1) de colonne, on a :

$$\begin{aligned}
h_2 - h_1 &= \frac{P_2}{\rho g} + z_2 - \frac{P_1}{\rho g} - z_1 \\
\Delta h &= \frac{\Delta P}{\rho g} + \Delta z \\
\Delta P &= \rho g \ (\Delta h - \Delta z) \\
\Delta P &= \rho g \, \Delta z \ \left(\frac{\Delta h}{\Delta z} - \frac{\Delta z}{\Delta z}\right) \\
\Delta P &= \rho g \, \Delta z \ (grad\, h - 1) \\
P_1 &= P_2 + \rho g \, \Delta z \ (1 - grad\, h)
\end{aligned}$$

En tête de colonne, on a $P_2 = P_{atm}$, d'où la surpression P en pied de colonne s'écrit :

$$P = \rho g \, \Delta z \ (1 - grad\, h) \tag{3.11}$$

En se plaçant dans les conditions les plus défavorables vis-à-vis du sédiment et du matériel choisi, soit $\Delta z = 0,25\ m$ (la longueur totale de la colonne) et la vitesse de pore $V = 10^{-5}\ m/s$, on a alors, d'après la loi de Darcy :

$$\begin{aligned}
V &= \frac{K}{\omega} grad\, h \\
grad\, h &= \frac{V.\omega}{K} \\
grad\, h &= 0,1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
P &= \rho g \, \Delta z \ (1 - grad\, h) \\
&= 2250\ Pa \\
&= 0,0225\ bar
\end{aligned}$$

Cette surpression est négligeable devant la pression atmosphérique. Elle sera supportée sans problème par la colonne et la pompe péristaltique.

3.2.3 Echantillons étudiés

3.2.3.1 Echantillons reconstitués au laboratoire

Les premiers échantillons étudiés sont des carottes de sable reconstituées à partir de l'échantillon de sable prélevé lors du forage du piézomètre DS69 quarté au laboratoire (cf. paragraphe 2.3.2). Le sable est compacté au fur et à mesure du remplissage dans les colonnes en verre suivant deux méthodes distinctes :

- Le sable est introduit dans la colonne sec.
- Le sable est préalablement humidifié avant son introduction dans la colonne.

Pour chaque type de compactage, deux colonnes sont réalisées :

– La première avec le sédiment brut issu du quartage, qui contient donc environ 5% d'argile.
– La seconde avec un sédiment préalablement nettoyé de sa fraction argileuse, et qui représente *a priori* le système le plus pénalisant, qui offre la plus grande porosité, et donc est susceptible de transporter la plus grande quantité de colloïdes.

3.2.3.2 Carottage *in situ*

Pour s'assurer de la représentativité des colonnes de sable reconstituées au laboratoire, des carottages *in situ* ont été réalisés, qui permettent également d'observer l'évolution des caractéristiques de la nappe aptienne sur sa hauteur. Afin de réaliser ces prélèvements de sable en place, des colonnes en acier inoxydable ont été réalisées. Elles mesurent 10 cm de long pour un diamètre intérieur de 21,7 mm, avec un élargissement à 25,3 mm de diamètre sur 17 mm de longueur à chaque extrémité de la colonne afin de fixer les bouchons des colonnes utilisées au laboratoire. Pour éviter que ce rétrécissement du diamètre interne ne cause une déstructuration du matériau lors du forage, une pièce métallique s'emboîtant au "pied" du tube a également été réalisée. Une des extrémités de cette pièce a été taillée en biseau afin de faciliter la pénétration de la colonne dans le sable. Une masse en acier venant se fixer à l'autre extrémité de la colonne permet d'enfoncer la colonne dans le sédiment à coups de marteau sans endommager celle-ci (cf. figures 3.5 et 3.6).

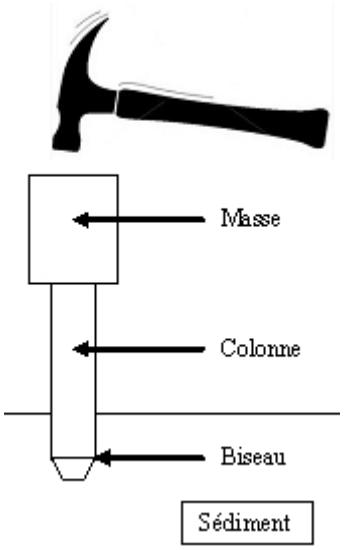


FIGURE 3.5 – Principe du carottage "in situ"

Les prélèvements ont été effectués au niveau de la future ligne d'ouvrages E63, dans la partie sud de la tranchée, à proximité de l'ouvrage terminal sud (environ 5m), sur le flanc sud-est (cf. figure 3.7). L'affleurement présente quatre horizons distincts. Un prélèvement a été réalisé verticalement dans chacun de ces horizons, sur une même coupe verticale (cf. figure 3.8) :
– A la base de la tranchée, et sur une épaisseur d'environ 1 m, on observe les sables glauconieux attendus. Le premier prélèvement a été réalisé au niveau du fond de fouille, à la cote 143,958 m (Niveau 0 - Carotte n°1).
– Le second horizon, d'une épaisseur d'environ 1 m également, est caractérisé par sa teinte rouille, indiquant une forte oxydation. Le second prélèvement a été réalisé au sommet de ce niveau, à une cote d'environ 146 m (Niveau 1 - Carotte n°2).
– On retrouve avec le troisième horizon, d'une épaisseur avoisinant les 2m, les sables glauconieux caractéristiques de l'Aptien supérieur sur le site. Le troisième prélèvement a été réalisé au milieu de ce niveau, à une cote d'environ 147 m (Niveau 2 - Carotte n°3).

FIGURE 3.6 – Carottage des sables aptiens.

– Le dernier horizon, d'une épaisseur plus réduite (quelques dizaines de cm), présente une forte teneur en éléments organiques et est beaucoup plus sombre, presque noir. Le quatrième prélèvement a été plus difficile à réaliser, notamment du fait de la présence de racines. Il a été effectué au sommet de la tranchée, à la cote 148,400 m (Niveau 3 - Carotte n°4).

L'objectif de ce carottage était d'obtenir des prélèvements "en place", c'est-à-dire de ne pas déstructurer le sable pendant l'échantillonnage. Cependant, l'observation réalisée au moment de l'échantillonnage a montré que les chocs avec le marteau déstructurent légèrement le sable. Néanmoins, étant donné la faible cohérence de celui-ci, ce carottage est l'échantillonnage le plus représentatif qu'il soit possible de réaliser. Les quatre colonnes carottées feront donc l'objet d'une étude comparative avec les colonnes de sable "reconstitué" au laboratoire (cf. figure 3.9).

3.2.4 Protocole opératoire

Avant de commencer le traçage proprement dit, la colonne de sable est équilibrée avec une solution de chlorure de sodium (NaCl) à $6,4.10^{-3}$ mol/L, c'est-à-dire telle que la conductivité électrique de la solution soit de 377 $\mu S/cm$, la valeur moyenne enregistrée sur le site. Cet équilibrage se fait en faisant circuler la solution de NaCl dans la colonne au débit utilisé pour le traçage, c'est-à-dire 0,09 mL/min, de manière à ce que la quantité de NaCl ayant traversé la colonne soit plusieurs fois supérieure au volume poral supposé de la colonne.

Deux traceurs de l'eau ont été utilisés : l'eau tritiée (HTO) et le chlore 36 (^{36}Cl) :

– L'eau tritiée est par nature un traceur de l'eau, puisqu'il s'agit de la même molécule dans laquelle un des atomes d'hydrogène a été remplacé par son isotope radioactif. Le tritium émet un rayonnement β^- de faible énergie (E_{moy} = 5,7 keV ; E_{max} = 18,6 keV) en se transformant en hélium 3. (^3He). Sa période radioactive est de 12,32 ans et son activité massique est de $3,59.10^{14}$ Bq/g.
– Le chlore est un élément conservatif. L'ion chlorure est la forme stable dominante des iso-

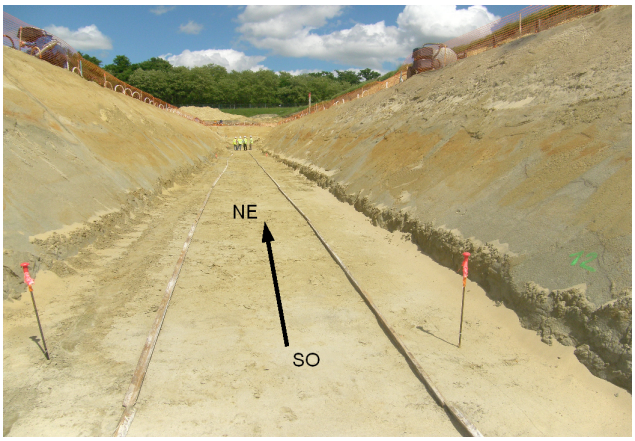


FIGURE 3.7 – Vue de la tranchée E63 où a été réalisé le carottage.

FIGURE 3.8 – Vue de l'emplacement des quatre carottages.

FIGURE 3.9 – Vue des colonnes reconstituées et des carottes prélevées *in situ*.

topes du chlore, et n'est pratiquement jamais impliquée dans les processus redox naturels. En présence de la plupart des cations courants, l'ion chlorure se maintient dans la phase aqueuse et n'atteint le seuil de précipitation que pour des concentrations supérieures à 300 g/L. Pour cette raison, le chlore constitue un bon traceur anionique (et de l'eau dans le cas présent). L'isotope utilisé pour le traçage, le chlore 36, émet essentiellement un rayonnement β^- d'énergie maximum 710 keV en se transformant en argon 36 (^{36}Ar). Sa période radioactive est de 302 000 ans et son activité massique est de $1,22.10^9$ Bq/g.

Pour chaque expérience, une solution de 1 mL contenant le traceur (HTO ou ^{36}Cl), avec une activité de 1 kBq, est injectée en pied de colonne au débit de 0,09 mL/min. Quand la totalité de la solution contenant le traceur a été injectée, la solution de NaCl à $6,4.10^{-3}$ mol/L est à son tour injectée dans la colonne. Des échantillons de 0,1 mL (correspondant à un temps de prélèvement de 1 min et 7 s) sont alors prélevés en sortie de colonne. 2,4 mL d'eau ultra-pure et 2,5 mL de liquide scintillant Ultra Gold LLT (Low Level Tritium) sont ensuite ajoutés dans le tube d'échantillonnage. Le liquide scintillant contient un solvant organique, généralement aromatique, capable d'absorber des radiations β et d'émettre des photons, ainsi que des scintillants primaire et secondaire. Chaque tube d'échantillonnage est alors placé dans le scintillateur, qui mesure les rayonnements émis sur une plage énergétique (0-18,6 keV pour HTO et 0-710 keV pour ^{36}Cl) et pendant un temps (20 min pour HTO, 30 min pour ^{36}Cl) variables suivant le protocole utilisé (chaque radionucléide bénéficie de son propre protocole). Le résultat du comptage permet d'établir des courbes de radioactivité (en cpm) en fonction du temps à la sortie de la colonne, et donc d'analyser le passage du traceur.

3.2.5 Discussion préliminaire

3.2.5.1 Présentation des résultats

Deux traceurs différents (HTO et ^{36}Cl), avec des rayonnement d'énergie différente ont été utilisés. De même des colonnes de taille différente (10 et 20 cm) ont servi pour les différentes expériences. Afin de pouvoir comparer les résultats de tous les traçages, les données ont été normalisées, aussi bien sur l'axe des x que sur l'axe des y.

Ainsi, l'abscisse est présentée en V/V_p, où V indique le volume d'eau ayant déjà traversé la colonne au moment de la mesure, et V_p le volume poral de la colonne, soit le volume d'eau que la colonne contient. Ce volume poral est déterminé par le premier traçage avec HTO effectué sur la colonne.

L'ordonnée, quant à elle, est présentée en C/C_0, C indiquant la concentration en traceur et C_0 sa concentration initiale. Pour un traceur idéal, n'ayant subi aucune adsorption pendant l'expérience, l'intégrale sous la courbe de percée est ainsi égale à 1.

3.2.5.2 Modélisation des résultats

Afin de déterminer la porosité cinématique, le coefficient de retard éventuel (dans le cas de ^{36}Cl) et la dispersivité, une modélisation numérique de chaque courbe de percée a été réalisée en utilisant l'équation (3.7). Un algorithme a été écrit avec le logiciel *Mathematica* afin de reproduire la solution analytique et les données, puis d'optimiser les paramètres de l'équation pour minimiser au maximum la différence entre les courbes expérimentale et analytique. Un exemple de modélisation d'un traçage est donné en annexe C.3.

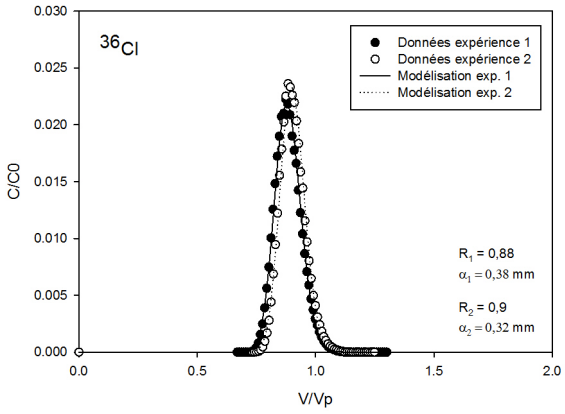


FIGURE 3.10 – Courbes de percée de ^{36}Cl pour deux expériences réalisées à plusieurs jours d'intervalle dans la même colonne.

3.2.5.3 Méthode de préparation des colonnes reconstituées

Initialement, les colonnes de sédiment reconstitué au laboratoire étaient préparées avec du sable sec, la saturation en eau du sédiment se faisant avant le début de l'expérience, lors de l'équilibrage de la colonne avec la solution saline de NaCl. Cependant, une fois les échantillons carottés prélevés et les traçages sur ceux-ci effectués, il est apparu que cette méthode ne reproduisait pas fidèlement le compactage du sédiment en place (cf. tableau 3.1).

Une deuxième méthode de préparation des colonnes a alors été mise en place : le sable a alors été introduit dans la colonne préalablement humidifié avec la solution saline de NaCl à $6,4.10^{-3}$ mol/L. Les résultats montrent que cette méthode permet de créer des colonnes reproduisant correctement le sédiment en place (cf. tableau 3.1).

3.2.5.4 Reproductibilité des résultats

Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, aussi bien dans le temps que dans l'espace, il a été procédé aux expériences suivantes :
- Une même colonne a subi deux fois la même expérience de traçage (cf. figure 3.10).
- Un même traçage a été réalisé pour deux colonnes préparées de manière identique (cf. figure 3.11).

Les résultats apparaissent bien reproductibles à la fois dans l'espace et dans le temps. On peut tout de même constater un léger décalage de la percée du ^{36}Cl lors de l'expérience dans la colonne A (cf. figure 3.11). Ce décalage s'explique par le fait que les colonnes, et en particulier celles préparées avec du sable sec comme c'est le cas ici, peuvent se dégrader sous l'effet du débit d'eau imposé au cours du temps. Ainsi, le sable se déplace dans la colonne et la porosité peut être modifiée, déplaçant ainsi la courbe de percée du second traceur. Afin de s'affranchir de ce problème, et en utilisant le fait que le tritium et le chlore 36 ont des domaines énergétiques de rayonnement disjoints, les traçages de HTO et ^{36}Cl ont ensuite été réalisés simultanément. La figure 3.12, réalisée pour une colonne qui n'a pas subie de dégradation, montre que les résultats du traçage sont identiques, que les traceurs soient injectés séparément ou ensemble.

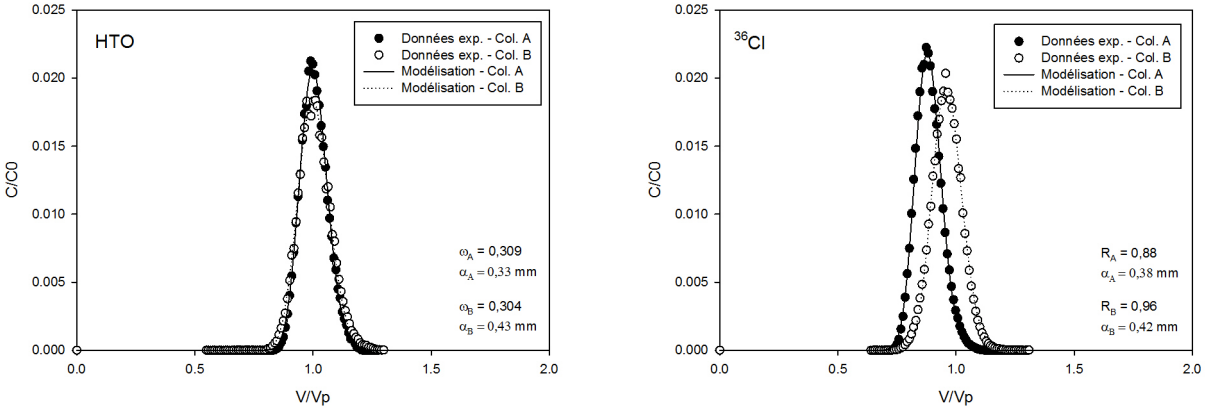


FIGURE 3.11 – Courbes de percée de HTO et ^{36}Cl dans deux colonnes différentes, préparées de la même manière.

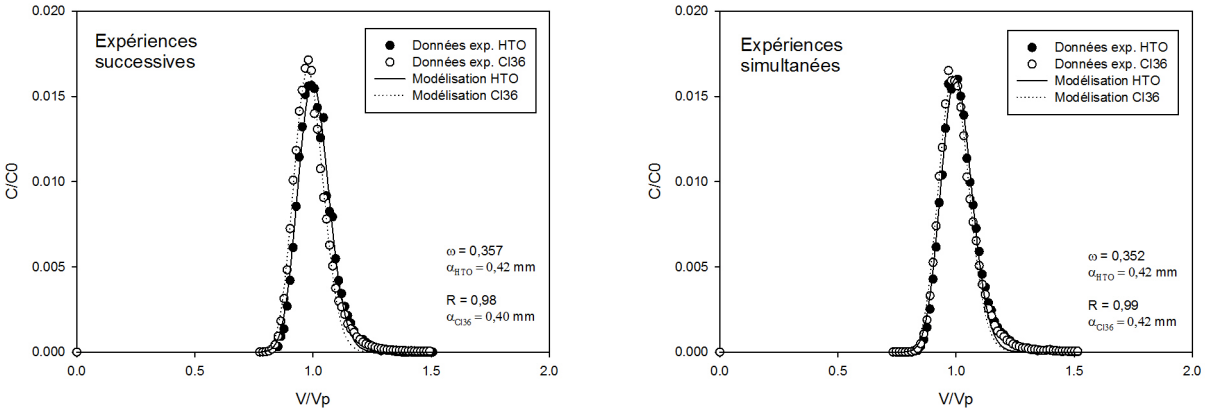


FIGURE 3.12 – Comparaison entre les traçages successifs et simultanés de HTO et ^{36}Cl dans la même colonne.

3.2.6 Résultats

Les figures 3.13 à 3.15 présentent les courbes de percée de HTO et ^{36}Cl pour la plus représentative des carottes, une colonne de sédiment complet, et une colonne de sédiment désargilé. La totalité des figures expérimentales est présentée en annexe C.5. Le tableau 3.1 synthétise les valeurs des paramètres extraits de la modélisation sous *Mathematica* des courbes de percée.

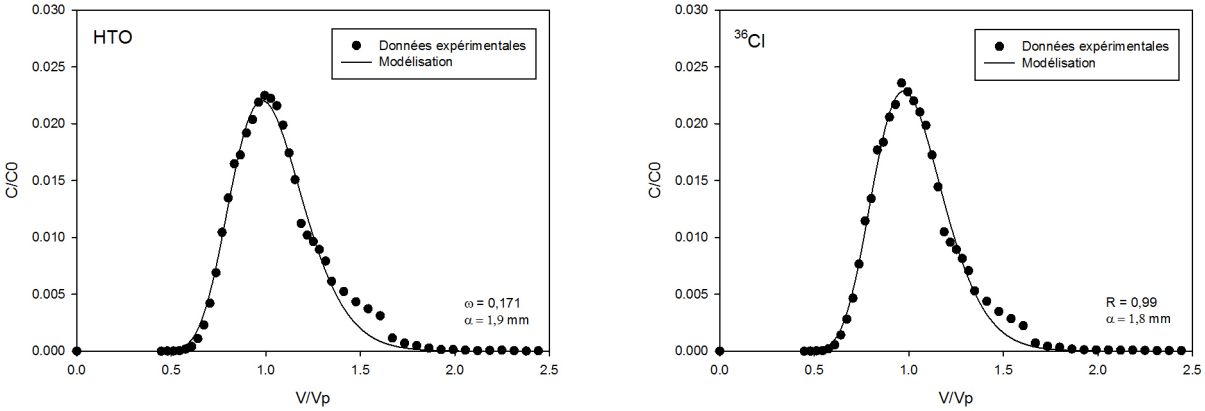


FIGURE 3.13 – Courbes de percée de HTO et ^{36}Cl dans la carotte n°3.

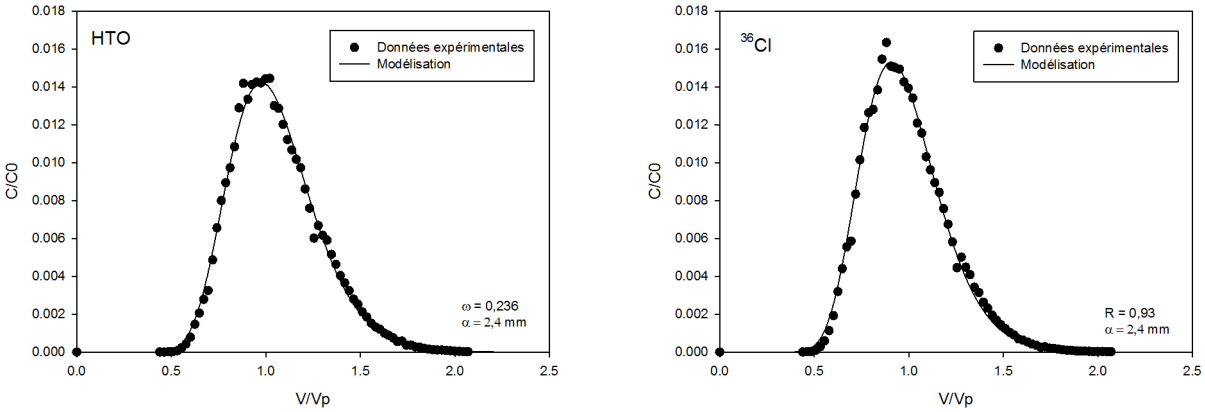


FIGURE 3.14 – Courbes de percée de HTO et ^{36}Cl dans une colonne de sédiment complet reconstitué.

3.2.7 Discussion

La mesure des porosités met en évidence le fait que la colonne de sable complet préparée avec du sable humidifié est, parmi toutes les colonnes préparées au laboratoire, celle qui représente le plus fidèlement les carottages. Cependant, des mesures effectuées sur le site donnent une porosité cinématique variant entre 0,2 et 0,3. Ainsi, la colonne de sable désargilé préparée avec du sable humidifié, pour laquelle la porosité cinématique mesurée est de 0,319, peut représenter correctement des zones de l'aquifère où la teneur en argile est nulle ou très faible.

Les coefficients de retard mesurés pour le ^{36}Cl sont tous proches de 1, ce qui justifie l'emploi de ^{36}Cl comme traceur idéal de l'eau. On note tout de même que les coefficients de retard sont systématiquement très légèrement inférieurs à l'unité, un phénomène qui peut se justifier par la chromatographie hydrodynamique liée aux effets électrostatiques : on considère que l'ion chlorure,

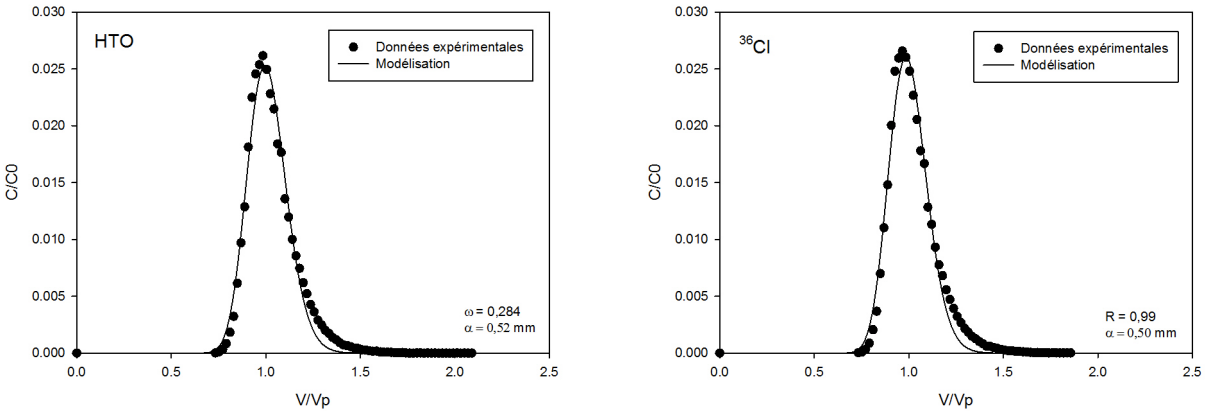


FIGURE 3.15 – Courbes de percée de HTO et ^{36}Cl dans une colonne de sédiment désargilé reconstitué.

Colonne	HTO		^{36}Cl	
	Porosité	Dispersivité (mm)	Coefficient de retard	Dispersivité (mm)
Compactage à sec Sable désargilé	0,415	0,50	0,95	0,48
Compactage à sec Sable complet	0,306	0,33	0,96	0,38
Compactage humide Sable désargilé	0,319	0,47	0,99	0,45
Compactage humide Sable complet	0,236	2,4	0,93	2,4
Carottage n°1	0,187	7,1	0,89	6,1
Carottage n°2	0,211	13	0,87	12
Carottage n°3	0,171	1,9	0,99	1,8
Carottage n°4	0,056	40	0,87	39

TABLEAU 3.1 – Synthèse des résultats des expériences de traçages actifs.

chargé négativement comme la surface du minéral, ne peut accéder aux 3 couches d'eau les plus proches de la surface du minéral, du fait de la répulsion électrostatique entre les deux charges négatives. L'eau tritiée HTO, non chargée, ne subit pas cette répulsion et peut donc circuler dans l'ensemble de la porosité du sédiment. Cette chromatographie hydrodynamique peut s'élever à 5% du volume de la colonne (cf. annexe C.4), ce qui correspond à l'avance maximum mesurée lors des expériences.

La dispersivité est homogène pour les deux traceurs. On constate qu'elle a tendance à augmenter lorsque la porosité diminue. Ce phénomène s'explique par le fait que la tortuosité du sédiment augmente lorsque sa porosité diminue, d'autant qu'ici, c'est la présence de l'argile, qui va faire adhérer les grains de sable entre eux (cf. figure 2.8), qui explique la diminution de la porosité entre les échantillons de sable désargilé et les échantillons de sable complet (reconstitués au laboratoire ou carottés). La valeur absolue de la dispersivité, de l'ordre de grandeur du millimètre au centimètre, est remarquablement faible. Elle se compare à la dispersivité centimétrique mesurée lors de l'expérience de traçage réalisée sur le site par *Getto* (2003). Cependant, cette faible valeur s'annonce comme un problème pour la modélisation hydrodynamique du milieu. En effet, la plupart des algorithmes de calcul de l'écoulement se font par discrétisation du milieu, le calcul de l'écoulement sur chaque maille créant une dispersion numérique proportionnelle à la taille de la maille, et dont il est difficile de s'affranchir. Cette difficulté sera étudiée lors de la modélisation d'une partie du site dans le chapitre 5.

Enfin, les résultats pour le carottage n°4 ne sont pas exploitables. Ce prélèvement a été effectué au sommet de la couche des sables de l'Aptien supérieur, dans une zone riche en éléments organiques, et qui se trouve au-dessus du toit de la nappe (cf. paragraphe 3.2.3.2). Il n'est donc pas représentatif de la nappe aptienne, et c'est pourquoi il n'a pas fait l'objet d'études ultérieures.

3.3 Détermination du seuil de filtration du sédiment

Le paragraphe 2.4 a mis en évidence la présence de colloïdes dans la nappe aptienne. Le diamètre de ceux-ci est déterminé à 60 nm. Avant d'étudier la réactivité de l'Uranium avec ces colloïdes, il faut établir la possibilité pour ces colloïdes de se déplacer dans la nappe aptienne. Une première étape consiste à vérifier la taille des pores dans le sédiment. Deux techniques ont été mises en œuvre dans ce but :

- la microtomographie à rayons X,
- la méthode Barret, Joyner et Halenda (BJH) pour étudier la distribution de la taille des pores.

3.3.1 Etude par microtomographie à rayons X

3.3.1.1 Matériel et méthodes

La microtomographie à rayons X, contrairement à l'observation microscopique bidimensionnelle, permet de visualiser la structure d'un objet en 3D. C'est une technique non destructive qui consiste à placer un échantillon entre une source de rayonnement X et un détecteur et à faire tourner l'échantillon sur lui-même pour obtenir une mesure sur tout le volume (cf. figure 3.16). Chaque image brute acquise est un plan 2D vertical. La rotation de l'échantillon entre 0 et $180°$ permet d'obtenir l'ensemble des plans verticaux. L'acquisition s'achève par la superposition de tous les plans verticaux. La reconstruction permet ensuite d'obtenir des coupes 2D horizontales, des "vues de dessus" correspondant à l'observation en microscopie optique. Chaque coupe, d'épaisseur 1 pixel (soit 5 à 10 μm) peut ainsi faire l'objet d'une analyse de la granulométrie et de la porosité. L'analyse d'images permet enfin de sommer l'ensemble des coupes horizontales pour obtenir une image 3D et calculer la porosité totale et la taille des pores de l'échantillon (cf. *Noiriel* (2005), *Lenoir* (2006)).

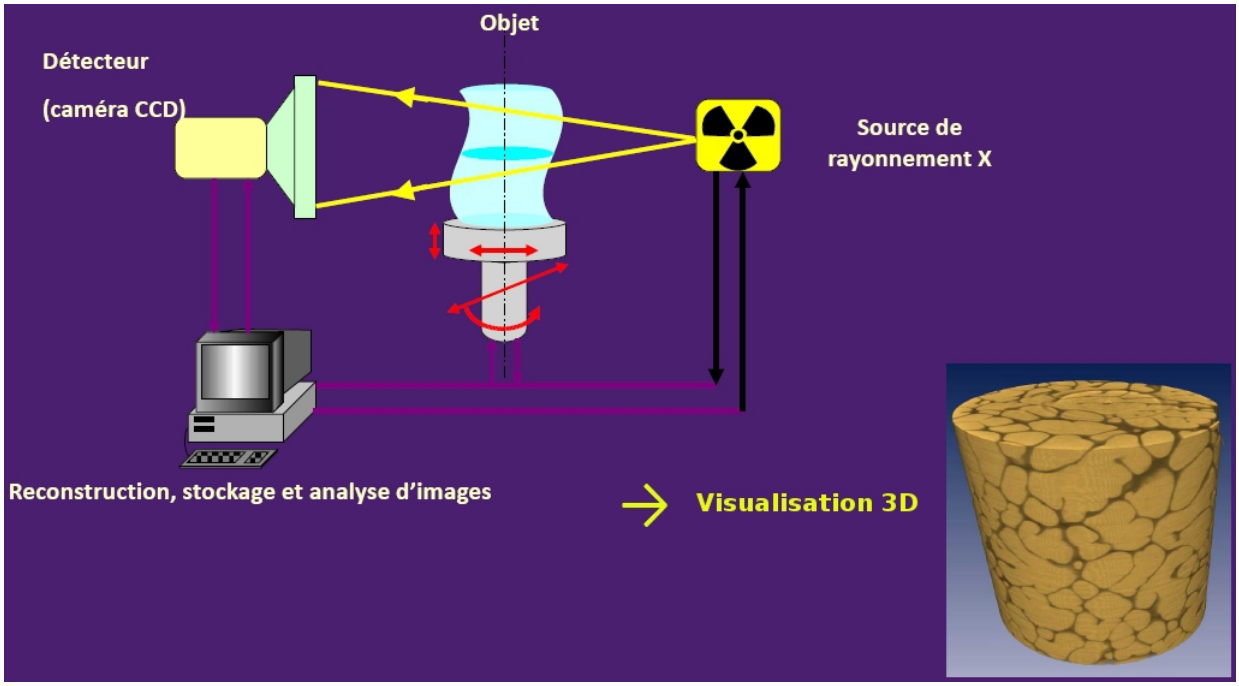


FIGURE 3.16 – Principe de la microtomographie à rayons X.

L'appareil utilisé pour l'analyse du sédiment aptien est un microtomographe à rayons X Skyscan 1072 Micro CT. Les échantillons de sable aptien sont contenus dans des tubes de Teflon de

0,5 cm de diamètre et de 2 cm de hauteur.

La reconstruction volumétrique est effectuée avec le logiciel *NRecon*, qui utilise la série de données scannées pour créer un ensemble de sections transversales à travers l'objet. Il revient à l'utilisateur de définir sur une coupe horizontale la partie correspondant à la porosité (en noir), et celle correspondant aux minéraux (en nuances de gris). Cette étape, rendue difficile en raison de la résolution de l'appareil (5,71 μm), conditionne fortement le résultat final.

L'interprétation des données se fait ensuite avec les logiciels d'analyse d'images *CTAn* et *ImageJ*, qui permettent de charger l'ensemble des coupes horizontales correspondant à un échantillon. La partie à analyser dans chaque image est sélectionnée ; en particulier, on élimine le vide autour du tube et le cylindre de Teflon lui-même pour ne garder que le sédiment aptien. Les images sont alors binarisées : les pores restent noirs d'un côté, les minéraux, en nuances de gris, deviennent blancs de l'autre. L'analyse proprement dite permet de mesurer sur l'ensemble de l'échantillon la quantité de minéraux et de vide, mais aussi de déterminer la taille moyenne de ceux-ci, ainsi que leur forme...

3.3.1.2 Résultats

Les figures 3.17 à 3.19 présentent les différentes étapes du traitement des images pour un des cinq échantillons de sédiment aptien étudiés. Le tableau 3.2 (et C.1 en annexe) présente les résultats de l'analyse d'images.

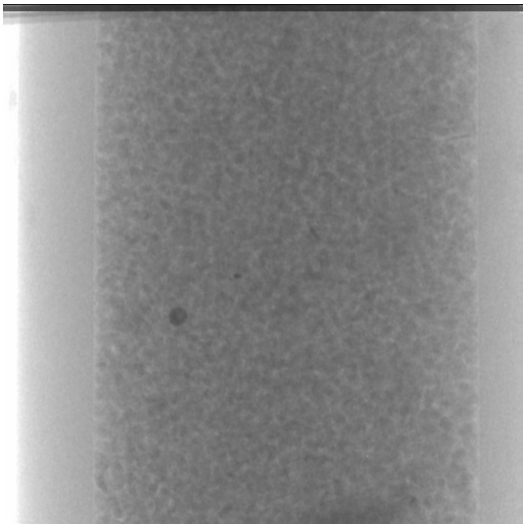


FIGURE 3.17 – Plan vertical de l'échantillon obtenu après l'acquisition en microtomographie RX.

Echantillon	Porosité (en %)	Surface moyenne des pores (en pixel²)	Diamètre moyen des pores (en µm)
Moyenne	9	19	33
Ecart-type	3	2	2

TABLEAU 3.2 – Résultats de l'analyse en microtomographie à rayons X.

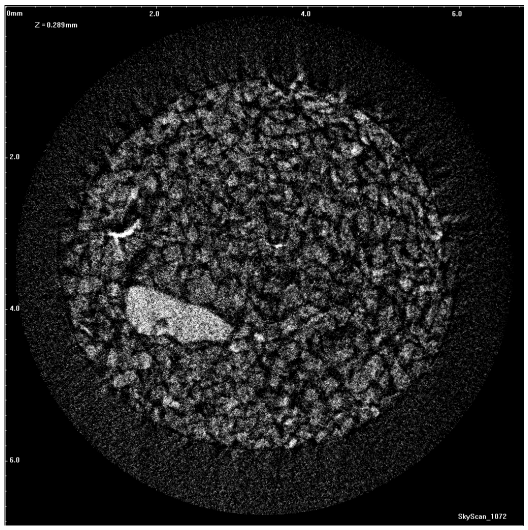


FIGURE 3.18 – Coupe horizontale de l'échantillon obtenue après reconstruction en microtomographie RX.

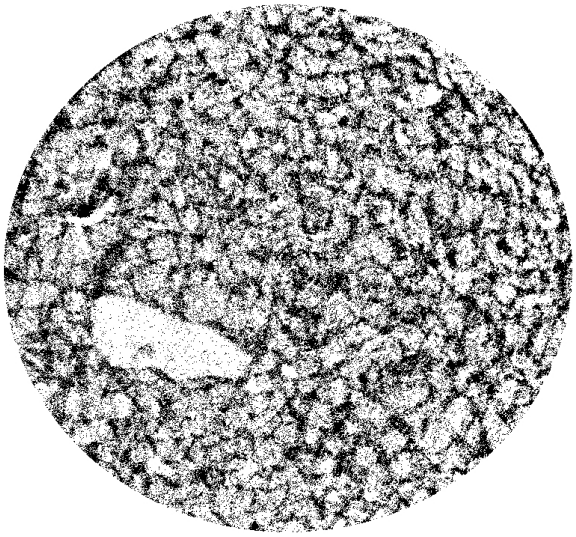


FIGURE 3.19 – Image binarisée de la coupe horizontale obtenue en microtomographie RX.

Les résultats obtenus pour l'échantillon 5 sont présentés à titre indicatif en annexe, mais n'ont pas été retenus dans le calcul de la moyenne. En effet, la résolution des images est nettement moins bonne dans ce cas particulier.

3.3.1.3 Discussion

Les résultats obtenus pour les 4 premiers échantillons, avec une bonne résolution d'images, sont relativement homogènes, à l'exception notable de la porosité mesurée sur l'échantillon n°3. Plusieurs remarques doivent être faites sur ces résultats :

- La porosité évaluée par la microtomographie à rayons X est très inférieure à celle évaluée par microscopie optique (cf. paragraphe 2.3.3.2, près de 40%) et par les traçages de l'eau (cf. paragraphe 3.2, 17 à 30%).
- Le diamètre moyen évalué des pores (33 μm) permet amplement aux colloïdes d'argile (60 nm de diamètre) de traverser le sédiment aptien.

Cependant, ces résultats doivent être relativisés par le fait que la taille d'un pixel sur les images acquises par le microtomographe est de 6,71 μm. Un pixel est donc 100 fois plus grand que les colloïdes dont le transfert doit être évalué. Couplé à la différence sur la mesure de la porosité observée par rapport aux autres expériences réalisées au préalable, la seule microtomographie en rayons X ne permet donc pas de valider la possibilité pour les colloïdes de 60 nm de diamètre de traverser le sédiment sous l'effet d'un flux hydrodynamique.

3.3.2 Distribution de la taille des pores par la méthode BJH

3.3.2.1 Matériel et méthodes

L'analyse de la distribution de la taille des pores est obtenue par l'étude de l'adsorption d'azote qui a permis de mesurer la surface spécifique (cf. paragraphe 2.3.5.3). Le calcul de la répartition poreuse est basé sur l'analyse pas à pas de la branche de désorption ou d'adsorption de l'isotherme. La méthode BJH, pour Barrett, Joyner et Halenda (1951), fait donc le lien entre des

données thermodynamiques, l'isotherme de sorption, et des données géométriques, propriétés intrinsèques du solide, la distribution de tailles de pores.

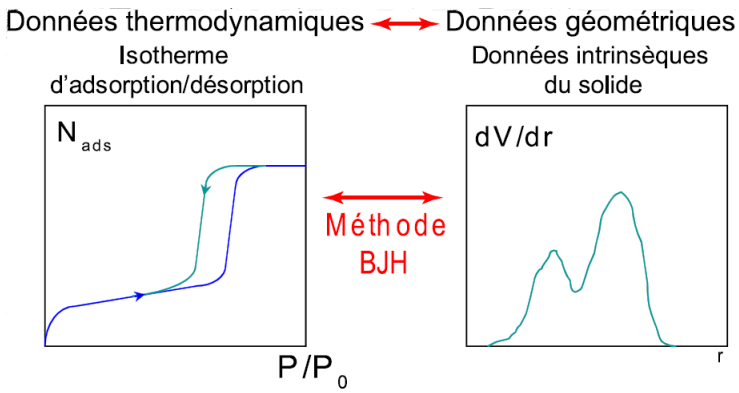


FIGURE 3.20 – Méthode BJH : lien entre les données thermodynamiques et une caractéristique physique du solide.

Les hypothèses relatives à cette méthode sont :
- L'équation de Kelvin est applicable sur tout le domaine mésoporeux.
- θ=0 et le rayon de courbure du ménisque est contrôlé par la taille du pore et par sa forme uniquement.
- Les pores sont rigides et de forme bien définie (cylindriques, plans parallèles, empilement de sphères).
- On n'a que des mésopores comme type de pores.
- Le remplissage d'un pore ne dépend pas de sa localisation dans le réseau poreux.
- L'adsorption dans le pore se produit selon les mêmes principes qu'elle se produirait sur une surface ouverte.

Le principe de la méthode BJH repose donc sur une analyse discrète de la branche de désorption, en partant de la pression relative la plus élevée atteinte. On définit des intervalles de pression relative et l'on admet que, à chaque point de pression relative, le gaz désorbé provient, d'une part de la désorption du gaz condensé dans une certaine gamme de taille de pore (taille d'autant plus petite que la pression est plus basse), d'autre part de la diminution d'épaisseur de la couche adsorbée dans les pores de taille supérieure précédemment vidés de leur gaz condensé.

$$\Delta V_{\text{désorbé}} = V_{\text{condensat capillaire pores de tailles } r_p} + \Delta t.A_{\text{pore interne de taille } r_{p+1}>r_p} \text{ pour chaque } P/P_0 \tag{3.12}$$

Connaissant une loi permettant d'évaluer t, la loi de Kelvin, et ayant fait une hypothèse sur la forme des pores, on peut alors calculer par récurrence l'aire de paroi et le volume de chaque catégorie de pores. La somme de ces valeurs conduit à une surface spécifique cumulée et un volume poreux cumulé.

3.3.2.2 Résultats

La figure 3.21 présente la distribution de la taille des pores obtenue par la méthode BJH suite au passage d'échantillons de sable aptien, respectivement brut et désargilé, dans l'ASAP 2020 de Micrometrics. La gamme de taille de pores mesurée, entre 2 et 50 nm, ne permet pas de déterminer la modalité de la distribution des pores, même si la tendance indique qu'une plus grande

fraction du volume poral est occupée par les pores les plus gros, que ce soit pour le sédiment brut ou le sable privé de sa fraction argileuse.

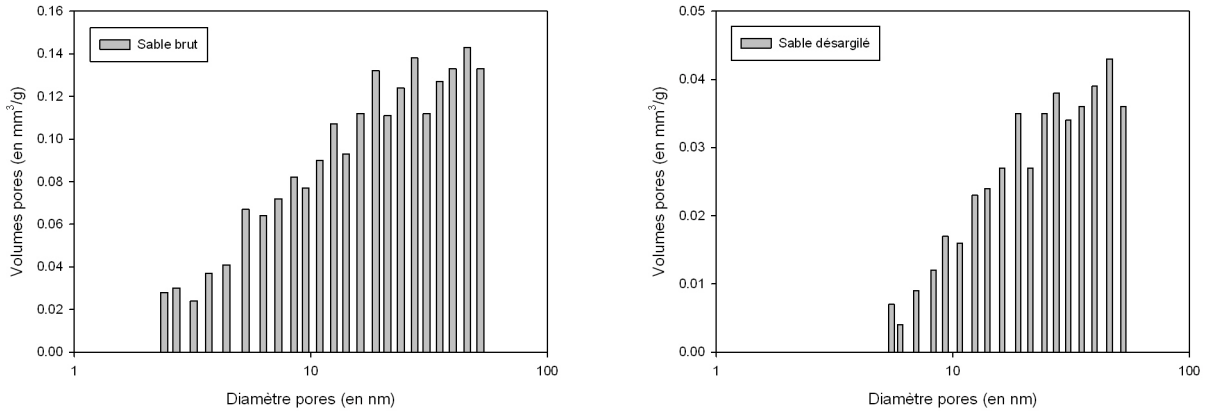


FIGURE 3.21 – Distribution de la taille des pores pour des échantillons de sable brut et désargilé.

Le tableau 3.3 (et C.2 en annexe) présente la taille moyenne des pores, mesurée pour chaque échantillon analysé, par la méthode BJH. Les résultats sont globalement homogènes, avec une taille moyenne des pores de l'ordre de la dizaine de nanomètres, aussi bien pour le sédiment brut que pour le sable désargilé.

Echantillon		Taille moy. pores BJH (nm)
Sable Brut	Moyenne	10
	Ecart-type	1
Sable Désargilé	Moyenne	12
	Ecart-type	4

TABLEAU 3.3 – Moyenne de la taille des pores pour les différents échantillons analysés.

3.3.2.3 Discussion

Si la résolution du microtomographe à rayons X (6,71 μm) n'a pas permis de mesurer précisément la taille des pores dans le sédiment, c'est cette fois la gamme de taille de pores investiguée qui pourrait être trop limitée. En effet, les courbes de distribution de la taille des pores obtenues par la méthode BJH indiquent un volume poral croissant vers les pores les plus gros mesurés (50 nm), et il est donc possible que la taille médiane des pores ne soit pas atteinte et soit supérieure à 50 nm. La taille moyenne de 10 nm obtenue est donc biaisée par l'étude d'une courbe de distribution incomplète.

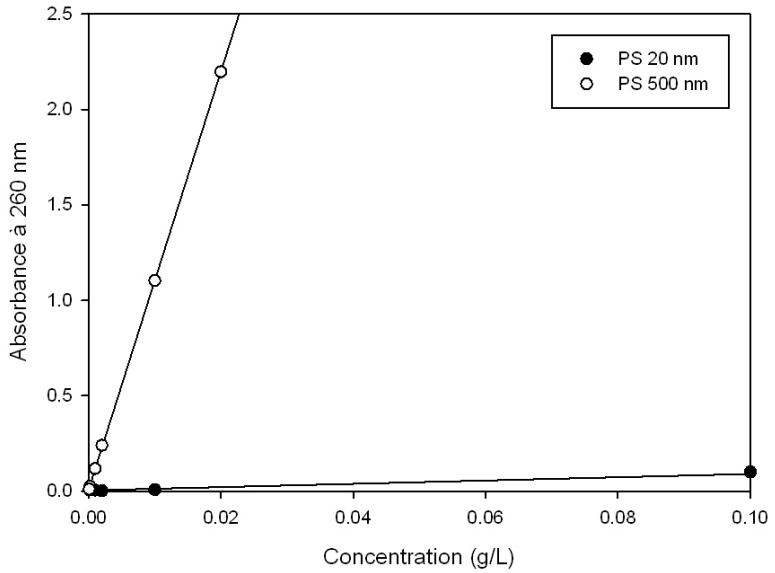


FIGURE 3.22 – Gammes d'étalonnage concentration-adsorption en spectrométrie UV pour des colloïdes de polystyrène de diamètre 20 et 500 nm.

3.3.3 Traçages de nanoparticules en colonne

3.3.3.1 Matériel et méthodes

La microtomographie à rayons X et l'étude de la distribution de la taille des pores par la méthode BJH permettent d'avoir une première approche de la structure du sédiment, mais ne peuvent déterminer la taille limite des particules pouvant traverser le sable aptien. Afin d'obtenir cette information, qui permet de déterminer si les colloïdes naturels détectés dans l'eau de la nappe aptienne sont oui ou non mobilisables, des traçages en colonne avec des particules nanométriques ont été réalisés suivant le même protocole opératoire que pour les traçages de l'eau (cf. paragraphe 3.2). La seule différence réside dans les traceurs utilisés, et, par conséquent, dans la méthode de mesure utilisée.

Les traceurs nanosphériques choisis sont des colloïdes de polystyrène. Ces particules sont monodisperses, de densité comparable à celle de l'eau de la nappe (1,05 pour le polystyrène contre 0,99 $\pm$ 0,03 pour la nappe), stables dans l'eau aptienne (vérifié par une expérience en batch avec une concentration de 10 ppm dans l'eau du site) et *a priori* non réactives. Elles sont par ailleurs détectables et quantifiables en spectrométrie UV (cf. *Di Benedetto and Breuil* (2006)) jusqu'à la concentration de 1 ppm. Sur la figure 3.22, les courbes de régression illustrent la relation linéaire existant entre absorbance et concentration colloïdale. Le polystyrène présente un pic d'absorption à 260 nm caractéristique de la molécule d'éthylbenzène, et un épaulement à 295 nm caractéristique des interactions entre les molécules liées d'éthylbenzène formant le polystyrène (cf. *Li et al.* (1991)). Pour des concentrations allant jusqu'au ppb, la technique du LIBD (cf. paragraphe 2.4.1.2) peut être utilisée.

3.3.3.2 Discussion préliminaire

Les mêmes remarques préliminaires que pour les traçages actifs s'appliquent (cf. paragraphe 3.2.5). En particulier, la modélisation sous *Mathematica* a également été réalisée en utilisant

l'équation (3.7) pour une impulsion Dirac. Les résultats sont toujours présentés en relatif, avec V/V_p en abscisse et C/C_0 en ordonnée. Enfin, les résultats des colonnes préparées avec du sable sec ne sont pas présentés ici, du fait de leur manque de représentativité, et la carotte n°4 n'a pas fait l'objet de traçages colloïdaux.

3.3.3.3 Résultats

La figure 3.23 présente les courbes de percée de nanosphères de polystyrène de taille croissante (20 - 30 - 70 - 100 nm de diamètre) pour les traçages réalisés sur la carotte n°3, la plus représentative du sédiment aptien.

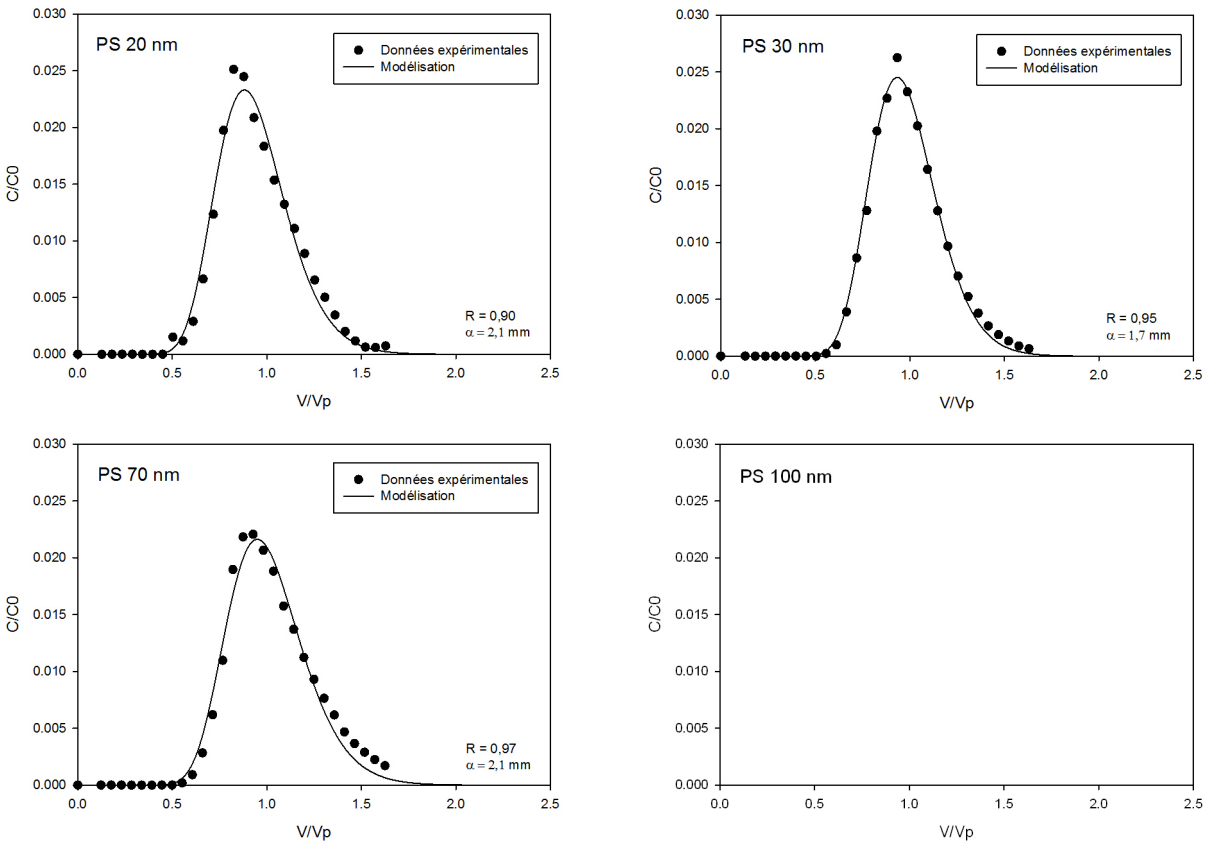


FIGURE 3.23 – Courbes de percée des nanosphères de polystyrène de 20, 30, 70 et 100 nm de diamètre dans la carotte n°3.

La figure 3.24 présente les courbes de percée des nanosphères de polystyrène de 70 et 100 nm de diamètre pour la carotte n°3, une colonne de sédiment complet, et une colonne de sédiment désargilé. La totalité des figures expérimentales est présentée en annexe C.6. Le tableau 3.4 synthétise les valeurs des paramètres extraits de la modélisation sous *Mathematica* des courbes de percée.

3.3.3.4 Discussion

On observe que les nanosphères de 20, 30 et 70 nm de diamètre traversent en totalité la carotte n°3 pendant le traçage. Par contre, on observe une filtration totale des nanosphères de 100 nm de diamètre dans l'échelle de temps étudiée, ce qui nous permet de déterminer que le seuil

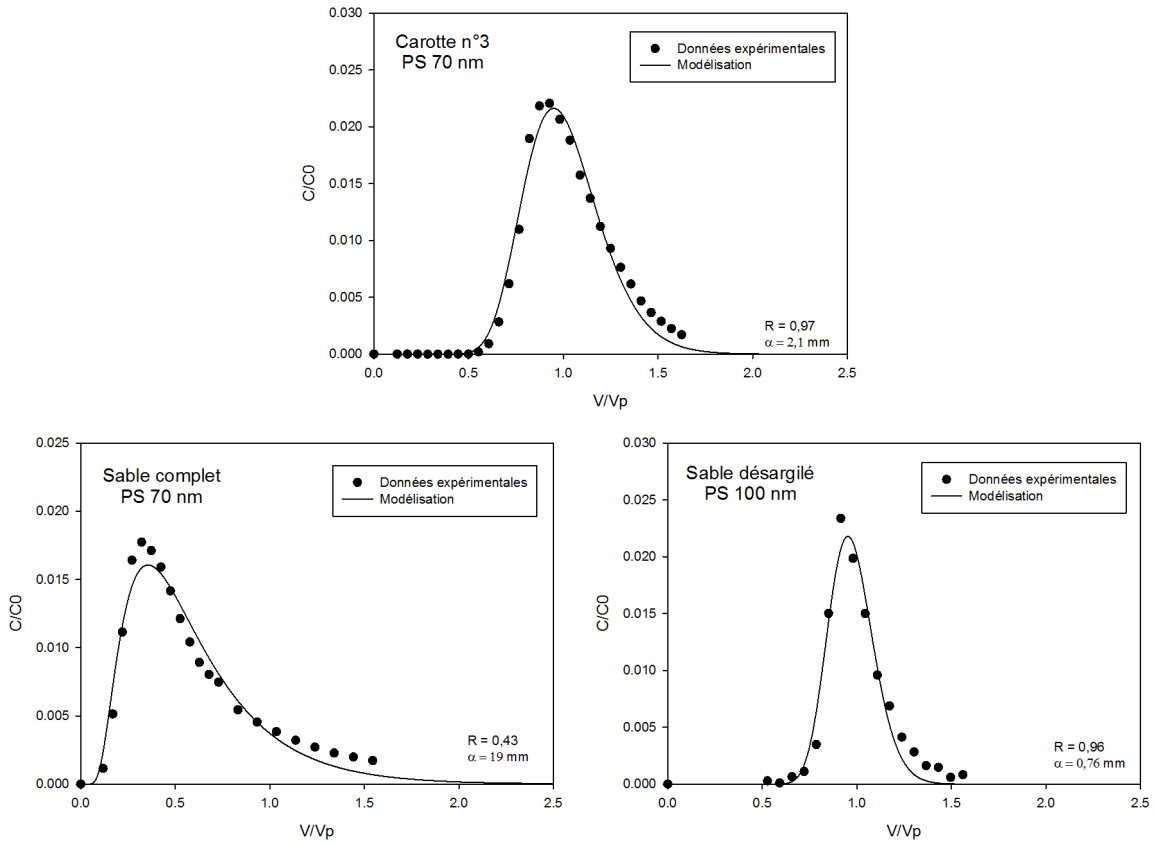


FIGURE 3.24 – Comparaison des courbes de percée de nanosphères de polystyrène de 70 et 100 nm de diamètre pour les différents types de colonne.

Colonne		Sable désargilé	Sable complet	Carottage n°1	Carottage n°2	Carottage n°3
PS 20 nm	Coefficient de retard	-	0,82	0,44	0,53	0,90
	Dispersivité (mm)	-	0,15	8,4	11	2,1
PS 30 nm	Coefficient de retard	-	0,44	0,34	0,43	0,95
	Dispersivité (mm)	-	13	27	6,4	1,7
PS 70 nm	Coefficient de retard	-	0,43	0,35	0,48	0,97
	Dispersivité (mm)	-	19	28	9,9	2,1
PS 100 nm	Coefficient de retard	0,96	Aucune percée des nanosphères de polystyrène n'est observée.			
	Dispersivité (mm)	0,76				
PS 500 nm	Coefficient de retard	0,95	-	-	-	-
	Dispersivité (mm)	0,70	-	-	-	-

TABLEAU 3.4 – Synthèse des résultats des expériences de traçages de nanosphères de polystyrène.

de coupure du sédiment se situe entre 70 et 100 nm. Les courbes de percée obtenues pour les nanosphères de 20 et 30 nm de diamètre sont remarquablement identiques, alors qu'on observe une traînée plus importante pour les nanosphères de 70 nm de diamètre, indiquant que certains colloïdes de polystyrène ont mis plus de temps à trouver un chemin avec des pores suffisamment grands pour traverser la colonne. Dans les trois cas (20, 30 et 70 nm), la percée se produit lorsqu'on atteint le volume poral, c'est-à-dire que les nanosphères de polystyrène se comportent comme un traceur de l'eau. De même, la dispersivité mesurée pour les colloïdes (1,7 à 2,1 mm) est remarquablement comparable à la dispersivité mesurée pour les traceurs de l'eau (1,8 et 1,9 mm).

La mesure des paramètres hydrodynamiques met également en évidence le phénomène de chromatographie hydrodynamique décrit au paragraphe 3.1, en particulier pour les nanosphères de 30 et 70 nm de diamètre dans le sédiment complet reconstitué au laboratoire, le pic de percée s'effectuant autour de la moitié du volume poral : les colloïdes sont donc sensiblement en avance par rapport à un traceur de l'eau. Le coefficient de retard, comme la porosité au paragraphe 3.2.7, semble lié à la dispersivité : plus le coefficient de retard s'éloigne de l'unité, plus la dispersivité augmente, dépassant le centimètre pour les colloïdes de polystyrène de 30 et 70 nm de diamètre dans la colonne de sédiment complet préparée au laboratoire (et la carotte n°1).

L'absence d'argile dans le sédiment entraîne une augmentation du seuil de filtration, qui dépasse alors les 500 nm. Les minéraux argileux absents, il n'y a plus de liant entre les grains de sable, la porosité est plus grande (cf. paragraphe 3.2.7) et les pores eux-mêmes sont plus grands.

La colonne préparée au laboratoire avec du sable complet reproduit fidèlement les traçages de HTO, ^{36}Cl et des nanosphères de polystyrène de 20 nm de diamètre (cf. paragraphes 3.2.7 et 3.4). Pour les colloïdes de 30 et 70 nm de diamètre, on observe une filtration plus importante que dans le carottage n°3. Cette modification brutale du comportement à partir d'un diamètre de nanosphères de 30 nm semble indiquer que cette colonne a des pores d'une taille moyenne inférieure par rapport à l'échantillon carotté n°3. Néanmoins, cette colonne reproduit plutôt bien les carottages n°1 et n°2, pour lesquels la percée des colloïdes de polystyrène s'effectue systématiquement entre le tiers et la moitié du volume poral, et où la dispersivité peut atteindre une échelle pluricentimétrique (carotte n°1, nanosphères de 30 et 70 nm de diamètre). Ce résultat illustre la difficulté de reproduire au laboratoire les conditions observées *in situ*, notamment du fait de la teneur en argile variable dans le sédiment, un paramètre déterminant pour le traçage colloïdal. Néanmoins, dans tous les cas, le seuil de coupure est compris entre 70 et 100 nm de diamètre, ce qui reste le paramètre déterminant pour l'utilisation de colonnes de sédiment reconstitué au laboratoire pour reproduire des phénomènes observés sur le site.

3.4 Conclusion

Les traçages en colonne des traceurs idéaux que sont HTO et ^{36}Cl ont permis de caractériser l'hydrodynamique des sables aptiens au laboratoire. Une porosité cinématique variant entre 0,2 et 0,3 suivant la teneur en argile du sédiment a été mesurée, ce qui est en accord avec les données existantes pour le site. La dispersivité, de l'ordre du millimètre au centimètre, suit quant à elle une évolution inverse à celle de la porosité : elle augmente avec la teneur en argile. Dans tous les cas, elle reste particulièrement faible, un phénomène observé dans d'autres aquifères (cf. *Fernandez-Garcia et al.* (2004), *Woumeni and Vauclin* (2006), *Niemann and Rovey* (2009)) mais qui promet d'être problématique pour la modélisation hydrodynamique du système.

On notera qu'il a été possible de reproduire, dans des colonnes de sédiment reconstitué au laboratoire, le comportement hydrodynamique observé dans les carottages réalisés sur le site.

La possibilité pour les colloïdes observés dans la nappe de circuler a ensuite été investiguée, en essayant de déterminer la taille des pores dans le sédiment par deux méthodes : la microtomographie à rayons X et la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda). Cependant, la résolution trop faible du microtomographe et la gamme de tailles de pores mesurée par la méthode BJH n'ont pas permis de déterminer correctement la taille des pores dans le sédiment (elles nous donnent une large fourchette pour le diamètre moyen des pores, qui serait compris entre 10 nm et 33 μm).

Dans ces conditions, ce sont les traçages colloïdaux de nanosphères de polystyrène qui fournissent les indications les plus précises, non pas directement sur la taille des pores, mais sur la taille des particules pouvant circuler dans le sédiment. Cette taille limite se situe entre 70 et 100 nm de diamètre dans le sable contenant environ 5% d'argile. Pour le sédiment privé de sa fraction argileuse, le seuil de coupure augmente, et se situe au-delà des 500 nm.

Dans les deux cas, cela signifie que des particules de 60 nm de diamètre tels que les colloïdes d'argile caractérisés dans la nappe aptienne (cf. paragraphe 2.4.1.2) peuvent physiquement circuler dans la nappe. Il en est de même pour les colloïdes de matière organique, de diamètre nanométrique. Cette conclusion valide le fait que les colloïdes présents dans la nappe aptienne peuvent physiquement être des vecteurs pour les radionucléides et toxiques chimiques, et en particulier pour l'Uranium(VI). De même, cela valide la faisabilité d'un traçage colloïdal *in situ* utilisant des particules d'un diamètre égal à celui des colloïdes d'argile, soit 60 nm.

Un paramètre à prendre en compte pour le traçage *in situ* est le temps nécessaire aux colloïdes pour traverser le sédiment par rapport à un traceur idéal. Ainsi, en fonction du carottage étudié, la percée des nanosphères de polystyrène se fait entre 1/3 et 1 volume poral. La dispersivité varie également de l'échelle millimétrique à l'échelle pluricentimétrique.

On notera enfin que l'ensemble des expériences a été réalisée à force ionique et vitesse d'écoulement du fluide constantes. Or, ces deux paramètres peuvent influer sur le transport colloïdal. Si la vitesse d'écoulement, choisie la plus grande possible, favorise la mobilité des colloïdes et va donc dans le sens d'une analyse de sûreté la plus stricte possible, il a été choisi de travailler avec une force ionique correspondant à la moyenne observée sur le site. Les nanosphères de polystyrène ayant un comportement différent des colloïdes d'argile lorsque la salinité varie, il n'était pas utile de répéter les expériences pour des forces ioniques différentes. Cependant, une étude de la taille et de la concentration des colloïdes d'argile dans la nappe en fonction de la conductivité électrique mesurée permettrait de déterminer la force ionique à partir de laquelle les colloïdes s'agrègent

en particules trop grosses pour circuler dans le sédiment aptien. Cette étude aurait nécessité une campagne de prélèvements spatiale et temporelle pour échantillonner la plus grande gamme de salinité possible. Elle n'a pas été possible pendant la durée de cette thèse, mais son intérêt scientifique est indéniable dans le cadre de l'étude.

La figure 3.25 synthétise schématiquement les données présentées dans ce chapitre.

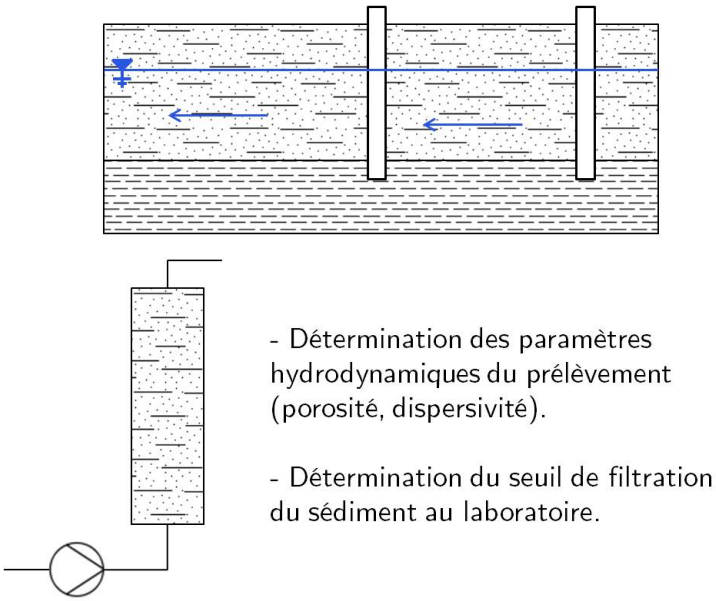


FIGURE 3.25 – Synthèse des données acquises dans le chapitre 3.

Chapitre 4

Sorption différentielle de l'Uranium(VI) sur les différentes phases

4.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de décrire la spéciation géochimique de l'Uranium(VI) dans la nappe aptienne et de la modéliser. Pour cela, les interactions entre l'Uranium(VI) et chacune des composantes du système géochimique ont été étudiées individuellement par des expériences en batch, une recherche bibliographique d'études comparables, et enfin par une modélisation avec le code de calcul *Chess*. Les données pour chaque système binaire ont ensuite été réunies pour créer des modèles des systèmes ternaires Uranium(VI) - Colloïdes - Sédiment pour chacun des deux types de colloïdes identifiés sur le site, soit les colloïdes d'argile et les acides fulviques et humiques.

Cette méthode d'addition des composantes a déjà amplement été utilisée pour modéliser l'adsorption de métaux dans les milieux poreux (cf. *Pabalan et al.* (1998), *Fédoroff and Lefèvre* (2006), *Hurel and Marmier* (2010)), et en particulier de l'Uranium(VI) (cf. *Davis and Curtis* (2003), *Curtis et al.* (2004), *Davis et al.* (2004), *Um et al.* (2007), *Qafoku and Icenhower* (2008)). Le modèle géochimique ainsi établi peut ensuite être utilisé pour la modélisation du transport réactif de l'Uranium(VI) dans le sédiment (cf. *Kohler et al.* (1996), *Curtis et al.* (2006), *Davis* (2008), *Curtis et al.* (2009), *Davis et al.* (2009)). Dans le cas étudié, le modèle permettra d'évaluer l'impact des colloïdes sur la mobilisation de l'Uranium(VI) dans la nappe aptienne.

Le chapitre s'articule de la manière suivante :
- Justification du choix du degré d'oxydation +VI de l'Uranium dans le cas de la nappe aptienne.
- Description de la spéciation de l'Uranium(VI) en solution et choix d'une base de données thermodynamique.
- Description des expériences de rétention en batch et en colonne et des principes du code de calcul *Chess*.
- Présentation des résultats expérimentaux, revue bibliographique et modélisation pour chaque système binaire.
- Présentation des résultats expérimentaux et modélisation du système ternaire Uranium(VI)-MON-Sédiment.
- Extrapolation des données de modélisation aux conditions du site pour les deux systèmes ternaires et application à la détermination du coefficient de distribution *in situ*.

4.2 Spéciation de l'Uranium(VI) en solution

L'Uranium(VI) est présent sous forme d'ions uranyle UO_2^{2+} dominant en pH acide, mais il peut former des complexes avec un grand nombre de ligands inorganiques ou organiques en fonction de la composition et du pH de la solution aqueuse. *Crançon* (2001) a synthétisé les propriétés des principaux complexes uraniques en solution.

4.2.1 Les complexes uranyles en solution

4.2.1.1 Les complexes hydroxylés

La stabilité des principaux monomères hydroxylés de l'Uranium(VI) formés en fonction du pH est précisée dans la base de données de l'Agence pour l'Energie Nucléaire (AEN) de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economique) établie par *Grenthe et al.* (1992) et *Guillaumont et al.* (2003). L'hydrolyse des ions uranyle commence autour d'un pH de 3, et se poursuit avec la diminution de l'acidité du milieu. L'espèce non chargée $UO_2(OH)_2(aq)$ est prédominante aux pH neutres mais aux pH acides, ce sont les cations UO_2^{2+} ou $UO_2(OH)^+$ qui vont être prédominants, ce qui favorise la sorption de l'uranium sur des surfaces chargées négativement en milieu acide (cf. *Abdelouas et al.* (1998)).

L'apparition progressive de polymères hydroxylés d'uranium lorsque le pH devient supérieur à 4 explique la diminution de la solubilité de la schoepite $(UO_3).2(H_2O)$, qui devient minimale entre pH = 6 et pH = 8. En conditions oxydantes, la phase d'Uranium(VI) hydroxylé la plus insoluble est la schoepite $(UO_2)_8O(OH)_{12}, 12(H_2O)$ (cf. *Grenthe et al.* (1992)). Elle précipite vers pH 4 à partir de l'ion uranyle et reste sous forme colloïdale jusqu'à un pH de 7. La précipitation de la schoepite favorise l'immobilisation de l'uranium dans le milieu géologique, mais la prise en compte d'une cinétique de précipitation potentiellement lente favorise au contraire la migration de l'uranium sous forme dissoute (cf. *De Windt et al.* (2003)).

Les figures 4.1 à 4.3 présentent les diagrammes de Pourbaix synthétisant ces données pour différentes concentrations en uranium :
- $10^{-7}\ mol/L$, la concentration trace utilisée pour les études de spéciation en fonction du pH.
- $10^{-9}\ mol/L$ et $10^{-4}\ mol/L$, les limites de concentration utilisées pour les études de spéciation en fonction de la concentration en uranium.

Les conditions de la nappe aptienne (pH compris entre 5,5 et 7, potentiel d'oxydo-réduction entre 200 et 300 mV) constituent un milieu modérément oxydant (*mildly oxidizing*). L'uranium sera donc présent sous l'état d'oxydation +VI dans la nappe aptienne. Cependant, en fonction de l'évolution des conditions redox, une réduction de l'Uranium(VI) en Uranium(IV) est envisageable. Néanmoins, comme pour la schoepite pour les fortes concentrations en uranium, la précipitation de l'uraninite est liée à la cinétique de la réaction et nécessitera un milieu plus réducteur. L'étude présentée dans ce chapitre se concentre sur la spéciation de l'Uranium(VI).

4.2.1.2 Les complexes carbonatés

Dans les nappes en équilibre avec l'atmosphère, les carbonates dissous sont de forts complexants pour l'Uranium(VI) pour des pH supérieurs à 7 (cf. *Grenthe et al.* (1992), *Götz et al.*

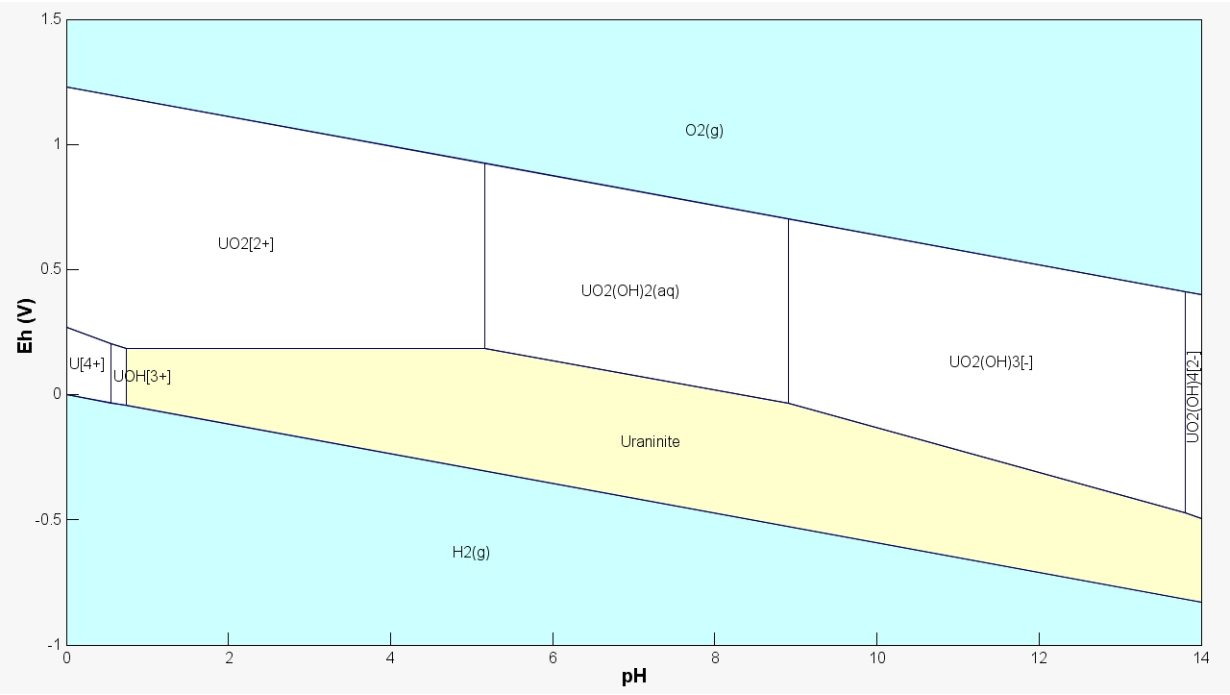


FIGURE 4.1 – Diagramme de Pourbaix de l'Uranium à $10^{-7}\ mol/L$.

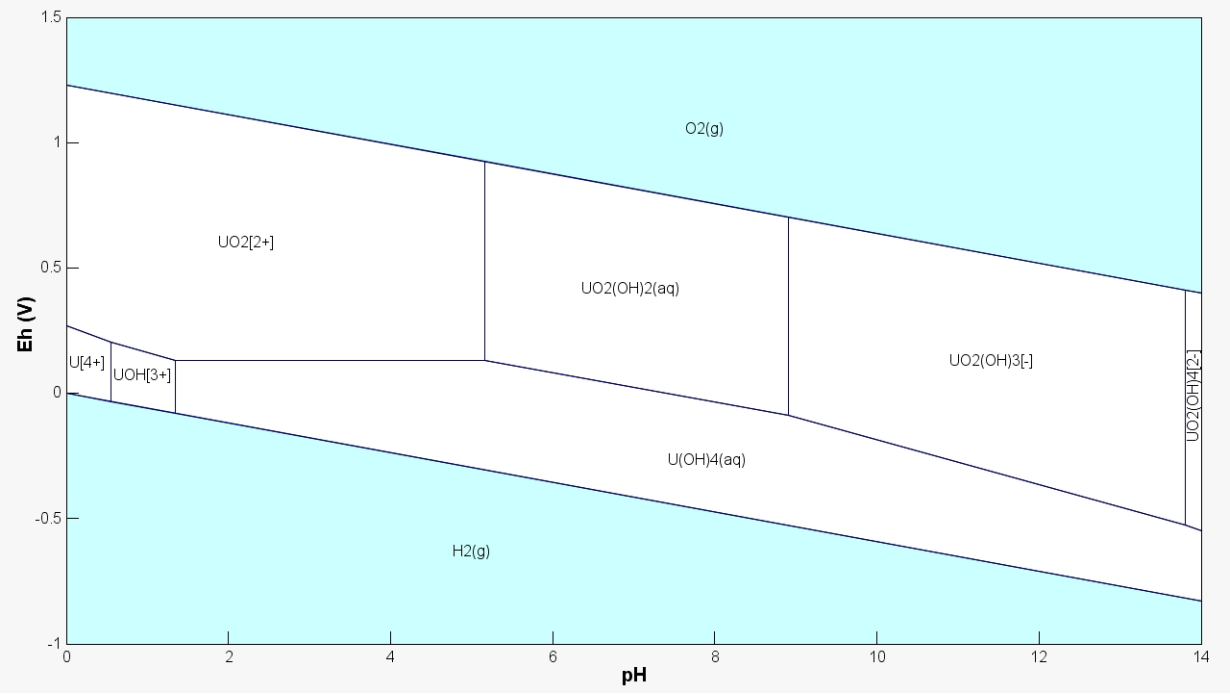


FIGURE 4.2 – Diagramme de Pourbaix de l'Uranium à $10^{-9}\ mol/L$.

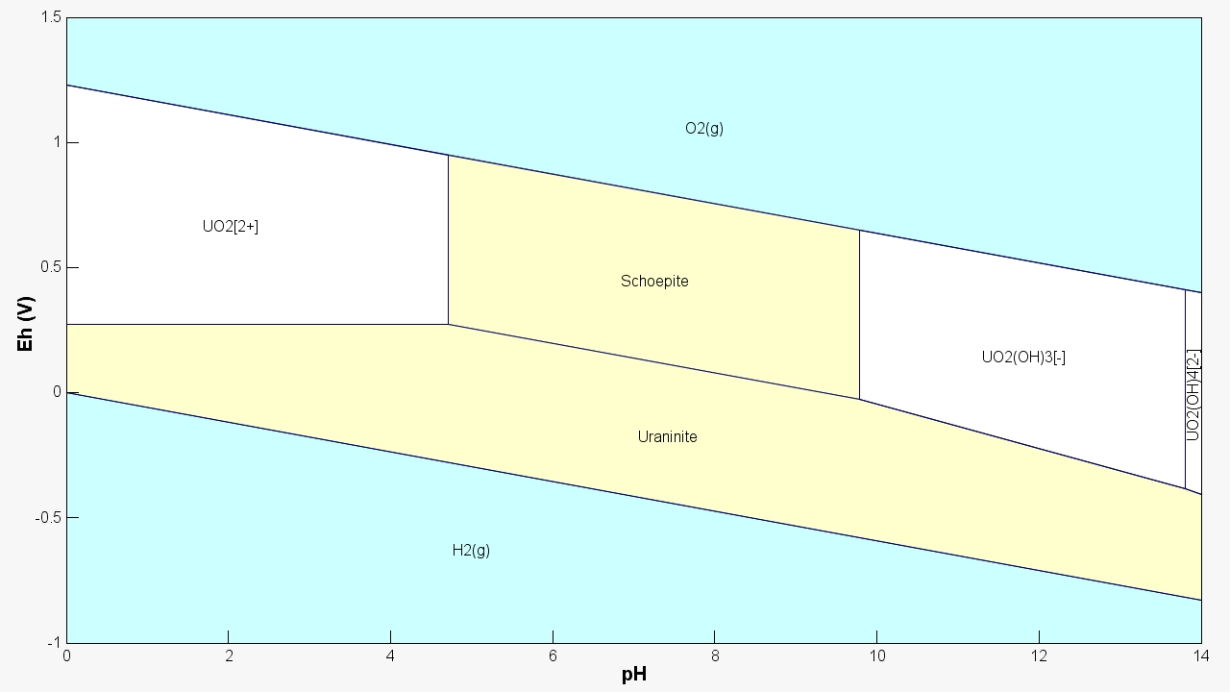


FIGURE 4.3 – Diagramme de Pourbaix de l'Uranium à $10^{-4}\ mol/L$.

(2008)). Dans le cas de la nappe aptienne, la concentration en carbonates dissous est supérieure ($100\ mg/L$ en moyenne), du fait notamment de l'activité microbienne, et leur rôle sera d'autant plus important (dès pH = 5,5). Ainsi, on peut représenter la teneur en carbonates dans la nappe aptienne par une pression partielle de CO_2 de $10^{-2}\ atm$, supérieure à la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère ($3,16.10^{-4}\ atm$). Certains complexes carbonatés chargés négativement inhibent la sorption de l'uranium sur des surfaces négativement chargées (cf. *Abdelouas et al.* (1998)).

Pour un pH supérieur à 5, et en fonction de la teneur en carbonates du milieu, l'équilibre de solubilité de la schoepite peut ne plus se réaliser avec les complexes hydroxylés, mais avec les complexes carbonatés. Dans ce cas, on observe une inhibition de la précipitation de la schoepite et la mobilité potentielle de l'uranium dans le milieu augmente. La seule phase solide carbonatée stable de l'Uranium(VI) est la rutherfordine UO_2CO_3. Elle ne précipite jamais dans les conditions d'eaux naturelles.

La figure 4.4 synthétise ces données en présentant le diagramme de Pourbaix de l'uranium pour une concentration de $10^{-7}\ mol/L$, en présence de carbonates à $10^{-2}\ mol/L$.

4.2.1.3 Les complexes silicatés

La seule information expérimentale concernant la formations de complexes aqueux urano-silicatés est donnée par *Guillaumont et al.* (2003) et est relative à la formation du complexe $UO_2SiO(OH)_3^+$. D'autres complexes aqueux urano-silicatés devraient exister dans les milieux naturels d'après *Grenthe et al.* (1992), mais aucune étude expérimentale n'a encore permis de déterminer leur stabilité.

En ce qui concerne les phases solides de silicate d'uranium, la soddyite $(UO_2)_2SiO_4, 2H_2O$ et l'uranophane $Ca(UO_2)_2(SiO_3OH)_2, 5H_2O$ sont les deux phases à prendre en considération. Dans

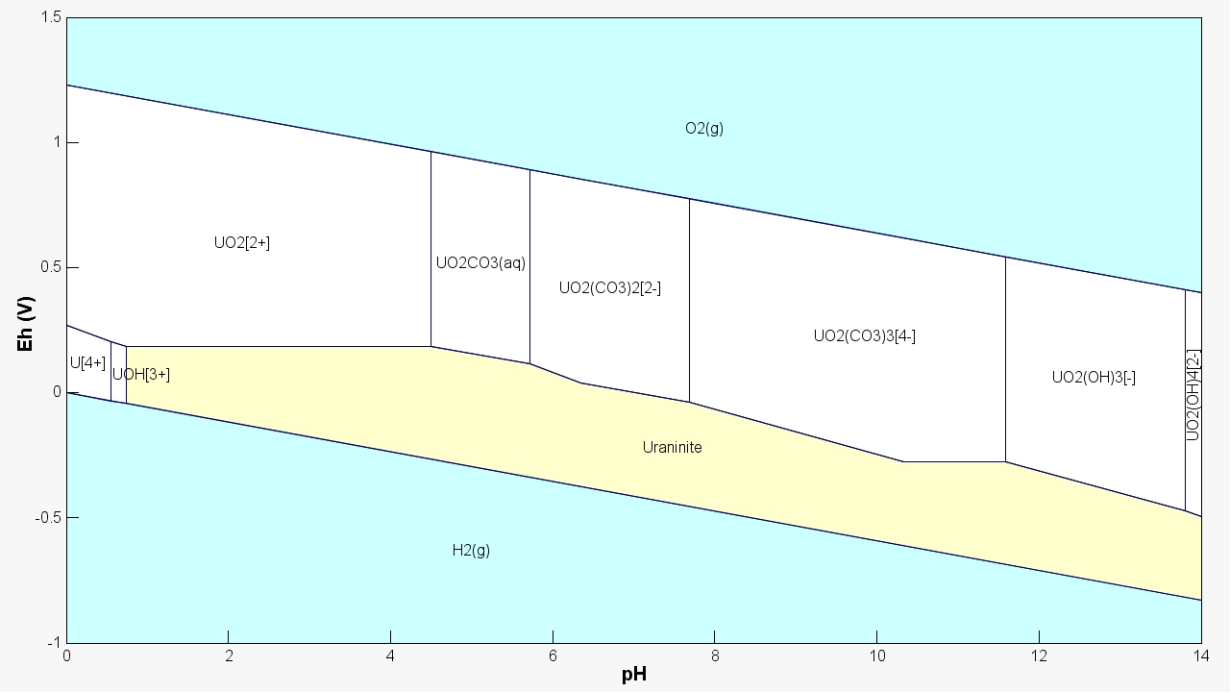


FIGURE 4.4 – Diagramme de Pourbaix de l'Uranium à $10^{-7}\ mol/L$ en présence de carbonates à $10^{-2}\ mol/L$.

une solution en équilibre avec l'atmosphère, la soddyite précipite à partir d'un pH de 5 et se dissout au profit des complexes carbonatés à partir d'un pH de 8. Dans le cas d'une nappe où la pression de CO_2 est plus importante ($10^{-2}\ atm$ dans le cas de l'Aptien), la soddyite précipite toujours à $pH = 5$ mais se dissout dès $pH = 6,5$.

La figure 4.5 présente le diagramme de Pourbaix de l'uranium pour une concentration de $10^{-7}\ mol/L$, en présence de silicates à $10^{-4}\ mol/L$.

4.2.1.4 Les complexes phosphatés

Les phosphates sont de très forts complexants de l'Uranium(VI). Les complexes urano-phosphatés sont particulièrement insolubles, et diminuent donc la solubilité de l'uranium dans les eaux (cf. *Sandino and Bruno* (1992) et *Elless and Lee* (1998)). La solubilité de ces complexes entre $pH = 5$ et $pH = 7$ est de l'ordre de 30 $\mu g/L$ (cf. *Sandino and Bruno* (1992)). Les équilibres de complexation et de solubilité entre l'Uranium(VI) et différents ligands phosphatés sont décrits dans la base de données de l'OCDE (cf. *Grenthe et al.* (1992)). Lorsque la solubilité de l'uranium dans un milieu géologique est contrôlée par les complexes urano-phosphatés, la solubilité devient le facteur critique à considérer dans l'étude de la mobilité, en préférence aux processus de sorption (cf. *Elless and Lee* (1998)).

4.2.2 Choix de la base de données pour la modélisation géochimique

De nombreuses bases de données s'appuyant sur les résultats expérimentaux ont été créées, le plus souvent dans le but d'être intégrées à un logiciel de modélisation géochimique. On peut citer notamment les bases de données MINTEQA2 (cf. *Allison et al.* (1991)), LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory), compilée pour EQ3/6 (cf. *Wolery* (1992)) et servant de base de données de référence pour le logiciel *Chess* (cf. *van der Lee and De Windt* (2002), *De Windt et al.*

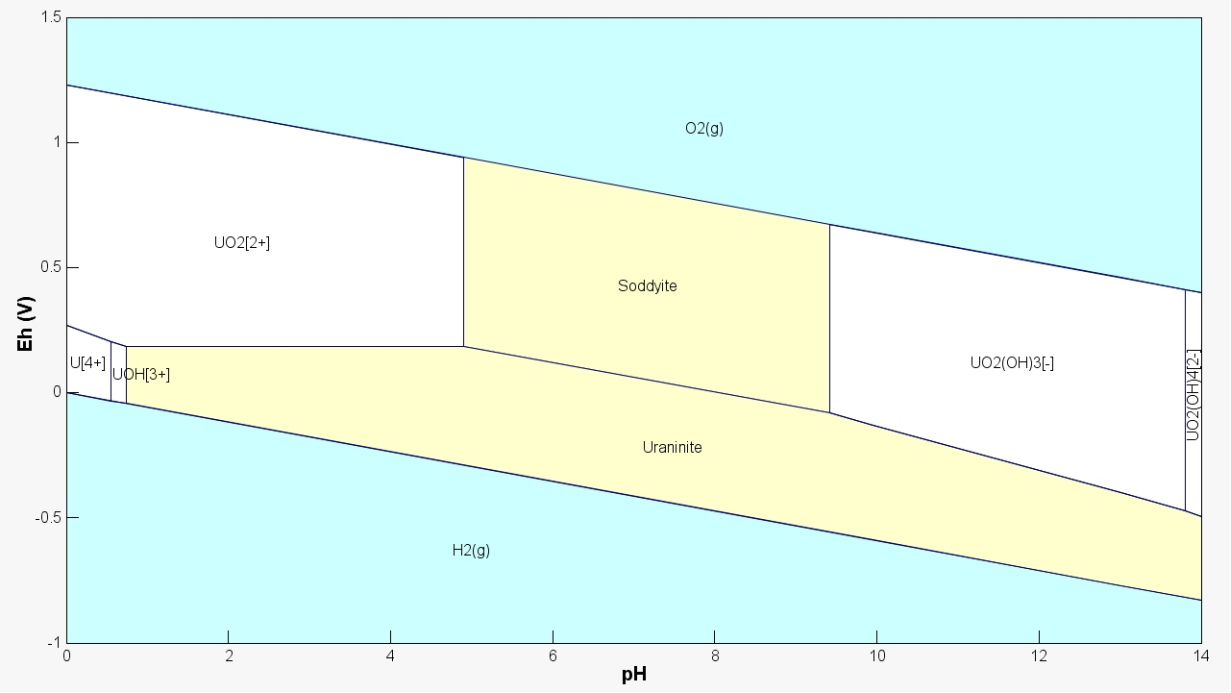


FIGURE 4.5 – Diagramme de Pourbaix de l'Uranium à $10^{-7}\ mol/L$ en présence de silicates à $10^{-4}\ mol/L$.

(2005) et *van der Lee* (2009)), PHREEQC (cf. *Parkhurst and Appelo* (1999)), WATEQ (cf. *Parkhurst and Appelo* (1999)). La base de données internationale de référence est celle fournie par l'Agence pour l'Energie Nucléaire (AEN) de l'OCDE (cf. *Grenthe et al.* (1992)).

Les principales différences entre ces bases de données résident dans le nombre et l'identité des espèces de l'uranium inclues (cf. *Denison* (2005)). La base de données LLNL et celle de l'AEN utilisent cependant les mêmes espèces(sauf pour les polymères). La seule différence provient de la valeur de certaines constantes d'équilibre. Les résultats obtenus pour des simulations simples avec ces deux bases de données sont relativement proches (cf. *Denison* (2005)). La base de données de référence de *Chess* sera donc utilisée pour les calculs de modélisation géochimique effectués dans ce chapitre. Il s'agit de la base étendue du LLNL, version 8.06.

4.3 Systèmes binaires

4.3.1 Matériel et méthodes

4.3.1.1 Expériences en batch

Des expériences de rétention de l'Uranium(VI) en réacteur fermé, dites "en batch", sont effectuées sur les différentes phases du milieu d'étude, soit la fraction non argileuse du sédiment (essentiellement composée de quartz), la fraction argileuse du sédiment (de même nature que les colloïdes d'argile), et les acides fulviques et humiques. La rétention de la matière organique naturelle (MON) sur la fraction non argileuse du sédiment a également fait l'objet d'une étude, tandis que l'expérience a montré que la fraction argileuse et la fraction non argileuse n'étaient pas chimiquement liées, puisqu'elles peuvent être isolées par une simple mise en suspension des minéraux argileux dans une solution faiblement saline (cf. paragraphe 2.3.4.1).

Les essais sont réalisés dans des tubes en polyéthylène haute densité (PEHD), à température ambiante (25°C). Pour des raisons de commodité, la plupart des expériences ont été réalisées à pression atmosphérique ($pCO_2 = 3,16.10^{-4}\ atm$) dans une eau synthétique avec un fond salin de chlorure de sodium de concentration $6,4.10^{-3}$ mol/L, correspondant à la salinité moyenne mesurée sur le site. L'équivalent de la pression partielle en CO_2 de l'atmosphère a été obtenu par ajout de carbonate de sodium Na_2CO_3. Pour le sédiment désargilé et la fraction argileuse, une expérience a également été réalisée à $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$, pour avoir la même teneur en carbonates que celle mesurée dans la nappe aptienne, afin de vérifier l'influence des carbonates sur la spéciation de l'Uranium(VI). Le rapport massique solide/liquide (S/L) est variable suivant les interactions étudiées.

Trois types d'expérience ont été réalisées :
- Des études en fonction de la concentration en Uranium(VI) (aussi appelées isothermes en concentration), avec une concentration en uranium variant entre 10^{-9} et 10^{-4} mol/L.
- Des études en fonction de la concentration en acides fulviques et humiques, avec une concentration en MON variant entre 1 et 40 ppm, à pH fixé.
- Des études en fonction du pH, avec un pH variant de 3 à 8.

Le pH est ajusté avec de l'acide chlorhydrique HCl à 30% (soit 9,45 mol/L) dilué et de la soude NaOH à 0,1 mol/L diluée. Des tampons MES (acide 2-morpholino éthanesulfonique monohydraté) et HEPES (acide [(hydroxyéthyl-2)-4-pipérazinyl-1]-2-éthane sulfonique) à 2.10^{-3} mol/L sont utilisés pour stabiliser le pH respectivement dans la gamme $[5;6,5]$ et $[7;8]$. Dans le cadre de l'étude en fonction de la concentration en Uranium(VI), aucune précipitation de schoepite ou soddyite n'est attendue pour les fortes concentrations en uranium total. Une fraction importante de l'uranium est sorbée sur les phases minérales ; le mécanisme de sorption est plus rapide que le mécanisme de précipitation.

Pour les interactions entre l'Uranium(VI) et les fractions argileuse et non argileuse du sédiment, le protocole expérimental peut se résumer par la succession d'étapes suivantes :
- La quantité de sédiment déterminée est pesée et introduite dans le tube.
- L'eau synthétique éventuellement tamponnée est ajoutée dans le tube.
- Le pH est ajusté avec l'acide chlorhydrique ou la soude.
- Si nécessaire, une solution carbonatée permettant d'obtenir la quantité de carbonates équivalente à celle pour une pression de CO_2 atmosphérique est ajoutée dans le tube.
- Le système est équilibré par agitation mécanique pendant quelques minutes, puis on le laisse reposer pendant une journée.

- Le pH est contrôlé, et réajusté si nécessaire. Dans ce cas, il faut répéter cette étape jusqu'à la stabilisation du pH à la valeur voulue, indiquant que l'équilibre entre le sédiment et la solution synthétique est atteint.
- La solution contenant l'Uranium(VI) (^{238}U) est alors ajoutée dans le tube.
- Le système est soumis à une agitation mécanique pendant 6 jours, afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique entre l'uranium et le minéral (cf. *Montavon* (2004)).
- Au bout des 6 jours, les tubes sont centrifugés à 5000 tours/min pendant 10 min.
- Trois échantillons d'eau sont prélevés et filtrés pour chaque essai, qui nous donneront la concentration d'Uranium(VI) en solution.
- Chaque système est acidifié avec l'acide chlorhydrique tel que $[H^+] = 1mol/L$ pour remettre tout l'uranium fixé sur le sédiment en solution.
- Les tubes sont à nouveau centrifugés à 5000 tours/min pendant 10 min.
- Une nouvelle série de prélèvements est effectuée pour chaque système, qui nous donne cette fois la concentration totale en Uranium(VI), et, par soustraction, la quantité d'Uranium(VI) fixée sur le sédiment.
- Les échantillons sont ensuite dilués dans de l'acide nitrique HNO_3 à 2% en vue de l'analyse ICP-MS qui déterminera la concentration en uranium dans chaque tube.

Chaque essai en batch permet de déterminer le coefficient de sorption (ou de rétention) Kd pour les conditions expérimentales données. Le Kd est classiquement utilisé pour décrire quantitativement et à l'équilibre la rétention d'un élément donné dans un milieu géologique donné, pour des conditions géochimiques données (pH, force ionique, rapport massique solide/liquide). Pour rappel (cf. paragraphe 1.6.4), il est défini comme le rapport de la concentration de l'élément dans la phase solide C_s (en mol/L) sur la concentration en solution C_l (en mol/L) en fonction du rapport massique solide/liquide S/L (en g/mL) :

$$Kd = \frac{C_s}{C_l}.\frac{L}{S} = \frac{C_0 - C_l}{C_l}.\frac{L}{S} \tag{4.1}$$

Avec :
- C_0, la concentration initiale de l'élément d'intérêt en solution (en mol/L).
- L, le volume de solution (en mL) dans le réacteur.
- S, la masse de solide (en g).

L'unité du coefficient de sorption Kd est donc le mL/g.

Les valeurs numériques des mesures de Kd présentées dans ce chapitre sont indiquées dans les annexes D.1 et D.3.

4.3.1.2 Traçage en colonne

Le principe des traçages en colonne est celui précédemment décrit au paragraphe 3.2. Les mêmes colonnes avec la même méthode de préparation, et la même pompe fonctionnant au même débit sont utilisées pour les expériences de géochimie. La seule différence réside dans la méthode d'injection du traceur, l'injection créneau étant ici préférée à l'impulsion Dirac pour des questions de facilité de détection du traceur en sortie de colonne. Ainsi, c'est l'équation (3.8) qui régit dans ce cas le transport des traceurs injectés.

4.3.1.3 Rappels de thermodynamique chimique

La modélisation géochimique des systèmes d'étude nécessite la résolution d'un système d'équations d'équilibres chimiques prenant en compte les différentes interactions entre les phases, en

particulier à l'interface solide-liquide. Ce paragraphe présente les différentes interactions étudiées, sous la forme d'équations génériques.

4.3.1.3.a Equilibre thermodynamique en solution

Soit la réaction générique consommant les espèces A et B et produisant les espèces C et D, avec les stœchiométries associées n_i pour chaque espèce i :

$$n_A.A + n_B.B \rightleftharpoons n_C.C + n_D.D \tag{4.2}$$

L'équilibre thermodynamique de cette réaction est défini par la loi d'action de masse :

$$K = \frac{(C)^{n_C}.(D)^{n_D}}{(A)^{n_A}.(B)^{n_B}} = exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{R.T}\right) \tag{4.3}$$

Avec :
- K, la constante d'équilibre.
- $\Delta_r G^0$, l'enthalpie libre standard (à 1 atm, 25°C).

4.3.1.3.b Echange ionique

Ce type de réaction concerne essentiellement les minéraux argileux. Un déficit de charges dans le réseau cristallin est compensé par des cations présents dans les espaces interfoliaires. Ces cations sont échangeables. Le cation intégré au réseau cristallin est ici présenté sous l'écriture $\bar{X}$. L'équation de bilan de masse d'un échange entre un cation monovalent et un cation divalent s'écrit ainsi :

$$2\overline{A^+} + B^{2+} \rightleftharpoons \overline{B^{2+}} + 2A^+ \qquad K = \frac{(\overline{B^{2+}}).(A^+)^2}{(\overline{A^+})^2.(B^{2+})} \tag{4.4}$$

Le formalisme de Gaines-Thomas (cf. *Gaines and Thomas* (1953)) utilise des fractions équivalentes à la place des fractions molaires :

$$K_{GT} = \frac{f_B.(A^+)^2}{f_A^2.(B^{2+})} \tag{4.5}$$

Où f_A et f_B sont les fractions en équivalents :

$$f_A = \frac{[\overline{A^+}]}{[\overline{A^+}] + [\overline{B^{2+}}]} = \frac{[\overline{A^+}]}{CEC} \tag{4.6}$$

Et CEC est la capacité d'échange cationique du minéral, exprimée en $mEq/100g$.

4.3.1.3.c Complexation de surface

Les mécanismes de complexation de surface interviennent à l'interface solide/solution, là où le réseau cristallin s'interrompt. Ils font intervenir des groupes fonctionnels hydroxylés présents à la surface des minéraux. Deux types de réactions sont à considérer : des réactions de protonation et déprotonation, et des réactions de complexation cationique.

Réaction de déprotonation :

$$\equiv S - OH_2^+ \rightleftharpoons \equiv S - OH + H^+ \qquad K = \frac{[\equiv S - OH].[H^+]}{[\equiv S - OH_2^+]} \tag{4.7}$$

Réaction de complexation d'un cation :

$$\equiv S-OH + M^{2+} \rightleftharpoons \equiv S-OM^{+} + H^{+} \qquad K = \frac{[\equiv S-OM^{+}].[H^{+}]}{[\equiv S-OH].[M^{2+}]} \tag{4.8}$$

Pour ces réactions, il existe des modèles de correction électrostatique (DLM, TLM. . .) en fonction de la force ionique. Cependant, dans le cas d'un assemblage de minéraux à modéliser, on privilégie une approche plus simple, sans correction électrostatique (NEM) (cf. *Marmier et al.* (1999)).

4.3.1.4 Modélisation géochimique avec *Chess*

Le comportement géochimique des systèmes aquatiques naturels est complexe et nécessite à ce titre d'être simulé par des modèles spécialisés, dédiés à l'étude des systèmes géochimiques. Le logiciel *Chess*, pour ***Ch**emical **e**quilibrium of **s**pecies and **s**urfaces*, développé au Centre de Géosciences de l'Ecole des Mines de Paris par Jan van der Lee, est un de ces modèles, capable de simuler l'état d'équilibre ou de pseudo-équilibre d'une solution aqueuse, quelle que soit sa complexité, en prenant en compte des centaines d'espèces aqueuses, des minéraux et des colloïdes organiques et inorganiques, avec ou sans la prise en compte de la cinétique, des gaz et de l'adsorption. Ainsi, *Chess* permet (cf. *van der Lee* (1997), *van der Lee et al.* (1997), *van der Lee and De Windt* (2002), *Schmitt et al.* (2007), *van der Lee* (2009)) :

- la visualisation des espèces prédominantes d'une solution en fonction d'une variable comme le pH ou la concentration en un élément d'intérêt donné,
- le calcul de spéciation d'une solution en présence d'espèces aqueuses, de gaz, de colloïdes et de minéraux,
- la prise en compte de l'oxydo-réduction,
- la précipitation et la dissolution de phases minérales, à l'équilibre ou sous contrôle cinétique,
- les réactions d'interactions eau-roche, que ce soit la complexation de surface, la complexation organique, l'échange ionique ou l'approche Kd,
- les réactions multi-sites associées à différentes surfaces, minérales ou organiques,
- la simulation de chemins réactionnels tels que titrage, lixiviation ou mélange de deux solutions,
- la dépendance vis-à-vis de la température (de 0 à 300 °C),
- les colloïdes, avec le calcul de la stabilité d'une suspension colloïdale, la prise en compte d'une distribution hétérogène de la taille colloïdale ou la formation et la dissolution de phases colloïdales, à l'équilibre thermodynamique ou sous contrôle cinétique.

D'un point de vue mathématique, le logiciel est un outil spécialisé de calcul qui résout un large système d'équations couplées et fortement non linéaires afin de calculer l'état d'équilibre (plus d'éventuels contrôles cinétiques) d'un système aqueux en interaction avec son environnement (cf. paragraphe 4.3.1.3). Il lit et manipule une base très étendue de données thermodynamiques (ici, la base de données LLNL) et fournit comme résultat un rapport final caractérisant le système étudié, exprimé en termes de paramètres hydro-géochimiques (cf. *De Windt et al.* (2005)). Enfin, *Chess*, comme la plupart des logiciels récents, est programmé avec un langage orienté objet, en l'occurrence C++.

D'autre part, *Chess* a été conçu pour être couplé avec un modèle hydrodynamique, afin de représenter le comportement des systèmes hydrologiques dynamiques que peuvent être les aquifères. En particulier, le logiciel *Hytec* (cf. *van der Lee* (2007), *De Windt et al.* (2007)) a été développé par Jan van der Lee et Vincent Lagneau au Centre de Géosciences de l'Ecole des Mines de Paris. Il couple le code de géochimie *Chess* à *R2D2*, un module d'écoulement et de transport dé-

veloppé spécifiquement pour le couplage sous *Hytec*. *R2D2* est un outil puissant et efficace pour la résolution de l'écoulement et du transport en milieu saturé ou non-saturé. Il s'adapte particulièrement bien à des géométries complexes grâce à son mailleur basé sur le principe de Voronoï, son algorithme de calcul basé sur la méthode des volumes finis et la disponibilité d'une panoplie complète de conditions aux limites (cf. *Lagneau* (2005)).

Le détail du code des modèles proposés est détaillé dans les annexes D.4, D.5 et D.6.

4.3.2 Système MON - Sédiment désargilé

4.3.2.1 Résultats expérimentaux

4.3.2.1.a Expériences en batch

Les figures 4.6 et 4.7 présentent les études en batch de la rétention des acides fulviques et humiques sur le sédiment désargilé en fonction de la concentration en MON (à pH = 5,1) et du pH (à [MON] = 12 ppm). Les expériences ont été réalisées à la pression atmosphérique, avec 1 g de sédiment dans 10 mL d'eau (soit S/L = 100 g/L).

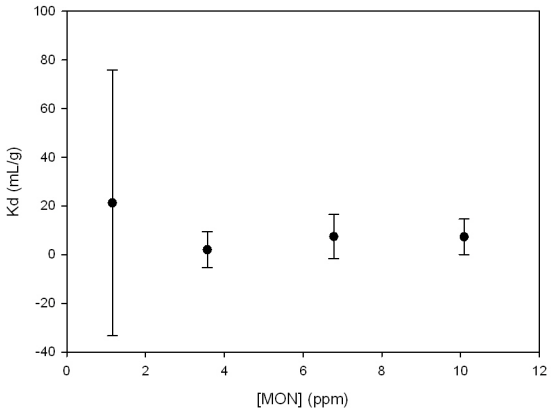


FIGURE 4.6 – Isotherme Kd(MON-Sédiment) = f([MON]) à $pH = 5,1$, $pCO_2 = p_{atm}$, $S/L = 100g/L$.

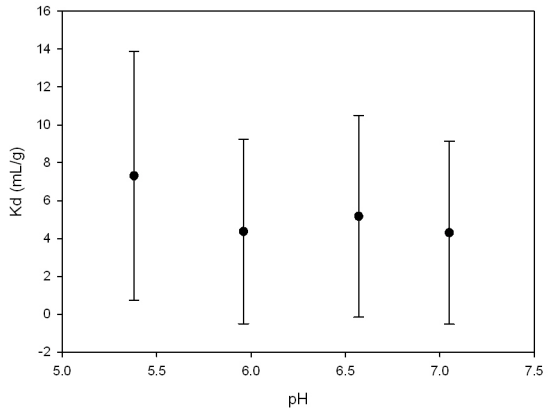


FIGURE 4.7 – Etude du Kd(MON-Sédiment) en fonction du pH à $[MON] = 12ppm$, $pCO_2 = p_{atm}$, $S/L = 100g/L$.

4.3.2.1.b Traçage en colonne

La figure 4.8 présente une expérience de traçage dans une colonne de porosité efficace $\omega = 0,353$ (cette colonne a été préparée "à sec", ce qui explique cette forte valeur de porosité) avec une injection créneau de colloïdes de MON à une concentration $C_0 = 37,895\ ppm$. Les échantillons en sortie de colonne sont collectés dans un tube en PEHD (0,6 mL dilué dans 2,4 mL d'eau ultrapure) et analysés au COT-mètre Shimadzu (cf. paragraphe 2.2.2.1). La courbe de percée a été modélisée avec *Mathematica* en utilisant l'équation (3.8).

4.3.2.2 Discussion

L'étude du Kd(MON-Sédiment) en fonction du pH et de la concentration en MON montre que celui-ci est relativement constant, avec une valeur faible comprise entre 2 et 7,5 mL/g. La seule

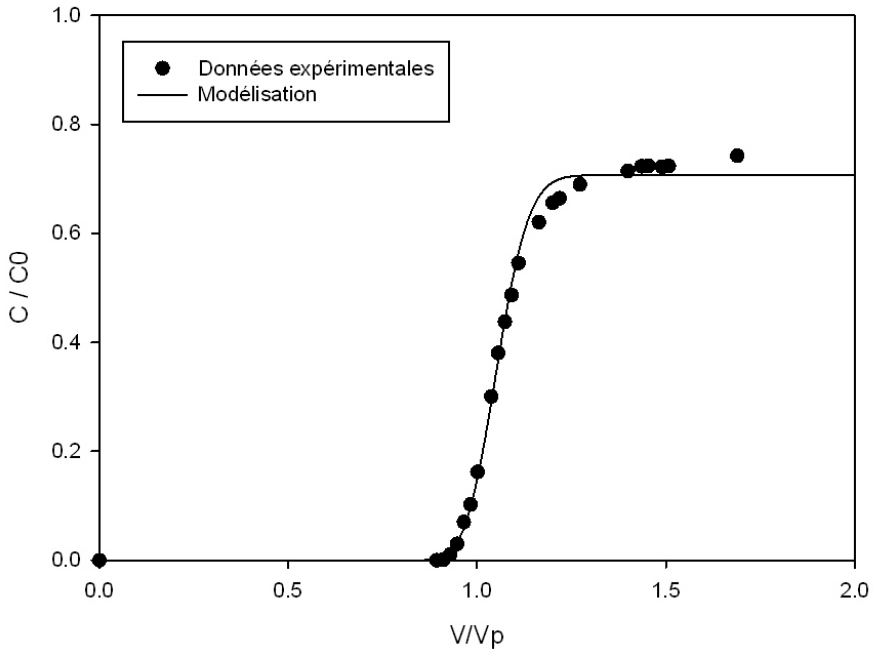


FIGURE 4.8 – Courbe de percée des acides fulviques issue d'un traçage créneau en colonne.

exception concerne la mesure à $[MON] = 1,16\ ppm$ et $pH = 5,1$, pour laquelle le Kd atteint la valeur de 22 mL/g, qui reste néanmoins une faible valeur de rétention.

On notera qu'en raison des faibles valeurs mesurées, l'échelle de représentation des Kd n'est pas logarithmique, comme c'est le cas habituellement. L'incertitude plus grande pour l'échantillon à 1 ppm de MON s'explique par le fait qu'on atteint ici le seuil de quantification du COT-mètre.

L'expérience de traçage en colonne confirme qu'il n'y a pas de rétention importante des acides fulviques et humiques, la percée des colloïdes se faisant pour 1 volume poral. Cependant, on constate que le palier de concentration $C_p = 0,707.C_0$ est inférieure à la concentration initiale C_0. Connaissant la porosité du milieu et la densité du sédiment ($d = 2650\ g/L = 2,65\ g/mL$), on peut estimer un Kd pour l'expérience en utilisant l'équation (4.1) :

$$Kd = \frac{C_0 - C_l}{C_l}.\frac{L}{S} = \frac{C_0 - 0,707.C_0}{0,707.C_0}.\frac{\omega}{(1-\omega).d} = 0,085\ mL/g$$

On note que cette valeur qui correspond à des conditions hydrodynamiques est inférieure de 1 à 2 ordres de grandeur à la valeur mesurée en batch pour un système avec un rapport S/L de 100 g/L. Par ailleurs, l'expérience n'a pu être prolongée dans le temps pour observer une éventuelle saturation des grains de sédiment en matière organique permettant l'atteinte d'un second palier à la concentration C_0. En effet, la quantité d'acides fulviques et humiques qu'il a été possible de concentrer n'était pas assez importante (63 mL, soit 1,82 volume poral). Le fait qu'on n'atteigne pas la valeur de C_0 pour le palier à 1 volume poral illustre cependant le fait qu'une fraction de la matière organique est retenue sur le sédiment, avec une forte affinité de la MON sur le quartz.

4.3.3 Système Uranium(VI) - Sédiment désargilé

4.3.3.1 Résultats expérimentaux

4.3.3.1.a Isothermes

Les figures 4.9 et 4.10 présentent l'étude de la rétention de l'Uranium(VI) sur le sédiment désargilé en fonction de la concentration en Uranium(VI) à pH = 5,8 et pH = 8. Les expériences ont été réalisées avec 0,1 g de sédiment dans 10 mL d'eau (soit S/L = 10 g/L). L'expérience à pH = 5,8 a été réalisée à pression atmosphérique tandis que l'expérience à pH = 8 a été réalisée sous atmosphère contrôlée, à $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$, pour reproduire la teneur en carbonates dans la nappe aptienne.

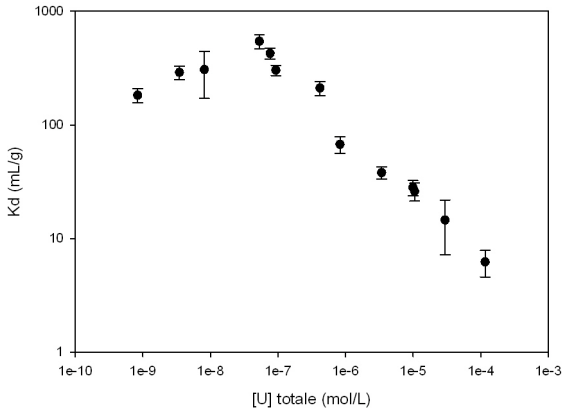


FIGURE 4.9 – Isotherme Kd(U(VI)-Sédiment désargilé) = f([U]) à $pH = 5,8$, $pCO_2 = p_{atm}$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3} mol/L$, $S/L = 10g/L$.

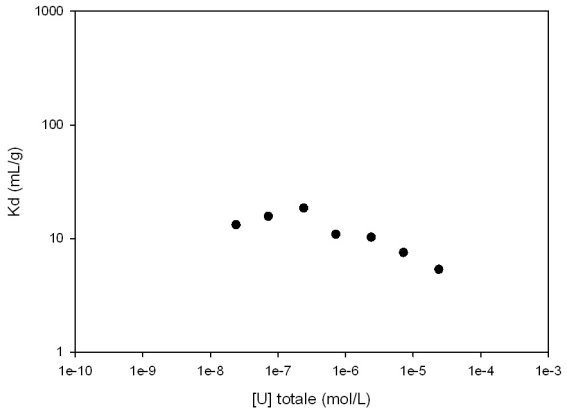


FIGURE 4.10 – Isotherme Kd(U(VI)-Sédiment désargilé) = f([U]) à $pH = 8$, $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$, $[NaCl] = 10^{-2} mol/L$, $S/L = 10g/L$.

4.3.3.1.b Etude en fonction du pH

La figure 4.11 présente l'étude de la rétention de l'Uranium(VI) sur le sédiment désargilé en fonction du pH. Les expériences ont été réalisées avec $[U] = 2.10^{-7} mol/L$, à pression atmosphérique, avec 0,1 g de sédiment dans 10 mL d'eau (soit S/L = 10 g/L).

4.3.3.2 Modélisation géochimique

4.3.3.2.a Bibliographie

Le chapitre 2 a mis en évidence que la fraction non argileuse du sédiment était essentiellement composé de quartz, mais contenait aussi une fraction minoritaire (environ 0,5%) d'oxy-hydroxydes de fer (cf. paragraphe 2.3.4.2), à ne pas négliger en raison de leur forte affinité pour l'Uranium(VI). Le modèle thermodynamique de spéciation appliqué au sédiment désargilé représente l'adsorption comme une somme des contributions des différentes phases minérales. On parle de modèle par Additivité des Composantes (Component Additivity models, cf. *Davis et al.* (1998), *Waite et al.* (2000) et *Davis et al.* (2002)). Cette approche suppose que l'assemblage minéral est composé d'un mélange d'une ou plusieurs phases de référence, dont les propriétés de surface sont connues par des études réalisées indépendamment pour chaque phase. Les paramètres du modèle pour chaque phase sont ensuite appliqués, sans optimisation ultérieure, en se basant sur la proportion

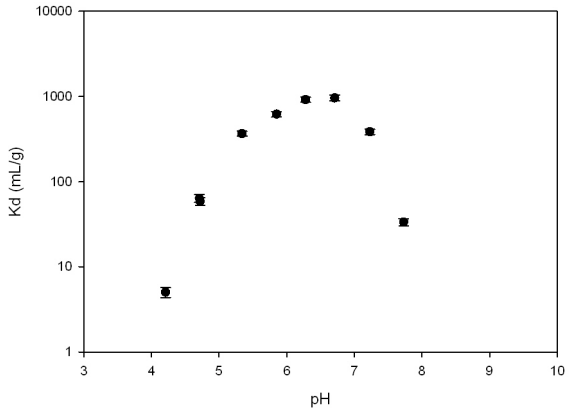


FIGURE 4.11 – Etude du Kd(U(VI)-Sédiment désargilé) en fonction du pH à $[U] = 2.10^{-7} mol/L$, $pCO_2 = p_{atm}$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3} mol/L$, $S/L = 10g/L$.

de chaque minéral présent. En cas d'interaction entre les différentes phases (comme pour le sédiment désargilé et la MON), l'équilibre associé est cependant ajouté au modèle. Cette approche est facilitée par le fait que la littérature fournit un grand nombre d'études d'adsorption d'un ion par une phase minérale unique. Ainsi, l'assemblage minéral composant le sédiment désargilé sera formé de 99,5% en masse de quartz et de 0,5% de goethite, choisie pour représenter les oxy-hydroxydes de fer.

La rétention de l'Uranium(VI) sur le quartz et les autres formes cristallines de la silice a fait l'objet de nombreuses études proposant des modèles de sorption basés sur plusieurs équilibres thermodynamiques (cf. *Wilhelm and Beam* (1999a), *Wilhelm and Beam* (1999b), *Arnold et al.* (2001), *Davis* (2001), *Prikryl et al.* (2001), *Fox et al.* (2006) et *Huber and Lützenkirchen* (2009)). Suivant les recommandation de *Davis and Curtis* (2003), il a été choisi de sélectionner le modèle reproduisant le comportement du sédiment le plus simplement possible. Un des critères déterminants était la présence dans le modèle d'un équilibre faisant intervenir un complexe ternaire quartz-uranyle-carbonate en raison de la quantité de carbonates dans la nappe aptienne. En effet, bien que ce complexe n'ait pas été confirmé spectroscopiquement à la surface du quartz, de tels complexes ont été identifiés par spectroscopie FTIR (Fourier Transformed InfraRed) et EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) sur les surfaces de la ferrihydrite, de l'hématite et du dioxyde de titane (cf. *Davis* (2001), *Waite et al.* (1994), *Lieser and Thybusch* (1988)). Seuls les modèles proposés par *Davis* (2001) (modèle B4) et *Fox et al.* (2006) intègrent un équilibre avec un complexe ternaire quartz-uranyle-carbonate. Le modèle de *Fox et al.* (2006), qui propose 5 équilibres, a été écarté au profit du modèle de *Davis* (2001), qui propose 2 sites et 3 équilibres entre la surface du quartz et l'Uranium(VI) :

$$\equiv S_1OH + UO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons \equiv S_1OUO_2OH + 2H^+ \quad logK = -5,28,\ f_1 = 0,982 \quad (4.9)$$
$$\equiv S_2OH + UO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons \equiv S_2OUO_2OH + 2H^+ \quad logK = -2,56,\ f_2 = 0,018 \quad (4.10)$$
$$\equiv S_1OH + UO_2^{2+} + HCO_3^- \rightleftharpoons \equiv S_1OUO_2CO_3^- + 2H^+ \quad logK = -0,20,\ f_1 = 0,982 \quad (4.11)$$

Ces équilibres forment un modèle non électrostatique (classiquement utilisé pour décrire des systèmes naturels et produisant des résultats aussi satisfaisants que des modèles prenant en compte les effets électrostatiques, cf. *Marmier et al.* (1999)), pour lequel les constantes de stabilité apparentes ont été établies pour une force ionique nulle. Les coefficients d'activité de toutes les espèces chimiques de surface sont supposées égales à l'unité pour la conversion à d'autres forces

ioniques. f_i indique la fraction du site de surface i ($i = 1$ ou $i = 2$) comparée à la densité de sites de surface totale, égale à 0,358 $\mu mol/g$ de quartz, soit 1,08 $\mu mol/m^2$ d'après *Davis* (2001).

Pour la goethite, le modèle de *Missana et al.* (2003b) servant de référence dans *Chess* a été utilisé. La surface spécifique de la goethite est évaluée à 35 m^2/g par BET, et la densité de site est de 2,2 $\mu mol/m^2$. Ce modèle propose deux constantes distinctes pour chaque équilibre :

- La première utilise la double couche électrique pour la correction des lois d'actions de masse pour les espèces de surface chargées (DLM = Diffuse Layer Model).
- La seconde, comme le modèle de Davis pour le quartz, définit un modèle non électrostatique (NEM = Non Electrostatic Model). Pour assurer l'homogénéité du modèle Uranium(VI)-Sédiment, ce sont donc ces constantes qui sont choisies.

$$\equiv SOH \rightleftharpoons \equiv SOH_2^+ \qquad logK = 5 \tag{4.12}$$

$$\equiv SOH \rightleftharpoons \equiv SO^- + H^+ \qquad logK = -10,5 \tag{4.13}$$

$$\equiv SOH + UO_2^{2+} \rightleftharpoons \equiv SOUO_2^+ + H^+ \qquad logK = 0,7 \tag{4.14}$$

$$\equiv SOH + UO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons \equiv SOUO_2OH + 2H^+ \qquad logK = -3,7 \tag{4.15}$$

On remarquera que, contrairement au modèle de *Davis* (2001), le modèle proposé par *Missana et al.* (2003b) ne comprend pas d'équilibre formant un complexe ternaire goethite - uranyle - carbonates.

4.3.3.2.b Isothermes

Les figures 4.12 et 4.13 présentent la modélisation des isothermes expérimentales du système Uranium(VI) - Sédiment désargilé en utilisant les modèles de *Davis* (2001) pour le Quartz et de *Missana et al.* (2003b) pour la Goethite.

4.3.3.2.c Etude en fonction du pH

La figure 4.14 présente la modélisation de l'étude expérimentale du système Uranium(VI) - Sédiment désargilé en fonction du pH, en utilisant les modèles de *Davis* (2001) pour le Quartz et de *Missana et al.* (2003b) pour la Goethite.

4.3.3.3 Discussion

Dans les conditions expérimentales, la sorption de l'Uranium(VI) est maximale entre $pH = 5$ et $pH = 7$, ce qui correspond aux conditions du site. Elle diminue rapidement pour les pH plus acides et basiques. L'isotherme nous montre que le Kd diminue quand la concentration totale en uranium augmente, indiquant qu'une plus grande fraction de l'Uranium(VI) se trouve alors en solution.

La modélisation reproduit globalement les données expérimentales. On note tout de même certaines différences :

- La modélisation sous-estime la rétention à $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$.
- La modélisation sur-estime la rétention pour les pH supérieurs à 7 à pCO_2 atmosphérique.

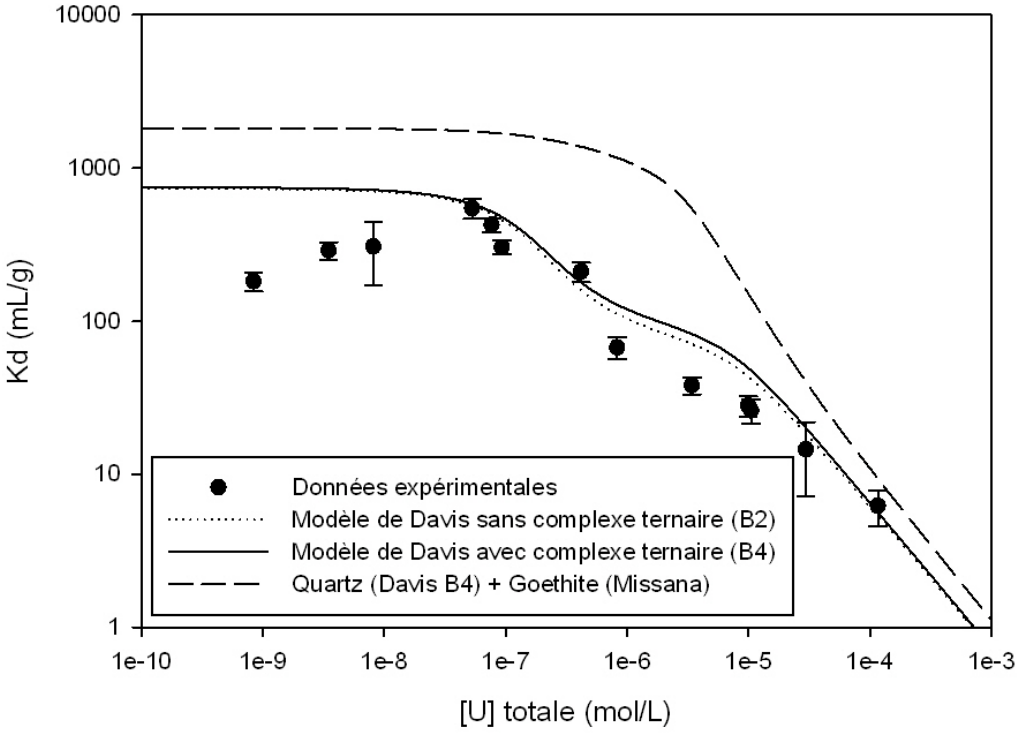


FIGURE 4.12 – Modélisation de l'isotherme Kd(U(VI)-Sédiment désargilé) à $pH = 5,8$, $pCO_2 = p_{atm}$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3} mol/L$, $S/L = 10g/L$.

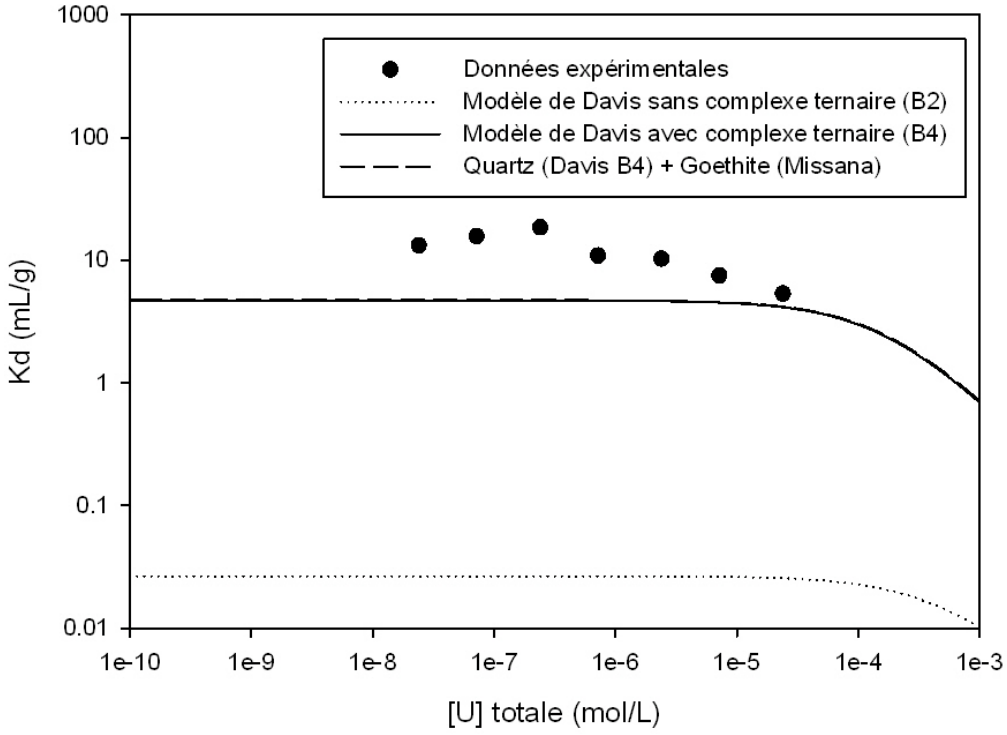


FIGURE 4.13 – Modélisation de l'isotherme Kd(U(VI)-Sédiment désargilé) à $pH = 8$, $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$, $[NaCl] = 10^{-2} mol/L$, $S/L = 10g/L$.

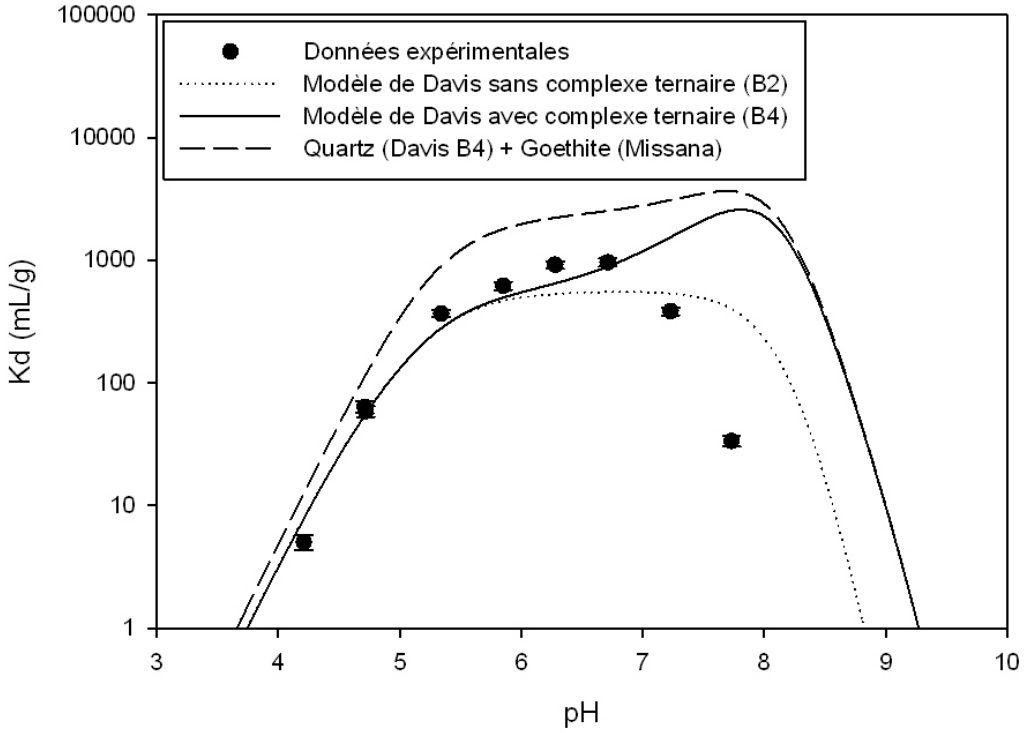


FIGURE 4.14 – Modélisation de l'étude de Kd(U(VI)-Sédiment désargilé) en fonction du pH à $[U] = 2.10^{-7} mol/L$, $pCO_2 = p_{atm}$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3} mol/L$, $S/L = 10g/L$.

Cependant, à l'exception de la rétention pour les pH supérieurs à 7,5 à pCO_2 atmosphérique (une valeur jamais atteinte sur le site, où le pH est compris entre 5,5 et 7), la différence entre la modélisation et les données expérimentales est systématiquement inférieure à un ordre de grandeur. La modélisation de la spéciation de l'Uranium(VI) en fonction du pH (cf. figure 4.15) montre que pour un pH compris entre 7 et 9, c'est le complexe ternaire quartz-uranyle-carbonate qui est majoritaire. L'écart entre les données expérimentales et la modélisation laisse penser que, pour notre sédiment aptien, la constante de formation de ce complexe ternaire doit différer de celle déterminée par *Davis* (2001). En effet, la diminution plus rapide du Kd pour les pH supérieurs à 7,5 semble indiquer une influence moins grande de ce complexe ternaire, la part de l'uranium en solution étant plus importante.

Afin de vérifier que ce complexe ternaire doit tout de même être pris en compte, les trois expériences ont été modélisées avec le modèle B2 de *Davis* (2001), qui est identique au modèle B4 sans l'équilibre (4.11) faisant intervenir le complexe ternaire quartz-uranyle-carbonate, et avec une constante de l'équilibre (4.9) légèrement modifiée ($logK = -5,23$). La modélisation de l'isotherme à pCO_2 atmosphérique n'est pratiquement pas modifiée (cf. figure 4.12). En ce qui concerne l'étude en fonction du pH, même si la modélisation est globalement moins éloignée des données expérimentales pour les pH basiques, on observe une diminution du Kd pour un pH supérieur à 8, alors que les données expérimentales indiquent que le Kd diminue à partir de $pH = 7$ (cf. figure 4.14). Par contre, l'isotherme réalisée à $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$ montre que le modèle B2 ne peut reproduire les données expérimentales dans ces conditions (cf. figure 4.13). Seule l'existence du complexe ternaire quartz-uranyle-carbonate peut expliquer les Kd déterminés expérimentalement.

On constate enfin que l'ajout d'une fraction de goethite n'améliore pas la reproduction des

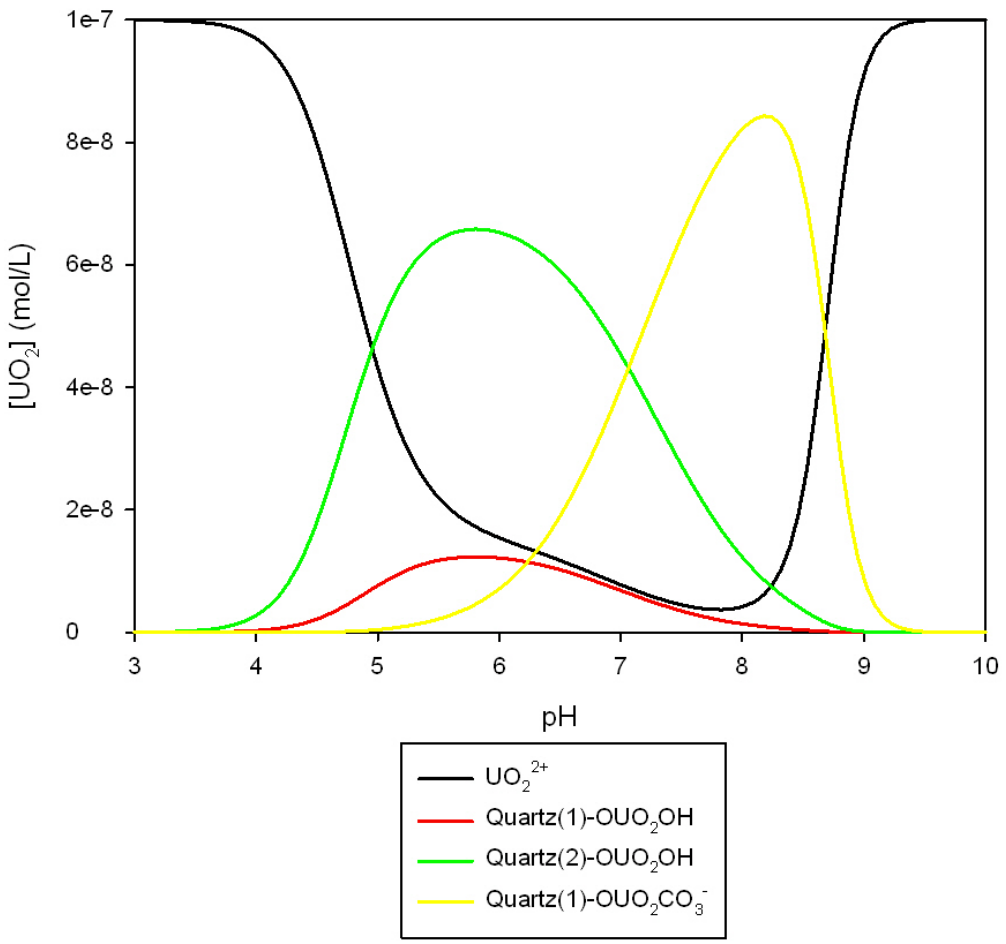


FIGURE 4.15 – Spéciation de l'Uranium(VI) en présence de quartz en fonction du pH, à $pCO_2 = p_{atm}$.

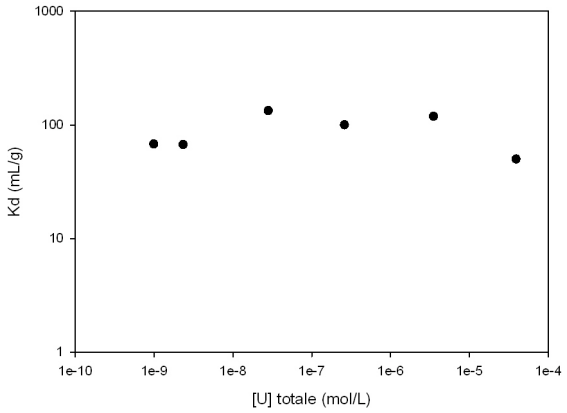


FIGURE 4.16 – Isotherme Kd(U(VI)-Microcline) à $pH = 6$, $S/L = 10g/L$, $pCO_2 = p_{atm}$ d'après *Chardon et al.* (2008).

données. L'isotherme à pCO_2 atmosphérique montre même que le sédiment désargilé est mieux représenté par le seul modèle de *Davis* (2001) pour le quartz. L'emploi du modèle DLM pour la goethite à la place du modèle NEM améliore légèrement la modélisation, mais les données restent mieux représentées par le seul modèle de *Davis* (2001) pour le quartz. L'introduction d'un complexe ternaire goethite-uranyle-carbonate pourrait éventuellement permettre d'améliorer le modèle, mais la littérature n'y faisant pas référence, son existence devra d'abord être étudiée expérimentalement. Dans la suite de l'étude, le sédiment désargilé sera donc modélisé par sa seule composante quartz en utilisant le modèle de *Davis* (2001).

4.3.4 Système Uranium(VI) - Microcline

4.3.4.1 Bibliographie

Le paragraphe 4.3.3 proposait une modélisation du système Uranium(VI) - Sédiment désargilé représentant la fraction non argileuse du sédiment par du quartz, avec une fraction de goethite représentant les oxy-hydroxydes de fer détectés dans le sédiment. La modélisation a montré que la prise en compte de la goethite n'améliorait pas la représentation du système, qui pouvait être simplement modélisé comme une interaction Uranium(VI) - Quartz. Cependant, si la modélisation reproduit fidèlement l'expérience dans la gamme de pH du site, on a négligé la présence de 5% de microcline dans la fraction non argileuse du sédiment.

Chardon et al. (2008) ont étudié la rétention de l'Uranium(VI) sur le microcline. Aucun modèle avec des équilibres chimiques n'est proposé comme celui de *Davis* (2001) pour le quartz cependant, la réalisation d'un isotherme à $pH = 6$, $S/L = 10g/L$, $pCO_2 = p_{atm}$, avec une concentration en Uranium(VI) variant entre 10^{-10} et 10^{-4} mol/L (cf. figure 4.16) fournit des données expérimentales à comparer avec le système Uranium(VI)-Quartz.

4.3.4.2 Comparaison avec le Quartz

La figure 4.17 compare l'isotherme expérimentale de *Chardon et al.* (2008) pour le Kd(Uranium(VI) - Microcline) avec l'isotherme réalisée pour le système Uranium(VI) - Sédiment désargilé réalisée dans les mêmes conditions expérimentales (cf. paragraphe 4.3.3.1.a) et modélisée avec le modèle proposé par *Davis* (2001).

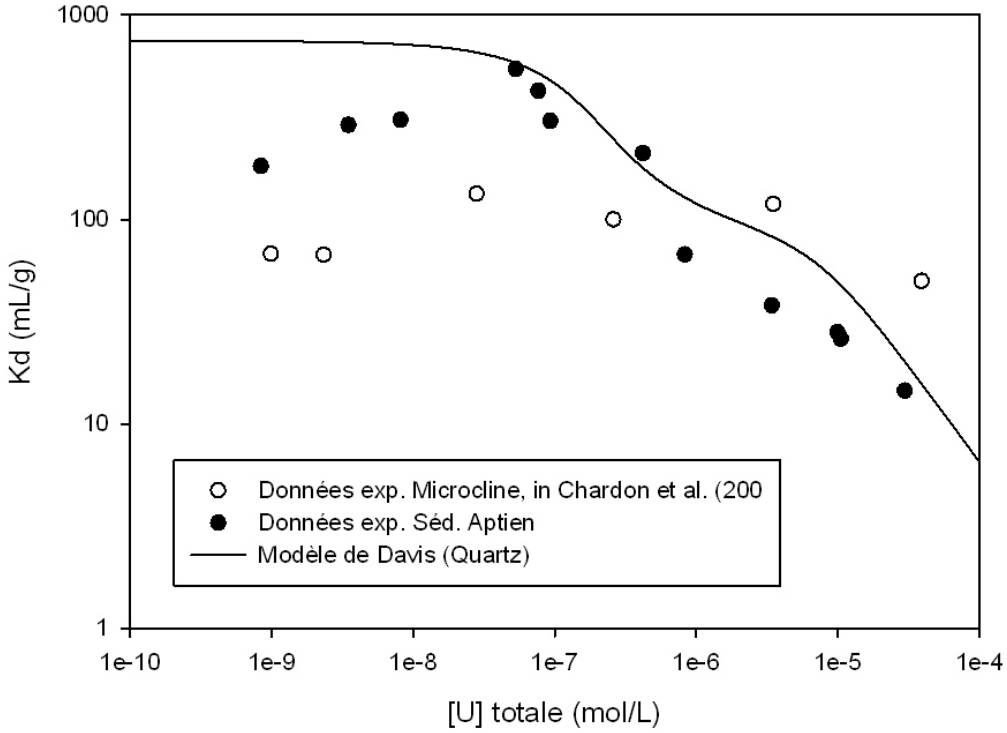


FIGURE 4.17 – Comparaison de l'isotherme Kd(U(VI)-Microcline) avec l'isotherme du Quartz et sa modélisation ($S/L = 10g/L$ dans les deux cas).

On constate que la sorption de l'Uranium(VI) est du même ordre de grandeur sur le microcline que sur le quartz. Sachant que les données expérimentales ont été obtenues avec le même rapport S/L et qu'il y a 19 fois plus de quartz que de microcline dans la fraction non argileuse du sédiment, on peut conclure qu'il était judicieux de négliger le microcline dans la modélisation du système Uranium(VI) - Sédiment désargilé.

4.3.5 Système Uranium(VI) - Argile

4.3.5.1 Résultats expérimentaux

4.3.5.1.a Isothermes

Les figures 4.18 à 4.20 présentent l'étude de la rétention de l'Uranium(VI) sur la fraction argileuse en fonction de la concentration en Uranium(VI) à pH = 4, pH = 7 et pH = 8. Les expériences ont été réalisées avec 15 mg d'argile dans 30 mL d'eau (soit S/L = 0,5 g/L). L'expérience à pH = 4 a été réalisée à pression atmosphérique tandis que l'expérience à $pH = 7$ a été réalisée sous une atmosphère inerte de diazote ($pCO_2 = 0$) pour s'affranchir de la problématique des complexes urano-carbonatés. Enfin, l'expérience à pH = 8 a été réalisée sous atmosphère contrôlée, à $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$, pour reproduire la teneur en carbonates mesurée dans la nappe aptienne.

4.3.5.1.b Etude en fonction du pH

La figure 4.21 présente l'étude de la rétention de l'Uranium(VI) sur la fraction argileuse en fonction du pH. Les expériences ont été réalisées avec $[U] = 10^{-7} mol/L$, sous atmosphère inerte

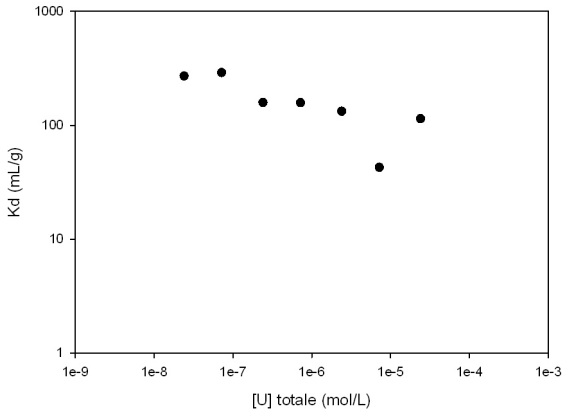


FIGURE 4.18 – Isotherme Kd(U(VI)-Argile) à $pH = 8$, $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$, $[NaCl] = 10^{-2} mol/L$, $S/L = 0,5 g/L$.

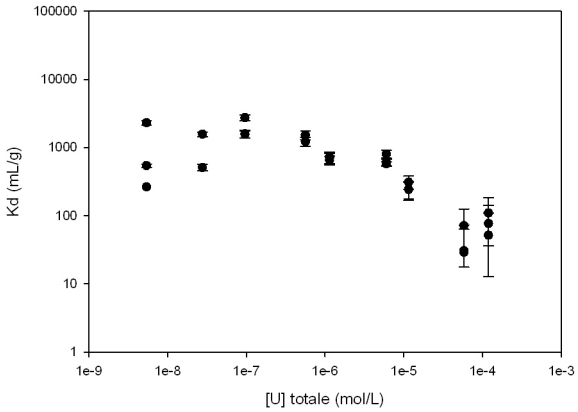


FIGURE 4.19 – Isotherme Kd(U(VI)-Argile) à $pH = 4$, $pCO_2 = p_{atm}$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3} mol/L$, $S/L = 0,5 g/L$.

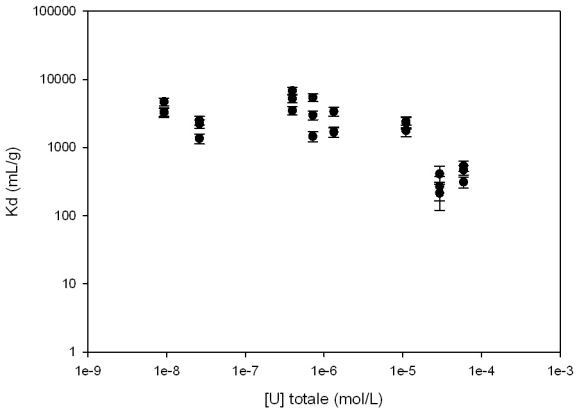


FIGURE 4.20 – Isotherme Kd(U(VI)-Argile) à $pH = 7$, $pCO_2 = 0$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3} mol/L$, $S/L = 0,5 g/L$.

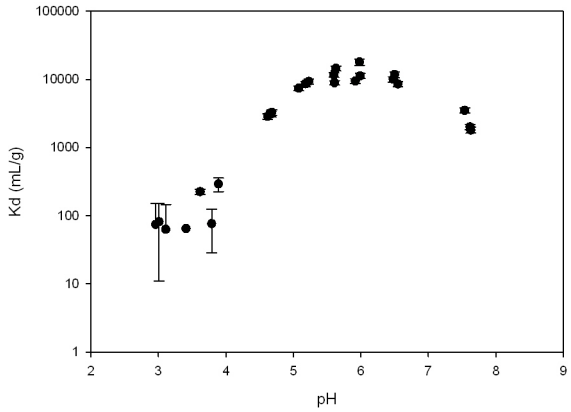


FIGURE 4.21 – Etude du Kd(U(VI)-Argile) en fonction du pH à $[U] = 10^{-7} mol/L$, $pCO_2 = 0$, $[NaCl] = 5.10^{-2} mol/L$, $S/L = 0,5 g/L$.

de diazote ($pCO_2 = 0$) pour s'affranchir de la problématique des complexes urano-carbonatés, avec 15 mg d'argile dans 30 mL d'eau (soit S/L = 0,5 g/L).

4.3.5.2 Modélisation géochimique

4.3.5.2.a Bibliographie

La sorption de l'uranium sur les minéraux argileux a fait l'objet de nombreuses études et approches de modélisation (cf. *Bradbury and Baeyens* (1993)). On peut ainsi citer *Payne et al.* (2004), *Arda et al.* (2006), *Krepelova et al.* (2006), *Sachs and Bernhard* (2008), *Memon et al.* (2009) pour la kaolinite, *McKinley et al.* (1995), *Pabalan and Turner* (1996), *Sylwester et al.* (2000), *Bradbury and Baeyens* (2005a) (et *b*, *c*, *d*), *Catalano and Brown* (2005) pour la montmorillonite, *Turner et al.* (1996), *Chisholm-Brause et al.* (2004) pour les smectites et *Bradbury and Baeyens* (2009a) (et *b*) pour l'illite, mais aussi *De Cannière et al.* (1996), *Joseph et al.* (2011) pour une argile naturelle avec une composition minérale complexe. Cependant, la glauconite n'étant pas un minéral argileux de référence, on trouve sensiblement moins de données dans la littérature la concernant. Seul *Pshinko and Bogolepov* (2009) ont proposé récemment un modèle de rétention de l'Uranium(VI) sur la glauconite.

Cristallographiquement, la glauconite fait partie de la famille des illites, la différence se faisant dans la substitution d'un certain nombre d'atomes d'aluminium par des atomes de fer au niveau des sites tétraédriques (cf. *Curien et al.* (2001)). Cela n'affecte pas la surface du minéral et la glauconite devrait donc posséder les mêmes propriétés de rétention vis-à-vis de l'Uranium(VI) que l'illite de référence. Le modèle de *Bradbury and Baeyens* (2009b), mieux documenté, est donc choisi pour reproduire le comportement de la glauconite dans la nappe aptienne. Ce modèle non électrostatique prend en compte l'échange cationique et 3 sites de complexation de surface. En ce qui concerne l'échange cationique, les coefficients de sélectivité K_c présentés par *Bradbury and Baeyens* (2009a) suivent la convention de Gaines-Thomas (cf. *Gaines and Thomas* (1953)). La constante de formation K_f utilisée par *Chess*, strictement identique à K_c pour les échanges homovalents, diffère pour les échanges hétérovalents. Ainsi, pour un échange comme celui décrit par l'équation (4.16), la constante de formation est définie par l'équation (4.17) (cf. *Schmitt et al.* (2007), *van der Lee* (2009)).

$$2Argile(A^+) + B^{2+} \rightleftharpoons Argile(B^{2+}) + 2A^+ \tag{4.16}$$

$$K_f = \frac{K_c}{2.CEC_{mol/L}} \text{ soit : } logK_f = logK_c - log\left(2.CEC_{mol/L}\right) \tag{4.17}$$

avec :

$$\begin{aligned} CEC_{mol/L} &= [Argile]_{g/L}.SS_{m^2/g}.densite\ site_{mol/m^2} \\ &= [Argile]_{g/L}.CEC_{mEq/100g}.10^{-5} \end{aligned}$$

La transformation des coefficients de Gaines-Thomas en constantes de formation permet de définir le système d'équilibres suivant issu du modèle de *Bradbury and Baeyens* (2009a) (et *b*) :

$$Na - illite + H^+ \rightleftharpoons H - illite + Na^+ \qquad logK = 0 \tag{4.18}$$
$$Na - illite + K^+ \rightleftharpoons K - illite + Na^+ \qquad logK = 1,11 \tag{4.19}$$
$$2Na - illite + Mg^{2+} \rightleftharpoons Mg - illite + 2Na^+ \qquad logK = 4,35 \tag{4.20}$$
$$2Na - illite + Ca^{2+} \rightleftharpoons Ca - illite + 2Na^+ \qquad logK = 4,35 \tag{4.21}$$
$$\equiv S^SOH + H^+ \rightleftharpoons \equiv S^SOH_2^+ \qquad logK = 4,0 \tag{4.22}$$
$$\equiv S^SOH \rightleftharpoons \equiv S^SO^- + H^+ \qquad logK = -6,2 \tag{4.23}$$
$$\equiv S^{W1}OH + H^+ \rightleftharpoons \equiv S^{W1}OH_2^+ \qquad logK = 4,0 \tag{4.24}$$
$$\equiv S^{W1}OH \rightleftharpoons \equiv S^{W1}O^- + H^+ \qquad logK = -6,2 \tag{4.25}$$
$$\equiv S^{W2}OH + H^+ \rightleftharpoons \equiv S^{W2}OH_2^+ \qquad logK = 8,5 \tag{4.26}$$
$$\equiv S^{W2}OH \rightleftharpoons \equiv S^{W2}O^- + H^+ \qquad logK = -10,5 \tag{4.27}$$
$$2Na - illite + UO_2^{2+} \rightleftharpoons UO_2 - illite + 2Na^+ \qquad logK = 3,96 \tag{4.28}$$
$$\equiv S^SOH + UO_2^{2+} \rightleftharpoons \equiv S^SOUO_2^+ + H^+ \qquad logK = 2,0 \tag{4.29}$$
$$\equiv S^SOH + UO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons \equiv S^SOUO_2OH + 2H^+ \qquad logK = -3,5 \tag{4.30}$$
$$\equiv S^SOH + UO_2^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons \equiv S^SOUO_2(OH)_2^- + 3H^+ \qquad logK = -10,6 \tag{4.31}$$
$$\equiv S^SOH + UO_2^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons \equiv S^SOUO_2(OH)_3^{2-} + 4H^+ \qquad logK = -19,0 \tag{4.32}$$

Bradbury and Baeyens (2009a) ont déterminé les propriétés suivantes pour l'illite étudiée :
- Surface spécifique déterminée par BET avec l'azote comme adsorbat : $SS = 97\ m^2/g$
- Capacité d'échange cationique : $CEC = 22,5 \pm 1,5\ mEq/100g$
- Capacité d'échange du site $\equiv S^S$: $2.10^{-3}\ mol/kg$
- Capacité d'échange du site $\equiv S^{W1}$: $4.10^{-2}\ mol/kg$
- Capacité d'échange du site $\equiv S^{W2}$: $4.10^{-2}\ mol/kg$

Le modèle utilisé pour la représentation des expériences réalisées sur la glauconite utilisera ces données, à l'exception de la surface spécifique, déterminée au laboratoire par BET sous azote (cf. paragraphe 2.3.6.4) et égale à $83,5\ m^2/g$, et de la capacité d'échange cationique, également déterminée expérimentalement (cf. paragraphe 2.3.6.5) et égale à $CEC = 49,1 \pm 0,3\ mEq/100g$. La mesure de répartition des surfaces basales et latérales (cf. paragraphe 2.3.6.4) n'est quant à elle pas utilisée pour définir la capacité d'échange des différents sites de surface. Les valeurs proposées par *Bradbury and Baeyens* (2009a) sont privilégiées. Une des perspectives d'amélioration du modèle consisterait donc à utiliser cette dernière mesure expérimentale pour nuancer ces valeurs.

4.3.5.2.b Isothermes

Les figures 4.22 à 4.24 présentent la modélisation des isothermes expérimentales du système Uranium(VI) - Argile en utilisant le modèle de *Bradbury and Baeyens* (2009b) pour l'illite.

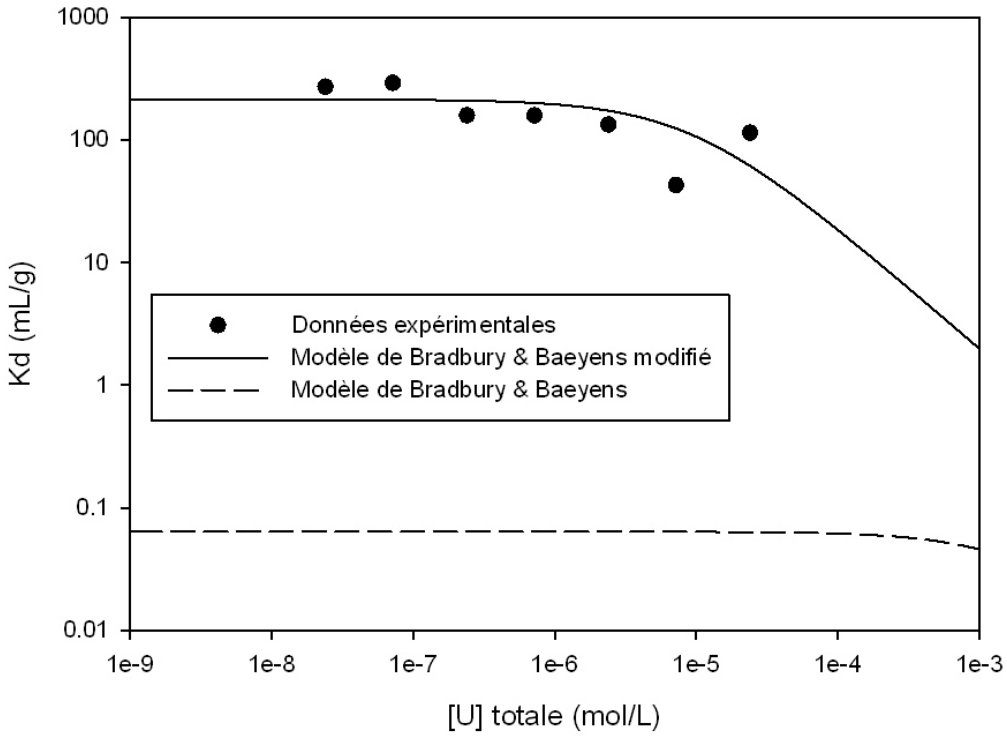


FIGURE 4.22 – Modélisation de l'isotherme Kd(U(VI)-Argile) à $pH = 8, pCO_2 = 10^{-2}\ atm$, $[NaCl] = 10^{-2} mol/L$, $S/L = 0,5 g/L$.

Le modèle de sorption de l'Uranium(VI) sur l'illite de *Bradbury and Baeyens* (2009b) ne prévoit pas la formation d'un complexe ternaire urano-carbonaté à la surface de l'argile. Or, l'isotherme réalisée à $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$ montre qu'on sous-estime fortement la rétention de l'uranium dans ces conditions, qui correspondent à celles de la nappe aptienne. On a déjà évoqué la mise en évidence spectroscopique d'un tel complexe ternaire à la surface de la ferrihydrite, de l'hématite et du dioxyde de titane (cf. *Davis* (2001), *Waite et al.* (1994), *Lieser and Thybusch* (1988)) au paragraphe 4.3.3.2.a. Son existence a également été investiguée sans conclusion définitive pour la kaolinite par *Krepelova et al.* (2008). Pour reproduire fidèlement les données expérimentales, on se doit d'envisager l'existence d'un tel complexe à la surface de la glauconite. L'équilibre (4.33) est donc ajouté au modèle, sa constante étant déterminée empiriquement ($logK = 2,9$) pour reproduire au mieux les données expérimentales. C'est ce nouveau modèle qui est ensuite utilisé, sachant qu'il n'impacte pas les autres expériences, réalisées à $pCO_2 = 0$ ou à $pH = 4$ (où les carbonates n'ont pas d'influence sur la complexation de l'uranium).

$$\equiv S^S OH + UO_2^{2+} + HCO_3^- \rightleftharpoons \equiv S^S OUO_2CO_3^- + 2H^+ \qquad logK_1 = 2,9 \tag{4.33}$$

En utilisant les constantes de formation du complexe uranyle-carbonate en solution et du complexe argile-uranyle avec échange d'un seul cation (équilibre (4.22)), on peut vérifier que la constante de formation du complexe ternaire argile-uranyle-carbonate déterminée empiriquement n'est pas irréaliste thermodynamiquement. Pour cela, on compare la constante de formation du complexe argile-uranyle avec échange d'un seul cation (équilibre (4.22)) avec l'équilibre de for-

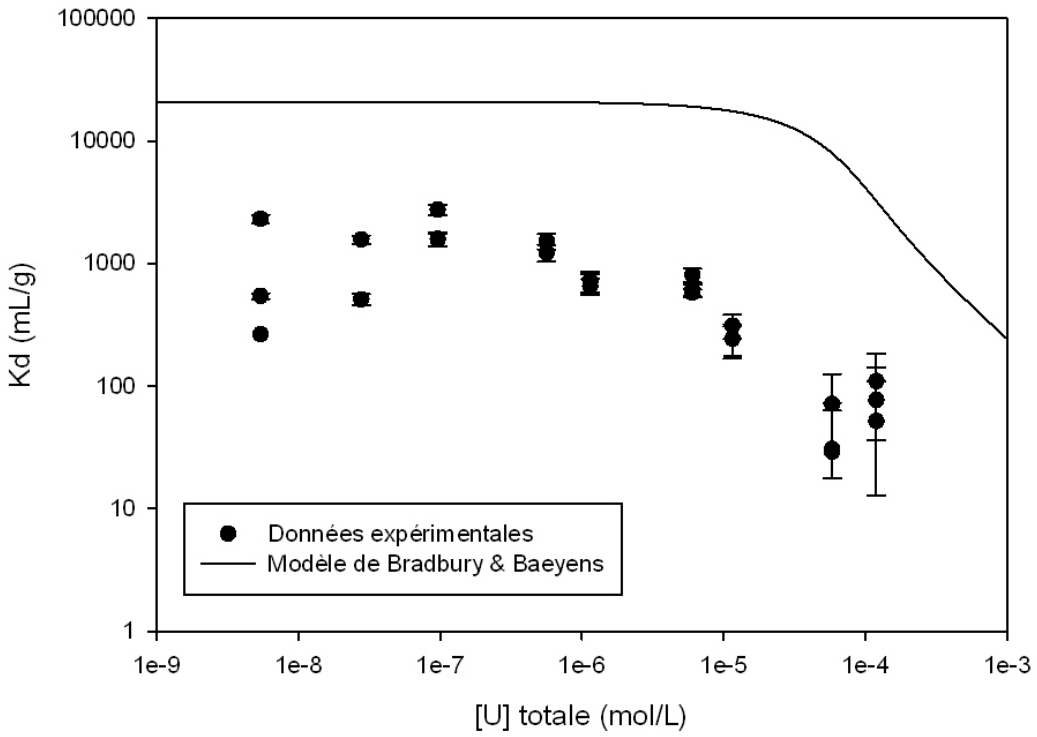


FIGURE 4.23 – Modélisation de l'isotherme Kd(U(VI)-Argile) à $pH = 4$, $pCO_2 = p_{atm}$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3} mol/L$, $S/L = 0,5 g/L$.

mation du complexe ternaire argile-uranyle-carbonate à partir du complexe en solution uranyle-carbonate :

$$UO_2^{2+} + HCO_3^- \rightleftharpoons UO_2CO_{3(aq)} + H^+ \qquad logK_2 = -0,7 \tag{4.34}$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[S^SOUO_2CO_3^-].[H^+]^2}{[S^SOH].[UO_2^{2+}].[HCO_3^-]} \\ K_2 &= \frac{[UO_2CO_{3(aq)}].[H^+]}{[UO_2^{2+}].[HCO_3^-]} \\ \frac{K_1}{K_2} &= \frac{[\equiv S^SOUO_2CO_3^-].[H^+]}{[S^SOH].[UO_2CO_{3(aq)}]} = \frac{10^{2,9}}{10^{-0,7}} = 10^{3,6} \end{aligned}$$

En comparant $log(K_1/K_2) = 3,6$ et $logK = 2,0$ pour l'équilibre (4.22), la différence est d'un peu plus d'un ordre de grandeur entre les deux constantes d'équilibre. La constante K_1 de l'équilibre (4.33) apparaît donc réaliste thermodynamiquement parlant.

4.3.5.2.c Etude en fonction du pH

La figure 4.25 présente la modélisation de l'étude expérimentale du système Uranium(VI) - Argile en fonction du pH, en utilisant le modèle de *Bradbury and Baeyens* (2009b) pour l'illite, complété par l'équilibre (4.33).

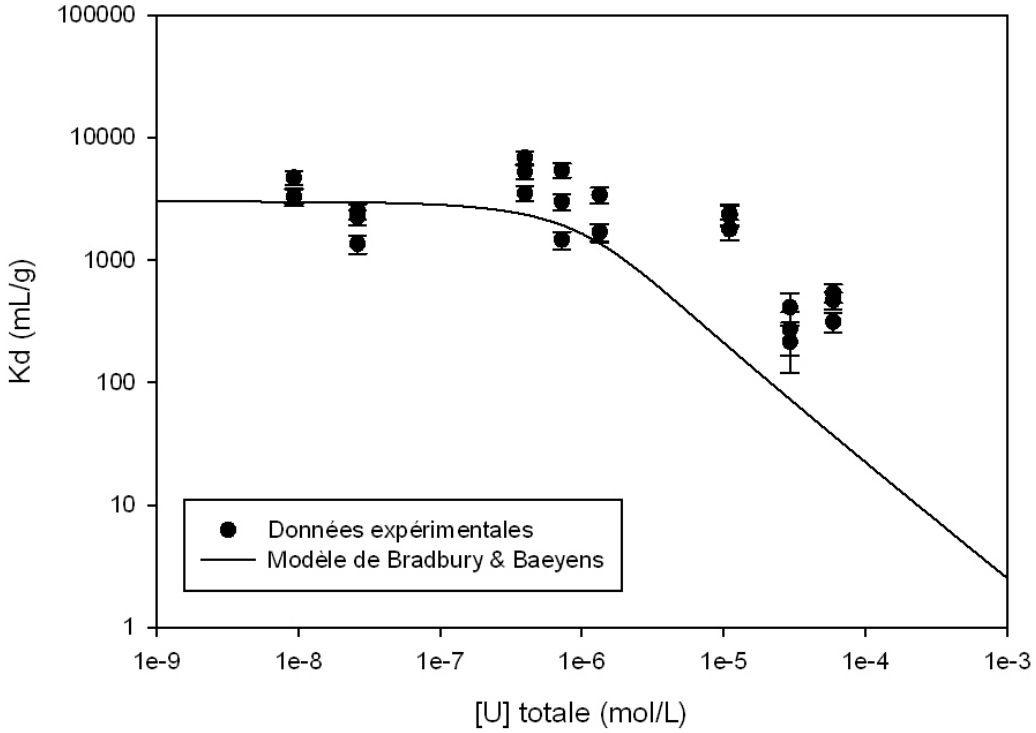


FIGURE 4.24 – Modélisation de l'isotherme Kd(U(VI)-Argile) à $pH = 7$, $pCO_2 = 0$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3} mol/L$, $S/L = 0,5 g/L$.

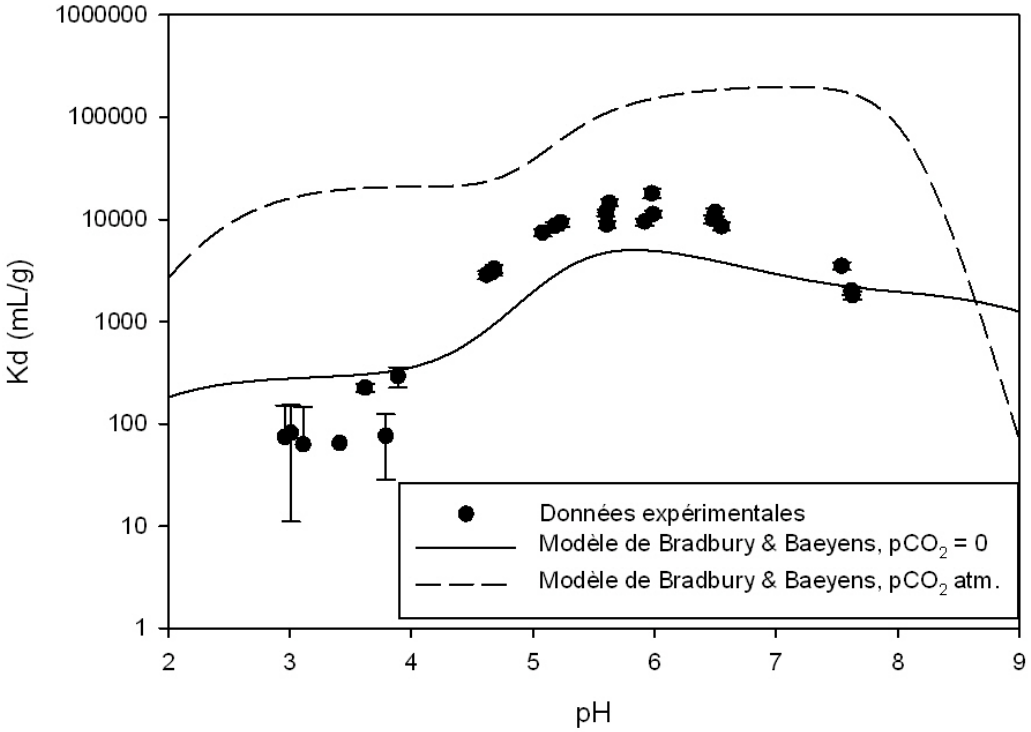


FIGURE 4.25 – Modélisation de l'étude du Kd(U(VI)-Argile) en fonction du pH à $[U] = 10^{-7} mol/L$, $pCO_2 = 0$, $[NaCl] = 5.10^{-2} mol/L$, $S/L = 0,5 g/L$ (et $pCO_2 = p_{atm}$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3} mol/L$).

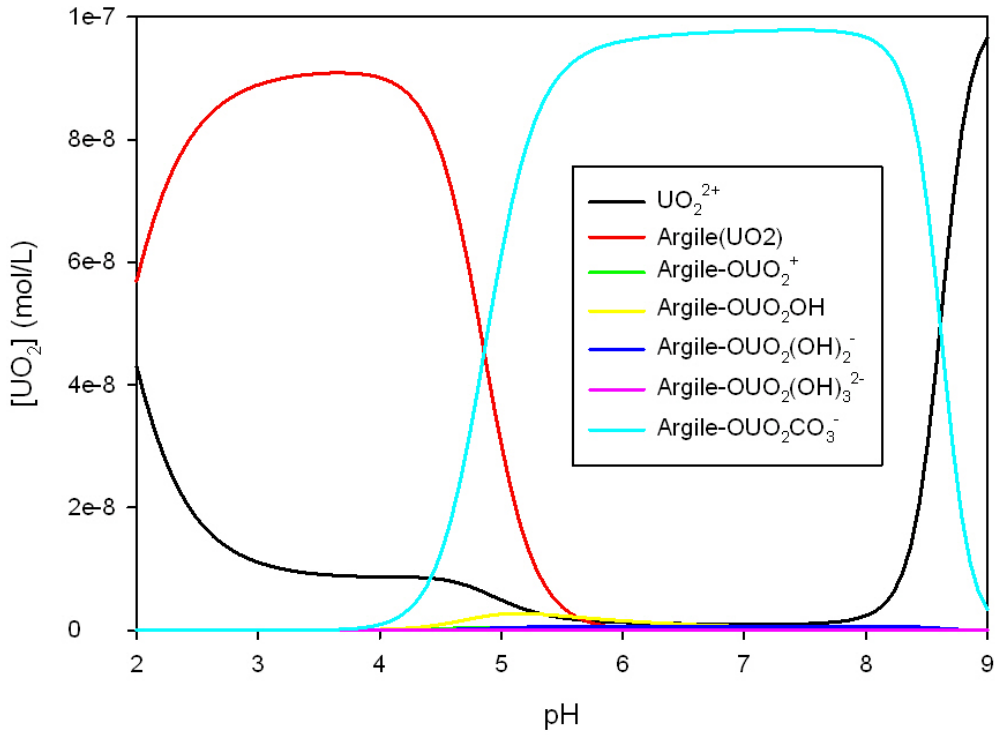


FIGURE 4.26 – Spéciation de l'Uranium(VI) en présence de glauconite en fonction du pH, à $pCO_2 = p_{atm}$.

4.3.5.3 Discussion

La sorption de l'Uranium(VI) sur la glauconite est la plus faible pour les valeurs de pH inférieures à 4,5. Elle augmente ensuite fortement jusqu'à $pH = 6$ avant de diminuer lentement lorsque le pH continue d'augmenter. Pour les différents isothermes la proportion de l'Uranium(VI) sorbée sur l'argile est constante jusqu'à atteindre une concentration totale en uranium de $10^{-6} - 10^{-5} mol/L$. Elle diminue ensuite régulièrement avec l'augmentation de la concentration en Uranium(VI).

Le modèle reproduit fidèlement les données expérimentales obtenues à $pCO_2 = 0$ et $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$. Par contre, pour l'isotherme à pCO_2 atmosphérique et $pH = 4$, on remarque que la modélisation sur-estime d'un ordre de grandeur la rétention de l'Uranium(VI) sur la glauconite. Cela peut s'expliquer par une éventuelle surestimation de l'échange cationique, dominant dans ces conditions. On rappelle que la capacité d'échange cationique mesurée pour la glauconite est le double de celle mesurée pour l'illite par *Bradbury and Baeyens* (2009a). Une modélisation du Kd en fonction du pH à pCO_2 atmosphérique est présentée sur la figure 4.25 pour illustrer l'influence de l'échange cationique sur la rétention de l'Uranium(VI) pour les faibles valeurs de pH. Ainsi, si, comme pour le quartz, le Kd diminue pour un pH inférieur à 6, il atteint rapidement un plateau à partir de $pH = 5$, qui correspond à la prédominance du complexe lié à l'échange cationique, non influencé par le pH de la solution (cf. figure 4.26). Cependant, les conditions de cette expérience ne sont pas rencontrées sur le site.

4.3.6 Système Uranium(VI) - MON

4.3.6.1 Résultats expérimentaux

4.3.6.1.a Données obtenues par SLRT

Contrairement aux expériences réalisées avec le quartz et la glauconite, il n'est pas possible de séparer par une simple centrifugation la fraction organique de la solution aqueuse afin de mesurer la concentration en Uranium(VI) fixée sur les acides fulviques et humiques, et la concentration en Uranium(VI) en solution. Pour cela, on doit faire appel à la Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle (SLRT). Cette technique repose sur l'analyse de l'émission lumineuse d'un composé suite à son excitation par absorption de lumière cohérente pulsée. Initialement développée au CEA dans les années 1980, notamment pour l'analyse de traces d'Uranium(VI), compte tenu des très basses limites de détection accessibles (cf. *Berthoud et al.* (1988), *Berthoud et al.* (1989), *Decambox et al.* (1989), *Moulin et al.* (1990), *Moulin et al.* (1991a)). Cette technique a ensuite été utilisée pour de nombreuses applications (cf. *Marang* (2007)), notamment pour décrire l'association entre les métaux fluorescents et les substances humiques (cf. *Berthoud et al.* (1989), *Bidoglio et al.* (1991a), *Bidoglio et al.* (1991b), *Kim and Sekine* (1991), *Moulin et al.* (1991b), *Moulin et al.* (1992), *Moulin et al.* (1999), *Plancque et al.* (2003), *Claret et al.* (2005), *Kumke et al.* (2005), *Sachs et al.* (2007)).

Le principe de la Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle (SLRT) est présenté en annexe D.2.

En comparant le spectre de fluorescence de l'Uranium(VI) seul aux spectres de fluorescence de l'uranyle en présence d'acides fulviques et humiques par déconvolution, on peut déterminer la proportion d'Uranium(VI) complexée sur les substances humiques. Une étude en fonction du pH (entre 4 et 7,5) et de la concentration en matière organique (entre 1,55 et 32 ppm) a été réalisée pour une concentration totale en uranium de $10^{-7} mol/L$. L'ensemble des données acquises est présenté en annexe sur la figure D.4.

4.3.6.1.b Etude en fonction du pH

Une étude de la complexation de l'Uranium(VI) en fonction du pH pour des concentrations en acides fulviques et humiques voisines de celle mesurée dans l'échantillon d'eau aptienne ($1,55$ et $3,08\ ppm$) a également été réalisée (cf. figure 4.27).

Comme pour le quartz et la glauconite, on observe que la complexation de l'Uranium(VI) sur les acides fulviques et humiques est maximale entre $pH = 5$ et $pH = 7$. Elle diminue pour les pH plus acides et plus basiques.

4.3.6.2 Modélisation géochimique

4.3.6.2.a Bibliographie

Pour être capable de prédire le comportement de l'Uranium(VI) en présence de substances humiques dans des conditions environnementales, un modèle doit être capable de décrire correctement l'hétérogénéité des substances humiques, la compétition entre cations et les effets électrostatiques. Deux types de modèles ont été développés afin de tenir compte de l'ensemble de ces effets :

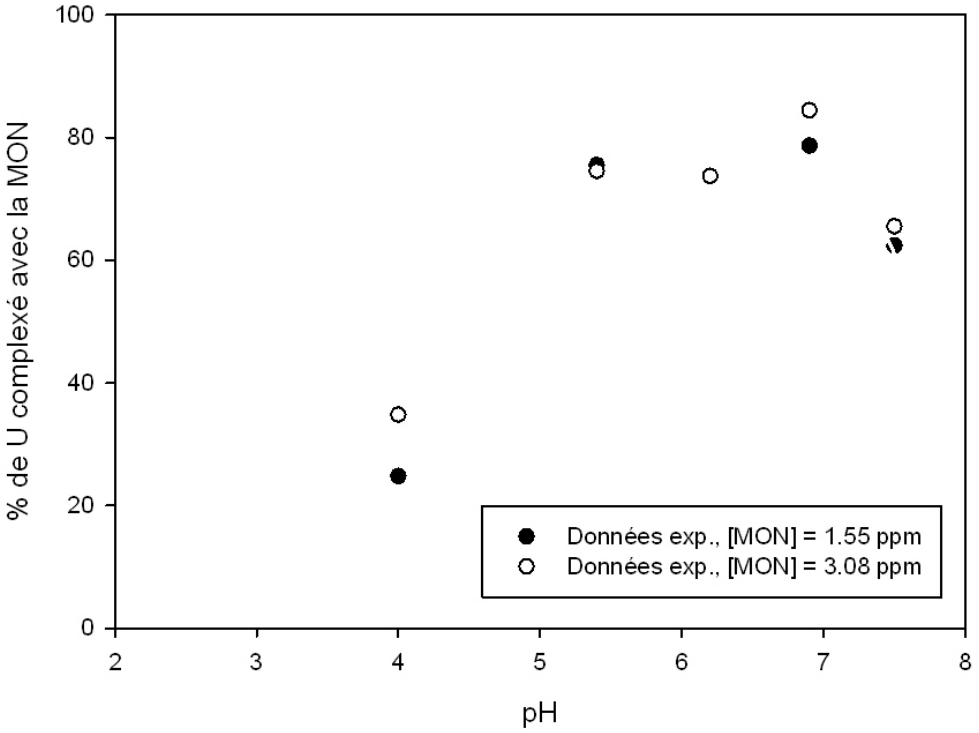


FIGURE 4.27 – Etude de la complexation U(VI)-MON en fonction du pH à $pCO_2 = p_{atm}$.

- Le *Model VI* développé par *Tipping* (1998) fondé sur une description discrète de la distribution des sites des substances humiques avec des paramètres incluant l'effet d'hétérogénéité.
- Le modèle NICA-Donnan (cf. *Kinniburgh et al.* (1999), *Koopal et al.* (2005)), fondé sur une description continue de la distribution des sites des substances humiques.

Si l'approche de ces deux modèles tient compte de l'hétérogénéité des substances humiques, de la compétition et des effets électrostatiques, elle ne simplifie pas pour autant la complexité du système qu'il cherche à reproduire et garde un nombre de paramètres ajustables restreint.

Le modèle NICA-Donnan a été largement utilisé pour prédire la spéciation de métaux dans l'environnement (cf. *Benedetti et al.* (1996), *Weng et al.* (2002), *Cances et al.* (2003), *Weng et al.* (2003), *Marang* (2007)). L'approche du modèle NICA-Donnan permet de connaître l'influence de la MON pour tous les cations et donc de prédire les effets de compétition et les effets électrostatiques. La concentration en métal libre en solution est une donnée essentielle à la calibration de ces modèles. Celle-ci a été effectuée par *Milne et al.* (2003) à partir de données expérimentales pour les cations d'intérêt (cf. *Higgo et al.* (1993a), *Czerwinski et al.* (1994), *Czerwinski et al.* (1996), *Glaus et al.* (1997), *Lead et al.* (1998), *Saito et al.* (2004), *Hummel et al.* (2007)). C'est donc ce modèle que nous allons utiliser pour prédire la complexation de l'Uranium(VI) sur les acides fulviques et humiques de la nappe aptienne.

Le modèle NICA-Donnan a été développé afin de décrire les interactions MON-métal. Il combine un modèle d'adsorption compétitive non idéale NICA (Non Ideal Competitive Adsorption) par des distributions continues de sites, avec un modèle Donnan pour rendre compte des interactions électrostatiques. Le modèle tient compte de l'hétérogénéité des MON, des effets électrostatiques et de la compétition entre métaux (cf. *Kinniburgh et al.* (1999)). Pour décrire l'adsorption locale (L) de l'espèce i, *Koopal et al.* (1994) ont proposé l'utilisation de l'équation de Hill, une version éten-

due de l'équation de *Langmuir* (1997) permettant de tenir compte de la stœchiométrie spécifique de chaque ion (appelée coopérativité) :

$$\theta_{i,L} = \frac{(K_i.c_i)^{n_i}}{1 + (K_i.c_i)^{n_i}} \tag{4.35}$$

Avec :
- $\theta_{i,L}$, la proportion de sites occupés par l'espèce i,
- K_i, l'affinité de l'espèce i pour les sites L,
- c_i, la concentration ou l'activité de l'espèce i en solution,
- n_i, le paramètre de non idéalité de l'espèce i. n_i est spécifique à chaque ion et est lié aux effets stœchiométriques ($n = 1$ dans le cas idéal, inférieur à 1 sinon).

Koopal et al. (1994) ont ensuite étendu ce modèle pour tenir compte de plus de l'adsorption compétitive des différentes espèces i pour un groupe de sites et de l'hétérogénéité intrinsèque de chaque adsorbant :

$$\theta_{i,L} = \frac{(\tilde{K}_i.c_i)^{n_i}}{\sum_i(\tilde{K}_i.c_i)^{n_i}}.\frac{\left[\sum_i(\tilde{K}_i.c_i)^{n_i}\right]^p}{1 + \left[\sum_i(\tilde{K}_i.c_i)^{n_i}\right]^p} \tag{4.36}$$

Le seul paramètre ajouté par rapport à l'équation précédente est le paramètre p représentant la largeur de la distribution pour décrire le site complexant, les $\tilde{K}_i$ remplaçant les constantes d'affinité correspondent à la position de cette distribution. La quantité d'ions Q_i adsorbée sur la MON est décrite par :

$$\begin{aligned} Q_i &= \frac{n_{i,1}}{n_{H,1}}.Q_{max,1}.\frac{(\tilde{K}_{i,1}.c_i)^{n_{i,1}}}{\sum_i(\tilde{K}_{i,1}.c_i)^{n_{i,1}}}.\frac{\left[\sum_i(\tilde{K}_{i,1}.c_i)^{n_{i,1}}\right]^{p1}}{1 + \left[\sum_i(\tilde{K}_{i,1}.c_i)^{n_{i,1}}\right]^{p1}} \\ &+ i.\frac{n_{i,2}}{n_{H,2}}.Q_{max,2}.\frac{(\tilde{K}_{i,2}.c_i)^{n_{i,2}}}{\sum_i(\tilde{K}_{i,2}.c_i)^{n_{i,2}}}.\frac{\left[\sum_i(\tilde{K}_{i,2}.c_i)^{n_{i,2}}\right]^{p2}}{1 + \left[\sum_i(\tilde{K}_{i,2}.c_i)^{n_{i,2}}\right]^{p2}} \end{aligned}$$

Avec $Q_{max,i}$ la densité de sites ou capacité maximale d'adsorption d'un site i de la MON.

De manière générale, cette modélisation considère deux types de sites réactionnels dits de haute et de basse affinité pour les protons. Ces deux types de sites correspondent à des groupes dits de type "carboxylique" ($Q_{max,1}$) et de type "phénolique" ($Q_{max,2}$) selon la valeur des log$\tilde{K}_H$ (cf. figure 4.28). Ces distributions sont suffisamment larges pour inclure également tout type de groupement complexant susceptible d'exister au sein de la MON, notamment les groupes aminés (cf. *Croué et al.* (2003)).

Les effets électrostatiques sont pris en compte à l'aide d'un modèle Donnan (cf. *Benedetti et al.* (1996), *Saito et al.* (2005)). La macromolécule organique est assimilée à un gel de volume V_D, variable en fonction de la force ionique de la solution (cf. figure 4.29). La charge est distribuée de manière homogène dans la particule. L'eau et les contre-ions peuvent entrer à l'intérieur de la structure tridimensionnelle de la MON qui se comporte donc comme un gel polyélectrolytique.

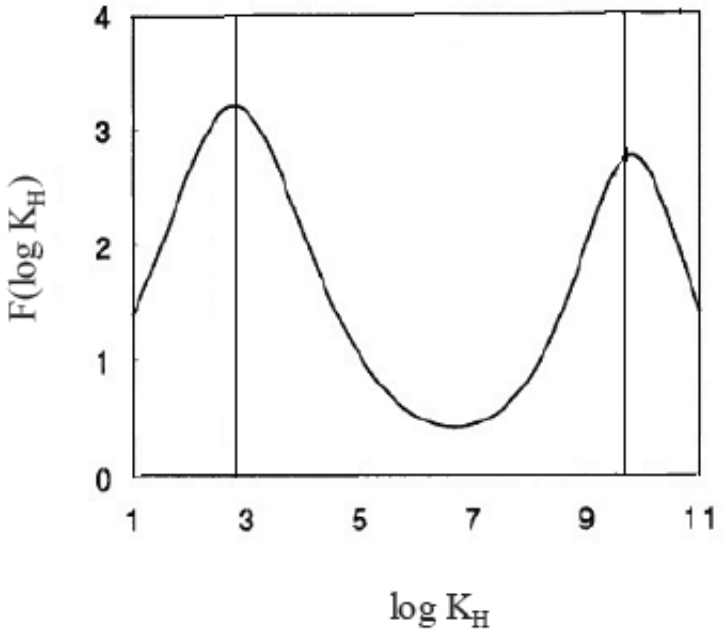


FIGURE 4.28 – Représentation théorique de la répartition des constantes d'acidité d'un acide humique (*in Nederlof et al.* (1993)).

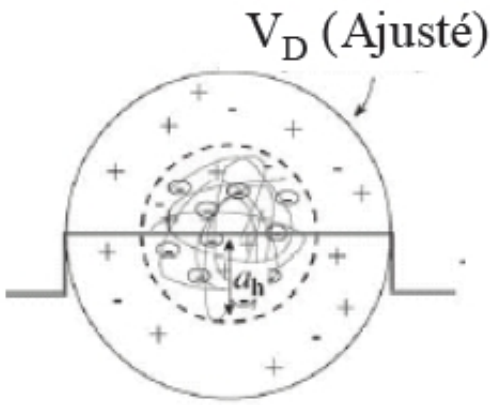


FIGURE 4.29 – Structure schématique du modèle de Donnan, la ligne noire représentant le profil de potentiel électrique (*in Saito et al.* (2005), *Saito et al.* (2009)).

Le modèle considère que toute la charge de la particule est neutralisée par les contre-ions à l'intérieur du volume de Donnan :

$$\frac{Q_{tot}}{V_D} = \sum (z_i.(c_i - c_{D,i}) \tag{4.37}$$

Avec :
- Q_{tot}, la charge totale de la MON,
- z_i, la charge de l'espèce i,
- c_i, la concentration de l'espèce i dans la solution,
- $c_{D,i}$, la concentration de l'espèce i dans le gel de Donnan.

Le modèle de Donnan décrit les interactions électrostatiques à partir d'une relation empirique entre le volume de Donnan et la force ionique. Cette relation permet de décrire l'effet de la force ionique sur la charge et l'encombrement stérique des molécules :

$$log\, V_D = b.(1 - log\, I) - 1 \tag{4.38}$$

Avec :
- I, la force ionique,
- b, un paramètre propre au ligand, variant entre $0,3$ à $0,5$ pour les acides humiques et entre $0,7$ et $0,9$ pour les acides fulviques.

La première étape de la détermination des différents paramètres de ces équations consiste à obtenir de façon expérimentale la variation de la charge Q de la MON en fonction du pH et de la force ionique. Ces données sont obtenues à partir des titrages potentiométriques. Le paramètre b est obtenu quant à lui en corrigeant les courbes de la variation de Q en fonction du pH des effets électrostatiques par le modèle Donnan (cf. figure 4.30). Les courbes de titrages obtenues pour différentes forces ioniques se confondent en une "master curve" libérée de ces effets électrostatiques. Enfin, les paramètres propres à la MON sont obtenus en ajustant l'équation de NICA à ces données expérimentales.

La deuxième étape consiste à obtenir les paramètres spécifiques à chaque métal étudié (ici, l'Uranium(VI)). Le modèle est ajusté à partir d'isothermes de complexation obtenues à partir d'une grande gamme de concentration totale en métal et pH. La concentration en métal libre est une donnée d'entrée du modèle, il est donc essentiel d'utiliser une technique de spéciation qui donne accès à cette donnée. *Milne et al.* ont proposé des paramètres génériques pour les protons (cf. *Milne et al.* (2001)) et les métaux (cf. *Milne et al.* (2003)) en considérant deux analogues de la MON : les acides humiques et les acides fulviques. Ces paramètres génériques sont très utiles pour prédire l'influence de la MON sur la spéciation des métaux, et en particulier de l'ion uranyle (cf. *Milne et al.* (2003)). La MON présente dans la nappe aptienne est majoritairement composée d'acides fulviques (cf. paragraphe 2.4.2). On retiendra donc les paramètres génériques pour la complexation de l'uranyle sur les acides fulviques :
- Paramètres du substrat (acides fulviques) : $b = 0,57$, $Q_{max1,H} = 5,88$, $Q_{max2,H} = 1,86$, $p_1 = 0,59$, $p_2 = 0,70$.
- Paramètres spécifiques au proton : $log\tilde{K}_1 = 2,34$, $n_1 = 0,66$, $log\tilde{K}_2 = 8,60$, $n_2 = 0,76$.
- Paramètres spécifiques à l'ion uranyle : $log\tilde{K}_1 = 0,78$, $n_1 = 0,44$, $log\tilde{K}_2 = 9,06$, $n_2 = 0,45$.

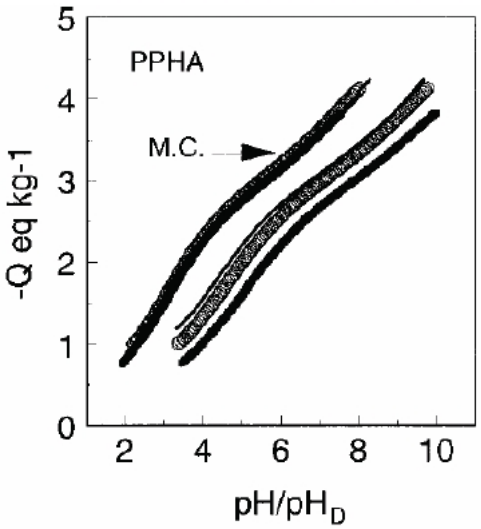


FIGURE 4.30 – "Master Curve" obtenue à l'aide du modèle Donnan (symboles ouverts) en corrigeant les données expérimentales ($I = 0,01$, $I = 0,1$ et $I = 0,33$) des effets électrostatiques (MC) en fonction du pH (*in Benedetti et al.* (1996)).

Le logiciel *ECOSAT* version 4.7 (Equilibrium Calculation Of Speciation And Transport), développé dans le département de qualité des sols de l'Université de Wageningen aux Pays-Bas (cf. *Keizer and Van Riemsdijk* (2009)), a été utilisé pour calculer la spéciation de l'ion uranyle en présence d'acides fulviques et humiques. En effet, ce logiciel prend en compte la complexation des métaux par la MON par l'intermédiaire du modèle NICA-Donnan.

4.3.6.2.b Etude en fonction du pH

La figure 4.32 présente la modélisation réalisée avec le logiciel *ECOSAT* et les paramètres génériques du modèle de NICA-Donnan pour les acides fulviques et l'ion uranyle définis par *Milne et al.* (2003) pour une concentration totale en Uranium(VI) de $10^{-7} mol/L$ et sous pression de CO_2 atmosphérique. La figure 4.31 montre le titrage de la matière organique naturelle réalisé et sa modélisation avec les paramètres génériques pour le proton montrant que les acides fulviques de la nappe aptienne sont correctement représentés par le modèle de NICA-Donnan. Seule l'augmentation de la charge à $pH = 6$ n'est pas intégralement reproduite par le modèle.

4.3.6.3 Discussion

Le titrage de la matière organique naturellement présente dans la nappe aptienne et sa modélisation avec le modèle Donnan ont permis de valider le fait que cette matière organique pouvait être représentée par des acides fulviques et leurs paramètres génériques définis dans le modèle.

La modélisation reproduit correctement l'évolution de la complexation de l'uranyle en fonction du pH décrite au paragraphe 4.3.6.1.b. La courbe modélisée pour une concentration en MON de $3\ ppm$ reproduit correctement les données pour les pH inférieurs à 7, mais sous-estime légèrement la complexation de l'Uranium(VI) sur les acides fulviques pour les pH les plus basiques. A l'inverse, la courbe modélisée pour une concentration en MON de $1,5\ ppm$ a tendance à surestimer la complexation de l'uranyle sur les acides fulviques pour les pH inférieurs à 6.

Ces différences, contradictoires, entre données expérimentales et modélisation pour deux concen-

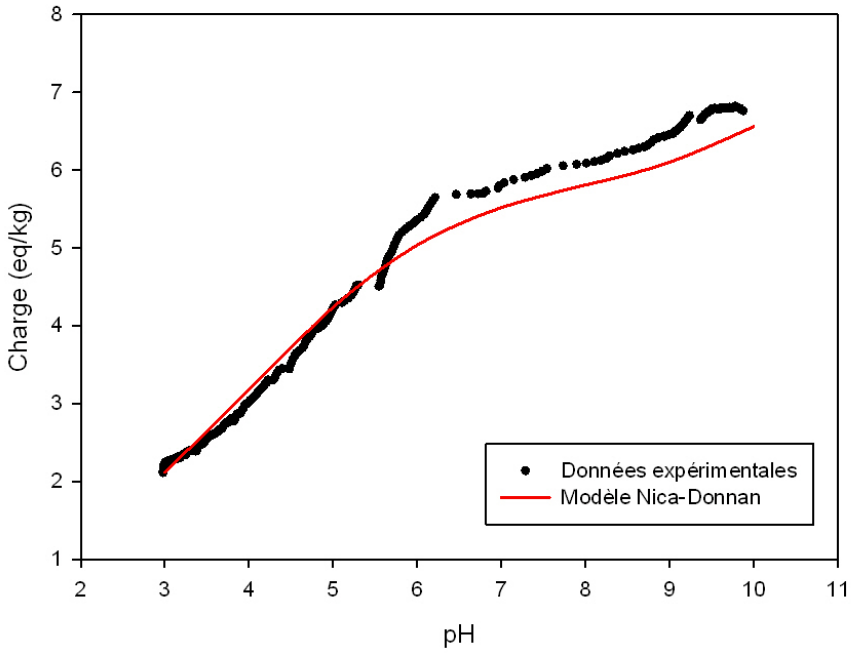


FIGURE 4.31 – Titrage de la MON de la nappe aptienne : données expérimentales et "master curve" obtenue à l'aide du modèle Donnan.

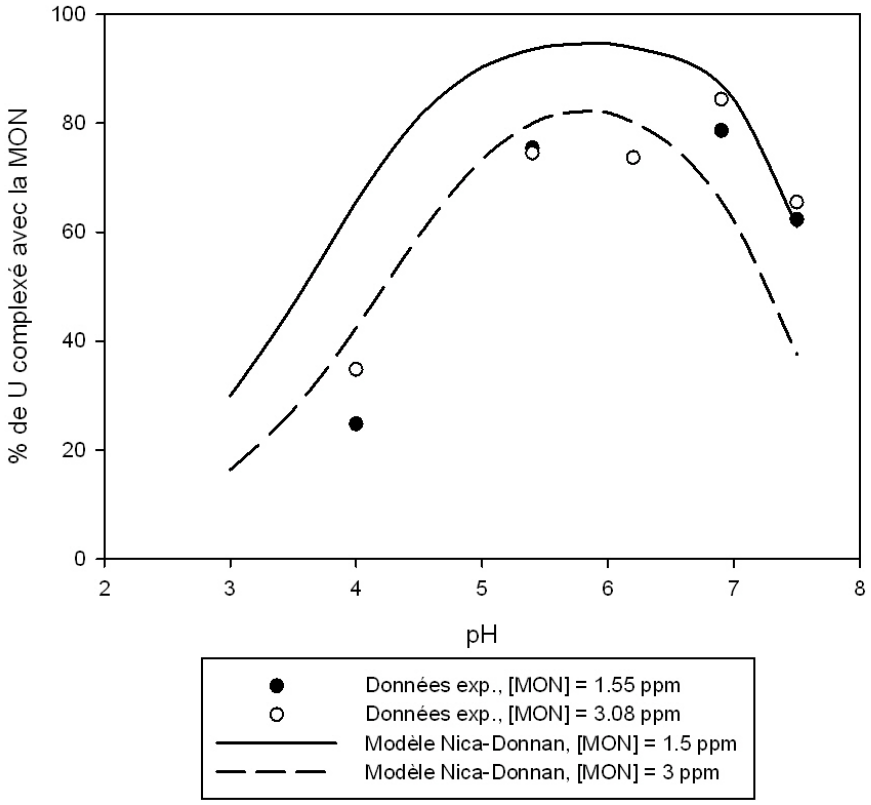


FIGURE 4.32 – Modélisation de l'étude du Kd(U(VI)-MON) en fonction du pH à $[UO_2] = 10^{-7} mol/L$ et $pCO_2 = p_{atm}$.

trations en matière organique différentes montrent que d'autres données doivent être analysées pour produire une modélisation correcte du comportement des substances humiques dans la nappe aptienne. A ce titre, d'autres données ont été acquises (cf. annexe D.3) mais nécessitent d'être validées et traitées avant modélisation.

4.4 Système ternaire Uranium(VI) - MON - Sédiment

4.4.1 Expérience en batch

La rétention et la mobilité de l'Uranium(VI) dans un sédiment en présence de matière organique naturelle a été étudiée à la fois en système statique (expériences en batch) et en système dynamique (expériences en colonne) par *Schmeide et al.* (2000), *Crançon* (2001), *Crançon and van der Lee* (2003), *Crançon et al.* (2010). Plus particulièrement, la migration de l'ion uranyle dans un sable quartzeux en présence de substances humiques a été investiguée par *Artinger et al.* (2002), *Mibus et al.* (2007), *Pitois et al.* (2008). Ces études mettent en évidence l'influence de la cinétique dans la formation du complexe colloïdal Uranium(VI) - substances humiques, un aspect étudié en détail par *Geckeis et al.* (1999).

Pour prendre en compte ce phénomène, une étude en batch du système Uranium(VI) - MON - Sédiment a été réalisée, en modifiant le temps de contact entre l'uranyle et les substances humiques avant l'ajout du sédiment désargilé (et décalcifié). L'expérience a été réalisée pour un rapport solide/liquide $S/L = 100g/L$, à pCO_2 atmosphérique, avec un $pH = 5,4$, dans une eau synthétique avec un fond salin en chlorure de sodium $[NaCl] = 6,4.10^{-3}\ mol/L$, une concentration en acides fulviques et humiques $[MON] = 11\ ppm$, une concentration totale en Uranium(VI) $[UO_2] = 10^{-7}\ mol/L$ et des temps de contact Uranium(VI)-MON de $8\ min$, $9\ j$ et $23\ j$.

Des prélèvements de $1\ mL$ d'eau ont été effectués entre 1 min et 22 j après le contact initial entre la solution contenant l'Uranium(VI) et la MON et le sédiment. Dans chacun de ces prélèvements, la concentration en uranium a été mesurée par ICP-MS. Cette concentration dans la phase aqueuse représente la somme de la concentration en uranium complexé sur les substances humiques et de la concentration en uranium libre. Les résultats de l'expérience sont présentés sur la figure 4.33.

Contrairement à ce qui était attendu, aucun effet du temps de contact Uranium(VI)-MON n'est observé, les courbes pour les trois temps de contact étant rigoureusement superposables. Par contre, si la proportion d'uranium complexé sur le sédiment augmente dans le temps, elle atteint un palier autour de 50% trois jours après le contact entre le sédiment et la solution contenant l'Uranium(VI) et la MON. Ainsi, 50% de l'Uranium(VI) reste en solution, libre et complexé avec les substances humiques.

Une remarque importante est que la quantité totale de solution au début de l'expérience est de $14\ mL$. Or, chaque prélèvement pour analyse ICP-MS est de $1\ mL$, soit 7% du volume total de la solution. A chaque prélèvement, on augmente donc sensiblement le rapport S/L, une donnée à prendre en compte dans la diminution de la proportion d'Uranium(VI) en solution, mais aussi dans la modélisation de l'expérience.

4.4.2 Modélisation de l'expérience

Chess n'intègre pas le modèle de NICA-Donnan, et il a donc fallu traduire celui-ci sous la forme d'équilibres chimiques, comme cela a été fait pour les autres phases minérales et colloïdales, une démarche qui se rapproche plus de celle de *Tipping* (1998). Un premier modèle a été réalisé, avec une capacité d'échange de $0,08\ \mu mol/m^2$, un rayon des substances humiques de $2\ nm$ et un seul site de surface :

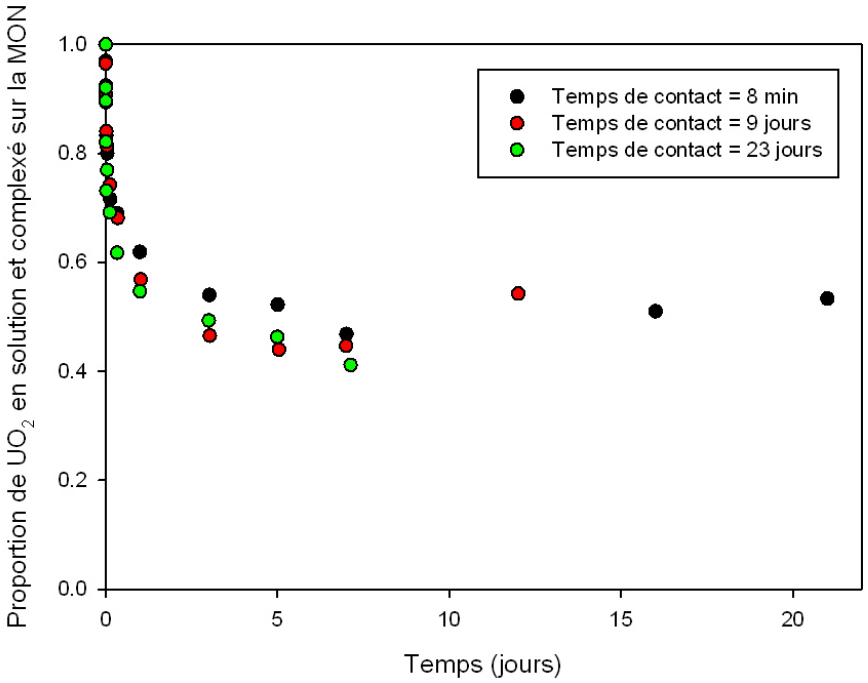


FIGURE 4.33 – Etude cinétique du complexe U(VI)-MON en présence du sédiment désargilé.

$$\equiv S_{MON\ 1} - OH + \equiv S_{Quartz\ 1} - OH \rightleftharpoons \equiv S_{MON\ 1} - O - S_{Quartz\ 1} + H_2O \quad (4.39)$$

$$\equiv S_{MON\ 1} - OH + UO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons \equiv S_{MON\ 1} - OUO_2OH + 2H^+ \quad (4.40)$$

Avec, pour l'équation (4.33), $logK = 0,5$, et pour l'équation (4.34), $logK = -2,5$.

Cela permet de décrire le système binaire Uranium(VI)-MON étudié au paragraphe 4.3.6. Cependant, ce modèle ne parvient pas à reproduire les données expérimentales dans le système ternaire (cf. figure 4.34). Un second site de surface a donc été ajouté, avec une très forte affinité pour l'uranyle, se traduisant par un $logK$ important :

$$\equiv S_{MON\ 2} - OH + UO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons \equiv S_{MON\ 2} - OUO_2OH + 2H^+ \qquad logK = 10 \quad (4.41)$$

La répartition des sites est ajustée empiriquement : 91,25% des sites de surface sont des sites 1 (soit une capacité d'échange de $0,073\ \mu mol/m^2$), et les 8,75% restants sont des sites 2 (soit une capacité d'échange de $0,007\ \mu mol/m^2$). L'ajout de ce second site dans le modèle permet ainsi de reproduire les observations expérimentales (cf. figure 4.34).

4.4.3 Discussion

L'expérience a montré que la spéciation de l'Uranium(VI) en présence de MON et du sédiment aptien désargilé ne dépendait pas du temps de contact initial entre l'Uranium(VI) et les substances humiques. Ce résultat n'est pas celui qui était attendu par l'étude de la littérature (cf. *Geckeis et al.* (1999)). Il a par contre permis de modéliser le système ternaire Uranium(VI) - MON - Sédiment avec *Chess* en utilisant des équilibres chimiques sans cinétique pour décrire l'interaction

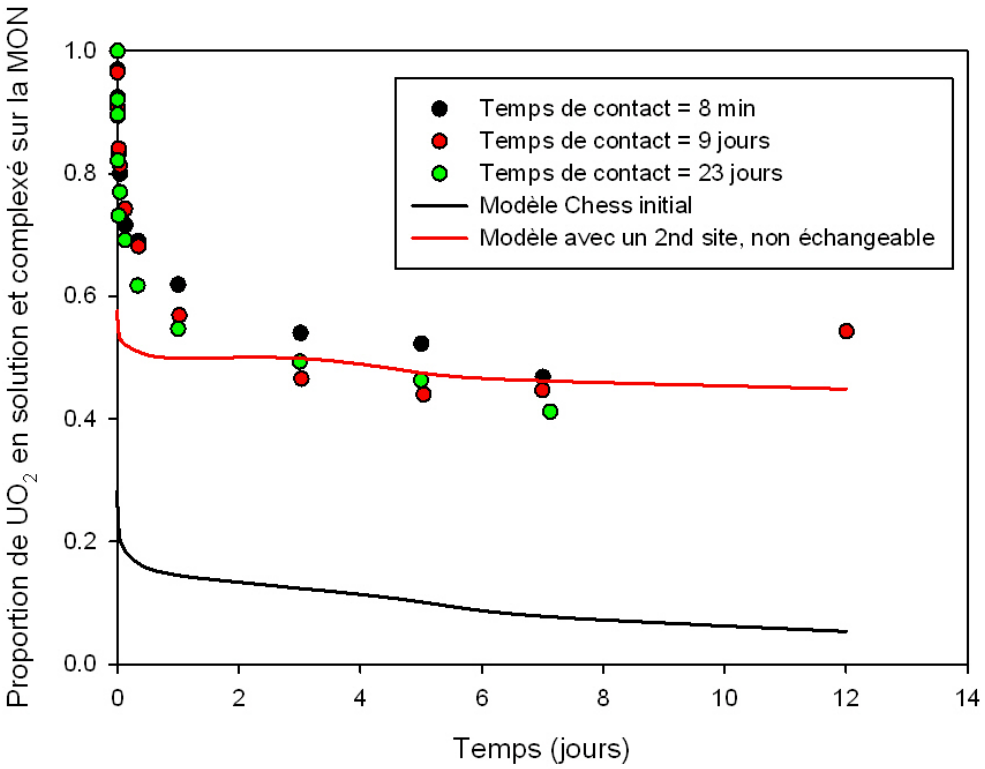


FIGURE 4.34 – Modélisation de l'étude cinétique du complexe U(VI)-MON en présence du sédiment désargilé.

Uranium(VI) - MON.

L'expérience met aussi en évidence le fait que le système Uranium(VI) - MON - Sédiment atteint un équilibre thermodynamique au bout d'un temps de contact Uranium(VI) - Sédiment de trois jours. Cet aspect cinétique de la sorption de l'uranium sur les minéraux n'a pas été pris en compte dans la modélisation purement thermodynamique effectuée (les prélèvements étant effectués au bout de 6 jours, une fois l'équilibre thermodynamique atteint). Il peut jouer un rôle dans les conditions du site, la vitesse d'écoulement de l'eau dans le milieu poreux devenant alors un paramètre essentiel dans la caractérisation de la sorption de l'Uranium(VI) sur les phases immobiles (cf. *Schöner and Noubactep* (2008)).

La modélisation montre également que pratiquement tout l'Uranium(VI) non complexé sur le sédiment est complexé avec les substances humiques. La fraction d'uranyle libre en solution est extrêmement faible, comme l'illustre la figure 4.35 pour un point de données de l'expérience en batch.

Le fait qu'un site de surface de la MON crée une forte liaison avec l'Uranium(VI) va dans le sens d'une mobilisation d'une partie de l'Uranium(VI) par les substances humiques. Celles-ci circulant en grande partie à la même vitesse qu'un traceur conservatif (cf. figure 4.8), une partie de l'Uranium(VI) pourrait donc circuler dans la nappe aptienne à la même vitesse qu'un traceur conservatif. Le paragraphe suivant propose d'extrapoler les modèles créés à partir des expériences en batch aux conditions du site pour vérifier cette conclusion.

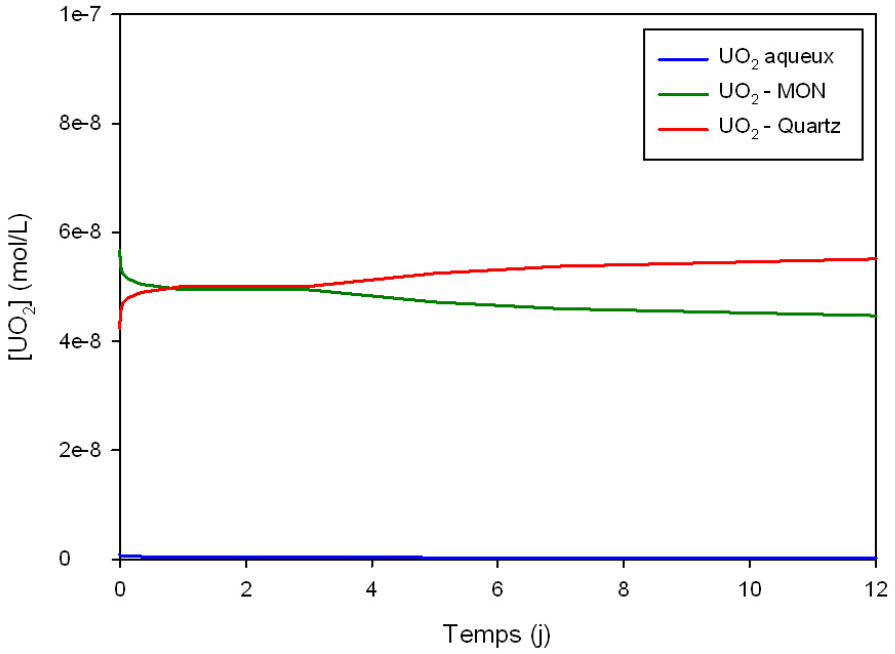


FIGURE 4.35 – Spéciation de l'Uranium(VI) en présence de substances humiques et de sédiment désargilé.

4.5 Extrapolation de la modélisation aux conditions du site

4.5.1 Introduction

Cette partie se propose d'extrapoler les résultats expérimentaux obtenus pour les systèmes Uranium(VI) - Sédiment désargilé, Uranium(VI) - Argile et Uranium(VI) - MON aux systèmes ternaires Uranium(VI) - Argile - Sédiment et Uranium(VI) - MON - Sédiment aux conditions du site. Pour le système ternaire Uranium(VI) - MON - Sédiment, un seul cas sera étudié, dans les conditions les plus pénalisantes possibles (pas de fraction argileuse dans le sédiment, concentration en MON maximale mesurée sur le site, soit $14\ ppm$).

Pour le système ternaire Uranium(VI) - Argile - Sédiment, plusieurs cas de figures sont envisagés pour deux cas distincts, l'un à pression atmosphérique correspondant à des expériences qui pourraient être reproduites au laboratoire, l'autre à $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$ correspondant aux conditions du site :

- Le premier cas de figure étudie la spéciation de l'Uranium(VI) pour un sédiment désargilé et une eau contenant 10 ppb de colloïdes d'argile, soit approximativement la teneur détectée dans l'échantillonnage d'eau de la nappe aptienne réalisé en décembre 2007.
- Le deuxième cas de figure étudie la spéciation de l'Uranium(VI) pour un sédiment désargilé et une eau contenant une quantité de colloïdes d'argile égale à la concentration maximale en matières en suspension (MES) mesurée dans l'eau du site, soit 1,4 g/L. Cette mesure de la teneur en MES ne peut être interprétée *a priori* comme une concentration colloïdale, mais elle majore celle-ci, nous plaçant ainsi dans l'hypothèse la plus pessimiste possible. De plus, elle est très proche de la concentration maximale en colloïdes d'argile dans les conditions du site évaluée au paragraphe 2.4.1.3 (1000 ppm, soit 1 g/L).
- Le troisième et dernier cas de figure reproduit les conditions réelles du prélèvement, soit un sédiment contenant 5% d'argile et une eau contenant 10 ppb de colloïdes d'argile. On fabrique donc un nouveau modèle par Additivité des Composantes (cf. 4.3.3.2.a utilisant les modèles binaires Uranium(VI)-Quartz et Uranium(VI)-Glauconite.

La quantité de minéral en solution utilisée pour la modélisation du système représentant le sédiment en place est calculée en utilisant la porosité (on retient la valeur $\omega = 0,19$) et la densité du sédiment ($d_{Quartz} = 2650\ g/L$). On obtient :

$$[Sediment] = \frac{1-\omega}{\omega}.d_{Quartz} = 11\,297\ g/L \tag{4.42}$$

Soit, pour un sédiment contenant 95% de quartz et 5% d'argile, $[Quartz] = 10\,732\ g/L$ et $[Argile] = 565 g/L$.

4.5.2 Comparaison du modèle avec les Rd du site

Montavon (2004) a déterminé pour le site un coefficient de distribution *in situ*, que l'on appelle Rd. La concentration en sédiment dans la nappe ayant été sous-estimé par rapport à la valeur déterminée par la mesure de la porosité (cf. paragraphe 4.5.1), le Rd a été recalculé avec le nouveau rapport solide/liquide de $11\,297\ g/L$ et les conditions présentées dans le tableau 4.1. On obtient alors $Rd = 647\ mL/g$. La modélisation de ce système, soit avec une concentration totale en Uranium(VI) de $10^{-5}\ mol/L$, donne un $Kd = 401\ mL/g$. Les deux valeurs sont du même ordre de grandeur, validant dans une certaine mesure la modélisation du système Uranium(VI)-Argile-Quartz comme représentatif de la spéciation de l'Uranium(VI) dans la nappe aptienne.

Paramètre	Valeur
pH	7,73
pCO2 (atm)	1.10^{-2}
Cl^- (mol/L)	$1,41.10^{-4}$
SO_4^{2-} (mol/L)	$1,4.10^{-4}$
NO_3^- (mol/L)	$2,3.10^{-5}$
PO_4^{3-} (mol/L)	1.10^{-5}
Na^+ (mol/L)	$3,4.10^{-4}$
K^+ (mol/L)	$1,06.10^{-4}$
Mg^{2+} (mol/L)	$7,06.10^{-5}$
Ca^{2+} (mol/L)	$4,97.10^{-4}$
Fe^{2+} (mol/L)	$2,4.10^{-7}$
CrO_4^{2-} (mol/L)	$1,8.10^{-8}$
Cd^{2+} (mol/L)	$5,2.10^{-10}$
UO_2^{2+} (mol/L)	1.10^{-5}
Quartz (g/L)	10 732 (95%)
Argile minérale (g/L)	565 (5%)
Argile colloïdale (µg/L)	10

TABLEAU 4.1 – Composition de l'eau et du sédiment aptiens pour le Rd mesuré et simulé.

4.5.3 Validation du modèle sur des systèmes étudiés au laboratoire

L'étude réalisée par *Montavon* (2004) proposait une analyse de la variabilité du Kd de l'Uranium(VI) en fonction de la composition de l'eau. Les résultats ont été utilisés pour valider le modèle par additivité des composantes proposé. Les différents systèmes d'étude présentent les caractéristiques communes suivantes :

- Concentration totale en Uranium : $[U] = 85 \pm\ 18\ nmol/L$.
- Rapport solide/liquide : $S/L = 1\ g/L$.
- Composition du sédiment : 95% de quartz ($0,95\ g/L$) et 5% d'argile ($0,05\ g/L$).
- Concentration en colloïdes d'argile : $10\ ppb$.

Les résultats expérimentaux et simulés sont présentés dans le tableau 4.2.

La comparaison des résultats expérimentaux et de la modélisation permet de constater que l'augmentation de la concentration en MON entraîne une diminution du Kd dans les deux cas, ce qui illustre l'influence de la concentration en MON sur la rétention de l'Uranium(VI). Par contre, l'étude en fonction du pH donne des résultats divergents entre expérience et modélisation. Ainsi, les mesures réalisées au laboratoire indiquent un ordre de grandeur de différence entre le Kd pour un pH minimal (5,6) et un pH maximal (7,2) alors que les Kd modélisés sont relativement comparables. Or, l'expérience sur les systèmes binaires Uranium(VI) - Sédiment désargilé et Uranium(VI) - Argile (cf. paragraphes 4.3.3.2.c et 4.3.5.2.c) montre que la rétention de l'Uranium(VI) sur les différentes phases minérales est comparable à $pH = 5,6$ et $pH = 7,2$. Le modèle reproduit donc logiquement ces résultats expérimentaux plutôt que la différence observée par *Montavon* (2004).

Système	Objet de l'étude	pH	COT (ppm C)	CIT (ppm C)	Na^+ (mmol/L)	K^+ (mmol/L)	Mg^{2+} (mmol/L)	Ca^{2+} (mmol/L)	Kd mesuré (mL/g)	Erreur Kd (mL/g)	Kd simulé (mL/g)
1	Système naturel avec ajout d'U	6.7±0.1	9.7±1.0	18±1	400±20	200±30	90±10	800±80	**610.00**	210.00	**383.03**
2	Système synthétique de référence	6.6±0.1	8.0±0.4	8.3±0.4	513±61	1462±205	96±13	441±62	**317.83**	150.06	**413.18**
3	Effet de la MON	6.2 ±0.1	19±1	8.2±0.4	1783±392	354±71	98±17	494±79	**135.00**	128.00	**72.21**
4	Effet des phosphates (20 mg/L)	6.3 ±0.1	4.6±0.2	7.9±0.4	484±140	350±91	96±15	468±61	**372.00**	145.00	**629.91**
5	Effet des cations majeurs	6.3 ±0.1	4.5±0.2	7.8±0.4	934±205	149±30	2.0±0.3	10±2	**555.56**	165.45	**1114.29**
6	Effet du pH	5.6 ±0.1	5.3±0.3	6.6±0.3	401±92	181±58	95±15	472±76	**155.17**	130.70	**716.63**
7	Effet du pH	7.2 ±0.1	4.1±0.2	11.7±0.5	752±180	248±52	97±15	486±78	**1053.85**	248.91	**545.04**

TABLEAU 4.2 – Variabilité des valeurs de Kd en fonction de la composition de l'eau : mesures et modélisation.

4.5.4 Modélisation du système Uranium(VI)-Argile-MON

La figure 4.36 représente la modélisation de la spéciation de l'Uranium(VI) en présence d'acides fulviques et humiques dans les conditions les plus pénalisantes, soit un sédiment totalement désargilé, et une concentration en MON maximale ($14\ ppm$).

Si l'extension du modèle proposé au paragraphe 4.4.2 aux conditions du site ne propose pas une modélisation rigoureuse du système ternaire Uranium(VI)-MON-Sédiment, c'est aujourd'hui la seule disponible dans l'état actuel du développement du logiciel *Chess*. Cette modélisation permet d'estimer que, quel que soit le pH, la quasi-totalité de l'Uranium(VI) présent dans la nappe aptienne se fixe sur le sédiment (au moins $99,5\%$). Dans ce cas, l'impact des colloïdes sur la mobilisation de l'Uranium(VI) serait négligeable ($0,1\%$ au maximum). Cette conclusion nécessite cependant une vérification expérimentale.

4.5.5 Modélisation du système Uranium(VI)-Argile-Sédiment à pCO_2 atmosphérique

Les figures 4.37 à 4.40 représentent les trois cas de figure évoqués au paragraphe 4.5.1 pour des expériences réalisées à pCO_2 atmosphérique, avec une concentration totale en Uranium(VI) de $10^{-7} mol/L$. Le premier cas de figure a été réalisé pour un sédiment désargilé composé uniquement de quartz, et pour un sédiment désargilé composé de 99,5% de quartz et 0,5% de goethite avec, dans les deux cas $10\ ppb$ de colloïdes d'argile.

Les figures 4.37 et 4.38 montrent que la présence de goethite dans le sédiment n'a aucun impact sur la rétention de l'uranium. Cependant, l'étude de la spéciation de l'Uranium(VI) montre qu'une partie non négligeable de l'uranium se fixe sur la goethite plutôt que sur le quartz lorsque celle-ci est présente. Dans les deux cas, la contribution des colloïdes d'argile à la mobilisation de l'uranium est nulle, celui-ci n'étant mobilisable que sous forme aqueuse pour des pH inférieurs à 4, non rencontrés sur le site.

L'étude du deuxième cas (cf. figure 4.39) illustre qu'avec une concentration plus grande, le rôle

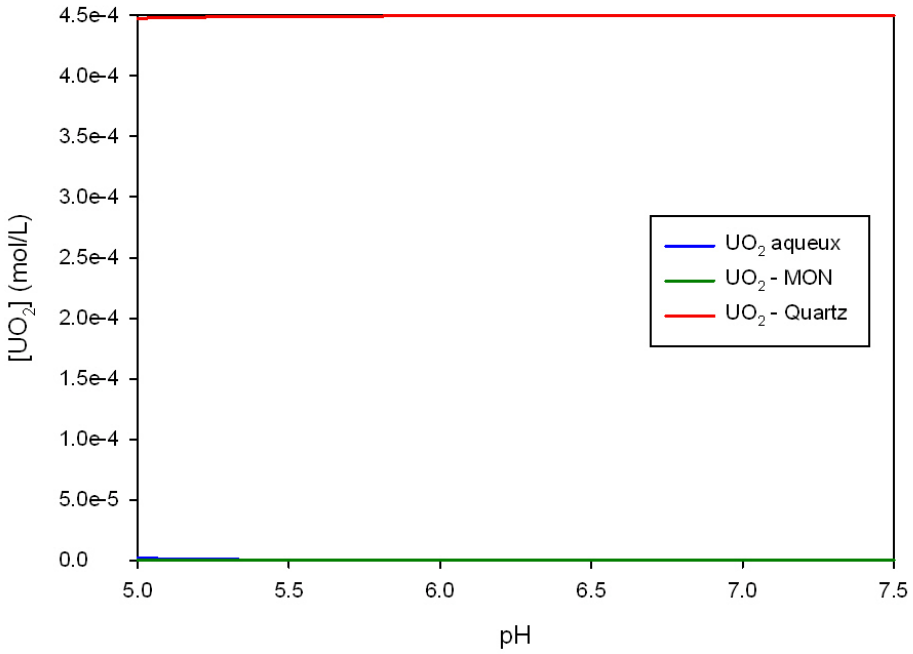


FIGURE 4.36 – Spéciation de l'Uranium(VI) en présence de MON dans les conditions du site.

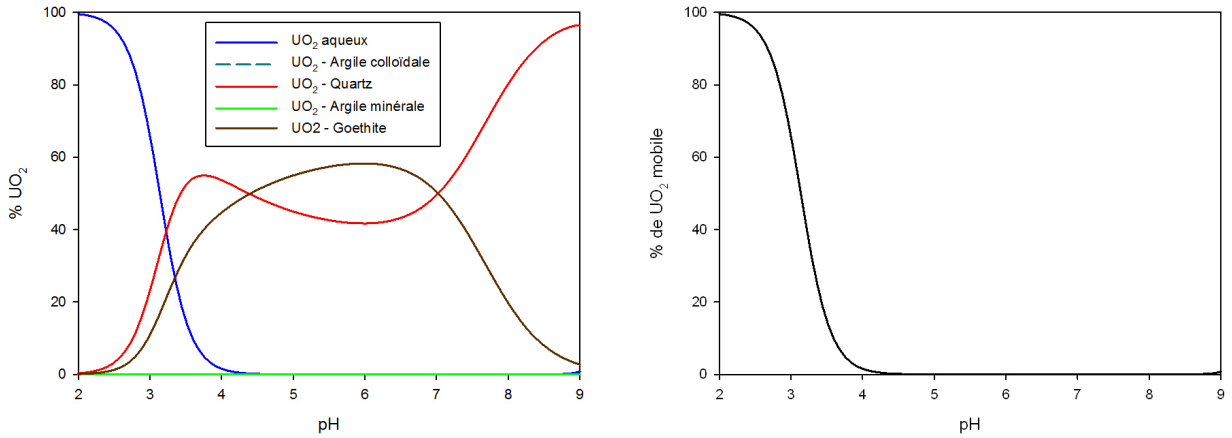


FIGURE 4.37 – Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment désargilé avec 0,5% de Goethite, à $pCO_2 = p_{atm}$.

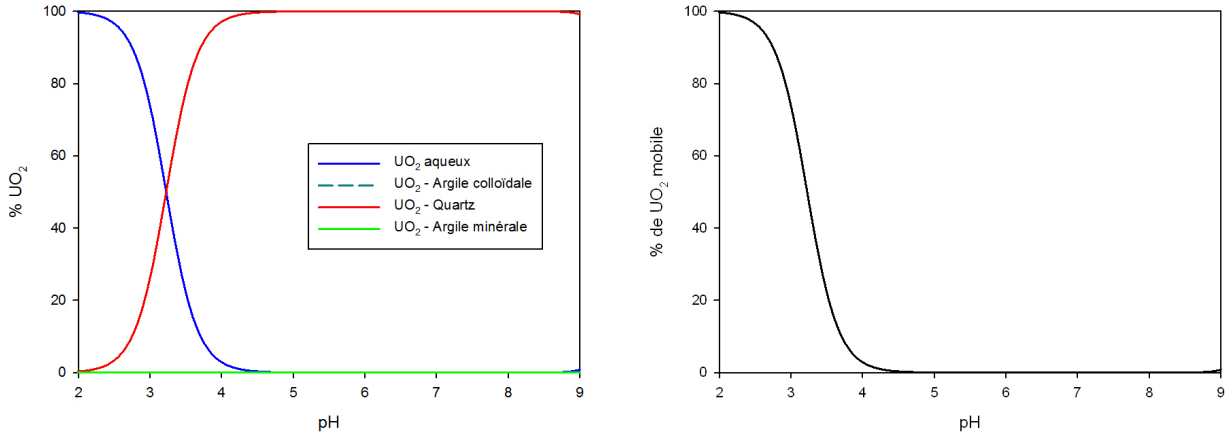


FIGURE 4.38 – Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment désargilé, à $pCO_2 = p_{atm}$.

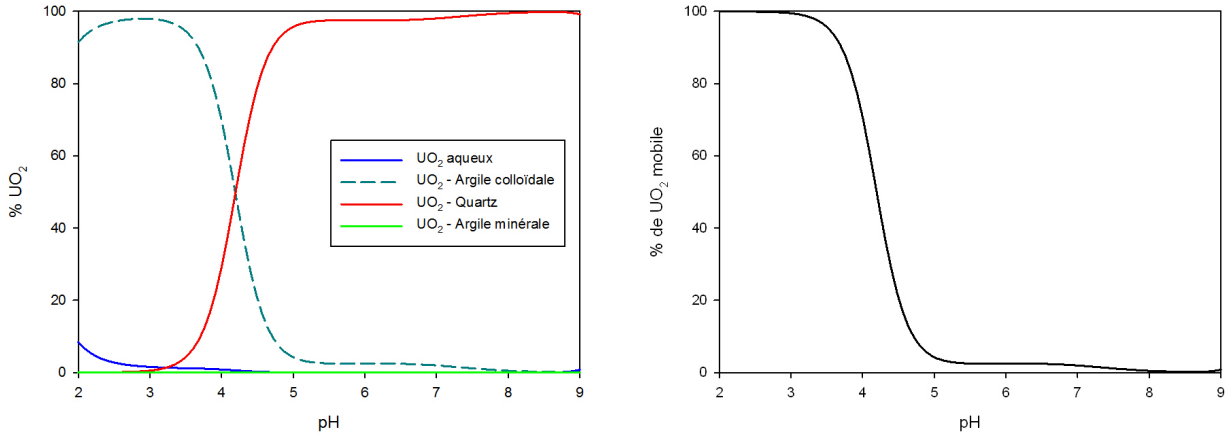


FIGURE 4.39 – Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment désargilé, [Colloïdes]=[MES]max, à $pCO_2 = p_{atm}$.

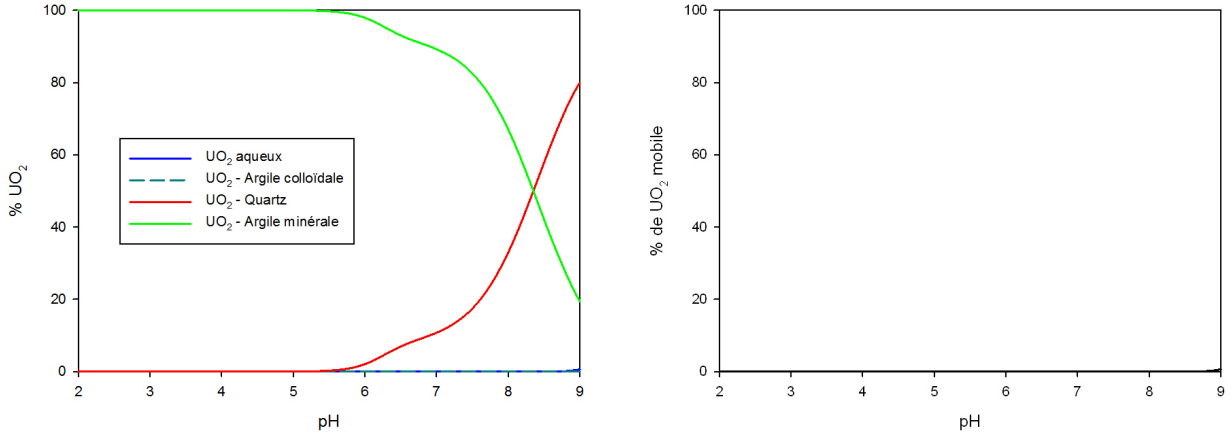


FIGURE 4.40 – Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment contenant 5% d'argile, à $pCO_2 = p_{atm}$.

des colloïdes devient prépondérant, l'essentiel de l'uranium mobile étant fixé aux colloïdes d'argile. Cependant, au-delà de $pH = 5$, la quasi-totalité de l'Uranium(VI) est fixée sur le quartz. Dans la gamme de pH du site (5,5 - 7), il ne reste que 2 à 3% d'uranium mobilisable via les colloïdes d'argile.

Le troisième cas (cf. figure 4.40), où le sédiment contient 5% d'argile, ne permet quant à lui aucune mobilisation de l'Uranium(VI). Quel que soit le pH, celui-ci est entièrement fixé sur le quartz ou la fraction argileuse du sédiment.

L'annexe D.7 présente les mêmes modélisations avec une fraction de 0,5% de goethite systématiquement présente dans le sédiment.

4.5.6 Modélisation du système Uranium(VI)-Argile-Sédiment à $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$

Les figures 4.41 à 4.43 représentent les trois cas de figure évoqués au paragraphe 4.5.1 pour des expériences réalisées à $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$, pour reproduire la concentration en carbonates mesurée dans la nappe. Le premier cas de figure a été réalisé pour un sédiment désargilé composé uniquement de quartz. La concentration totale en Uranium(VI) est fixée à $4,5.10^{-4} mol/L$, ce qui correspond à la quantité d'uranium mesurée dans l'eau (cf. tableau 2.9) ajoutée à la quantité d'uranium mesurée dans le sédiment (cf. tableau 2.19). On rajoute également $4,2.10^{-6} mol/L$ de phosphates (soit la concentration moyenne mesurée sur le site), afin de prendre en compte leur influence sur la spéciation de l'Uranium(VI) dans la nappe (cf. paragraphe 4.2.1.4).

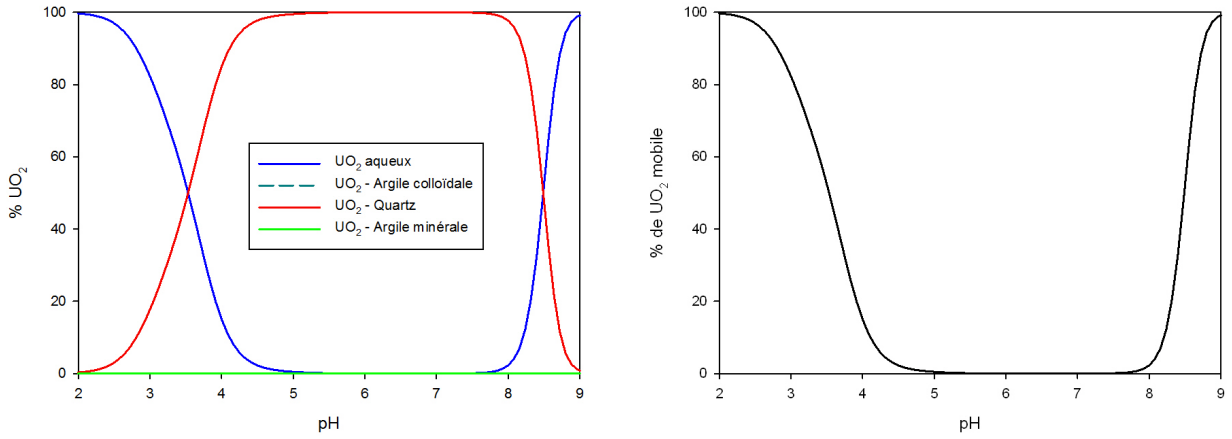


FIGURE 4.41 – Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment désargilé, à $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$.

La figure 4.41 montre que, dans ce premier cas, la contribution des colloïdes d'argile à la mobilisation de l'uranium est nulle, celui-ci n'étant mobilisable que sous forme aqueuse pour des pH inférieurs à 4 et supérieurs à 8, non rencontrés sur le site.

L'étude du deuxième cas (cf. figure 4.42) illustre qu'avec une concentration plus grande, le rôle des colloïdes n'est pas négligeable, la majeure partie de l'uranium mobile étant fixé aux colloïdes d'argile. Cependant, cette fois encore, au-delà de $pH = 5$, la quasi-totalité de l'Uranium(VI) est fixée sur le quartz. Dans la gamme de pH du site (5,5 - 7), il reste moins de 1% d'uranium mobilisable via les colloïdes d'argile.

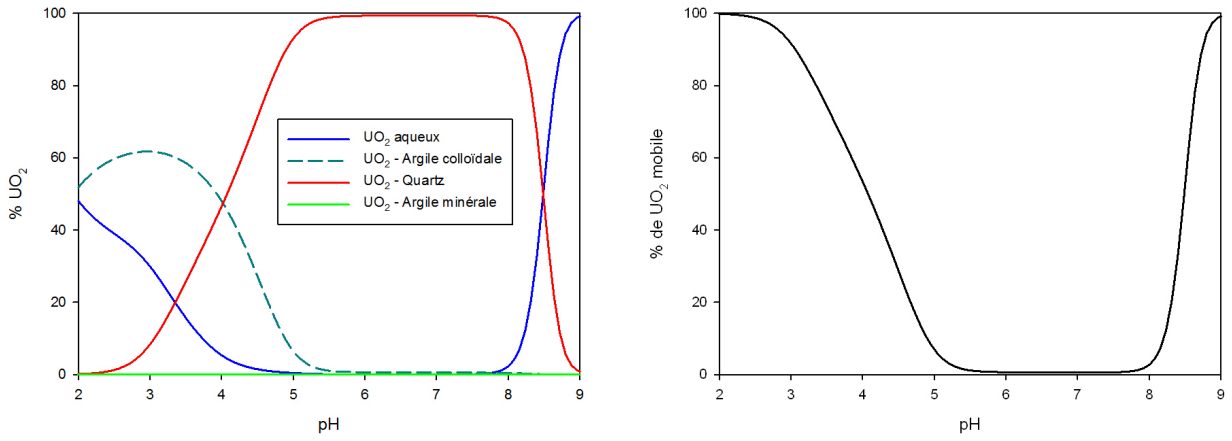


FIGURE 4.42 – Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment désargilé, [Colloïdes]=[MES]max, à $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$.

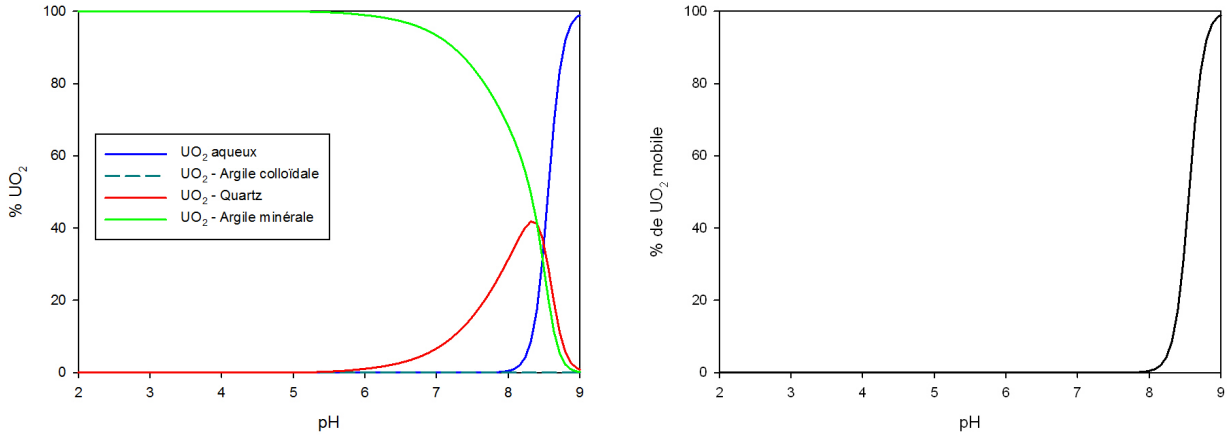


FIGURE 4.43 – Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment contenant 5% d'argile, à $pCO_2 = 10^{-2}\ atm$.

Le troisième cas (cf. figure 4.43), où le sédiment contient 5% d'argile, ne permet quant à lui aucune mobilisation de l'Uranium(VI). En-dessous de $pH = 8$, celui-ci est entièrement fixé sur le quartz ou la fraction argileuse du sédiment.

4.6 Conclusion

Les interactions entre l'Uranium(VI) et les différentes phases de la nappe aptienne (eau, sédiment, colloïdes) ont été étudiées par des expériences en batch, et modélisés avec le logiciel *Chess* en utilisant les données de la littérature : la base de données LLNL (cf. *Wolery* (1992)) pour la spéciation de l'Uranium(VI) en solution, le modèle de *Davis* (2001) pour l'interaction avec le quartz, le modèle de *Bradbury and Baeyens* (2009b) pour l'interaction avec la glauconite minérale et colloïdale et le modèle de NICA-Donnan avec les paramètres génériques de *Milne et al.* (2003) pour l'interaction avec les acides fulviques et humiques.

La modélisation permet de reproduire correctement les données expérimentales, et d'extrapoler les résultats aux conditions du site, avec une limite pour le modèle de NICA-Donnan, qui n'est pas directement transposable dans *Chess*. Ces extrapolations fournissent cependant une première approximation, qui tend à montrer qu'aussi bien les colloïdes d'argile que les acides fulviques et humiques ont un impact négligeable sur la mobilisation de l'Uranium(VI) dans la nappe aptienne. L'expérience en batch montre cependant pour les substances humiques l'existence d'une forte liaison entre la MON et l'Uranium(VI) qui pourrait éventuellement mobiliser une fraction de l'uranium dans la nappe.

La modélisation du transport colloïdal de l'Uranium(VI) (ou plutôt son absence) nécessite cependant une vérification expérimentale par des essais de traçage de l'Uranium(VI) en colonne en présence de colloïdes. En effet, le temps de contact entre les minéraux et l'uranium, qui dépend de la vitesse d'écoulement de l'eau dans le milieu poreux, est un paramètre essentiel pour estimer correctement la sorption de l'Uranium(VI) (cf. *Schöner and Noubactep* (2008)). Ainsi, le paragraphe 4.4 a mis en évidence ce phénomène, montrant que, en présence de substances humiques, l'équilibre Uranium(VI)-Quartz n'était atteint qu'au bout de trois jours.

Enfin, le modèle géochimique reproduit correctement, dans une certaine mesure, la spéciation de l'Uranium(VI) à l'équilibre entre phase mobile et immobile, comme le montre la comparaison entre le coefficient de distribution *in situ* Rd et sa modélisation avec *Chess*.

La figure 4.44 synthétise schématiquement les données présentées dans ce chapitre.

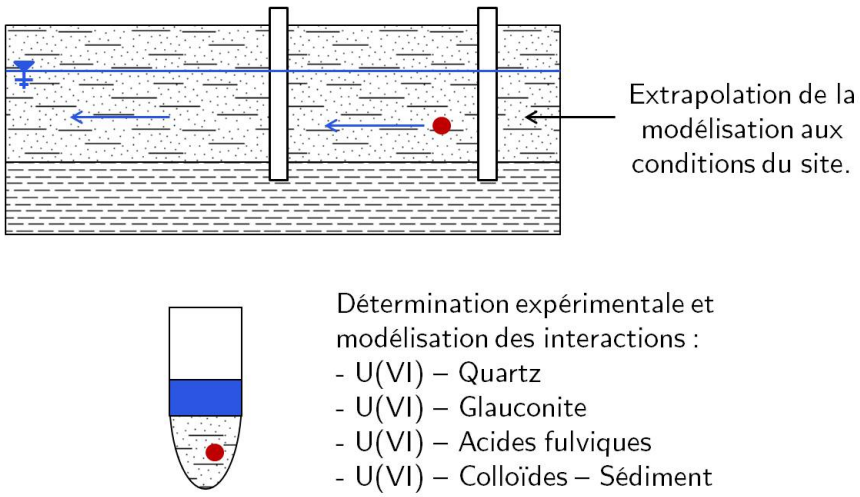


FIGURE 4.44 – Synthèse des données acquises dans le chapitre 4.

Chapitre 5

Traçage *in situ*

5.1 Introduction

La réalisation d'un traçage colloïdal *in situ* sur le Centre de l'Aube était un des objectifs initiaux de la thèse, afin d'étudier le comportement des colloïdes dans la nappe aptienne et de comparer les résultats des expériences menées en colonne au laboratoire à ceux d'une expérience menée sur site. Ces résultats serviront à étendre le modèle hydrogéochimique de l'échelle du laboratoire à celle du site.

La présence de deux types de colloïdes a été caractérisée dans la nappe aptienne : il s'agit respectivement de colloïdes de Matière Organique Naturelle (acides fulviques) et de colloïdes argileux. Ces colloïdes naturellement présents dans la nappe, que ce soient les acides fulviques ou les colloïdes d'argile, ne peuvent être concentrés en quantités suffisantes et marqués pour effectuer un traçage sur site.

Il a donc été décidé que les traceurs injectés seraient des colloïdes artificiels, non toxiques, stables, monodisperses, non réactifs, de densité identique à celle de l'eau, facilement détectables au laboratoire et qui permettent de reproduire le comportement des colloïdes naturels d'un point de vue hydrogéochimique. La taille de ces derniers est un paramètre clé pour la réalisation de l'expérience, dont l'objectif devient alors de valider la caractérisation hydrodynamique du système (cf. chapitre 3).

Ainsi, ce chapitre présente le dispositif du traçage et les traceurs qui seront utilisés. Afin de garantir au mieux la réussite de l'expérience, une modélisation préalable du traçage a été effectuée, en s'appuyant sur l'expérience réalisée en 2002-2003 par le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) sur le site (cf. *Getto* (2003) et paragraphe 1.5.3) pour caler le modèle. Enfin, un protocole opératoire est proposé pour le suivi de l'expérience.

5.2 Dispositif du traçage

5.2.1 Localisation du traçage

La figure 5.1 présente la zone de traçage, avec les forages d'injection, d'échantillonnage et de pompage, ainsi qu'un rappel du gradient hydraulique local.

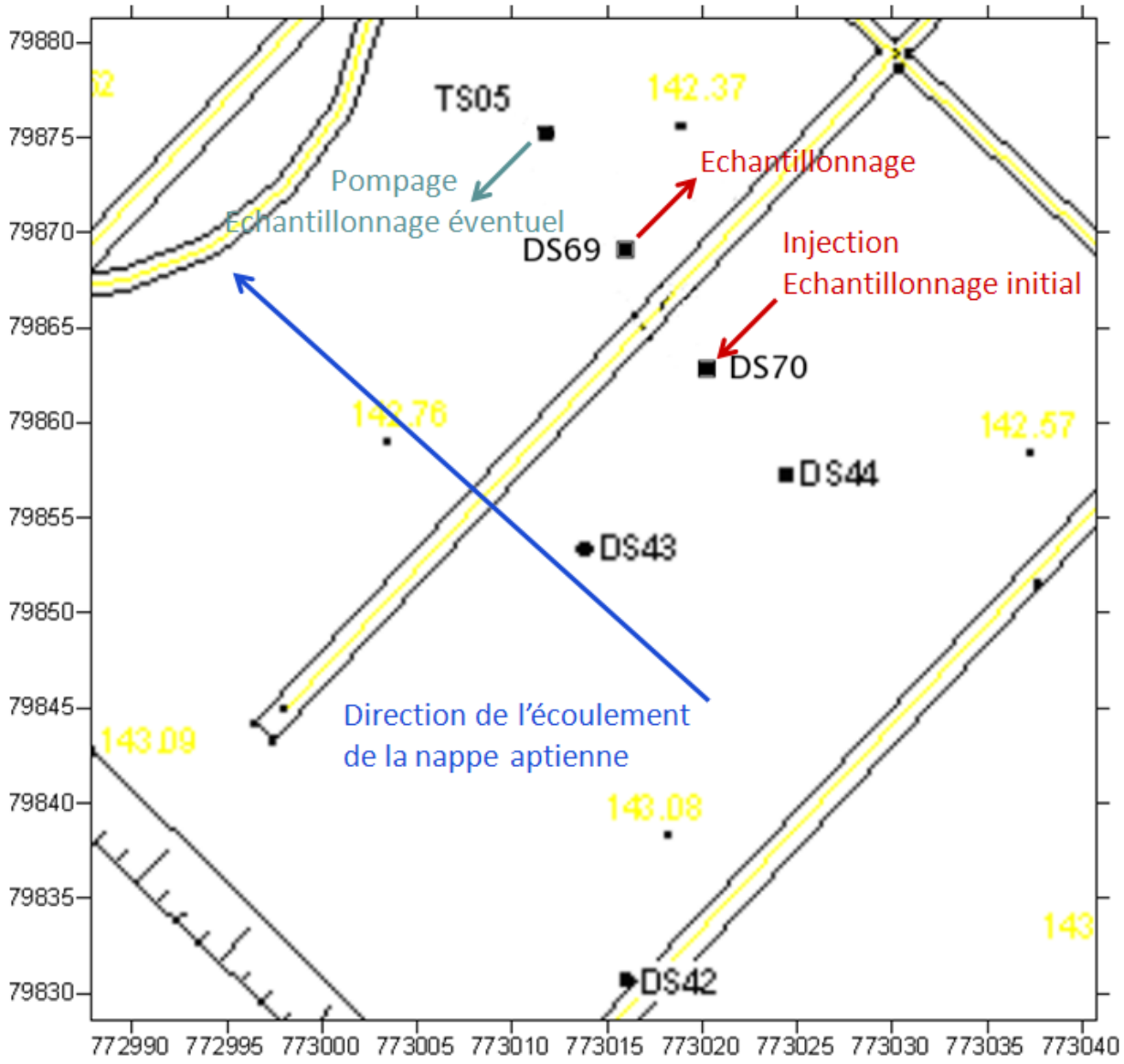


FIGURE 5.1 – Carte de la zone de traçage.

5.2.2 Choix des traceurs

5.2.2.1 Traceur de l'eau

Pour établir une référence afin d'étudier le transport des colloïdes dans la nappe aptienne, des traceurs de l'eau seront également injectés au début de l'expérience. L'eau deutérée (D_2O) et les ions bromure et iodure ont été choisis du fait de leur faible coût et de leur caractérisation aisée. L'oxygène 18 et l'ion chlorure, également envisagés, ont été écartés, l'un en raison des quantités trop importantes à injecter pour détecter l'oxygène 18 en fin de traçage par rapport au coût du

traceur, l'autre en raison du bruit de fond géochimique trop important nécessitant l'injection d'une très grande quantité de chlorure.

5.2.2.2 Seuil de filtration

Afin de déterminer les traceurs colloïdaux à injecter, il est nécessaire de connaître la taille moyenne des pores dans le sédiment aptien, et donc de définir le seuil de filtration déterminant la taille maximale des colloïdes pouvant être transportés. Pour cela, on utilise les résultats obtenus par microtomographie à rayons X (cf. paragraphe 3.3.1) et surtout par les traçages colloïdaux au laboratoire (cf. paragraphe 3.3.3). Ces traçages en colonne réalisés avec des colloïdes de polystyrène ont permis d'estimer le seuil de filtration *in situ* du sédiment aptien complet entre 70 nm et 100 nm. Autrement dit, le sédiment peut être traversé par des colloïdes de 70 nm de diamètre.

5.2.2.3 Traceur des colloïdes d'argile

Les colloïdes argileux ont été caractérisés au MEB et au MET dans le prélèvement d'eau effectué en décembre 2007. Leur taille et leur concentration ont ensuite été évaluées par la technique du LIBD (Laser Induced Breakdown Detection), par comparaison avec des standards (nanosphères de polystyrène). Le diamètre des colloïdes est estimé autour de 60 nm et la concentration évaluée à 1 ppb (cf. paragraphe 2.4.1).

Sachant que le seuil de filtration est évalué entre 70 et 100 nm, donc tout juste supérieur à la taille mesurée des colloïdes d'argile, il apparaît pertinent d'injecter des nanosphères de polystyrène d'un diamètre de 60 nm, d'autant que l'expérience (cf. paragraphe 2.4.1.2) a montré que la caractérisation des deux était identique. Les particules de polystyrène sont non toxiques, monodisperses, de densité comparable à celle de l'eau de la nappe (1,05 contre 0,99 $\pm$ 0,03), stables dans l'eau aptienne (expérience réalisée en batch pour une concentration de 1 ppm dans l'eau du site, avec analyse en spectrométrie UV-visible), non réactives (cf. paragraphe 3.3.3) et facilement détectables au LIBD (seuil de détection de 100 ppt). Ces nanosphères de polystyrène remplissent donc tous les critères pour être le traceur des colloïdes d'argile. Par contre, seule la concentration totale en colloïdes est mesurable au LIBD. Lors du traçage, la détection des colloïdes artificiels injectés ne pourra se faire que si leur concentration est supérieure au bruit de fond en colloïdes naturels (évalué autour de 1 ppb). La quantité de colloïdes à injecter est déterminée par la modélisation effectuée au paragraphe 5.3.

5.2.2.4 Traceur des acides fulviques

Les acides fulviques, détectés dans le prélèvement d'eau réalisé sur le site en décembre 2007 avec une concentration moyenne de 2,4 ppm et caractérisés par ESI-MS (ElectroSpray Ionization - Mass Spectrometry) et Fluorescence 3D (cf. paragraphe 2.4.2), sont des macromolécules dont le diamètre, de l'ordre du nanomètre, est nettement inférieur au diamètre des pores du sédiment aptien (estimé à 70 nm).

Par ailleurs, l'étude géochimique a montré qu'il n'y avait pratiquement aucune rétention de la MON sur le sédiment. Un traçage en colonne a été effectué au laboratoire pour étudier le transport des acides fulviques dans le sédiment aptien. La MON a été concentrée à partir de celle présente dans l'eau du site et injectée en créneau dans une colonne de sédiment aptien reconstitué après prélèvement à la tarière en avril 2007. La figure 5.2 présente la courbe de percée, le volume poral étant calculé à partir de la courbe de percée de traceurs de l'eau (HTO, ^{36}Cl) (cf. paragraphe

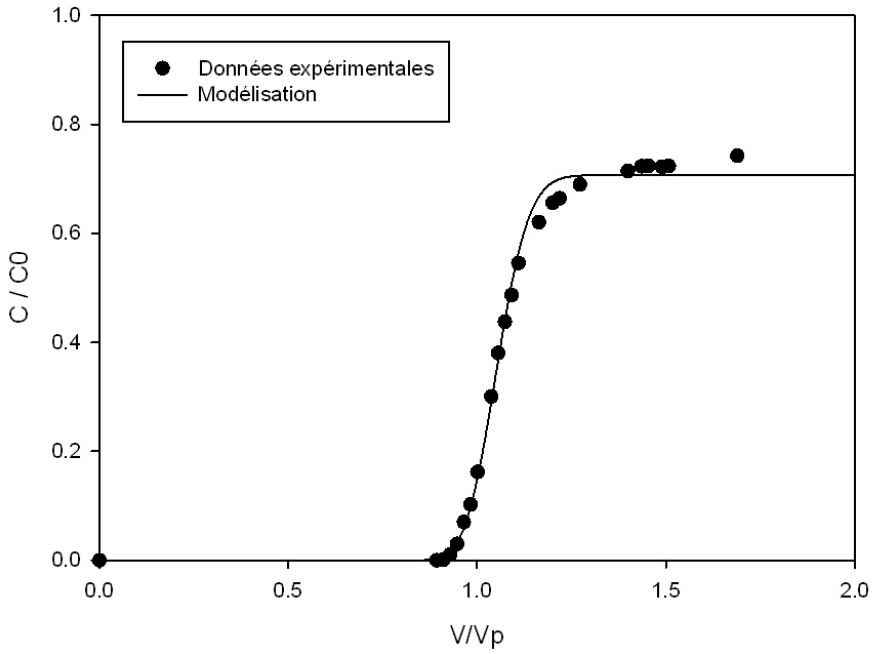


FIGURE 5.2 – Courbe de percée des acides fulviques issue d'un traçage créneau en colonne (cf. paragraphe 4.3.2.1.b).

4.3.2.1.b).

La percée des acides fulviques s'effectue pour un volume poral, c'est-à-dire, toutes choses étant égales par ailleurs, en même temps que le traceur de référence de l'eau utilisé, HTO. Ceci est conforme aux résultats attendus du fait de la taille des pores dans le sédiment aptien. Il n'est donc pas nécessaire d'injecter un autre traceur colloïdal pour représenter le transport des acides fulviques dans la nappe aptienne.

5.3 Modélisation de la zone de traçage

5.3.1 Données expérimentales utilisées

Trois types de données rassemblées par l'Andra ont été mises à profit pour la réalisation du modèle de la zone de traçage :
- la base de données piézométrique du Centre Aube (cf. *Philippot and Andra* (2006)),
- les données de perméabilité obtenues par les essais de pompage (cf. tableau A.1),
- le rapport du CEA sur le traçage réalisé en 2002-2003 (cf. *Getto* (2003)).

Le calage du modèle se fait sur le traceur le plus représentatif de l'écoulement au vu du retour d'expérience et de l'expérience prévue, c'est-à-dire le transfert de l'iode entre DS44 et TS05.

5.3.2 Représentation simplifiée du système hydrogéologique

Le modèle proposé se veut un modèle local autour de la zone du futur traçage DS44 - TS05. Seule la nappe libre des sables de l'Aptien supérieur est donc représentée. Un examen de la piézométrie récente en DS43, DS44 et TS05 a donc été effectué à partir de la base de données piézométrique du Centre Aube. L'objectif du modèle n'est pas de reproduire les variations saisonnières du niveau de la nappe, mais de proposer la modélisation d'un état "moyen" dans lequel sera modélisé le transport de masse.

Date	DS43 - h NGF (m)	DS44 - h NGF (m)	TS05 - h NGF (m)
09/07/2002	140.21	140.255	140.09
Octobre 2003	139.9	139.94	139.81
Février 2004	140.17	140.21	140.07
Décembre 2004	139.51	139.55	139.4
Novembre 2005	139.87	139.91	139.78
Mai 2006	140.21	140.24	140.09
13/01/2009	140.13	140.16	140.014
18/02/2009	140.19	140.23	140.154
16/03/2009	140.24	140.255	140.096
21/04/2009	140.18	140.21	140.061
11/05/2009	140.18	140.215	140.06
16/06/2009	140.215	140.24	140.112
20/07/2009	140.12	140.15	140.009
19/08/2009	140.05	140.08	139.937
14/09/2009	140	140.03	139.888
12/10/2009	139.915	139.945	139.808

TABLEAU 5.1 – Piézométrie récente de la zone de traçage

On constate que malgré les variations saisonnières et hors écoulement influencé (par un pompage tel que celui en TS05 pendant le traçage de 2002-2003, ces données n'ont pas été indiquées dans le tableau 5.1), le gradient hydraulique local est relativement constant, aussi bien au niveau de sa valeur ($6,6.10^{-3} \pm 0,5.10^{-3}$) que de sa direction (azimut compris entre 338° et 350°, moyenne

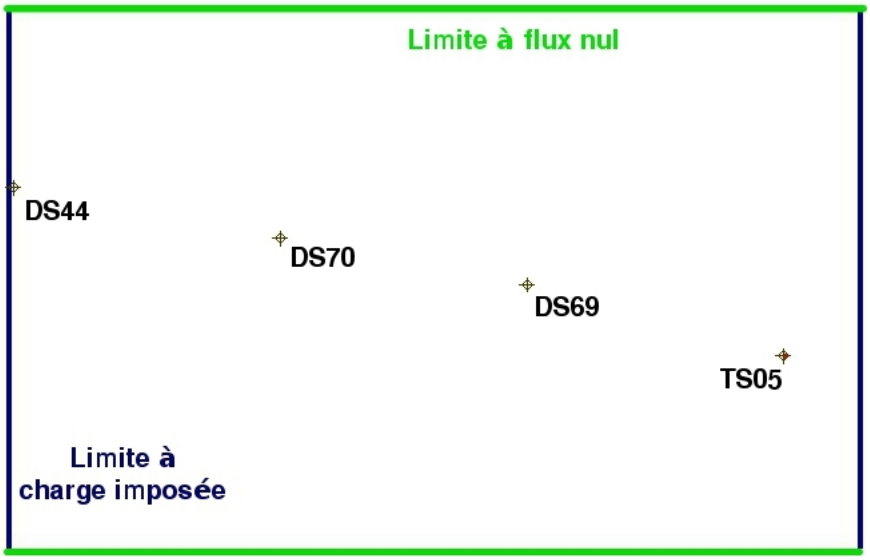


FIGURE 5.3 – Limites du modèle hydrogéologique.

de 348°) (cf. paragraphe 2.2.1.7).

Afin de simplifier le modèle hydrodynamique, qui se veut avant tout opérationnel, et en l'absence de limites latérales "physiques", le domaine d'étude est donc considéré comme un rectangle, l'axe des x définissant la direction de l'écoulement, et les frontières amont et aval étant des isopièzes. Les frontières latérales, perpendiculaires aux isopièzes, sont donc des limites à flux nul (cf. figure 5.3). Le niveau piézométrique de la frontière aval est arbitrairement fixé à la cote de 140 m NGF, voisine de la cote mesurée avant le début du traçage en 2002-2003 en TS05. On en déduit le niveau piézométrique de la frontière amont à partir du gradient hydraulique précédemment mesuré.

D'autre part, on considère comme acceptable l'approximation que le mur de la nappe (correspondant au toit de la formation des argiles de l'Aptien inférieur) et la surface du sol ont une cote constante sur l'ensemble de la zone modélisée, une approximation acceptable après examen de la carte topographique et de la carte du toit des argiles de l'Aptien inférieur (cf. *Kaelin* (1990), évolution similaire des deux niveaux, limitée à 0,2 m sur la zone modélisée). Ces cotes sont respectivement de 133,7 m et 142,3 m. Elles ont été déterminées de manière à ce que le toit de la nappe soit à 2,3 m de profondeur et son mur à 8,6 m de profondeur au niveau de la frontière aval, ces deux valeurs correspondant aux données relevées au niveau de TS05 avant le traçage de 2002-2003.

Enfin, un changement de repère (translation et rotation) permet de passer des coordonnées Lambert mesurées aux coordonnées du modèle pour les 4 piézomètres concernés (DS44, DS70, DS69 et TS05). DS44 se situe au niveau de la frontière amont du modèle, tandis que la frontière aval est un paramètre à ajuster afin de représenter correctement la migration des traceurs, considérant que la porosité évaluée en 2002-2003 est un paramètre mieux connu que le rayon d'action du pompage, que la distance à la frontière aval de charge imposée modifie suivant le principe des puits images.

5.3.3 Choix du modèle et du maillage

Initialement, la modélisation a été réalisée avec le logiciel *Hytec* (cf. *van der Lee et al.* (2003)). Cependant, le seul solveur disponible pour résoudre le terme advectif de la simulation du transport est la méthode des volumes finis, qui crée de la dispersion numérique, égale à deux fois la largeur d'une maille. En utilisant la dispersivité longitudinale calculée à partir du retour d'expérience du traçage de l'iode entre DS44 et TS05, 0,01 m, il faut que la largeur de maille soit fixée à 0,005 m et qu'aucun autre terme de dispersion ne soit ajouté pour que la dispersion dans le modèle soit conforme au retour d'expérience. L'extension du domaine faisant initialement 15 x 30 m (soit une distance TS05 - frontière aval de 8,2 m), le modèle doit donc contenir $1,8.10^7$ mailles. Les capacités d'*Hytec* ne permettent pas de résoudre un tel système. C'est pourquoi il a fallu se tourner vers des logiciels proposant d'autres solveurs pour le terme advectif de la simulation du transport.

Le logiciel choisi, *Processing Modflow* (cf. *Chiang* (2005)), est basé sur l'utilisation du code *Modflow* (cf. *Harbaugh* (2005)) de l'USGS pour la simulation de l'hydrodynamique, et sur le code *MT3DMS* (cf. *Zheng and Wang* (1999), *Zheng et al.* (2001), *Zheng* (2006)) pour la simulation du transport. Un tutoriel du travail de modélisation est proposé en annexe E.

Si le logiciel, à l'instar d'*Hytec*, ne permet pas la simulation d'un système de $1,8.10^7$ mailles, *MT3DMS* propose plusieurs solveurs permettant de limiter la dispersion numérique pour simuler le transport. Par ailleurs, le modèle étant limité à 250 000 mailles par couche, une largeur de maille de 0,1 m est retenue, cette dimension correspondant approximativement au diamètre des piézomètres et du puits de pompage, qui peuvent être ainsi représentés par une maille unique. On obtient donc un domaine initial de 15 x 30 m représenté par 45 000 mailles.

5.3.4 Modélisation de l'écoulement

5.3.4.1 Paramètres hydrodynamiques initiaux

La perméabilité appliquée initialement à l'ensemble du domaine est de $1,6.10^{-5}$ m/s. Cette valeur correspond à celle retenue pour TS05 pour caler la modélisation effectuée à l'échelle du site avec le logiciel *Winflow* (cf. *Andra* (2004), Volume II - Chapitre 1).

La transmissivité de l'aquifère est directement déduite de la perméabilité et de l'épaisseur d'eau (6,3 m). Elle est donc initialement fixée à $1.10^{-4} m^2/s$.

La porosité efficace retenue est celle déterminée par le CEA pour le traçage de l'iode entre DS44 et TS05 (cf. *Getto* (2003)), soit $\omega_c = 0,19$. Cette valeur concorde par ailleurs avec les porosités efficaces mesurées au laboratoire sur des colonnes de sédiment prélevées par carottage.

Aucune recharge n'a été imposée sur l'ensemble du modèle, conformément à ce qui a été retenu pour la modélisation du site au niveau de la zone sur laquelle est effectué le traçage.

5.3.4.2 Conditions aux limites et pompage

Les conditions aux limites suivantes sont appliquées dans le modèle :
- Limite à charge imposée (isopièze) pour les limites amont et aval, la limite aval étant arbitrairement fixée à 140 m, la limite amont est par conséquent initialement fixée à 140,198 m, d'après le gradient hydraulique calculé.

– Limite à flux nul pour les deux autres frontières du modèle.

Au niveau de la cellule représentant l'emplacement du puits de pompage TS05 (coordonnées 1,97,218), un taux de recharge de -864 L/h, soit $-2,4.10^{-4}\ m^3/s$ est appliqué pour l'ensemble de la durée de la simulation.

5.3.4.3 Résultats et optimisation

Les critères de convergence du solveur de *Modflow* sont abaissés de 10^{-3} à 10^{-5} afin d'améliorer le bilan hydrologique de la modélisation. Le critère principal de calage du modèle est alors le rabattement créé par le pompage en TS05. Le retour d'expérience nous indique qu'il est de 1,055 m. Le modèle est alors calé en ajustant la perméabilité $(3,40.10^{-5}\ m/s)$ sur l'ensemble du domaine (on considère le domaine comme homogène de ce point de vue) pour s'approcher au plus près du niveau piézométrique attendu en TS05 (cf. figure 5.4).

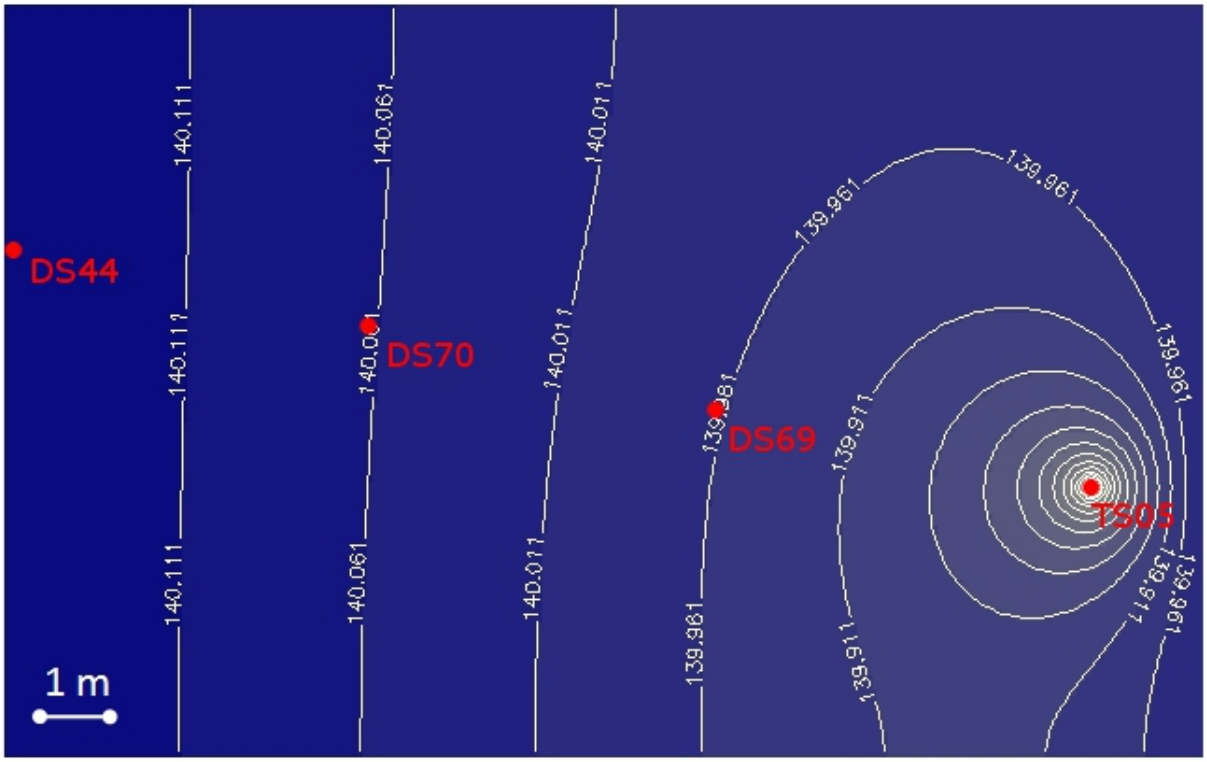


FIGURE 5.4 – Carte piézométrique du modèle.

5.3.5 Modélisation du transport de l'iode entre DS44 et TS05

L'objectif de cette modélisation est de reproduire le traçage réalisé par le CEA en 2002-2003. Pour cela, le traçage de l'ion iodure entre DS44 et TS05, qui a permis de tracer la courbe de percée la plus satisfaisante sur ce doublet, a été reproduite.

5.3.5.1 Paramètres de la modélisation

Une espèce chimique "iode" est créée, avec pour concentration initiale 1 557 168 mg/m^3 au niveau de la maille correspondant aux coordonnées de DS44 (1,50,2), 0 mg/m^3 sur le reste du domaine. Le fichier "Mass Balance" créé après une première simulation permet de vérifier que la masse totale d'iode au début de la simulation est bien de 19,1 g, conformément à l'expérience

réalisée en 2002-2003.

Aucune réaction cinétique ou de sorption n'est définie pour l'espèce "iode".

Une dispersion longitudinale de $1\ mm$ est appliquée sur l'ensemble du domaine, en accord avec les résultats des traçages en colonne effectués (cf. chapitre 3). Le rapport dispersion transversale / dispersion longitudinale est fixé à 0,1 (valeur par défaut) tandis que le rapport dispersion verticale / dispersion longitudinale est fixé à 0, le modèle étant monocouche.

Le coefficient de diffusion est fixé à $6,4.10^{-3}\ m^2/j$, soit $7,41.10^{-8}\ m^2/s$ sur l'ensemble du domaine. Cette valeur initiale provient du rapport du CEA sur le traçage de 2002-2003.

Le temps de la simulation est fixé à $9,5.10^6\ s$, soit environ 109 j, toujours en se basant sur l'expérience réalisée en 2002-2003.

5.3.5.2 Choix du solveur

Une première simulation est réalisée en utilisant la méthode des différences finies, afin d'obtenir une première approximation. En effet, même si on constate que la dispersion numérique pose problème, cette méthode nécessite un temps de calcul plus court, et sera donc utilisée pour caler le modèle.

La méthode choisie pour obtenir les résultats finaux est la méthode *Third-Order TVD* (Total Variation Diminishing) *Method* (cf. *Chiang* (2005) et *Zheng and Wang* (1999)), qui permet de conserver la masse tout en limitant la dispersion numérique. D'autres méthodes, telles que la *Method Of Characteristics* (MOC) et la *Hybrid Method of Characteristics* (HMOC) permettent de supprimer totalement la dispersion numérique mais n'assurent pas une conservation de la masse et peuvent créer des oscillations artificielles. A l'usage, elles se sont donc révélées moins intéressantes que la *Third-Order TVD Method* pour modéliser correctement le transport de l'iode dans notre système.

5.3.5.3 Résultats et optimisation

La courbe de percée de l'iode est observée au niveau de TS05 et comparée au retour d'expérience. La figure 5.5 présente la courbe expérimentale et la meilleure optimisation obtenue, tandis que la figure 5.6 illustre l'avancée du panache de concentration des ions iodure dans la nappe, l'écoulement se faisant de la gauche vers la droite, et le pompage en TS05.

L'optimisation se fait en déplaçant l'emplacement de la frontière aval, et non en ajustant la porosité efficace. En effet, l'emplacement de la frontière aval est totalement arbitraire et influence le rayon d'action du puits et donc le transport de l'iode. L'emplacement de la frontière aval est donc modifié jusqu'à ce que les pics de concentration en iode en TS05 de l'expérience et de la simulation coïncident dans le temps.

Cela nécessite de reconstruire un nouveau modèle et donc de ré-optimiser la modélisation de l'écoulement jusqu'à ce que le modèle de transport soit lui aussi optimal. Les paramètres optimisés sont ainsi :

- $3,40.10^{-5}\ m/s$ pour la perméabilité (même ordre de grandeur que la perméabilité retenue pour la modélisation du site).

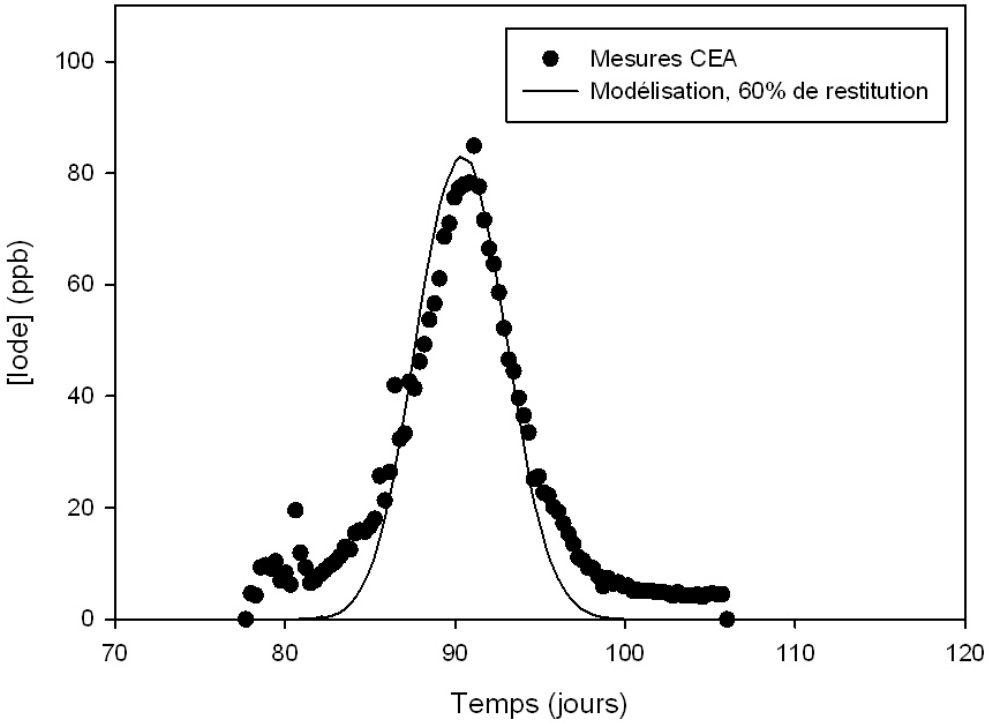


FIGURE 5.5 – Courbes de percée expérimentale et simulée de l'iode pour le traçage DS44-TS05.

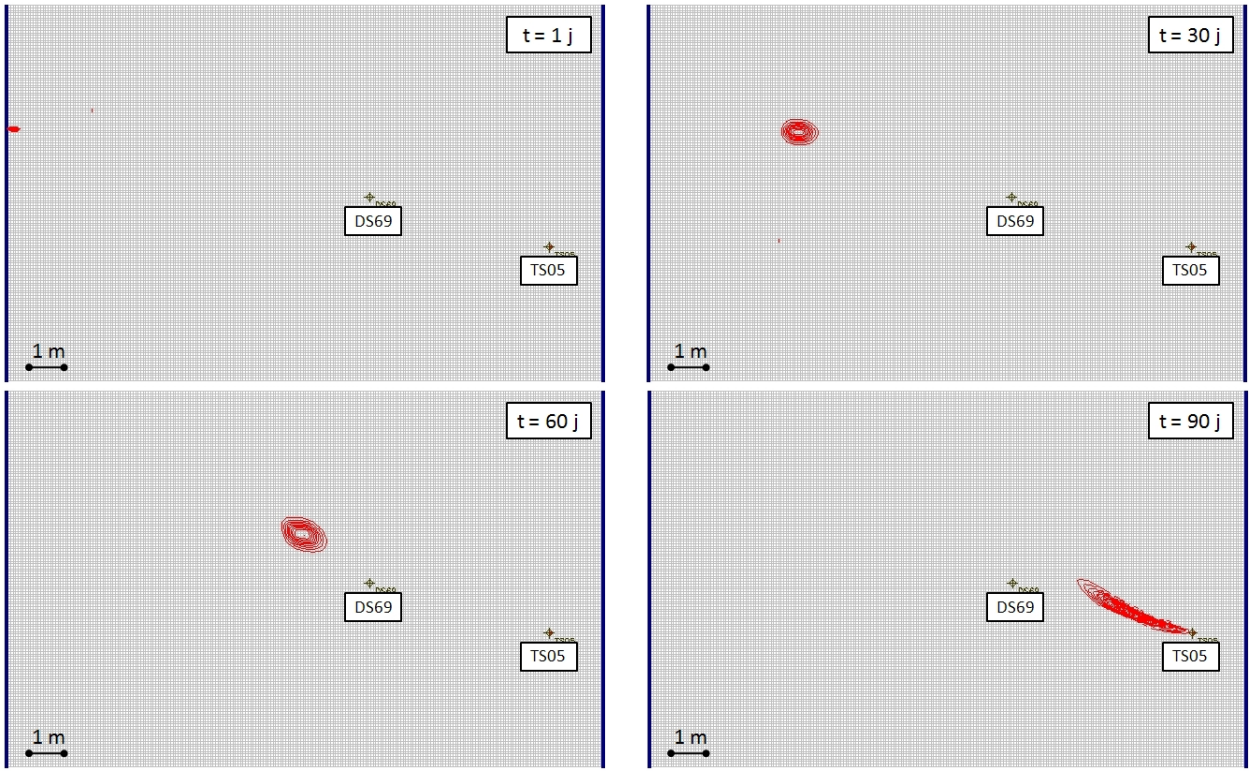


FIGURE 5.6 – Evolution du panache de concentration des ions iodure.

- $2,14.10^{-4}\ m^2/s$ pour la transmissivité (directement déduite de la perméabilité et de l'épaisseur fixe de la nappe dans le modèle).
- $10^{-3}\ m$ pour la dispersivité longitudinale (valeur inchangée).
- $1.10^{-8}\ m^2/s$ pour le coefficient de diffusion (même ordre de grandeur que le coefficient de diffusion proposé par le CEA, mais en diminuant ainsi cette valeur, on reproduit beaucoup mieux la courbe de percée du traceur, trop large sinon).
- 23,9 m de longueur pour le modèle (soit une distance TS05 - frontière aval de 2,1 m).

5.3.5.4 Discussion

Cette démarche n'est pas classique. Il aurait en effet semblé plus "réaliste" d'un point de vue hydrogéologique de placer la frontière aval suffisamment loin du puits pour ne pas influencer son rayon d'action. C'est ce qui a été fait avec le modèle initial. Mais il a été alors constaté qu'il fallait modifier la porosité efficace dans des proportions considérables, ne correspondant pas du tout à la valeur obtenue expérimentalement. Cela vient confirmer ce que le retour d'expérience avait conclu : le rayon d'action du puits n'est pas aussi important qu'attendu.

De même, on note que la dispersivité est remarquablement faible dans le sédiment aptien. Sa valeur est estimée à $10^{-3}\ m$ par les traçages en colonne, un ordre de grandeur que l'on retrouve dans la littérature pour des aquifères de surface composés d'alluvions glaciaires et fluviatiles (cf. *Fernandez-Garcia et al.* (2004), *Woumeni and Vauclin* (2006), *Niemann and Rovey* (2009)). La valeur de la dispersivité mesurée par les traçages en colonne est confirmée par la modélisation du traçage réalisé par le CEA en 2002-2003. Ce résultat est remarquable, car, en règle générale, la dispersivité mesurée en colonne au laboratoire n'est pas transposable à l'échelle du terrain, où les échelles d'hétérogénéité sont différentes, et les coefficients beaucoup plus grands (cf. *de Marsily* (1981), *Fernandez-Garcia et al.* (2005)). Des exceptions existent cependant, et *Niemann and Rovey* (2009) ont montré que, pour un aquifère peu épais et homogène verticalement, il était possible de mesurer une dispersivité constante à différentes échelles spatiales. Cette très faible dispersivité peut s'expliquer par la très faible tortuosité du sédiment (essentiellement composé de grains grossièrement sphériques de quartz) ou par la vitesse d'écoulement imposée, aussi bien dans les traçages en colonne que lors de l'expérience *in situ*.

Ce paramètre a influencé le choix du solveur et même du logiciel pour la modélisation, la dispersion numérique créée par l'algorithme devenant l'élément décisif dans le choix du modèle à appliquer, un problème connu depuis longtemps (cf. *Bouchard and Lencioni* (1983)). En effet, il était initialement prévu d'utiliser *Hytec* (cf. *van der Lee* (2007)), le logiciel créé au Centre de Géosciences de Mines ParisTech permettant de coupler l'hydrodynamique (calculée par le logiciel *R2D2*, cf. *Lagneau* (2005)) et la géochimie (calculée par le logiciel *Chess*), afin de modéliser le transport réactif en 2 dimensions. Cependant, la méthode des volumes finis utilisée par *R2D2* crée une dispersion numérique égale à deux fois la taille de la maille. Pour une dispersion de $10^{-3}m$, il aurait donc fallu au maximum une longueur de maille de $5.10^{-4}m$, soit un modèle de près de 180 millions de mailles, ce qui dépasse les capacités actuelles d'*Hytec*.

Il reste par ailleurs un paramètre que le modèle ne reproduit pas fidèlement ; il s'agit du taux de restitution du traceur. Il est de 60% dans l'expérience (cf. *Getto* (2003)), il est proche des 100% dans la modélisation. Une tentative de caler le modèle sur le taux de restitution plutôt que sur la porosité efficace, valeur mesurée (au laboratoire et non *in situ*) a été faite, mais le calage n'a pas été possible. Même en limitant au maximum l'influence du puits de pompage, dans les conditions de rabattement observées, la totalité du traceur se retrouve en TS05. On peut alors faire plusieurs hypothèses sur les 40% de traceur non retrouvés :

- La dispersion latérale (par diffusion moléculaire) explique que ces 40% soient passés à côté de TS05. Ce phénomène semble difficile à expliquer avec le modèle proposé, car il ne correspond pas à la dispersion longitudinale minimale observée.
- Les 40% d'iode non retrouvée ont été adsorbés sur de la matière organique. Cette hypothèse, à première vue, ne semble pas pouvoir expliquer l'absence de l'iode sur les prélèvements puisque la majeure partie de la matière organique se présente sous forme de colloïdes pompés avec l'eau de la nappe lors des prélèvements. La technique de mesure de la quantité en iode, non précisée dans le rapport du CEA (filtrage des échantillons ?), laisse cependant la possibilité que de l'iode adsorbée à des colloïdes de matière organique ait été "éliminée" avant la mesure.
- Les 40% d'iode non retrouvée ont été consommés par des bactéries. A notre connaissance, il n'existe aucune étude ayant identifiée la présence de bactéries pouvant consommer l'iode sur le site du Centre de l'Aube. De plus, l'autre traceur de l'eau injecté par le CEA, la fluorescéine, a été retrouvé dans les mêmes proportions, et on ne peut envisager une consommation bactérienne dans ce cas.
- Les 40% de traceur non restitués sont bien passés par TS05 mais c'est la méthode de prélèvement qui n'a pas permis de les récupérer (captage d'une partie de la hauteur de la nappe seulement). Cette hypothèse semble la plus probable, et sera prise en compte dans le calcul de l'estimation de la récupération des traceurs lors de l'expérience à venir.
- L'hétérogénéité du sédiment, et en particulier la présence des filons clastiques observés (cf. paragraphe 1.4.4.4), peut avoir modifié localement la direction de l'écoulement, expliquant ainsi qu'une partie de l'iode n'ait pas rejoint TS05.

5.3.6 Modélisation du transport de colloïdes entre DS70 et DS69

5.3.6.1 Paramètres de la modélisation

L'espèce chimique "iode" est désactivée et des espèce chimiques "colloïdes", "halogène" et "deutérium" sont créées. Comme pour l'iode, on ne définit aucune réaction cinétique ou de sorption, on se place dans le cadre de l'advection pure. Les concentrations initiales définies au niveau du piézomètre d'injection DS70 (maille 1,64,77) sont de 112 319 mg/m^3 pour l'espèce "colloïdes" (ce qui correspond aux 1,357 g qui seront injectés), 1 580 933 mg/m^3 pour l'espèce "halogène" (soit 19,1 g, la quantité prévue pour chacun des deux halogénures à injecter) et 1 mg/m^3 pour le deutérium, afin de tracer une courbe de percée en C/C_0 permettant de calculer facilement le facteur de dilution, qui servira à estimer la quantité d'eau deutérée à injecter, une fois le bruit de fond en D_2O connu. La mesure de la concentration dans la nappe se fait cette fois en DS 69 (maille 1,77,146).

En ce qui concerne la modélisation du transport des nanosphères de polystyrène, le paragraphe 3.3.3.4 a mis en évidence que le temps de percée des colloïdes dépendait de la composition du sédiment, et pouvait varier entre 1/3 et 1 volume poral. La dispersivité passe également de l'échelle millimétrique (celle mesurée pour les traceurs idéaux) à l'échelle pluricentimétrique. Cette donnée est cruciale, car elle détermine le moment où pourront être échantillonnés les colloïdes. Ainsi, la modélisation sera réalisée pour les deux coefficients de "retard" extrêmes (0,34 et 1), et pour les deux bornes de la gamme de dispersivité mesurée (soit 1 mm et 28 mm).

5.3.6.2 Résultats

Le résultat de la simulation pour les colloïdes de polystyrène est présenté sur la figure 5.7, tandis que la figure 5.8 illustre l'avancée du panache de colloïdes dans la nappe pour une percée

s'effectuant à un volume poral et une dispersivité de 1 mm. L'écoulement se fait de la gauche vers la droite, et le pompage en TS05. Enfin, les simulations des courbes de percée du deutérium et de chacun des halogénures injectés sont représentées sur les figures 5.9 et 5.10.

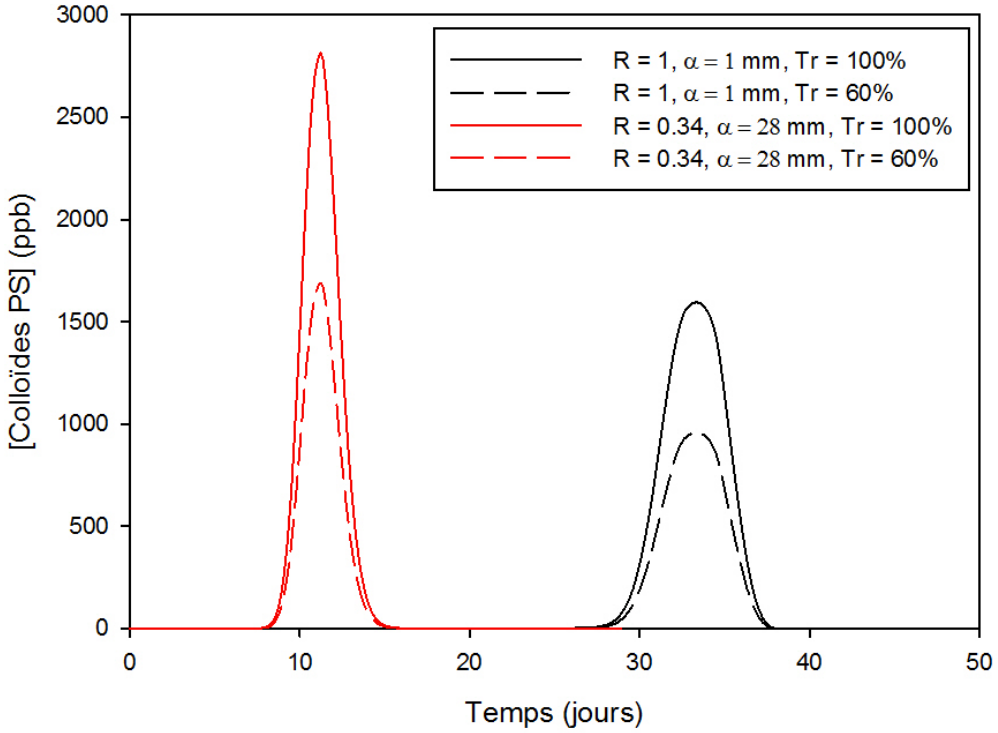


FIGURE 5.7 – Modélisation de la courbe de percée des colloïdes de polystyrène en DS69 pour le traçage DS70-DS69, avec pompage en TS05.

Ce résultat nous permet de valider la faisabilité de l'expérience, même en considérant que seules 60% des nanosphères pourront être récupérées, le seuil de détection des colloïdes de polystyrène dans le fond géochimique de colloïdes d'argile étant de 10 ppb (cf. figure 5.11) et le pic attendu de près de 1 ppm au minimum (960 ppb), soit 100 fois le seuil de détection. La principale difficulté réside dans le fait que l'incertitude sur le coefficient de retard oblige à échantillonner les eaux en DS69 entre $t = 5\ j$ et $t = 50\ j$ pour s'assurer de mesurer la percée des colloïdes de polystyrène.

Pour rappel, les colloïdes organiques, dont la concentration est supérieure à celle des colloïdes argileux dans la nappe (2,4 ppm contre 1 à 10 ppb), ne sont pas détectés par le LIBD du fait de leur taille réduite (1 à 3 nm de diamètre). Leur présence n'est donc pas un paramètre dimensionnant pour la réalisation du traçage colloïdal *in situ*.

Aucun problème n'est non plus à envisager pour la détection des ions iodure et bromure, puisque le pic attendu est de 13,5 ppm (pour un taux de restitution de 60%) alors que le seuil de détection en ICP-MS est de 0,2 ppb (le bruit de fond géochimique de ces éléments, non mesuré sur site, doit préalablement être vérifié). Enfin, la courbe tracée pour le deutérium doit permettre, avec la mesure du bruit de fond géochimique en D_2O, de déterminer la quantité d'eau deutérée à injecter. Elle nous apprend que la solution injectée est diluée 118 fois (C/C_0 au pic = $8,5.10^{-3}$) par rapport à sa concentration dans le puits d'injection. Cette dilution, que n'explique pas la très faible dispersivité du milieu, se justifie par l'influence du pompage en TS05, ressenti en DS69. En effet,

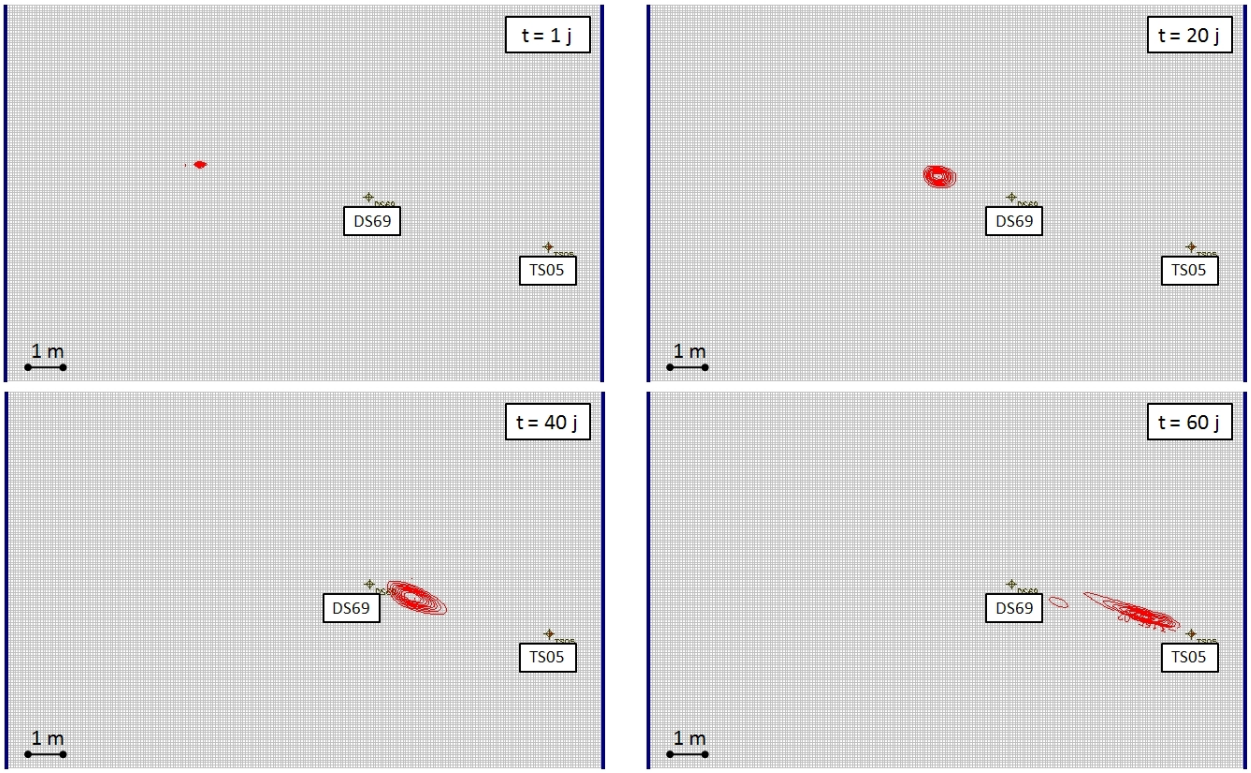


FIGURE 5.8 – Evolution du panache de concentration des colloïdes de polystyrène.

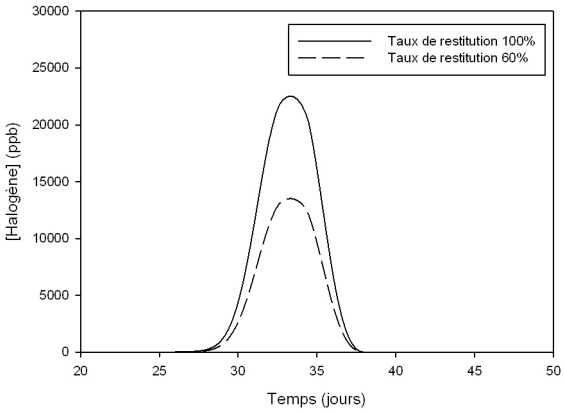


FIGURE 5.9 – Modélisation de la courbe de percée des halogénures en DS69 pour le traçage DS70-DS69, avec pompage en TS05.

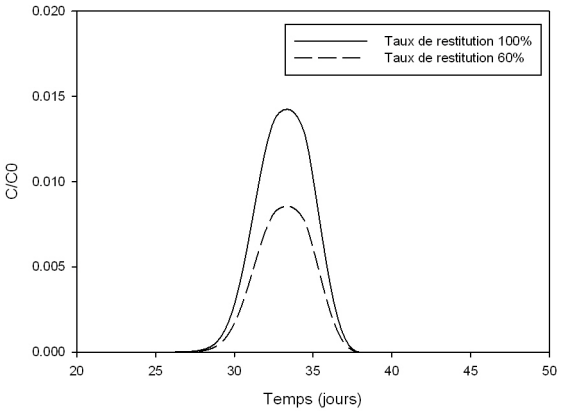


FIGURE 5.10 – Modélisation de la courbe de percée de l'eau deutérée en DS69 pour le traçage DS70-DS69, avec pompage en TS05.

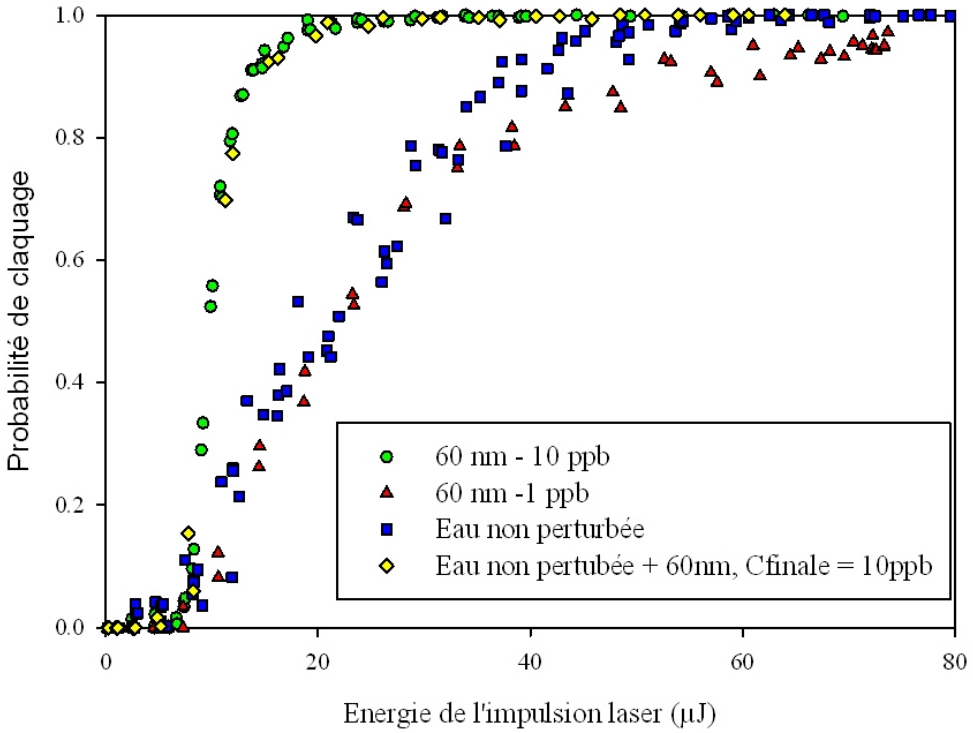


FIGURE 5.11 – Détection de nanosphères de polystyrène de diamètre 60 nm et de concentration 10 ppb dans l'eau de la nappe aptienne.

le pompage augmente le volume d'eau qui circule dans sa zone d'influence, puisqu'il attire vers lui de l'eau qui aurait emprunté une autre ligne de courant sans son influence. Cette eau rabattue vers le pompage ne contenant pas de traceur, elle va diminuer la concentration de celui-ci, et ce d'autant plus qu'on se rapproche du puits de pompage.

5.4 Protocole opératoire

5.4.1 Phase de test préalable au traçage

Avant le lancement du traçage *in situ*, une phase de test préalable a pour but de vérifier plusieurs points :

- Les teneurs en bromure, iodure et D_2O naturellement présents dans l'eau de la nappe aptienne.
- La possibilité de réaliser un pompage de longue durée au débit souhaité (860 L/s), au niveau du puits TS05.
- La possibilité de réaliser les prélèvements au niveau du pompage, en TS05, plutôt qu'en amont (en DS69), pour éviter de passer à côté du front de colloïdes synthétiques, en raison de l'incertitude liée aux variations saisonnières des lignes de courant et aux éventuelles modifications locales de l'écoulement provoquées par les discontinuités observées dans le sédiment aptien (cf. paragraphe 1.4.4.4).

En ce qui concerne ce dernier point, il conditionne donc l'emplacement des prélèvements pendant le traçage. En effet, le fait de pomper l'eau de la nappe à un débit non négligeable ($\approx$ 860 L/s) augmente la concentration en colloïdes naturels dans l'eau, ceux-ci étant arrachés au sédiment par le pompage (cf. *Hubbe* (1984)). Or, seule la concentration colloïdale permet de distinguer la présence des colloïdes de polystyrène. Si cette concentration n'est pas supérieure au bruit de fond des colloïdes naturels, il sera impossible de détecter la percée des colloïdes synthétiques.

Le pompage test doit d'abord établir le régime permanent (attendu au bout de 15-20 jours). Des prélèvements sont alors réalisés en DS69 et TS05 pour vérifier la concentration en colloïdes naturels. Plusieurs cas sont alors envisageables :

- La concentration en colloïdes naturels en TS05 est au moins 10 fois inférieure à la concentration maximale modélisée en colloïdes de polystyrène : les prélèvements pourront être effectués en TS05 pendant le traçage.
- La concentration en colloïdes naturels en TS05 n'est pas 10 fois inférieure à la concentration maximale modélisée en colloïdes de polystyrène **et** la concentration en colloïdes naturels en DS69 est au moins 10 fois inférieure à la concentration maximale modélisée en colloïdes de polystyrène : les prélèvements sont effectués en DS69 pendant le traçage.
- Les concentrations en colloïdes naturels en TS05 et DS69 sont supérieures au dixième des concentrations maximales modélisées en colloïdes de polystyrène : les prélèvements ne peuvent être faits ni en DS69, ni en TS05. Le seul système envisageable avec le dispositif actuellement en place est alors une injection des traceurs en DS44, un pompage en TS05, et un prélèvement en DS70, une solution à valider par le même type de test que celui décrit ici.

Les figures 5.12 à 5.14 présentent les courbes de percée simulées pour les trois types de traceur dans le cas d'un prélèvement au niveau du puits de pompage TS05.

La concentration en ions iodure et bromure attendue au pic est de 115 ppb, toujours largement au-dessus de la limite de détection en ICP-MS de 0,2 ppb. Le facteur de dilution estimé avec la courbe en C/C_0 est de 13 700 (C/C_0 au pic = $7,3.10^{-5}$) et servira également à déterminer la quantité d'eau deutérée à injecter. Cette dilution beaucoup plus importante s'explique par le fait que le prélèvement se fait au niveau du pompage, et donc qu'on échantillonne l'ensemble de l'eau se situant dans la zone d'influence du captage.

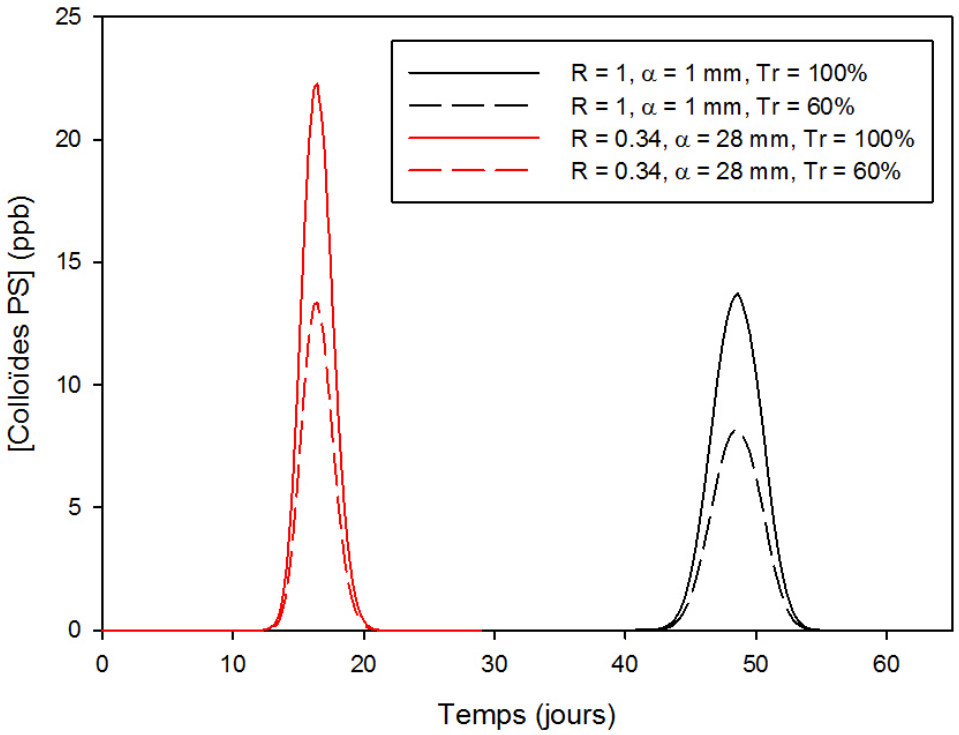


FIGURE 5.12 – Modélisation de la courbe de percée des colloïdes de polystyrène en TS05 pour un traçage DS70-TS05.

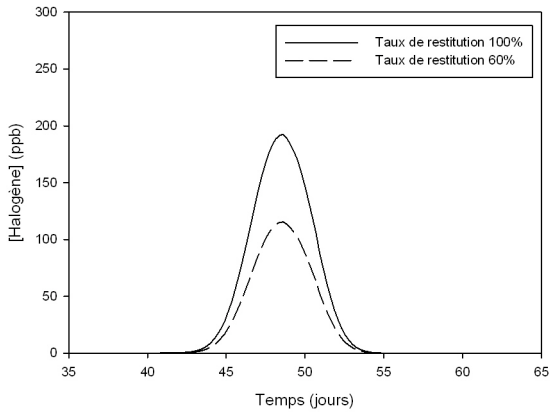


FIGURE 5.13 – Modélisation de la courbe de percée des halogénures en TS05 pour un traçage DS70-TS05.

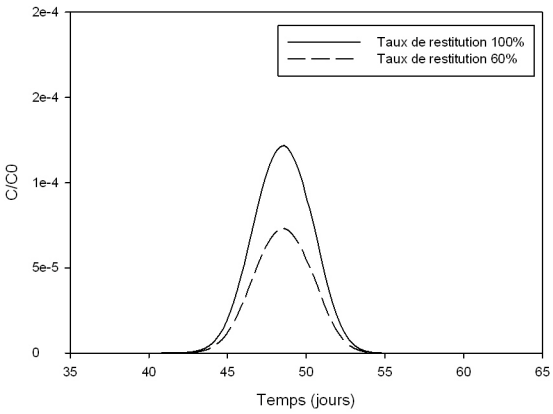


FIGURE 5.14 – Modélisation de la courbe de percée de l'eau deutérée en TS05 pour un traçage DS70-TS05.

La concentration au pic de colloïdes de polystyrène est quant à elle estimée à 8,2 ppb, en se basant sur les 60% de restitution de l'iode lors du traçage réalisé en 2002-2003 entre DS44 et TS05 et sur un coefficient de retard égal à l'unité. C'est de l'ordre de grandeur du bruit de fond en colloïdes naturels dans la nappe, ce qui empêche toute quantification des colloïdes de polystyrène. Même en imaginant une restitution totale des colloïdes, la concentration en colloïdes de polystyrène ne dépasse pas 13,7 ppb, soit à peine au-dessus du bruit de fond colloïdal. Il est donc impossible d'espérer détecter le pic de percée des colloïdes de polystyrène en TS05 avec la quantité actuellement prévue pour l'injection, sous réserve que les estimations soient confirmées, en particulier pour le bruit de fond en colloïdes. Il faudrait *a priori* au moins multiplier par 15 la quantité de colloïdes à injecter (soit 20,355 g de colloïdes) pour espérer un pic à 200 ppb permettant de tracer une courbe de percée expérimentale.

La possibilité de réduire le traçage au doublet DS69-TS05 pour diminuer la dispersion a également été investiguée, mais, même dans ce cas de figure, la concentration au pic de nanosphères de polystyrène est estimée à 16 ppb, soit à peine plus que le seuil de détection de ces colloïdes dans la nappe. Pour minimiser le risque d'effectuer les prélèvements en-dehors de la ligne de courant sur laquelle circulent les traceurs, et devant l'impossibilité de quantifier les colloïdes de polystyrène en les échantillonnant au niveau du pompage, la possibilité de réaliser un nouveau forage, plus près du point de pompage a été investiguée, avec la double contrainte suivante :

- Se rapprocher du forage de pompage pour bénéficier du cône d'appel de celui-ci.
- Rester suffisamment éloigné du pompage pour que la dilution provoquée par l'appel d'eau du pompage soit suffisamment faible pour que la percée des nanosphères de polystyrène soit observable avec une quantité de traceur injecté raisonnable.

La figure 5.15 présente la modélisation de la percée des colloïdes de polystyrène dans ce nouveau piézomètre, qui se situerait 3 m en aval de DS69, et donc 4 m en amont de TS05. Plus près du point de pompage, la concentration en colloïdes devient trop faible pour mesurer la percée des colloïdes de polystyrène au laboratoire (cf. figure 5.16).

Une autre solution envisageable est d'utiliser ce nouveau forage à réaliser comme point d'injection des traceurs, la restitution se faisant alors au point de pompage (TS05). Les résultats de la modélisation (cf. figure 5.17) montrent que, pour mesurer correctement la percée des colloïdes de polystyrène, il faudrait placer ce forage 1 m en amont hydraulique de TS05 pour un pompage à 100 L/h et 3 m en amont de TS05 pour un pompage limité à 10 L/h (concentration au pic > 500 ppb).

5.4.2 Pompage en TS05 et suivi de la piézométrie sur la zone de traçage

Le pompage en TS05 démarre avant l'injection des traceurs, avec un débit de $860 \pm 40\ L/h$ (écart-type mesuré lors de l'expérience de 2002-2003). L'injection des traceurs se fait une fois le niveau piézométrique stabilisé en TS05, DS69 et DS70 (à 2 cm près), c'est-à-dire une fois le régime permanent atteint. L'évolution saisonnière de l'écoulement peut entraîner des modifications du niveau piézométrique qui ne sont pas liées au pompage. Pour vérifier le critère de stabilité, on comparera l'évolution de la piézométrie dans les forages de la zone de pompage à celle d'un forage plus éloigné, en dehors du cône d'influence du pompage (TS04B par exemple).

La modélisation sous *Modflow* en régime transitoire avec les paramètres retenus pour la modélisation du site (perméabilité = $1,6.10^{-5}$ m/s, coefficient d'emmagasinement = 0,035) donnent un régime permanent atteint au bout de 6 jours. Cependant, l'expérience de traçage menée par le

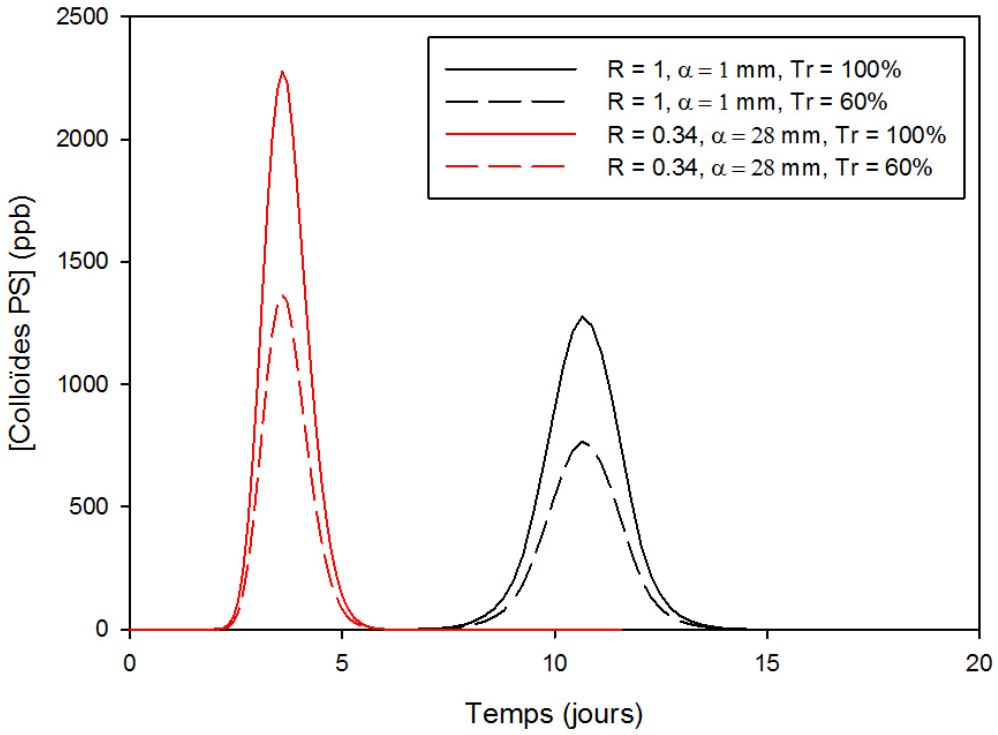


FIGURE 5.15 – Modélisation de la courbe de percée des colloïdes de polystyrène dans le nouveau piézomètre pour un traçage avec injection en DS69 et pompage en TS05.

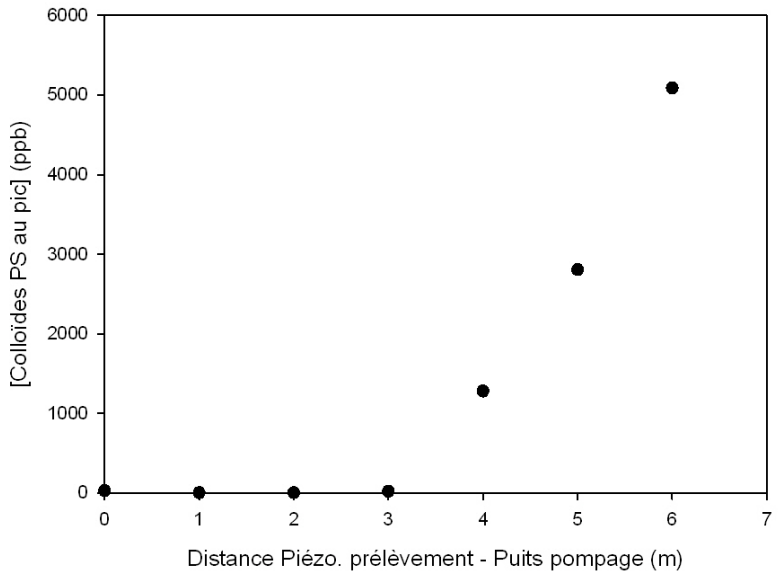


FIGURE 5.16 – Concentration des colloïdes de polystyrène au pic en fonction de la distance à TS05 pour un traçage avec injection en DS69 et pompage en TS05.

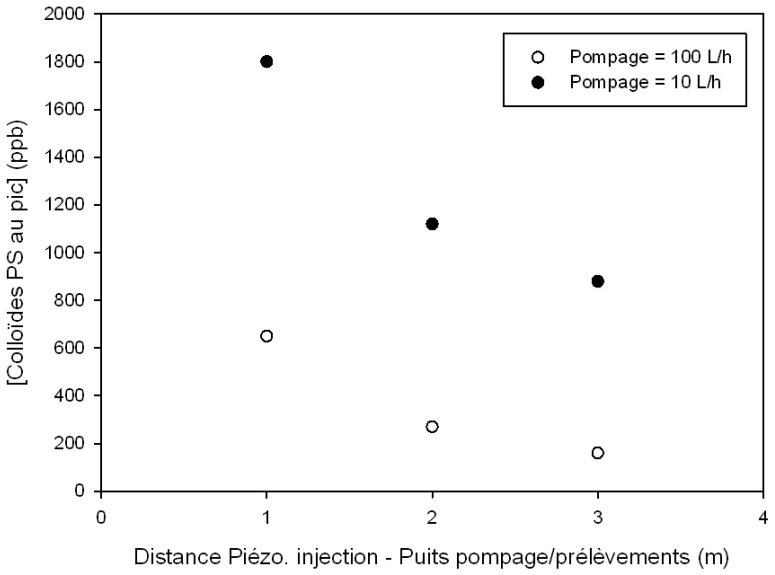


FIGURE 5.17 – Concentration des colloïdes de polystyrène au pic en fonction de la distance à TS05 et du débit de pompage pour un traçage avec injection dans ce nouveau forage et prélèvements et pompage en TS05.

CEA en 2002-2003 montre que le régime permanent n'a pas été atteint avant 15 jours.

Par ailleurs, le suivi de la piézométrie est effectué quotidiennement sur tous les piézomètres de la zone de traçage, i.e. DS43, DS44, DS69, DS70 et TS05, ainsi qu'en DS40, déjà équipé d'un enregistreur.

5.4.3 Injection des traceurs

L'injection de tous les traceurs est faite en deux temps dans le piézomètre DS70. Les colloïdes de polystyrène sont injectés dans un premier temps, puis les sels et l'eau deutérée, après regroupement dans un seul contenant et dissolution préalable des sels pour éviter toute sédimentation. En effet, l'expérience au laboratoire a montré que pour de fortes concentrations en iodure de sodium et bromure de sodium (100 g/L chacun), les colloïdes de polystyrène de 60 nm de diamètre floculaient immédiatement, créant une solution biphasique (cf. figure 5.18). Par contre, lorsque la salinité a eu le temps de diminuer par dilution dans l'eau de la nappe, on n'observe plus cette floculation, la solution est stable dans le temps (cf. figure 5.19). C'est notamment le cas pour une salinité totale de 5 g/L, une valeur atteinte lorsque la solution injectée contenant les traceurs quitte le puits d'injection, soit une journée après l'injection proprement dite.

Les traceurs suivants sont donc injectés :

- Nanosphères de polystyrène $\emptyset$ = 60 nm : 9 flacons de 15 mL à 1% en masse, pour une masse totale de polystyrène de 1,357 g, un jour avant les autres, soit le temps nécessaire au traceur pour quitter le forage d'injection dans les conditions d'écoulement de la nappe. Les traçages en colonne ayant montré que la percée des colloïdes pouvait être anticipée, mais en aucun cas retardée, par rapport aux traceurs conservatifs, le panache colloïdal ne pourra être "rattrapé" par le panache salin.
- Eau deutérée : à déterminer en fonction de la teneur en D_20 naturellement présente dans

FIGURE 5.18 – Floculation des colloïdes de polystyrène de 60 nm de diamètre dans une solution fortement saline.

FIGURE 5.19 – Solution contenant des colloïdes de polystyrène et un fond salin de 5 g/L.

l'eau de la nappe aptienne (on dispose d'un litre de solution à 99,85%).
- Iodure : 25 g d'iodure de sodium, soit 19,1 g d'iodure.
- Bromure : 24,6 g de bromure de sodium, soit 19,1 g de bromure.

L'ajout du cation Na^+ dans les sels contenant les traceurs que sont l'iodure et le bromure peut entraîner un échange cationique avec les colloïdes naturels d'argile mais n'a aucune influence sur les colloïdes de polystyrène. La quantité de sodium injectée est par contre conséquente (11,4 g, ce qui correspond à 1018 L d'eau de nappe ayant la teneur moyenne de 11,2 mg/L enregistrée sur le site).

Une homogénéisation dans DS70 est effectuée avec une pompe refoulant dans le piézomètre à très bas débit. L'utilisation des nanosphères de polystyrène dans plusieurs expériences de traçage en colonne (cf. paragraphe 3.3.3) permet de confirmer qu'il n'y a pas de risque de fractionnement des colloïdes de polystyrène par une pompe péristaltique.

Deux prélèvements sont faits dans le piézomètre DS70, l'un juste avant l'injection des traceurs, l'autre après l'homogénéisation, afin de connaître l'état initial du système (mesure de la concentration des quatre éléments qui servent de traceurs : colloïdes de polystyrène, eau deutérée, iodure et bromure). L'évolution de la concentration en traceurs au point d'injection est également suivie pendant une vingtaine d'heures, à raison d'un échantillon par heure, afin de déterminer la fonction d'entrée du traceur dans le forage.

5.4.4 Prélèvements

Le suivi au niveau du puits d'injection se fera pendant 20 heures (1 analyse toutes les heures) ce qui correspond au temps pour lequel 90% du traceur a quitté le forage d'injection, en se basant sur les résultats du traçage effectué par le CEA (cf. *Getto* (2003)). Les prélèvements en DS69 commencent 5 jours après l'injection des traceurs, à raison d'un prélèvement toutes les 4h, jusqu'à 50 jours après le début de l'expérience, soit des prélèvements à réaliser pendant 45 jours. Au total, on aura donc 290 échantillons disponibles pour l'analyse (20 pour la fonction d'entrée, et 270 au niveau de DS69). Les prélèvements en DS69 sont effectués à l'aide d'un échantillonneur automatique et sont collectés trois fois par semaine. Cela correspond à 17 échantillons à collecter pendant le week-end, le passeur d'échantillons doit donc être choisi en conséquence.

Aucune mesure physico-chimique ne semble nécessaire pendant l'échantillonnage, l'expé-

rience relevant de l'étude du transport de matière pur. Cependant, la conductivité électrique sera mesurée car l'injection de traceurs salins est susceptible d'entraîner une augmentation détectable de ce paramètre, permettant ainsi de détecter sur place et pendant l'expérience le pic de restitution des traceurs.

Le volume d'un échantillon est fixé à 200 mL, soit :
- 40 mL pour la mesure de la concentration en colloïdes de polystyrène au LIBD,
- 40 mL pour la mesure de la concentration en iodure et bromure en ICP-MS,
- 20 mL pour la mesure de la concentration en D_2O par SMRI (Spectrométrie de Masse à Rapport Isotopique),
- 100 mL pour la mesure de la conductivité électrique.

Auxquels il conviendra d'ajouter 50 à 100 mL (soit un volume total de 250 à 300 mL) pour le rinçage des flacons en plastique (pour les colloïdes et les anions) et en verre (pour D_2O).

En cas d'arrêt du pompage lié à un problème quelconque, le modèle sera réajusté pour reproduire au mieux l'expérience, afin que les prélèvements soient réalisés au bon moment. Par contre, si un arrêt intervient au moment de la percée des traceurs, il n'y aura pas de possibilité de correction et il faudra en tenir compte dans l'interprétation des résultats.

L'échantillonnage est effectué de manière à perturber le moins possible les prélèvements. En effet, lors du pompage réalisé en décembre 2007 à un débit compris entre 0,5 et 1 L/min, une concentration en colloïdes d'argile de 1 ppm (soit de l'ordre de grandeur du sommet du pic attendu de colloïdes de polystyrène, rendant impossible la détection de ceux-ci au LIBD) a été mesurée. Par comparaison, le prélèvement effectué au bailer ne contenait que 1 ppb de colloïdes d'argile. Cependant, le bailer ne permet de prélever que la partie supérieure de l'eau du piézomètre et les crépines par lesquelles passent les colloïdes de polystyrène peuvent être en-dessous de ce niveau. C'est pourquoi est utilisée une pompe péristaltique avec tube immergé ou une mini-pompe immergée laissée sur place et qu'on fait tourner au débit minimum pour récupérer les 200 mL à chaque prélèvement (avec éventuellement un prélèvement étagé sur toute la hauteur de la nappe grâce à plusieurs tuyaux connectés à la pompe péristaltique). Avant le début du traçage, les trois méthodes sont testées au même moment et au même endroit par le prélèvement d'un échantillon d'eau "dans les conditions du traçage". Les échantillons tests (un par méthode de prélèvement) sont analysés au LIBD afin de déterminer la méthode qui permettra d'obtenir les meilleurs résultats expérimentaux.

Par précaution, les prélèvements sont effectués de manière à remplir au maximum de la contenance les flacons. Aucun conservateur n'est ajouté, mais les échantillons sont maintenus au froid (4°C). Ces conditions permettent de garantir au mieux la représentativité de l'échantillonnage.

La possibilité de réaliser des prélèvements complémentaires en TS05 est également étudiée avant le début de l'expérience de traçage. En théorie, en se basant sur les prélèvements d'eau effectués en 2007 (bruit de fond en colloïdes de 1 ppm pour un pompage entre 0,5 et 1 L/min), le pompage en TS05 ne permet pas d'observer les colloïdes de polystyrène (impossibles à distinguer des colloïdes d'argiles au LIBD) sauf à augmenter la quantité de nanosphères de polystyrène injectée. En effet, la quantité de colloïdes d'argiles arrachée au sédiment lors du pompage est trop importante. Cependant, l'observation de la courbe de percée des colloïdes de polystyrène en TS05 présente une plus-value scientifique et il est facile, au moment des prélèvements tests en DS69 avant le début de l'expérience, de réaliser un prélèvement en condition de pompage en TS05 pour vérifier s'il est utile ou non de procéder à des prélèvements en TS05 au cours de l'expérience.

5.4.5 Analyses

5.4.5.1 Colloïdes de polystyrène

La mesure des concentrations en colloïdes de polystyrène se fait par la technique du LIBD (seuil de détection et résolution = 100 ppt, bruit de fond en colloïdes d'argile dans le prélèvement d'eau de décembre 2007 = 1 ppb). Le bruit de fond en colloïdes d'argile est déterminé avant le début de l'expérience et considéré comme constant. Par conséquent, tout ce qui dépasse le bruit de fond est assimilé à des colloïdes de polystyrène. L'expérience (cf. figure 5.11) a montré que la concentration en colloïdes de polystyrène était effectivement mesurable avec le LIBD pour une concentration 10 fois supérieure au bruit de fond.

5.4.5.2 Halogènes et Deutérium

La mesure des concentrations en iodure et bromure est effectuée par ICP-MS (seuil de détection = 0,2 ppb). La mesure de la concentration en deutérium est quant à elle effectuée par Spectrométrie de Masse à Rapport Isotopique (SMRI), avec un seuil de mesure pour un δD compris entre +50‰ et +400‰, une gamme *a priori* atteignable (la validation de la quantité de deutérium à injecter se fera une fois le bruit de fond déterminé).

5.5 Conclusion et perspectives

La modélisation de l'hydrodynamique locale sur la zone du traçage *in situ* à réaliser a été effectuée avec le logiciel *Processing Modflow*, en utilisant les données acquises par le CEA en 2002-2003 (cf. *Getto* (2003)) pour caler le modèle. Malgré plusieurs difficultés (dispersion très faible, rayon d'action du puits difficile à reproduire), le système a pu être reproduit fidèlement et calé, permettant ainsi l'extrapolation à l'expérience de traçage prévue.

Le travail de modélisation permet de valider la faisabilité d'un traçage *in situ* de particules colloïdales, sous certaines conditions :

- Le bruit de fond en colloïdes d'argile doit être sensiblement le même que celui mesuré dans le prélèvement effectué en décembre 2007, soit 1 à 10 ppb.
- L'écoulement doit être précisément orienté comme le prévoit le modèle, afin d'être sûr que les traceurs traverseront le piézomètre DS69 et pourront y être prélevés. Cette hypothèse étant peu probable, le modèle devra donc être ajusté aux conditions d'écoulement observées juste avant le début du traçage pour vérifier sa faisabilité et les courbes de percée attendues.
- Le rayon d'action réel du pompage en TS05 doit être au moins aussi important que lors de l'expérience de traçage réalisée par le CEA en 2002-2003.

Si ces conditions sont réunies, rien ne s'oppose au bon déroulement de l'expérience et à la récupération des traceurs, à tout le moins dans les proportions observées en 2002-2003 (taux de restitution de 60%). Pour plus de sécurité, on peut envisager de réaliser le traçage en deux temps :

- Injection des traceurs de l'eau (D_2O, I^- et Br^-) dans un premier temps pour valider le modèle et la possibilité d'effectuer les prélèvements en amont du puits de pompage.
- Injection du traceur colloïdal (et de nouveaux traceurs de l'eau) dans un second temps, en réalisant l'expérience pendant la période estivale, où les conditions hydrodynamiques sont généralement plus stables en raison des faibles précipitations.

Néanmoins, le retour d'expérience sur les traçages *in situ* montrent qu'il existe une probabilité non négligeable de ne pas retrouver les traceurs dans les forages intermédiaires entre le point d'injection et le point de pompage. Dans le cas de la nappe aptienne, cette probabilité est d'autant plus élevée que la dispersivité est très faible (centimétrique à l'échelle du traçage) et qu'il existe une incertitude sur la direction précise de l'écoulement du fait de la présence de filons clastiques (cf. paragraphe 1.4.4.4). Pour augmenter les chances de réussite de l'expérience, la meilleure solution serait de réaliser un nouveau forage en amont hydraulique de TS05, à une distance comprise entre 1 et 3 m suivant le débit de pompage souhaité. Ce forage serait utilisé pour l'injection des traceurs et la restitution se ferait au niveau du pompage, en TS05. La question se pose cependant du bruit de fond colloïdal dans le puits de pompage. Une autre solution alternative serait donc d'utiliser le doublet injection en DS69 - pompage en TS05, avec une restitution du traceur dans un nouveau forage intermédiaire, le plus proche possible de TS05, mais suffisamment loin pour que la dilution et le bruit de fond colloïdal ne soient pas trop élevés.

Les traçages *in situ* de colloïdes étant particulièrement rares et complexes (notamment à cause du bruit de fond colloïdal dans la nappe), ce travail préparatoire basé sur une modélisation fine de la zone de traçage a été nécessaire pour établir la faisabilité de l'expérience. De plus, la très faible dispersivité et l'impossibilité de prélever le traceur colloïdal au niveau du pompage pour des questions de dilution et de bruit de fond en colloïdes naturels rendent la prise en compte des variations saisonnières de la nappe cruciales. Ainsi, le modèle devra être ajusté aux conditions hydrodynamiques contemporaines juste avant le début de l'expérience de traçage *in situ*.

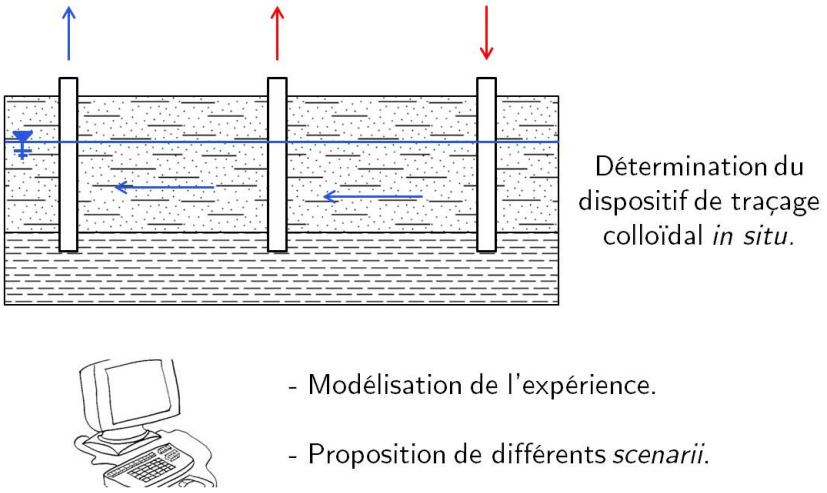


FIGURE 5.20 – Synthèse des données acquises dans le chapitre 5.

Le tableau 5.2 résume les différents *scenarii* envisagés et la figure 5.20 synthétise schématiquement les données présentées dans ce dernier chapitre.

Traceur	Quantité	Piézomètre injection	Piézomètre prélèvement	Puits pompage	Débit pompage	Conditions de réussite de l'expérience
Iodure	25g NaI	Suivant le scénario choisi pour les colloïdes de polystyrène.				Pas de problème envisagé.
Bromure	24,6 g NaBr					
Eau deutérée	A déterminer en fonction du bruit de fond.					
Colloïdes PS	135 mL	DS70	DS69	TS05	860 L/h	Bruit de fond colloïdal < 50 ppb en DS69. Ecoulement parfaitement conforme à la modélisation.
Colloïdes PS	2025 mL	DS70	TS05	TS05	860 L/h	Bruit de fond colloïdal < 10 ppb en TS05.
Colloïdes PS	135 mL	DS69	Nouveau forage	TS05	860 L/h	Bruit de fond colloïdal < 50 ppb au prélèvement. Nouveau forage à 4m en amont de TS05. Ecoulement parfaitement conforme à la modélisation
Colloïdes PS	135 mL	Nouveau forage	TS05	TS05	100 L/h	Bruit de fond colloïdal < 30 ppb en TS05. Nouveau forage à 1m en amont de TS05.
Colloïdes PS	135 mL	Nouveau forage	TS05	TS05	10 L/h	Bruit de fond colloïdal < 50 ppb en TS05. Nouveau forage à 2 ou 3m en amont de TS05.

TABLEAU 5.2 – Synthèse des différents *scenarii* envisagés pour le traçage colloïdal *in situ*.

Conclusions et perspectives

Le Centre de Stockage de déchets de Faible et Moyenne Activité assure le confinement de la radioactivité grâce à trois barrières distinctes, la dernière d'entre elles étant la formation géologique sur laquelle reposent les ouvrages du centre. Cette étude avait pour objectif de déterminer le comportement d'un élément d'intérêt, l'Uranium(VI), dans la nappe phréatique des sables de l'Aptien supérieur qui constitue cette troisième barrière. En particulier, le rôle des colloïdes, vecteurs connus de radioéléments et toxiques chimiques et détectés par *Montavon* (2004) a été investigué, en respectant l'organisation suivante :

- Caractérisation des différentes phases du système : eau, sédiment et colloïdes.
- Evaluation de la mobilité des colloïdes dans le milieu géologique par des expériences au laboratoire.
- Caractérisation des interactions Uranium(VI) - Colloïdes et Uranium(VI) - Sédiment et création d'un modèle de géochimie capable de reproduire les conditions du site.
- Estimation de la mobilité des colloïdes et de l'Uranium(VI) dans les conditions du site.

La caractérisation du système par un prélèvement d'eau et de sédiment aptien a montré une bonne corrélation avec les observations précédemment réalisées sur le site, assurant d'une bonne représentativité des échantillons étudiés. L'analyse du sédiment a confirmé la présence de deux phases principales distinctes : une phase non argileuse essentiellement composée de quartz (95% du sédiment en moyenne), et une phase argileuse, qu'une étude poussée a permis d'identifier comme étant très majoritairement de la glauconite (5% du sédiment en moyenne), un point sur lequel les informations disponibles divergeaient. Enfin, une fraction très minoritaire d'oxy-hydroxydes de fer (moins de 1% du sédiment) a été identifiée et prise en compte dans l'étude de la rétention de l'Uranium(VI) compte-tenu de la forte affinité des oxy-hydroxydes de fer pour l'ion uranyle. Mais le principal apport du travail de caractérisation du système est l'analyse fine de la fraction colloïdale réalisée, qui a mis en évidence deux types de colloïdes dans la nappe aptienne grâce à des techniques particulières (ESI-MS, spectroscopie MEEF, LIBD) :

- des colloïdes d'argile, de même nature que l'argile de la phase minérale, d'environ 60 nm de diamètre et 1 ppb de concentration,
- des colloïdes de Matière Organique Naturelle, formant un mélange composé d'acides fulviques et humiques, et avec une teneur moyenne de 2,4 ppm.

Des expériences de traçage en colonne, réalisées à la fois sur des échantillons carottés et des échantillons de sédiment reconstitué, avec des traceurs idéaux (HTO et ^{36}Cl), ont permis de déterminer les paramètres hydrodynamiques des sables aptiens, et leur variation avec la teneur en argile : la porosité cinématique, comprise entre 0,2 et 0,3, est d'autant plus grande que la teneur en argile est faible. A l'inverse, la dispersivité, millimétrique, augmente avec la quantité d'argile présente dans le sédiment. La taille des pores et donc le seuil de filtration du sédiment ont été déterminés par la microtomographie à rayons X, la méthode BJH et des traçages colloïdaux en co-

lonne. Si les deux premières méthodes n'ont permis qu'un encadrement large du diamètre poral, les traçages de nanosphères de polystyrène ont permis de déterminer que le seuil de coupure du sédiment se situait entre 70 et 100 nm de diamètre. Ce résultat montre que les colloïdes d'argile (les plus gros), dont le diamètre a été estimé à 60 nm, sont physiquement mobilisables dans la nappe aptienne.

Le modèle géochimique créé à partir de la littérature (cf. *Davis* (2001), *Missana et al.* (2003b), *Bradbury and Baeyens* (2009a), *Bradbury and Baeyens* (2009b) et *Milne et al.* (2003)) et des expériences de rétention en batch de l'Uranium(VI) sur les différentes phases du système a permis de mettre en évidence que, dans les conditions du site, et même pour une concentration maximale, l'influence des colloïdes d'argile sur la spéciation de l'Uranium(VI) était négligeable. A l'inverse, la forte affinité de l'uranyle pour les acides fulviques et humiques pourrait permettre aux colloïdes organiques de jouer un rôle dans la spéciation de l'Uranium(VI), même si l'application du modèle proposé aux conditions du site suggère que la concentration en substances humiques est trop faible pour mobiliser une fraction non négligeable de l'Uranium(VI).

Enfin, une modélisation hydrodynamique fine du site a été réalisée afin de dimensionner une expérience de traçage *in situ* de nanosphères de polystyrène de 60 nm de diamètre. L'objectif de cette expérience est de valider à l'échelle du site le seuil de filtration du sédiment, et de vérifier que les colloïdes d'argile caractérisés peuvent effectivement migrer dans la nappe aptienne.

En conclusion, ce travail a caractérisé les colloïdes présents dans la nappe aptienne et démontré leur mobilité, qu'il s'agisse des colloïdes organiques ou des colloïdes d'argile. L'étude géochimique dans les conditions du site a démontré que ces derniers ne jouent aucun rôle dans la spéciation de l'Uranium(VI), et ne sont donc pas des vecteurs potentiels de ce dernier. Les colloïdes organiques ont une forte affinité pour les ions uranyle, et sont donc potentiellement en mesure d'accélérer le transport de l'Uranium(VI), même si leur concentration semble trop faible pour observer un réel impact en première approximation.

Par ailleurs, cette thèse ouvre de nombreuses perspectives, tant pour compléter le travail réalisé avec l'Uranium(VI) que pour l'étendre à d'autres éléments d'intérêt étudiés sur le site, tels que le sélénium ou le chrome. Ainsi, le chapitre 4 évoque la présence de complexes ternaires quartz-uranyle-carbonate et glauconite-uranyle-carbonate, nécessaires pour modéliser correctement les systèmes correspondants. Or, si de tels complexes ont été caractérisés par spectroscopie FTIR et EXAFS sur les surfaces de la ferrihydrite, de l'hématite et du dioxyde de titane (cf. *Davis* (2001), *Waite et al.* (1994), *Lieser and Thybusch* (1988)), leur existence reste à démontrer à la surface du quartz et de la glauconite. De même, l'existence d'un éventuel complexe ternaire goethite-uranyle-carbonate nécessiterait d'être étudié pour éventuellement l'intégrer au modèle de *Missana et al.* (2003b) décrivant la complexation de l'uranyle sur la goethite. Le modèle de sorption de l'uranyle sur la glauconite pourrait également être amélioré en prenant en compte la répartition des surfaces basale et latérale dans les calculs de densité de sites.

D'autre part, la mobilité de l'Uranium(VI) en présence de colloïdes nécessite d'être validée par des expériences de traçage en colonne d'Uranium(VI) dans le sédiment aptien en présence d'acides fulviques et humiques, ainsi qu'en présence de colloïdes d'argile. L'intégration du modèle de géochimie dans le code de transport réactif *Hytec* permettra de comparer les résultats expérimentaux à la prédiction, et de vérifier si d'autres phénomènes interviennent dans le processus de rétention-mobilisation de l'Uranium(VI), en particulier les aspects cinétiques de la complexation de surface. Cependant, techniquement, ces expériences ne sont pas aisées à réaliser, pour des raisons distinctes :

- Les colloïdes d'argile ont tendance à colmater les frittés utilisés en pied et en sommet de colonne en formant des agrégats, contrairement aux nanosphères de polystyrène utilisées pour simuler leur comportement hydrodynamique.
- Afin de déterminer l'impact maximal des colloïdes organiques, il a été décidé de travailler à la concentration maximale en matière organique mesurée dans l'eau du site. Or, cette teneur est 4 fois supérieure à celle mesurée dans l'échantillon prélevé en décembre 2007 et nécessite la concentration d'un grand volume d'eau du site pour disposer d'un volume d'eau synthétique suffisant pour réaliser l'expérience de traçage avec la bonne concentration en matière organique. Un second prélèvement d'eau avait été réalisé en juillet 2009 à l'extérieur du site, dans une zone boisée, mais, contrairement à ce qui était espéré, la teneur en matière organique dans ce prélèvement était encore plus faible que dans le prélèvement réalisé en décembre 2007 (1 ppm contre 2,4 ppm), rendant impossible la préparation de la solution nécessaire à la réalisation du traçage en colonne.

En outre, en utilisant l'important réseau piézométrique du site, plusieurs études pourraient être menées pour affiner l'étude de l'impact des colloïdes sur la mobilisation de l'Uranium(VI) *in situ*. Ainsi, une étude de la taille et de la concentration des colloïdes d'argile dans la nappe en fonction de la conductivité électrique permettrait de déterminer la force ionique à partir de laquelle les colloïdes s'agrègent en particules trop grosses pour circuler dans le sédiment aptien. La conductivité électrique étant un paramètre facilement mesurable, on pourrait ainsi avoir à tout instant une cartographie des zones du site pour lesquelles les colloïdes d'argile sont mobilisables. De même, l'influence des carbonates sur la spéciation de l'Uranium(VI) a été mise en évidence au chapitre 4. Une étude de la corrélation entre la concentration en Uranium(VI) dans la phase aqueuse et la teneur en carbonates de la nappe serait donc également intéressante dans la perspective d'évaluer au mieux la mobilité de l'uranyle sur le site.

Enfin, le dimensionnement par une modélisation hydrodynamique fine réalisé au chapitre 5 permet aujourd'hui la réalisation d'une expérience de traçage colloïdal *in situ* devant démontrer la mobilité des colloïdes d'argile sur le site, une expérience relativement rare.

Bibliographie

Abdelouas, A., W. Lutze, and E. Nuttall, Chemical reactions of uranium in groundwater at a mill tailings site, *Journal of Contaminant Hydrology*, *34*, 343–361, 1998.

Ahfir, N.-D., H. Q. Wang, A. Benamar, A. Alem, N. Massei, and J.-P. Dupont, Transport and deposition of suspended particles in saturated porous media : hydrodynamic effect, *Hydrogeology Journal*, *15*, 659–668, 2007.

Allison, J., D. Brown, and K. Novo-Gradac, MINTEQA2/PRODEF2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems : Version 3.0 User's Manual, *Tech. Rep. EPA/600/3-91/021*, US Environmental Protection Agency (Etats-Unis), 1991.

Almaric, and Baranger, Centre de l'Aube - Mesures expérimentales de coefficients de partage (Kd) des ions Niobium, Palladium, Uranium et Zirconium sur un échantillon de sable et d'eau du site, *Tech. Rep. ESI.RP.0ANT.97.064.A*, Andra (France), 1997.

Altmann, S., Centre de Stockage de l'Aube - Modélisation de la spéciation des radionucléides (et du partage solution/solide en particulier) dans les eaux souterraines du centre de stockage, *Tech. Rep. 630 RP BRG 92-010*, BRGM - Andra (France), Juillet, 1993.

Altmann, S., Centre de Stockage de l'Aube Soulaines-Dhuys (Aube) - Suivi physico-chimique des eaux souterraines du CSA - Récapitulatif annuel 1993, *Tech. Rep. 630 RP BRG 94-009*, Antea - Andra (France), 1994a.

Altmann, S., Centre de Stockage de l'Aube Soulaines-Dhuys (Aube) - Mesures expérimentales de coefficients de partage (Kd) sur des échantillons de sable du CSA en utiliant les eaux pompées sur le site, *Tech. Rep. 630 RP BRG 94-018*, Antea - Andra (France), 1994b.

Altmann, S., and C. Kervevan, Centre de Stockage de l'Aube - Construction d'un simulateur couplé Géochimie-Transport pour estimer la migration potentielle de radioéléments au voisinage d'un stockage de déchets radioactifs, *Tech. Rep. 630 RP ANT 94-029*, Antea - Andra (France), 1994.

Altmann, S., and I. Le Hecho, Centre de l'Aube - Détermination expérimentale et modélisation numérique des réactions d'adsorption de 3 analogues de radioéléments (Cs^+, Sr^{2+} et MoO_4^{2-}) sur un échantillonnage de sable aptien prélevé dans l'aquifère, *Tech. Rep. ESI RP O ANT 96-082*, Antea - Andra (France), 1997.

Anastasiou, M., T. Hasapis, T. Zorba, E. Pavlidou, K. Chrissafis, and K. M. Paraskevopoulos, TG-DTA and FTIR analyses of plasters from byzantine monuments in Balkan region. Comparative study., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *84*, 27–32, 2006.

Andra, Centre de Stockage de l'Aube (INB 149) - Rapport De Sûreté, *Tech. Rep. SUR RP AEES 04-0019/A*, Andra (France), volume II, Chap. 1, 4 et 8 & Volume III, Chap. 4, 2004.

Andra, http ://www.andra.fr, 2011.

Arda, D., J. Hizal, and R. Apak, Surface complexation modelling of uranyl adsorption onto kaolinite based clay minerals using FITEQL 3.2, *Radiochimica Acta*, *94*, 835–844, 2006.

Arnold, T., T. Zorn, H. Zänkeranker, G. Bernhard, and H. Nitsche, Sorption behavior of U(VI) on phyllite : experiments and modeling, *Journal of Contaminant Hydrology*, *47*, 219–231, 2001.

Artinger, R., B. Kienzler, W. Schuessler, and J. Kim, Effects of humic substances on the ^{241}Am migration in a sandy aquifer : batch and column experiments with Gorleben groundwater/sediment systems, *Journal of Contaminant Hydrology*, *35*, 261–275, 1998.

Artinger, R., T. Rabung, J. Kim, S. Sachs, K. Schmeide, K. Heise, G. Bernhard, and H. Nitsche, Humic colloid-borne migration of uranium in sand columns, *Journal of Contaminant Hydrology*, *58*, 1–12, 2002.

Azdani, S., Extraction et concentration des substances humiques à partir d'échantillons d'eau naturels, *Tech. Rep. REC SAB2 P6*, Subatech (France), 2007.

Barthélémy, Y., J. Lavie, M. Lebreton, and M. Normand, Centre de l'Aube - Révision du modèle hydrodynamique de la nappe des sables aptiens - Calcul des Niveaux des Plus Hautes Eaux (NPHE) - Tome I (Texte), *Tech. Rep. ESI RP 0ANT 98-043*, Antea - Andra (France), 1998a.

Barthélémy, Y., J. Lavie, M. Lebreton, and M. Normand, Centre de l'Aube - Révision du modèle hydrodynamique de la nappe des sables aptiens - Calcul des Niveaux des Plus Hautes Eaux (NPHE) - Tome III (Annexes), *Tech. Rep. ESI RP 0ANT 98-043*, Antea - Andra (France), 1998b.

Bear, J., *Dynamics of Fluids in Porous Media*, Dover, 1988.

Benedetti, M. D. F., W. H. van Riemsdijk, L. K. Koopal, D. G. Kinniburgh, D. C. Goody, and C. J. Milne, Metal ion binding by natural organic matter : From the model to the field, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *60*, 2503–2513, 1996.

Bergaya, F., B. Theng, and G. Lagaly, *Handbook of Clay Science*, vol. 1, 1246 pp., Elsevier Science, 2006.

Berthoud, T., P. Decambox, B. Kirsch, P. Mauchien, and C. Moulin, Direct Uranium Trace Analysis In Plutonium Solutions By Time-Resolved Laser-Induced Spectrofluorometry, *Analytical Chemistry*, *60*, 1296–1299, 1988.

Berthoud, T., P. Decambox, B. Kirsch, P. Mauchien, and C. Moulin, Direct Determination Of Traces Of Lanthanide Ions In Aqueous-Solutions By Laser-Induced Time-Resolved Spectrofluorimetry, *Analytica Chimica Acta*, *220*, 235–241, 1989.

Bidoglio, G., I. Grenthe, P. Qi, P. Robouch, and N. Omenetto, Complexation of Eu and Tb with fulivic acids as studied by time -resolved laser-induced fluorescence, *Talanta*, *38*, 999–1008, 1991a.

Bidoglio, G., N. Omenetto, and P. Robouch, Kinetic-Studies of Lanthanide Interactions with Humic Substances by Time Resolved Laser-Induced Fluorescence, *Radiochimica Acta*, *52*, 57–63, 1991b.

Bitea, C., C. Walther, J. I. Kim, H. Geckeis, T. Rabung, F. J. Scherbaum, and D. G. Cacuci, Time-resolved observation of ZrO_2-colloid agglomeration, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, *215*, 55–66, 2003.

Blanc, P., O. Legendre, and E. C. Gaucher, Estimate of clay minerals amounts from XRD pattern modeling : The Arquant model, *Physics and Chemistry of the Earth*, *32*, 135–144, 2007.

Bouchard, J., and P. Lencioni, Simulation du transport de polluant dans les nappes à faible diffusion numérique, in *Relation of Groundwater quantity and Quality (Proceedings of the Hamburg Symposium)*, 1983.

Bradbury, M., and B. Baeyens, Sorption modelling on illite Part I : Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *73*, 990–1003, 2009a.

Bradbury, M., and B. Baeyens, Sorption modelling on illite. Part II : Actinide sorption and linear free energy relationships, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *73*, 1004–1013, 2009b.

Bradbury, M. H., and B. Baeyens, A General Application of Surface Complexation to Modeling Radionuclide Sorption in Natural Systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, *158*, 364–371, 1993.

Bradbury, M. H., and B. Baeyens, Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite : Physico-chemical characterisation and geochemical modelling, *Tech. Rep. PSI Bericht Nr. 02-10*, Paul Scherrer Institut - Waste Management Laboratory (Suisse), 2002.

Bradbury, M. H., and B. Baeyens, Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite : Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *69*, 875–892, 2005a.

Bradbury, M. H., and B. Baeyens, Experimental measurements and modeling of sorption competition on montmorillonite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *69*, 4187–4197, 2005b.

Brunauer, S., P. Emmett, and E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, *60*, 309–319, 1938.

Bryselbout, C., Suivi physico-chimique des eaux du Centre de Stockage de l'Aube, 2006.

Bryselbout, C., and A.-C. Philippot, Centre de l'Aube - Recherche de l'origine des éléments toxiques et indésirables métalliques ou métalloïdes mesurés dans les eaux du bassin d'orage, *Tech. Rep. ENV RP AEES 02-045*, Andra (France), 2003.

Bundschuh, T., R. Knopp, and J. Kim, Laser-induced breakdown detection (LIBD) of aquatic colloids with different laser systems, *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, *177*, 47–55, 2001a.

Bundschuh, T., J.-I. Yun, and R. Knopp, Determination of size, concentration and elemental composition of colloids with laser-induced breakdown detection/spectroscopy (LIBD/S), *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, *371*, 1063–1069, 2001b.

Burdige, D. J., S. W. Kline, and W. Chen, Fluorescent dissolved organic matter in marine sediment pore waters, *Marine Chemistry*, *89*, 289–311, 2004.

Cances, B., M. Ponthieu, M. Castrec-Rouelle, E. Aubry, and M. F. Benedetti, Metal ions speciation in a soil and its solution : experimental data and model results, *Geoderma*, *113*, 341–355, 2003.

Catalano, J. G., and G. E. Brown, Uranyl adsorption onto montmorillonite : Evaluation of binding sites and carbonate complexation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *69*, 2995–3005, 2005.

Chardon, E. S., D. Bosbach, N. D. Bryan, I. C. Lyon, C. Marquardt, J. Römer, D. Schild, D. J. Vaughan, P. L. Wincott, R. A. Wogelius, and F. R. Livens, Reactions of the feldspar surface with metal ions : Sorption of Pb(II), U(VI) and Np(V), and surface analytical studies of reaction with Pb(II) and U(VI), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *72*, 288–297, 2008.

Chiang, W.-H., *3D-Groundwater Modeling with PMWIN : A Simulation System for Modeling Groundwater Flow and Transport Processes*, Springer, 2005.

Chilès, J.-P., and P. Delfiner, *Geostatistics : Modeling Spatial Uncertainty*, John Wiley & Sons Ltd, 1999.

Chisholm-Brause, C., J. Berg, K. Little, R. Matzner, and D. Morris, Uranyl sorption by smectites : spectroscopic assessment of thermodynamic modeling, *Journal of Colloid and Interface Science*, *277*, 366–382, 2004.

Claret, F., T. Schafer, T. Rabung, M. Wolf, A. Bauer, and G. Buckau, Differences in properties and Cm(III) complexation behavior of isolated humic and fulvic acid derived from Opalinus clay and Callovo-Oxfordian argillite, *Applied Geochemistry*, *20*, 1158–1168, 2005.

Clausen, L., and I. Fabricius, BET Measurements : Outgassing of Minerals, *Journal of Colloid and Interface Science*, *227*, 7–15, 2000.

Claveranne-Lamolère, C., G. Lespes, S. Dubascoux, J. Aupiais, F. Pointurier, and M. Potin-Gautier, Colloidal transport of uranium in soil : Size fractionation and characterization by field-flow fractionation-multi-detection, *Journal of Chromatography A*, *1216*, 9113–9119, 2009.

Coble, P. G., Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy, *Marine Chemistry*, *51*, 325–346, 1996.

Coble, P. G., C. E. D. Castillo, and B. Avril, Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon, *Deep-Sea Research II*, *45*, 2195–2223, 1998.

Crançon, P., Migration de l'Uranium dans un podzol - Le rôle des colloïdes dans la zone non saturée et la nappe : application aux landes de Gascogne, Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier Grenoble 1 (France), 2001.

Crançon, P., and J. van der Lee, Speciation and mobility of uranium(VI) in humic-containing soils, *Radiochimica Acta*, *91*, 673–679, 2003.

Crançon, P., E. Pili, and L. Charlet, Uranium facilitated transport by water-dispersible colloids in field and soil columns, *Science of the Total Environment*, *408*, 2118–2128, 2010.

Cromières, L., Sorption d'éléments lourds (U(VI), Np(V), Th(IV), Am(III), Co(II), Cs(I), I(-I)) sur des colloïdes d'hématite. Proposition de mécanismes réactionnels, Ph.D. thesis, Université Paris XI Orsay (France), 1996.

Croué, J. P., M. F. Benedetti, D. Violleau, and J. A. Leenheer, Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River : Evidence for the presence of nitrogenous binding site, *Environmental Science & Technology*, *37*, 328–336, 2003.

Curien, H., Y. Gautier, and al., *Dictionnaire des Roches et minéraux : pétrologie et minéralogie*, Encyclopaedia Universalis, Albin Michel, 2001.

Curtis, G., P. Fox, M. Kohler, and J. Davis, Comparison of *in situ* uranium Kd values with a laboratory determined surface complexation model, *Applied Geochemistry*, *19*, 1643–1653, 2004.

Curtis, G. P., J. Davis, and D. Naftz, Simulation of reactive transport of uranium(VI) in groundwater with variable chemical conditions, *Water Resources Research*, *42*, W04,404, 15pp, 2006.

Curtis, G. P., M. Kohler, and J. A. Davis, Comparing Approaches for Simulating the Reactive Transport of U(VI) in Ground Water, *Mine Water and the Environment*, *28*, 84–93, 2009.

Czerwinski, K., G. Buckau, F. Scherbaum, and J. Kim, Complexation of the uranyl ion with aquatic humic acid, *Radiochimica Acta*, *65*, 111–119, 1994.

Czerwinski, K. R., D. S. Rhee, F. Scherbaum, G. Buckau, J. I. Kim, V. Moulin, J. Tits, I. Laszak, C. Moulin, P. Decambox, O. DeRuty, C. Marquardt, C. Franz, G. Herrmann, N. Trautmann, A. Dierckx, J. Vancluysen, A. Maes, G. Bidoglio, V. Eliet, and I. Grenthe, Effects of humic substances on the migration of radionuclides : Complexation of actinides with humic substances, *Tech. Rep. EUR 16843 EN*, European Commission, Nuclear Science and Technology, 1996.

Dantas, H. F., R. A. S. Mendes, R. D. Pinho, L. E. B. Soledade, C. A. Paskocimas, B. B. Lira, M. O. E. Schwartz, A. G. Souza, and I. M. G. Santos, Characterization of Gypsum using TMDSC, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *87*, 691–695, 2007.

Darcy, H., *Les fontaines publiques de la ville de Dijon : expostion et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau*, Victor Dalmont, 1856.

Davis, J., J. Coston, D. Kent, and C. Fuller, Application of the Surface Complexation Concept to Complex Mineral Assemblages, *Environmental Science & Technology*, *32*, 2820–2828, 1998.

Davis, J., T. Payne, and T. Waite, *Geochemistry of Soil Radionuclides*, chap. Simulating the pH and pCO_2 Dependence of Uranium(VI) Adsorption by a Weathered Schist with Surface Complexation Models, pp. 61–86, Soil Science Society America, 2002.

Davis, J. A., Surface Complexation Modeling of Uranium (VI) Adsorption on Natural Mineral Assemblages, *Tech. Rep. NUREG/CR-6708*, US Geological Survey, Office of Nuclear Regulatory Research, U.S. Nuclear Regulatory Commission (Etats-Unis), 2001.

Davis, J. A., Modeling Uranium(VI) Retardation in Groundwater, in *International Mine Water Conference*, 2008.

Davis, J. A., and G. P. Curtis, Application of Surface Complexation Modeling to Describe Uranium (VI) Adsorption and Retardation at the Uranium Mill Tailings Site at Naturita, Colorado, *Tech. Rep. NUREG/CR-6820*, US Geological Survey, Office of Nuclear Regulatory Research, U.S. Nuclear Regulatory Commission (Etats-Unis), 2003.

Davis, J. A., and D. B. Kent, Surface complexation modeling in aqueous geochemistry, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, *23*, 177–260, 1990.

Davis, J. A., D. E. Meece, M. Kohler, and G. P. Curtis, Approaches to surface complexation modeling of Uranium(VI) adsorption on aquifer sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *68*, 3621–3641, 2004.

Davis, J. A., S. P. Hyun, P. M. Fox, and K. F. Hayes, A Surface Complexation Modelling Approach for Uranium (VI) Transport in Groundwater, in *International Mine Water Conference*, pp. 868–872, 2009.

De Cannière, P., H. Moors, P. Lolivier, P. DePreter, and M. Put, Laboratory and *in situ* migration experiments in the Boom clay, *Tech. Rep. EUR 16927 EN*, European Commission, Nuclear Science and Technology, 1996.

de Marsily, G., *Hydrogéologie Quantitative*, Masson, Paris, 1981.

De Windt, L., A. Burnol, P. Montarnal, and J. van der Lee, Intercomparison of reactive transport models applied to UO_2 oxidative dissolution and uranium migration, *Journal of Contaminant Hydrology*, *61*, 303–312, 2003.

De Windt, L., J. van der Lee, and J.-M. Schmitt, Modélisation en géochimie des eaux : Concepts et applications en environnement, *Tech. Rep. AF6530*, Techniques de l'Ingénieur (France), 2005.

De Windt, L., V. Lagneau, and J. van der Lee, Formation à l'outil de transport réactif HYTEC - Applications à la migration d'éléments chimiques dans les milieux poreux, *Tech. Rep. R070424VL*, Mines ParisTech (France), 2007.

Decambox, P., P. Mauchien, and C. Moulin, Direct Trace Determination Of Curium By Laser-Induced Time-Resolved Spectrofluorometry, *Radiochimica Acta*, *48*, 23–28, 1989.

Denison, F., Uranium(VI) Speciation : Modelling, Uncertainty and Relevance to Bioavailability Models. Application to Uranium Uptake by the Gills of a Freshwater Bivalve, Ph.D. thesis, Université Aix-Marseille I (France), 2005.

Di Benedetto, D., and P. Breuil, Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible, *Tech. Rep. P2 795v2*, Techniques de l'Ingénieur (France), 2006.

Dubearnes, B., and J.-M. Schmitt, La représentativité des échantillons d'eau prélevés en forages de contrôle : Synthèse et conclusions, *Tech. rep.*, ADEME (France), 2005.

Eichholz, G. G., and T. F. Craft, Role of particulates in subsurface migration of wastes, in *Environmental Migration of Long-lived Radionuclides*, pp. 541–555, International Atomic Energy Agency (I.A.E.A.), Vienne, 1982.

Elless, M., and S. Lee, Uranium solubility of carbonate-rich uranium-contaminated soils, *Water, Air and Soil Pollution*, *107*, 147–162, 1998.

Fauré, M.-H., M. Sardin, and P. Vitorge, Transport of clay particles and radioelements in a salinity gradient : experiments and simulations, *Journal of Contaminant Hydrology*, *21*, 255–267, 1996.

Fédoroff, M., and G. Lefèvre, *Sorption mechanisms and models. Their influence on transport calculation*, chap. Uranium in the Environment, pp. 207–216, Springer, 2006.

Feng, H., J. Cochran, and D. Hirschberg, ^{234}Th and ^{7}Be as tracers for the transport and dynamics of suspended particles in a partially mixed estuary, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *63*, 2487–2505, 1998.

Fernandez-Garcia, D., T. H. Illangasekare, and H. Rajaram, Conservative and sorptive forced-gradient and uniform flow tracer tests in three-dimensional laboratory test aquifer, *Water Resources Research*, *40*, W10,103, 2004.

Fernandez-Garcia, D., T. H. Illangasekare, and H. Rajaram, Differences in the scale-dependence of dispersivity estimated from temporal and spatial moments in chemically and physically heterogeneous porous media, *Advances in Water Resources*, *28*, 745–759, 2005.

Folk, R. L., and W. C. Ward, Brazos River Bar : A Study in the Significance of Grain Size Parameters, *Journal of Sedimentary Petrology*, *27*, 3–26, 1957.

Fox, P. M., J. A. Davis, and J. M. Zachara, The effect of calcium on aqueous uranium(VI) speciation and adsorption to ferrihydrite and quartz, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *70*, 1379–1387, 2006.

Frimmel, F. H., F. von der Kammer, and H.-C. Flemming, *Colloidal Transport in Porous Media*, Springer, 2007.

Gaines, G. L., and H. C. Thomas, Adsorption studies on clay minerals - II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption, *Journal of Chemical Physics*, *21*, 714–718, 1953.

Gallerand, M., and M. Menut, Synthèse du suivi physico-chimique des eaux de la nappe albo-aptienne du Centre de Stockage de l'Aube, *Tech. Rep. T NT ABSE 96-055*, Andra (France), 1996.

Gallo, R., G. Ricca, and F. Severini, Thermal behaviour of fulvic and hunk acids in comparison with a maleic anhydride oligomer, *Thermochimica Acta*, *182*, 1–7, 1991.

Garnier-Laplace, J., C. Colle, and M. Morello, Uranium naturel et environnement, *Tech. rep.*, Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, 2001.

Gaucher, E., C. Crouzet, F. Bardot, D. Breeze, and G. Braibant, Mesures de Kd sur les Sables Aptiens, *Tech. Rep. SUR RP 0ANT 03-021*, Antea - Andra (France), 2003.

Geckeis, H., T. Rabung, and J. Kim, *Effects of Humic Substances on the Migration of Radionuclides : Complexation and Transport of Actinides*, chap. Kinetic Aspects of the Metal Ion Binding to Humic Substances - Second Technical Progress Report, pp. 47–58, FZKA 6324, Forschungszentrum Karlsruhe Technik und Umwelt, édité par G. Buckau (Allemagne), 1999.

Getto, D., Etude par traçage des paramètres d'écoulement sur le site du Centre Aube (C.A.), *Tech. Rep. SUR RP3 CEA 03-015*, CEA et Andra (France), 2003.

Giffaut, E., Centre Aube - Données de modélisation sur le comportement des radionucléides et des toxiques chimiques au sein des ouvrages et des sables de l'Aptien, *Tech. Rep. SUR.NT.ASTR.04.024*, Andra (France), 2004.

Glaus, M. A., W. Hummel, and L. R. V. Loon, Experimental Determination and Modelling of Trace Metal-Humate Interactions : A pragmatic Approach for Applications in Groudwater, *Tech. Rep. PSI - Bericht 97-153*, Paul Scherrer Institut (Suisse), 1997.

Götz, C., G. Geipel, and G. Bernhard, *Thermodynamical Data of uranyl carbonate complexes from Absorption Spectroscopy*, chap. Uranium, Mining and Hydrogeology, Session VII : Modeling, pp. 907–914, Springer, 2008.

Grenthe, I., J. Fuger, R. J. Konings, R. J. Lemire, A. B. Muller, C. Nguyen-Trung, and H. Wanner, Chemical Thermodynamics of Uranium, *Tech. rep.*, Agence pour l'Energie Nucléaire (OCDE), 1992.

Guillaumont, R., T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer, and M. H. Rand, Update on the chemical thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, *Tech. rep.*, Agence pour l'Energie Nucléaire (OCDE), 2003.

Gunasekaran, S., and G. Anbalagan, Thermal decomposition of natural dolomite, *Bulletin of Material Science*, *30*, 339–344, 2007.

Harbaugh, A. W., MODFLOW-2005, The U.S. Geological Survey Modular Ground-Water Model - the Ground-Water Flow Process, *Tech. rep.*, U.S. Geological Survey (Etats-Unis), 2005.

Harmand, B., Contribution à la compréhension des processus de transport de colloïdes en milieu naturel poreux ou fracturé. Application à la rétention de particules de latex dans un sable., Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine (France), 1996.

Hauser, W., H. Geckeis, J. Kim, and T. Fierz, A mobile laser-induced breakdown detection system and its application for the in situ-monitoring of colloid migration, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, *203*, 37–45, 2002.

Higgo, J. J. W., D. G. Kinniburgh, B. Smith, and E. Tipping, Complexation Of Co^{2+}, Ni^{2+}, UO_2^{2+} And Ca^{2+} By Humic Substances In Groundwaters, *Radiochimica Acta*, *61*, 91–103, 1993a.

Higgo, J. J. W., G. Williams, I. Harrison, P. Warwick, M. P. Gardiner, and G. Longworth, Colloidal transport in a glacial sand aquifer. Laboratory and field studies, *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, *73*, 179–200, 1993b.

Hubbe, M. A., Theory of Detachment of Colloidal Particles from Flat Surfaces Exposed to Flow, *Colloids and Surfaces*, *12*, 151–178, 1984.

Huber, F., and J. Lützenkirchen, Uranyl Retention on Quartz - New Experimental Data and Blind Prediction Using an Existing Surface Complexation Model, *Aquatic Geochemistry*, *15*, 443–456, 2009.

Hummel, W., I. Puigdomènech, L. Rao, and O. Tochiyama, Thermodynamic data of compounds and complexes of U, Np, Pu and Am with selected organic ligands, *Comptes Rendus de Chimie*, *10*, 948–958, 2007.

Hurel, C., and N. Marmier, Sorption of europium on a MX-80 bentonite sample : experimental and modelling results, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *284*, 225–230, 2010.

Joseph, C., K. Schmeide, S. Sachs, V. Brendler, G. Geipel, and G. Bernhard, Sorption of uranium(VI) onto Opalinus Clay in the absence and presence of humic acid in Opalinus Clay pore water, *Chemical Geology*, *284*, 240–250, 2011.

Jung, D., Caractérisation pédologique des environs du Centre de l'Aube, *Tech. Rep. ENV NT 1INR 03-001/A*, ENSAIA, Laboratoire Sols et Environnement - ANDRA (France), 2003.

Kaelin, J.-L., *Région de Soulaines (Aube, France) - Géologie, hydrogéologie et géotechnique*, 2ème (1ère édition en 1990) ed., Andra, 1990.

KantiSen, T., and K. C. Khilar, Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media, *Advances in Colloid and Interface Science*, *119*, 71–96, 2006.

Keizer, M. G., and W. H. Van Riemsdijk, ECOSAT : A computer program for the Calculation of Chemical Speciation and Transport in Soil-Water Systems - Version 4.9, *Tech. rep.*, Agricultural University of Wageningen (Pays-Bas), 2009.

Kim, J., Actinide colloids in natural aquifer systems, *Materials Research Society Bulletin*, *19*, 47–53, 1994.

Kim, J., B. Delakowitz, P. Zeh, D. Klotz, and D. Lazik, A column experiment for the study of colloidal radionuclide migration in Gorleben aquifer systems, *Radiochimica Acta*, *66/67*, 165–171, 1994.

Kim, J., B. Delakowitz, P. Zeh, X. Lin, U. Ehrlicher, C. Schauer, and T. Probst, Migration behavior of radionuclides. Colloid migration in groundwaters : Geochemical interactions of radionuclides with natural colloids. Final report, *Tech. Rep. EUR 16754 EN*, European Commission, 1996.

Kim, J. I., and T. Sekine, Complexation of neptunium(V) with humic acid, *Radiochimica Acta*, *55*, 187–192, 1991.

Kinniburgh, D. G., W. H. van Riemsdijk, L. K. Koopal, M. Borkovec, M. F. Benedetti, and M. J. Avena, Ion binding to natural organic matter : competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency, *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, *151*, 147–166, 1999.

Kohler, M., G. Curtis, D. Kent, and J. Davis, Experimental investigation and modeling of uranium(VI) transport under variable chemical conditions, *Water Resources Research*, *32*, 3539–3551, 1996.

Koopal, L., T. Saito, J. Pinheiro, and W. van Riemsdijk, Ion binding to natural organic matter : General considerations and the NICA-Donnan model, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, *265*, 40–54, 2005.

Koopal, L. K., W. H. Van Riemsdijk, J. C. M. Dewit, and M. D. F. Benedetti, Analytical Isotherm Equations For Multicomponent Adsorption To Heterogeneous Surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, *166*, 51–60, 1994.

Krepelova, A., S. Sachs, and G. Bernhard, Uranium(VI) sorption onto kaolinite in the presence and absence of humic acid, *Radiochimica Acta*, *94*, 825–833, 2006.

Krepelova, A., T. Reich, S. Sachs, J. Drebert, and G. Bernhard, Structural characterization of U(VI) surface complexes on kaolinite in the presence of humic acid using EXAFS spectroscopy, *Journal of Colloid and Interface Science*, *319*, 40–47, 2008.

Kretzschmar, R., D. Hesterberg, and H. Sticher, Effect of adsorbed humic substances on surface charge and floculation of kaolinite, *Soil Science Society of America Journal*, *61*, 101–108, 1997.

Krumm, S., Simulation of XRD patterns from oriented clay minerals by WinStruct, *Computers & Geosciences*, *25*, 501–509, 1999.

Kujawinski, E. B., M. A. Freitas, X. Zang, P. G. Hatcher, K. B. Green-Church, and R. B. Jones, The application of electrospray ionization mass spectrometry (ESI MS) to the structural characterization of natural organic matter, *Organic Geochemistry*, *33*, 171–180, 2002.

Kumke, M. U., S. Eidner, and T. Kruger, Fluorescence quenching and luminescence sensitization in complexes of Tb^{3+} and Eu^{3+} with humic substances, *Environmental Science & Technology*, *39*, 9528–9533, 2005.

Lagneau, V., R2D2 - Reactive Transport and Waterflow on an Odd Dimension 2 grid - Notice technique et vérification mise à jour pour la version 2.5, *Tech. rep.*, Mines ParisTech (France), 2005.

Lai, C., S. Lo, and H. Chiang, Adsorption/desorption properties of copper ions on the surface of iron-coated sand using BET and EDAX analyses, *Chemosphere*, *41*, 1249–1255, 2000.

Langmuir, D., *Aqueous Environmental Geochemistry*, Prentice Hall, 1997.

Laszak, I., Etude des interactions entre colloïdes naturels et éléments radiotoxiques par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle. Etude chimique et spectroscopique, Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie Paris VI (France), 1997.

Lavie, J., and E. Soncourt, Centre de l'Aube - Réalisation et interprétation d'un pompage d'essai de longue durée sur le piézomètre DS 40, *Tech. Rep. ESI RP 0ANT 97-014*, Antea - Andra (France), 1997.

Le Cointe, P., Kriging with Partial Differential Equations in Hydrogeology, Master's thesis, Université Pierre et Marie Curie Paris VI (France), 2006.

Lead, J. R., J. Hamilton-Taylor, A. Peters, S. Reiner, and E. Tipping, Europium binding by fulvic acids, *Analytica Chimica Acta*, *239*, 171–180, 1998.

Ledoux, E., Modèles mathématiques en hydrogéologie, *Tech. Rep. LHM-RD - 86/12*, Mines ParisTech (France), 2003.

Lenhart, J., and B. Honeyman, Uranium(VI) sorption to hematite in the presence of humic acid, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *63*, 2891–2901, 1999.

Lenhart, J. J., S. E. Cabaniss, P. MacCarthy, and B. D. Honeyman, Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids, *Radiochimica Acta*, *88*, 345–353, 2000.

Lenoir, N., Comportement Mécanique et Rupture dans les Roches Argileuses Etudiées par Micro-Tomographie à Rayons X, Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I (France), 2006.

Li, T., C. Zhou, and M. Jiang, UV absorption spectra of polystyrene, *Polymer Bulletin*, *25*, 211–216, 1991.

Lieser, K. H., and B. Thybusch, Sorption of uranyl ions on hydrous titanium dioxide, *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, *332*, 351–357, 1988.

Marang, L., Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des radionucléides en contexte géochimique, Ph.D. thesis, Université Denis Diderot Paris VII (France), 2007.

Marmier, N., A. Delisée, and F. Fromage, Surface Complexation Modeling of Yb(III), Ni(II), and Cs(I) Sorption on Magnetite, *Journal of Colloid and Interface Science*, *211*, 54–60, 1999.

Martin, C., Relevé des piézomètres DS69-DS70, *Tech. rep.*, Ordre des Géomètres Experts - Andra (France), 2007.

Mathieu, R., and J. Vettard, Reconnaissance de surface des sables aptiens, Zone sud-est du site Andra de Soulaines, *Tech. Rep. DGHE/AND/001/EG/001/050802*, GEO-RS (France), 2002.

McCarthy, J. E., and J. M. Zachara, Subsurface transport of contaminants, *Environmental Science & Technology*, *23*, 496–502, 1989.

McDowell-Boyer, L., J. Hunt, and N. Sutar, Particle transport through porous media, *Water Resources Research*, *22*, 1901–1921, 1986.

McKinley, J., J. Zachara, S. Smith, and G. Turner, The influence of uranyl hydrolysis and multiple site-binding reactions on adsorption of U(VI) to montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, *43*, 586–598, 1995.

McRae, S. G., Glauconite, *Earth-Science Reviews*, *8*, 397–440, 1972.

Memon, J. R., K. R. Hallam, M. I. Bhanger, A. El-Turki, and G. C. Allen, Evaluation of sorption of uranium onto metakaolin using X-ray photoelectron and Raman spectroscopies, *Analytica Chimica Acta*, *631*, 69–73, 2009.

Meurville, C., Centre de l'Aube - Actualisation du modèle hydrodynamique de la nappe des sables aptiens - Janvier 1998 à mai 2000, *Tech. Rep. MOD NT ACSS 00-034*, Andra (France), 2000a.

Meurville, C., Centre de l'Aube - Actualisation du modèle hydrodynamique de la nappe des sables aptiens - Janvier 1998 à mai 2000 - Annexes, *Tech. Rep. MOD NT ACSS 00-034*, Andra (France), 2000b.

Mibus, J., S. Sachs, W. Pfingsten, C. Nebelung, and G. Bernhard, Migration of uranium(IV)/(VI) in the presence of humic acids in quartz sand : A laboratory column study, *Journal of Contaminant Hydrology*, *89*, 199–217, 2007.

Milne, C. J., D. G. Kinniburgh, and E. Tipping, Generic NICA-Donnan Model Paramaters for Proton Binding by Humic Substances, *Environmental Science & Technology*, *35*, 2049–2059, 2001.

Milne, C. J., D. G. Kinniburgh, W. H. van Riemsdijk, and E. Tipping, Generic NICA-Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances, *Environmental Science & Technology*, *37*, 958–971, 2003.

Missana, T., M. Garcia-Gutierrez, and V. Fernandez, Uranium (VI) sorption on colloidal magnetite under anoxic environment : experimental study and surface complexation modelling, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *67*, 2543–2550, 2003a.

Missana, T., M. Garcia-Gutierrez, and C. Maffiotte, Experimental and modeling study of the uranium(VI) sorption on goethite, *Journal of Colloid and Interface Science*, *260*, 291–301, 2003b.

Montavon, G., Etude de la sorption de toxiques chimiques et de radionucléides sur des sables aptiens, *Tech. Rep. SUR RP 0SUB 03-005*, Subatech - Andra (France), 2004.

Montavon, G., Etude de la sorption de toxiques chimiques et de radionucléides sur des sables aptiens, *Tech. Rep. SAB2-RAP3-2009*, Subatech - Andra (France), 2009.

Montjotin, C., Isolation, caractérisation et mesure des teneurs en 14C de substances humiques aquatiques : application à la datation des eaux souterraines, Ph.D. thesis, Université Paris XI Orsay (France), 1996.

Montjotin, C., V. Moulin, and J. Michelot, Le Carbone Organique Dissous dans les eaux du Centre de l'Aube : isolation, caractérisation et teneurs en Carbone-14, *Tech. rep.*, Université Paris XI Orsay (France), 1993.

Moulin, C., C. Beaucaire, P. Decambox, and P. Mauchien, Determination of uranium in solution at the $ng.l^{-1}$ level by time-resolved laser-induced spectrofluorimetry : application to geological samples, *Analytica Chimica Acta*, *238*, 291–296, 1990.

Moulin, C., P. Decambox, and P. Mauchien, Determination of Curium at 0.1 $ng.l^{-1}$ Levels in a Micellar Medium by Time-Resolved Laser-Induced Spectrofluorimetry, *Analytica Chimica Acta*, *254*, 145–151, 1991a.

Moulin, C., P. Decambox, P. Mauchien, V. Moulin, and M. Theyssier, On the use of laser-induced time-resolved spectrofluorometry for interaction studies between organic matter and actinides : application to curium, *Radiochimica Acta*, *52/53*, 119–125, 1991b.

Moulin, C., J. Wei, P. V. Iseghem, I. Laszak, G. Plancque, and V. Moulin, Europium complexes investigations in natural waters by time-resolved laser-induced fluorescence, *Analytica Chimica Acta*, *396*, 253,261, 1999.

Moulin, V., J. Tits, C. Moulin, P. Decambox, P. Mauchien, and O. D. Ruty, Complexation behaviour of humic substances towards An and Ln studied by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence, *Radiochimica Acta*, *58/59*, 121–128, 1992.

Moulin, V., F. Casanova, N. Labonne, J. P. Vilarem, J. C. Dran, J. Pieri, M. C. Milcent, C. Boulay, J. P. Durand, F. Goudard, G. DellaMea, V. Rigato, H. Lang, M. J. Turrero, P. Gomez, P. Rivas, A. M. Melon, A. Adell, P. Grindrod, S. Crompton, V. Balek, and Z. Malek, The role of colloids in the transport of radionuclides in geological media, *Tech. Rep. EUR 16880 EN*, European Commission, Nuclear Science and Technology, 1996.

Mulon, Compte-rendu de forage des piézomètres DS69 et DS70, *Tech. rep.*, SAS Raffner - Andra (France), 2007.

Nederlof, M. M., J. C. M. Dewit, W. H. Van Riemsdijk, and L. K. Koopal, Determination of Proton Affinity Distributions for Humic Substances, *Environmental Science & Technology*, *27*, 846–856, 1993.

Niemann, W. L., and C. W. Rovey, A systematic field-based testing program of hydraulic conductivity and dispersivity over a range in scale, *Hydrogeology Journal*, *17*, 307–320, 2009.

Noiriel, C., Contribution à la détermination expérimentale et à la modélisation des différents processus contrôlant l'évolution géochimique, structurale et hydrodynamique des roches fissurées carbonatées, Ph.D. thesis, Mines ParisTech (France), 2005.

Ottner, F., S. Gier, M. Kuderna, and B. Schwaighofer, Results of an inter-laboratory comparison of methods for quantitative clay analysis, *Applied Clay Science*, *17*, 223–243, 2000.

Pabalan, R., and D. Turner, Uranium(VI) Sorption on Montmorillonite : Experimental and Surface Complexation Modeling Study, *Aquatic Geochemistry*, *2*, 203–226, 1996.

Pabalan, R., D. Turner, F. Bertetti, and J. Prikryl, *Adsorption of Metals by Geomedia*, chap. Uranium(VI) Sorption onto Selected Mineral Surfaces : Key Geochemical Parameters, pp. 99–130, Academic Press, 1998.

Parkhurst, D. L., and C. A. J. Appelo, User's Guide to PhreeQC (Version 2) - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, *Tech. Rep. 99-4259*, US Geological Survey (Etats-Unis), 1999.

Parlanti, E., K. Wörtz, L. Geoffroy, and M. Lamotte, Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs, *Organic Geochemistry*, *31*, 1765–1781, 2000.

Payne, T., J. Davis, G. Lumpkin, R. Chisari, and T. Waite, Surface complexation model of uranyl sorption on Georgia kaolinite, *Applied Clay Science*, *26*, 151–162, 2004.

Pertusatti, J., and A. G. Prado, Buffer capacity of humic acid : Thermodynamic approach, *Journal of Colloid and Interface Science*, *314*, 484–489, 2007.

Peuravuori, J., P. Ingman, K. Pihlaja, and R. Koivikko, Comparison of sorption of aquatic humic matter by DAX-8 and XAD-8 resins from solid-state ^{13}C NMR spectroscopy's point of view, *Talanta*, *55*, 733–742, 2001.

Peuravuori, J., T. Lehtonen, and K. Pihlaja, Sorption of aquatic humic matter by DAX-8 and XAD-8 resins, comparative study using pyrolysis gas chromatography, *Analytica Chimica Acta*, *471*, 219–226, 2002.

Philippot, A.-C., and Andra, Chroniques piézométriques du Centre de Stockage de l'Aube, 2006.

Pietro, M., and C. Paola, Thermal analysis for the evaluation of the organic matter evolution during municipal solid waste aerobic composting process, *Thermochimica Acta*, *413*, 209–214, 2004.

Piscitelli, A., Manuel d'utilisation pour le LIBD : Principe, fonctionnement et maintenance, *Tech. rep.*, Subatech (France), 2009.

Pitois, A., L. G. Abrahamsen, P. I. Ivanov, and N. D. Bryan, Humic acid sorption onto a quartz sand surface : A kinetic study and insight into fractionation, *Journal of Colloid and Interface Science*, *325*, 93–100, 2008.

Plancque, G., B. Amekraz, V. Moulin, P. Toulhoat, and C. Moulin, Molecular structure of fulvic acids by electrospray with quadrupole time-of-flight mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, *15*, 827–835, 2001.

Plancque, G., V. Moulin, P. Toulhoat, and C. Moulin, Europium speciation by timeresolved laser-induced fluorescence, *Analytica Chimica Acta*, *478*, 11–22, 2003.

Prikryl, J. D., A. Jain, D. R. Turner, and R. T. Pabalan, Uranium(VI) sorption behavior on silicate mineral mixtures, *Journal of Contaminant Hydrology*, *47*, 241–253, 2001.

Pshinko, G., and A. Bogolepov, Glauconite as Model Material for Examining Deactivation of Uranium-Containing Soils, *Radiochemistry*, *51*, 104–108, 2009.

Puls, R. W., and M. J. Barcelona, Low-Flow (Minimal Drawdown) Ground-Water Sampling Procedures, *Tech. Rep. EPA/540/S-95/504*, US Environmental Protection Agency (Etats-Unis), 1996.

Puls, R. W., and C. J. Paul, Low-Flow Purging and Sampling of Ground Water Monitoring Wells with Dedicated Systems, *Ground Water Monitoring and Remediation*, *15*, 116–123, 1995.

Qafoku, N. P., and J. P. Icenhower, Interactions of aqueous U(VI) with soil minerals in slightly alkaline natural systems, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, *7*, 355–380, 2008.

Rietveld, H., A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *Journal of Applied Crystallography*, *2*, 65–71, 1969.

Robelin, C., and Y. Le Nindre, Qualification du site du "Pli" - Soulaines-Dhuys (Aube) - Variabilité des corps sédimentaires albo-aptiens du site du Pli (région de Soulaines-Dhuys, Aube) - Approche informatique, *Tech. Rep. 87 SGN 291 GEO*, BRGM - Andra (France), 1987.

Rodriguez-Carvajal, J., An Introduction to the Program FullProf 2000, *Tech. rep.*, CEA-CNRS (France), 2001.

Sachs, S., and G. Bernhard, Sorption of U(VI) onto an artificial humic substance-kaolinite-associate, *Chemosphere*, *72*, 1441–1447, 2008.

Sachs, S., G. Geipel, J. Mibus, and G. Bernhard, *Impact of humic acid on the uranium migration in the environment*, chap. Uranium in the Environment, pp. 107–116, Springer, 2006.

Sachs, S., V. Brendler, and G. Geipel, Uranium(VI) complexation by humic acid under neutral pH conditions studied by laser-induced fluorescence spectroscopy, *Radiochimica Acta*, *95*, 103–110, 2007.

Saiers, J., and G. Hornberger, The role of colloidal kaolinite in the transport of cesium through labortatory sand columns, *Water Resources Research*, *32*, 33–41, 1996.

Saito, T., S. Nagasaki, S. Tanaka, and L. K. Koopal, Application of the NICA-Donnan model for proton, copper and uranyl binding to humic acid, *Radiochimica Acta*, *92*, 567–574, 2004.

Saito, T., S. Nagasaki, S. Tanaka, and L. K. Koopal, Electrostatic interaction models for ion binding to humic substances, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, *265*, 104–113, 2005.

Saito, T., L. K. Koopal, S. Nagasaki, and S. Tanaka, Electrostatic potentials of humic acid : Fluorescence quenching measurements and comparison with model calculations, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, *347*, 27–32, 2009.

Sandino, A., and J. Bruno, The solubility of $(UO_2)_3(PO_4)_2.4H_2O(s)$ and the formation of U(VI) phosphates complexes, their influence in uranium speciation in natural waters, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *56*, 4135–4145, 1992.

Schmeide, K., S. Pompe, M. Bubner, K. H. Heise, G. Bernhard, and H. Nitsche, Uranium(VI) sorption onto phyllite and selected minerals in the presence of humic acid, *Radiochimica Acta*, *88*, 723–728, 2000.

Schmitt, J.-M., J. van der Lee, and L. De Windt, Séminaire CHESS de modélisation géochimique appliquée aux problèmes d'environnement, *Tech. Rep. E070312JSCH*, Mines ParisTech (France), 2007.

Schöner, A., and C. Noubactep, *Which factors influence the immobilization of uranium in soils and sediments ?*, chap. Uranium, Mining and Hydrogeology, Session IV : Uranium in Groundwater and in bedrock, pp. 527–528, Springer, 2008.

SGR/CHA, Etude hydrogéologique de la région de Soulaines-Dhuys (Aube) - Rapport géologique, *Tech. Rep. 631/DOS/01*, BRGM - Andra (France), 1985.

Skytte-Jensen, B., T. Halken, I. Jestin, and D. Jorgensen, The role of colloids in the migration of radioelements, *Tech. Rep. EUR 16763 EN*, European Commission, Nuclear Science and Technology, 1996.

Small, H., Hydrodynamic chromatography. A technique for size analysis of colloidal particles, *Journal of Col*, *48*, 147–161, 1974.

Srodon, J., *Identification and Quantitative Analysis of Clay Minerals*, chap. Handbook of Clay Science, Chapter 12.2, pp. 765–783, Elsevier Science, 2006.

Stumm, W., and J. Morgan, *Aquatic Chemistry. An introduction. Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, John Wiley & Sons Ltd, 1981.

Swarzenski, P., and B. McKee, Sesonal uranium distribution in the coastal waters off the Amazon and Mississipi rivers, *Estuaries*, *21*, 379–390, 1998.

Sylwester, E. R., E. A. Hudson, and P. G. Allen, The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *64*, 2431–2438, 2000.

Tessier, A., P. G. C. Campbell, and M. Bisson, Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Analytical Chemistry*, *51*, 844–851, 1979.

Tevissen, E., Synthèse des études géochimiques menées sur le CSA, *Tech. Rep. DEEC/-SEA/96.1217*, Andra (France), 1996.

Thurman, E. M., and R. L. Malcolm, Preparative isolation of aquatic humic substances, *Environmental Science & Technology*, *15*, 463–466, 1981.

Tipping, E., Humic Ion-binding Models VI : an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances, *Aquatic Geochemistry*, *4*, 3–48, 1998.

Turner, G. D., J. M. Zachara, J. P. McKinley, and S. C. Smith, Surface-charge properties and UO_2^{2+} adsorption of a subsurface smectite, *Geoc*, *60*, 3399–3414, 1996.

Um, W., R. J. Serne, C. F. Brown, and G. V. Last, U(VI) adsorption on aquifer sediments at the Hanford Site, *Journal of Contaminant Hydrology*, *93*, 255–269, 2007.

van der Lee, J., Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucléides en présence de colloïdes, Ph.D. thesis, Mines ParisTech (France), 1997.

van der Lee, J., *Reactive transport modelling with HYTEC - User's guide and tutorial - Updated for version 3.6*, Mines ParisTech (France), 2007.

van der Lee, J., Thermodynamic and mathematical concepts of Chess - Third print, updated for version 3.7, *Tech. rep.*, Mines ParisTech (France), 2009.

van der Lee, J., and L. De Windt, *CHESS Tutorial and Cookbook - Updated for version 3.0*, Mines ParisTech (France), 2002.

van der Lee, J., E. Ledoux, G. de Marsily, M. D. de Cayeux, H. van der Weerd, B. Fraters, J. Dodds, E. Rodier, M. Sardin, and A. Hernandez, A bibliographical review of colloid transport through the geosphere, *Tech. Rep. EUR 15481 EN*, European Commission, Nuclear Science and Technology, 1994.

van der Lee, J., E. Ledoux, G. de Marsily, A. Vinsot, H. van de Weerd, A. Leijnse, B. Harmand, E. Rodier, M. Sardin, J. Dodds, and A. H. Benitez, Development of a model for radionuclide transport by colloids in the geosphere, *Tech. Rep. EUR 17480 EN*, European Commission, Nuclear Science and Technology, 1997.

van der Lee, J., L. De Windt, V. Lagneau, and P. Goblet, Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC, *Computers & Geosciences*, *29*, 265–275, 2003.

Verwey, E., and J. Overbeek, *Theory of the stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier Science, 1948.

Waite, T., J. Davis, T. Payne, G. Waychunas, and N. Xu, Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite : Application of a surface complexation model, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *58*, 5465–5478, 1994.

Waite, T., J. A. Davis, B. Fenton, and T. E. Payne, Approaches to Modelling Uranium(VI) Adsorption on Natural Mineral Assemblages, *Radiochimica Acta*, *88*, 687–699, 2000.

Walther, C., C. Bitea, W. Hauser, J. Kim, and F. Scherbaum, Laser induced breakdown detection for the assessment of colloid mediated radionuclide migration, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, *195*, 374–388, 2002.

Warwick, P. W., A. Hall, V. Pashley, N. D. Bryan, and D. Griffin, Modelling the effect of humic substances on the transport of europium through porous media : a comparison of equilibrium and equilibrium / kinetic models, *Journal of Contaminant Hydrology*, *42*, 19–34, 2000.

Weng, L. P., E. J. M. Temminghoff, and W. H. Van Riemsdijk, Aluminum speciation in natural waters : measurement using Donnan membrane technique and modeling using NICA-Donnan, *Water Research*, *36*, 4215–4226, 2002.

Weng, L. P., T. M. Lexmond, A. Wolthoorn, E. J. M. Temminghoff, and W. H. Van Riemsdijk, Phytotoxicity and bioavailability of nickel : Chemical speciation and bioaccumulation, *Environmental Toxicology and Chemistry*, *22*, 2180–2187, 2003.

White, A. F., A. E. Blum, M. S. Schulz, T. D. Bullen, J. W. Harden, and M. L. Peterson, Chemical weathering rates of a soil chronosequence on granitic alluvium : I. Quantification of mineralogical and surface area changes and calculation of primary silicate reaction rates, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *60*, 2533–2550, 1996.

Wilhelm, R. G., and P. Beam, Understanding Variation in Partition Coefficient, Kd, Values - Volume I : The Kd Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes, *Tech. Rep. EPA 402-R-99-004A*, US Environmental Protection Agency, US Department Of Energy (Etats-Unis), 1999a.

Wilhelm, R. G., and P. Beam, Understanding Variation in Partition Coefficient, Kd, Values - Volume II : Review of Geochemistry and Available Kd Values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium (^3H), and Uranium, *Tech. Rep. EPA 402-R-99-004B*, US Environmental Protection Agency, US Department Of Energy (Etats-Unis), 1999b.

Wolery, T., EQ3/6 - A software Package for Geochemical Modelling of Aqueous Systems : Package Overview and Installation Guide, *Tech. Rep. UCRL-MA-110662*, Lawrence Livermore National Laboratory (Etats-Unis), 1992.

Woumeni, R. S., and M. Vauclin, A field study of the coupled effects of aquifer stratification, fluid density, and groundwater fluctuations on dispersivity assessments, *Advances in Water Resources*, *29*, 1037–1055, 2006.

Zheng, C., MT3DMS v5.2 : Supplemental User's Guide, *Tech. rep.*, Department of Geological Sciences, University of Alabama (Etats-Unis), 2006.

Zheng, C., and P. P. Wang, MT3DMS : A Modular Three-Dimensional Multispecies Transport Model for Simulation of Advection, Dispersion, and Chemical Reactions of Contaminants in Groundwater Systems ; Documentation and User's Guide, *Tech. Rep. Contract Report SERDP-99-1*, US Army Corps of Engineers, Engineer Research and Development Center (Etats-Unis), 1999.

Zheng, C., M. C. Hill, and P. A. Hsieh, Modflow-2000, the U.S. Geological Survey Modular Ground-Water Model - User Guide to the LMT6 Package, the Linkage with MT3DMS for Multi-Species Mass Transport Modeling, *Tech. Rep. Open File Report 01-82*, U.S. Geological Survey (Etats-Unis), 2001.

Annexe A

Données bibliographiques du CSFMA

A.1 Paramètres hydrodynamiques

Synthèse des résultats des essais de pompage				Retenu pour caler la modélisation		
Forage	T (m^2/s)	e (m)	K = T/e (m/s)	Forage	K (m/s)	S
D029 / Pompage	4.20E-05	2.5	1.68E-05			
D109 / Pompage	6.00E-05	2.24	2.68E-05	D109	6.4E-05	1.0E-02
D109 / T108	1.40E-04	2.24	6.25E-05			
D124 / Pompage	2.10E-04	5.47	3.84E-05			
D208 / Pompage	1.40E-04	3.6	3.89E-05			
D237 / T234	1.50E-04	3.59	4.18E-05			
D237 / T235	1.50E-04	3.49	4.30E-05			
D241 / Pompage	1.20E-05	3.15	3.81E-06	D241	4.4E-05	1.2E-02
D241 / T224	1.50E-04	3.18	4.72E-05			
D241 / T244	2.00E-04	3.18	6.29E-05			
D242 / Pompage	1.20E-05	3.84	3.13E-06	D242	1.3E-05	1.0E-02
D242 / T243	5.00E-05	4.03	1.24E-05			
D242 / T312	1.30E-04	3.94	3.30E-05			
D242 / T312	1.10E-04	3.82	2.88E-05			
D286 / Pompage	1.20E-05	8	1.50E-06	D286	1.3E-06	6.0E-03
D286 / T231	1.00E-05	7.825	1.28E-06			
D287 / Pompage	2.80E-05	7.41	3.78E-06	D287	1.0E-05	6.0E-03
D287 / T229	7.00E-05	7.41	9.45E-06			
D401 / Pompage	1.20E-05	7	1.71E-06	D401	1.9E-06	2.4E-03
D401 / T216	1.10E-05	5.7	1.93E-06			
D402 / Pompage	1.20E-04	7.26	1.65E-05	D402	2.7E-05	4.0E-03
D402 / T217	1.50E-04	5.52	2.72E-05			
D402 / D401	2.10E-04	5.62	3.74E-05			
D404 / Pompage	1.10E-05	4.6	2.39E-06	D404	1.1E-06	3.0E-03
D404 / T214	5.10E-06	4.6	1.11E-06			
D408 / D403	4.20E-05	7	6.00E-06	D403	6E-06	1.4E-02
D408 / T215	1.10E-05	6.8	1.62E-06			
D411 / Pompage	2.10E-04	4.9	4.29E-05	D411	1.52E-04	3.0E-02
D411 / D410	8.00E-04	5.25	1.52E-04			
D411 / D412	8.00E-04	4.7	1.70E-04			
D411 / D414	8.00E-04	5.25	1.52E-04			
D416 / Pompage	1.05E-04	4.9	2.14E-05	D416	8.6E-05	1.0E-02
D416 / T122	3.20E-04	4.95	6.46E-05			
D417 / Pompage	2.00E-06	5.3	3.77E-07	D417	1.2E-06	5.5E-03
D417 / T123	6.50E-06	5.3	1.23E-06			
D418 / T225	3.30E-05	7.97	4.14E-06			
D419 / Pompage	8.00E-06	5.29	1.51E-06			
D419 / T264	2.30E-06	5.4	4.26E-07			
D420 / T107	3.80E-05	5.13	7.41E-06	D420	7.6E-06	1.0E-02
D421 / Pompage	3.10E-05	3.36	9.23E-06			
D422 / Pompage	2.30E-05	4.4	5.23E-06	D422	1.7E-05	2.3E-02
D422 / T310	7.50E-05	4.3	1.74E-05			
D423 / Pompage	2.70E-04	4.975	5.43E-05	D423	9.6E-05	5.0E-03
D423 / T313	5.00E-04	5.155	9.70E-05			

Synthèse des résultats des essais de pompage				Retenu pour caler la modélisation		
D424 / Pompage	2.00E-05	5.84	3.42E-06	**D424**	3.6E-06	4.0E-04
D424 / T315	1.40E-05	3.92	3.57E-06			
D426 / Pompage	9.00E-05	7.2	1.25E-05			
D427 / Pompage	1.80E-04	3.8	4.74E-05			
D428 / T176	3.00E-05	2.99	1.00E-05	**D428**	1.0E-05	2.7E-02
D429 / Pompage	1.05E-04	6.64	1.58E-05	**D429**	1.96E-04	6.0E-02
D429 / D432	1.30E-03	6.66	1.95E-04			
D430 / Pompage	1.00E-04	4.57	2.19E-05	**D430**	6.1E-05	6.0E-02
D430 / T221	2.40E-04	4.76	5.04E-05			
D431 / Pompage	5.10E-04	7	7.29E-05	**D431**	7.6E-05	3.0E-02
D431 / T296	5.30E-04	7.065	7.50E-05			
D433 / Pompage	6.50E-05	1.8	3.61E-05	**D433**	3.8E-06	1.0E-03
D433 / T194	7.00E-06	1.8	3.89E-06			
D434 / Pompage	6.40E-05	8.88	7.21E-06	**D434**	7.2E-06	1.0E-02
D434 / T192	6.40E-05	8.88	7.21E-06			
D435 / Pompage	1.50E-05	6.43	2.33E-06	**D435**	3.9E-06	6.0E-03
D435 / T118	2.50E-05	6.365	3.93E-06			
D436 / Pompage	3.20E-06	3.93	8.14E-07	**D436**	8E-07	1.1E-02
D436 / T104	3.00E-06	3.93	7.63E-07			
D437 / Pompage	7.70E-05	4.425	1.74E-05	**D437**	2.0E-05	3.0E-02
D437 / T259	9.00E-05	4.45	2.02E-05			
D438 / Pompage	2.50E-04	6.86	3.64E-05			
D439 / Pompage	3.90E-04	7.75	5.03E-05	**D439**	5.0E-05	3.0E-02
D439 / T131	3.90E-04	7.94	4.91E-05			
D441 / Pompage	1.70E-04	7.88	2.16E-05	**D441**	2.8E-05	7.0E-04
D441 / T361	1.80E-04	8.2	2.20E-05	**T361**	2.70E-05	4.0E-04
D441 / T362	1.10E-04	8.59	1.28E-05	**T362**	1.60E-05	7.0E-04
D441 / T363	3.00E-04	5.055	5.93E-05	**T363**	6.00E-05	1.2E-03
D441 / T364	2.20E-04	7.51	2.93E-05			
D441 / T365	8.00E-04	7.125	1.12E-04	**T365**	1.13E-04	2.8E-03
D442 / Pompage	8.80E-05	8.355	1.05E-05	**D442**	1.3E-05	1.0E-03
D442 / T159	1.10E-04	8.255	1.33E-05			
D444 / Pompage	6.00E-04	9.7	6.19E-05			
D444 / D445	4.40E-04	9.7	4.54E-05			
D578 / Pompage	1.70E-05	6.27	2.71E-06			
D578 / T263	1.20E-04	6	2.00E-05			
DS40 / Pompage	1.00E-04	5.57	1.80E-05	**DS40**	1.8E-05	3.5E-02
DS40 / DS15	1.00E-04	5.08	1.97E-05	**DS15**	2.0E-05	1.0E-02
DS40 / TS04	1.00E-04	4.91	2.04E-05	**TS04**	2.0E-05	4.0E-02
DS40 / TS05	1.00E-04	6.67	1.50E-05	**TS05**	1.6E-05	3.5E-02
DS40 / TS06	1.00E-04	4.82	2.07E-05	**TS06**	2.1E-05	2.0E-02
DS40 / TS07	1.50E-04	6.75	2.22E-05	**TS07**	2.2E-05	1.1E-02

TABLEAU A.1 – Récapitulatif des résultats des essais de pompage dans la nappe aptienne et valeurs retenues pour le calage du modèle hydrodynamique (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1). *T = transmissivité, e = épaisseur de l'aquifère, K = perméabilité*.

A.2 Traçages *in situ*

Année [Réf.]	Injection	Restitution	Distance	Traceur	Taux de restitution	Porosité	Dispersivité
1986 [8]	**D242**	**T312** **Source de la Hache** **Noues d'Amance**	7 m 16 m 35 m	Iode		- 2,3 % -	- 3,2 m -
1986 à 1987 [9]	**T390**	**D242** **Source de la Hache**	32 m 47 m	Iode		17 % 7,1%	0,27 m 3,3 m
1986 [10]	**D406**	**D405**	4,4 m	Iode Rhodamine WT	5 % de I	- -	0,1 m -
1986 à 1993 [11]	**D124**	**T188** **T193** **T299** **T355** **D438** **D433**	213 m 374 m 252 m 397 m 348 m 301 m	Rhodamine WT Iode		- 21 % ou plus	- (30 m)

TABLEAU A.2 – Résultats des traçages réalisés dans la nappe aptienne avant 1996, traçages en écoulement naturel (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

Année [Réf.]	Injection	Restitution	Distances	Traceur	Taux de restitution	Porosité	Dispersivité
1986 [12]	**D410**	**D412**	4 m	Iode	63 %	49 %	0,57 m
				Rhodamine WT	2 %	-	-
	D411			Zn EDTA	41 %	-	-
	D413			Ni EDTA	60 %	30 %	0,22 m
	D415			Co EDTA	31 %	> 100 %	0,18 m
	D403	**D408**	3 m	Ni EDTA	30 %	3,9 à 6,9 %	0,18 m
	D405			Zn EDTA	2 %	-	-
	D406			Iode	16 %	4,8 à 5,9 %	0,23 m
	D409			Co EDTA	2 %	3,3 %	0,10 m
	T215			Rhodamine WT	25 %	9 à 12,9 % (retard)	0,16 m

TABLEAU A.3 – Résultats des traçages réalisés dans la nappe aptienne avant 1996, traçages en écoulement forcé radial convergent (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

Année [Réf.]	Injection	Restitution	Distances	Traceur	Taux de restitution	Porosité	Dispersivité
1997 à 1999	**DS40**	**TS05**	67 m	Iode	-	Echec : absence de restitution du traceur	
	D39	**DS18**	65 m	Iode	-		
2001 **[13]**	**DS40**	**DS40**	Essai mono-puits Injection sur 17 heures	Rhodamine WT Iode Deutérium	17 % 28 % 39 %		
	BO14	**BO17**	15 m	Rhodamine WT Iode Deutérium	36 % 62 % 99 %	Retard # 1,8 22 % 25 %	0,12 m
2002 à 2003 **[14]**	**DS44**	**TS05**	22 m	Oxygène 18 Iode Lithium Fluorescéine	 60 % 92 % 63 %	 19 % Retard # 2,4 28 % (retard)	 0,01 m 0,2 m 0,13 m
	DS43	**TS05**	22 m	Deutérium Brome Rhodamine WT	50 % 20 % 12 %	27 % 25 % 31 % (retard)	0,02 m 0,03 m 0,12 m
	DS42	**TS05**	44 m	Zinc EDTA Amino G acide		Absence de restitution des traceurs	
	DS40	**TS05**	67 m	Deutérium Iode			

TABLEAU A.4 – Résultats des traçages réalisés dans la nappe aptienne après 1996, traçages en écoulement influencé (*in Andra* (2004), Volume II, Chapitre 1).

Annexe B

Données issues de la caractérisation du sédiment

B.1 Prélèvements d'eau de la nappe aptienne

Temps de pompage en min	Volume pompé en L	Niveau piézo. en m	pH	Temp. en $°C$	Conduc. en $\mu S/cm$	Alcalinité en mg/L	Alcalinité en digits
0	0.0	2.95	6.75	12.9	232	90.4	226
15	7.5	2.95	6.75	12.8	239		
30	15.0	2.96	6.80	12.6	236	93.2	233
45	26.0	2.97	6.79	12.8	234	92	230
60	37.0	2.97	6.76	12.7	233	91.2	228
75	48.0	2.97	6.91	12.6	237	94.8	237
90	59.0	2.97	6.84	12.6	238	96.4	241
105	70.0	2.97	6.89	12.1	234		
120	81.0	2.97	6.85	12.4	237	96.8	242
135	92.0	2.97	6.85	12.5	237		
150	103.0	2.97	6.85	12.7	240	98	245
165	114.0	2.97	6.88	12.5	242		
180	125.0	2.97	6.84	12.5	241	96.8	242

TABLEAU B.1 – Mesures physico-chimiques du 03/12, $t_0 = 15\,h\,20$.

Temps de pompage en min	Débit instantané en L/min	Niveau piézo. en m	pH	Temp. en $°C$	Conduc. en $\mu S/cm$	Alcalinité en mg/L	Alcalinité en digits
0	1.25	2.940	6.89	11.1	232	98.4	246
15	0.90	2.980	6.91	12.3	238	98.8	247
30	0.75	2.980	7.05	12.0	238	98	245
40	0.85	2.980	6.97	12.1	240	99.6	249
50	0.82	2.983	6.94	12.4	241	98.4	246
60	0.82	2.985	6.94	12.6	237	96.4	241
70	0.80	2.983	6.99	12.7	241	99.6	249
80		2.950					
100		3.000					
101	0.90	2.980	6.92	12.1	234	96.8	242
110	0.72	2.985	6.96	12.9	237	96	240
115	0.82	2.970	6.91	12.9	238	98	245
120		2.990					
130	1.10	2.985	6.99	12.6	242	100.4	251
145	0.92	2.980	6.96	12.8	242	97.2	243
160	1.05	2.985	6.91	13.1	243	102	255
175	0.73	2.977	6.94	12.6	240	96.4	241
190	0.95	2.975	6.90	12.7	237	97.2	243
205	1.05	2.995	6.95	13.2	244	100.4	251
220	0.82	2.985	6.96	13.0	243	99.2	248
228		2.980					
235	0.45	2.970	7.01	12.6	239	100	250
245		2.970					
250	1.05	2.990	6.94	12.8	241	96	240
255		2.980					
260		2.975					
265	1.00	2.975	6.94	12.8	238	96	240
280	1.00	2.980	6.94	12.7	238	96.8	242
295	0.45	2.975	7.03	12.8	238	95.6	239
309		3.000					

Temps de pompage en min	Débit instantané en L/min	Niveau piézo. en m	pH	Temp. en $°C$	Conduc. en $\mu S/cm$	Alcalinité en mg/L	Alcalinité en digits
310	1.00	2.990	6.99	13.0	242	98	245
317		2.985					
325	0.80	2.985	6.97	13.0	243	96.8	242
331		2.980					
340	0.80	2.975	6.95	12.5	241	97.6	244
348		2.970					
355	0.85	2.975	6.94	12.4	239	96	240
370	0.55	2.960	7.05	11.5		98	245
373		2.955					
377		2.960					
381		3.005					
385	0.40	2.980	7.04	12.3	240	95.6	239
392		2.960					
397		3.005					
400		3.005	6.99	12.1	242	97.2	243
413		3.000					
417	0.90	2.990	6.96	13.0	240	98.8	247
421		2.985					
423		2.980					
427	0.50	2.970	7.07	12.6	243	99.2	248
428		2.965					
437		3.005					
442	1.25	2.995	6.95	13.3	238	98	245
446		2.870					
452		3.000					
456		3.000					
459		2.995					
461	1.30	2.995	6.93	13.0	240	98.4	246
467		2.990					
476	1.25	2.995	6.94	13.1	242		

Temps de pompage en min	Débit instantané en L/min	Niveau piézo. en m	pH	Temp. en $°C$	Conduc. en $\mu S/cm$	Alcalinité en mg/L	Alcalinité en digits
478		2.990					
482		3.010					
484		3.005					
485		3.000					
486		3.000	6.92	13.0	240	97.2	243
489		3.010					
490		3.005					
492		3.000					

TABLEAU B.2 – Mesures physico-chimiques du 04/12, $t_0 = 8\,h\,10$.

Echantillon	t en min	V en L
Bidon 1	$t_0 = 115$	0
Bidon 1	$t_0 + 45$	33
Bidon 1	$t_0 + 50$	$36,5$
Bidon 1	$t_0 + 55$	40
Bidon 1	$t_0 + 60$	43
Bidon 1	$t_0 + 65$	> 46
Bidon 1	$t_0 + 70$	> 46
Bidon 1	$t_0 + 81$	50
Bidon 2	$t_0 = 196$	0
Bidon 2	$t_0 + 10$	10
Bidon 2	$t_0 + 20$	19
Bidon 2	$t_0 + 30$	25
Bidon 2	$t_0 + 40$	31
Bidon 2	$t_0 + 50$	$34,5$
Bidon 2	$t_0 + 65$	$43,5$
Bidon 2	$t_0 + 70$	45
Bidon 2	$t_0 + 90$	50

Echantillon	t en min	V en L
Bidon 3	$t_0 = 286$	0
Bidon 3	$t_0 + 10$	$9,5$
Bidon 3	$t_0 + 22$	$19,5$
Bidon 3	$t_0 + 33$	29
Bidon 3	$t_0 + 51$	39
Bidon 3	$t_0 + 78$	46
Bidon 3	$t_0 + 92$	50
Bidon 4	$t_0 = 280$	0
Bidon 4	$t_0 + 23$	$16,5$
Bidon 4	$t_0 + 30$	$20,5$
Bidon 4	$t_0 + 40$	24
Bidon 4	$t_0 + 79$	50
Flacon 1	$t_0 = 481$	0
Flacon 1	$t_0 + 5$	5
Flacon 2	$t_0 = 488$	0
Flacon 2	$t_0 + 6$	5

TABLEAU B.3 – Suivi du remplissage des échantillons.

B.2 Analyses des prélèvements d'eau

Echantillon	pH	Conductivité (µS/cm)	Alcalinité (mg/L CO_3^{2-})	CIT (ppm C)	COT (ppm C)	CONP (ppm C)
Bidon 1	7.33	253	87.6	25.54	2.38	1.70
Bidon 2	7.19	248	87.2	26.14	2.42	1.82
Bidon 3	7.12	246	84	26.10	3.25	1.72
Bidon 4	7.19	245	87	25.55	2.07	1.59
Flacon 1	7.13	250	93.2	26.75	2.29	1.89
Flacon 2	7.08	250	89.6	26.01	2.16	1.83
Moyenne Bidons	7.21	248	86.5	25.83	2.53	1.71
Moyenne Flacons	7.11	250	91.4	26.38	2.22	1.86
Moyenne	**7.17**	**249**	**88.1**	**26.02**	**2.43**	**1.76**
Ecart-type	0.09	3	3.1	0.45	0.42	0.11
Prélèv. sous vide	-	-	-	**26.67**	-	-
Moyenne mesures *in situ*	**6.93**	**239**	**97**	-	-	-
Ecart-type mesures *in situ*	0.08	3	2.3	-	-	-

CIT = Carbone Inorganique Total

COT = Carbone Organique Total

CONP = Carbone Organique Non Purgé

TABLEAU B.4 – Mesures de plusieurs paramètres physico-chimiques dans les différents échantillons d'eau aptienne.

Echantillon	F^- (mg/L)	Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	NO_3^- (mg/L)
Bidon 1	<LQ	5.1 ± 0.4	18.9 ± 1.0	3.7 ± 0.5
Bidon 2	<LQ	5.1 ± 0.4	18.9 ± 1.0	3.8 ± 0.5
Bidon 3	<LQ	5.2 ± 0.4	18.8 ± 1.0	3.8 ± 0.5
Bidon 4	<LQ	5.2 ± 0.4	19.0 ± 1.0	3.8 ± 0.5
Flacon 1	<LQ	5.2 ± 0.4	19.5 ± 1.0	3.8 ± 0.5
Flacon 2	<LQ	5.3 ± 0.4	19.8 ± 1.0	3.8 ± 0.5
Moyenne Bidons	-	5.1 ± 0.4	18.9 ± 1.0	3.7 ± 0.5
Moyenne Flacons	-	5.3 ± 0.4	19.7 ± 1.0	3.8 ± 0.5
Moyenne	-	**5.2 ± 0.4**	**19.2 ± 1.0**	**3.8 ± 0.5**
Ecart-type	-	0.02	0.09	0.05

TABLEAU B.5 – Chromatographie anionique des échantillons d'eau aptienne.

Echantillon	Na^+ (mg/L)	K^+ (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)
Bidon 1	6.1 ± 1.2	2.8 ± 1.1	2.8 ± 2.1	42.0 ± 2.0
Bidon 2	6.3 ± 1.4	2.9 ± 1.2	2.9 ± 2.1	42.0 ± 2.0
Bidon 3	5.8 ± 1.2	2.9 ± 1.1	2.9 ± 2.4	41.7 ± 2.0
Bidon 4	6.3 ± 1.2	2.8 ± 1.1	2.9 ± 2.4	42.4 ± 2.0
Flacon 1	6.2 ± 1.2	2.7 ± 1.1	3.0 ± 2.1	42.5 ± 2.0
Flacon 2	6.1 ± 1.4	2.4 ± 1.1	2.8 ± 2.4	41.9 ± 2.3
Moyenne Bidons	**6.1 ± 1.3**	**2.9 ± 1.1**	**2.9 ± 2.3**	**42.0 ± 2.0**
Moyenne Flacons	**6.2 ± 1.3**	**2.6 ± 1.1**	**2.9 ± 2.3**	**42.2 ± 2.1**
Moyenne	**6.1 ± 1.3**	**2.8 ± 1.1**	**2.9 ± 2.3**	**42.1 ± 2.0**
Ecart-type	0.20	0.20	0.10	0.30

TABLEAU B.6 – Chromatographie cationique des échantillons d'eau aptienne.

Element	Bidon 1	Bidon 2	Bidon 3	Bidon 4	Flacon 1	Flacon 2	Moy. Bidons	Moy. Flacons	Moyenne
^{27}Al (ppm)	< 0,75	< 0,75	< 0,75	< 0,75	< 0,75	< 0,75	< 0,75	< 0,75	**< 0,75**
^{29}Si (ppm)	3,8 ± 0,2	3,9 ± 0,2	3,8 ± 0,2	4,0 ± 0,2	3,9 ± 0,2	4,1 ± 0,2	3,9 ± 0,3	4,0 ± 0,3	**3,9 ± 0,4**
^{56}Fe (ppm)	< 8,5	< 8,5	< 8,5	< 8,5	< 8,5	< 8,5	< 8,5	< 8,5	**< 8,5**
^{7}Li (ppb)	9,8 ± 0,4	9,9 ± 0,6	9,9 ± 0,5	10,2 ± 0,6	10,1 ± 0,6	10,0 ± 0,5	10,0 ± 0,8	10,1 ± 0,6	**10,0 ± 0,8**
^{52}Cr (ppb)	2,28 ± 0,08	2,30 ± 0,09	2,37 ± 0,05	2,43 ± 0,09	2,32 ± 0,04	2,02 ± 0,04	2,34 ± 0,18	2,17 ± 0,19	**2,29 ± 0,31**
^{55}Mn (ppb)	2,49 ± 0,06	2,55 ± 0,05	2,55 ± 0,09	2,54 ± 0,06	2,56 ± 0,08	2,55 ± 0,05	2,53 ± 0,11	2,56 ± 0,08	**2,54 ± 0,11**
^{60}Ni (ppb)	2,3 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,4 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,7 ± 0,1	2,6 ± 0,1	2,3 ± 0,3	2,6 ± 0,2	**2,4 ± 0,4**
^{65}Cu (ppb)	1,93 ± 0,12	0,97 ± 0,04	0,90 ± 0,04	1,00 ± 0,11	0,99 ± 0,10	1,20 ± 0,03	1,20 ± 0,86	1,10 ± 0,21	**1,16 ± 0,89**
^{66}Zn (ppb)	7,7 ± 0,2	19,9 ± 0,4	17,5 ± 0,8	13,2 ± 0,6	16,3 ± 0,7	8,0 ± 0,3	14,6 ± 7,1	12,2 ± 4,8	**13,8 ± 6,5**
^{75}As (ppb)	1,74 ± 0,10	1,68 ± 0,09	1,60 ± 0,10	1,62 ± 0,10	1,59 ± 0,12	1,56 ± 0,11	1,66 ± 0,18	1,57 ± 0,14	**1,63 ± 0,21**
^{80}Se (ppb)	1,39 ± 0,08	1,78 ± 0,09	1,58 ± 0,10	1,55 ± 0,09	1,66 ± 0,08	1,54 ± 0,07	1,57 ± 0,30	1,60 ± 0,14	**1,58 ± 0,29**
^{88}Sr (ppb)	186,7 ± 6,8	189,5 ± 6,4	198,8 ± 7,2	204,6 ± 7,0	199,5 ± 7,2	201,0 ± 7,2	194,9 ± 16,7	200,2 ± 8,0	**196,7 ± 16,8**
^{95}Mo (ppb)	0,96 ± 0,07	0,96 ± 0,03	0,92 ± 0,04	0,92 ± 0,07	0,98 ± 0,13	0,89 ± 0,04	0,94 ± 0,09	0,93 ± 0,18	**0,94 ± 0,17**
^{111}Cd (ppb)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	**< 0,1**
^{121}Sb (ppb)	0,16 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,15 ± 0,02	0,14 ± 0,01	**0,15 ± 0,02**
^{178}Hf (ppb)	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	**< 0,2**
^{195}Pt (ppb)	< 0,012	< 0,012	< 0,012	< 0,012	< 0,012	< 0,012	< 0,012	< 0,012	**< 0,012**
^{205}Tl (ppb)	0,036 ± 0,004	0,036 ± 0,003	0,034 ± 0,002	0,035 ± 0,002	0,020 ± 0,002	0,020 ± 0,002	0,030 ± 0,005	0,020 ± 0,002	**0,030 ± 0,012**
^{208}Pb (ppb)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	**< 0,1**
^{209}Bi (ppb)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	**< 0,02**
^{238}U (ppb)	2,60 ± 0,10	2,16 ± 0,08	2,09 ± 0,08	1,93 ± 0,08	0,52 ± 0,05	0,53 ± 0,03	**2,20 ± 0,50**	**0,53 ± 0,06**	**1,64 ± 1,16**

TABLEAU B.7 – Analyse ICP-MS d'éléments mineurs dans les échantillons de l'eau aptienne.

B.3 Documents techniques des forages DS69 et DS70

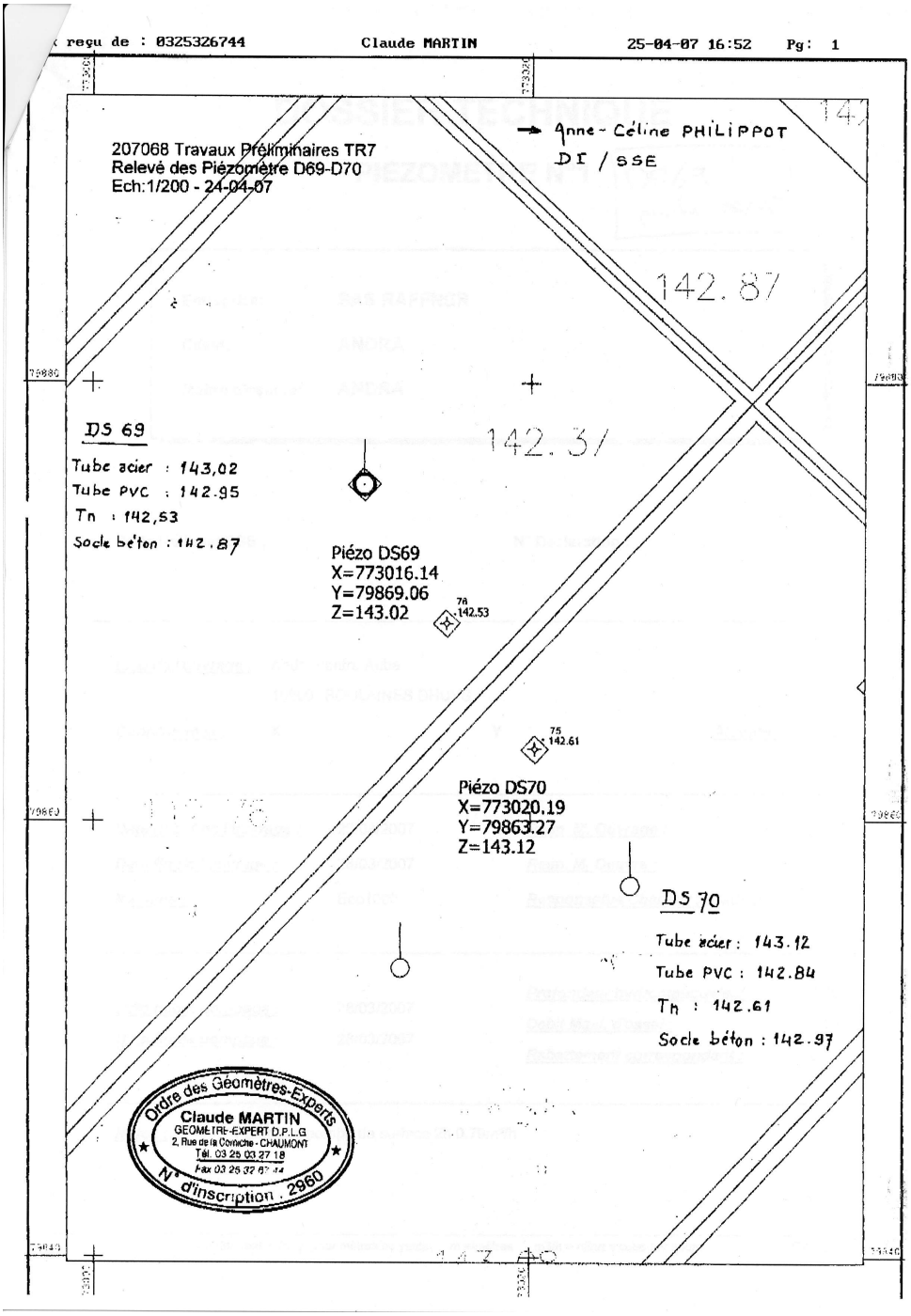


FIGURE B.1 – Géoréférencement des piézomètres DS69 et DS70 (*Martin* (2007)).

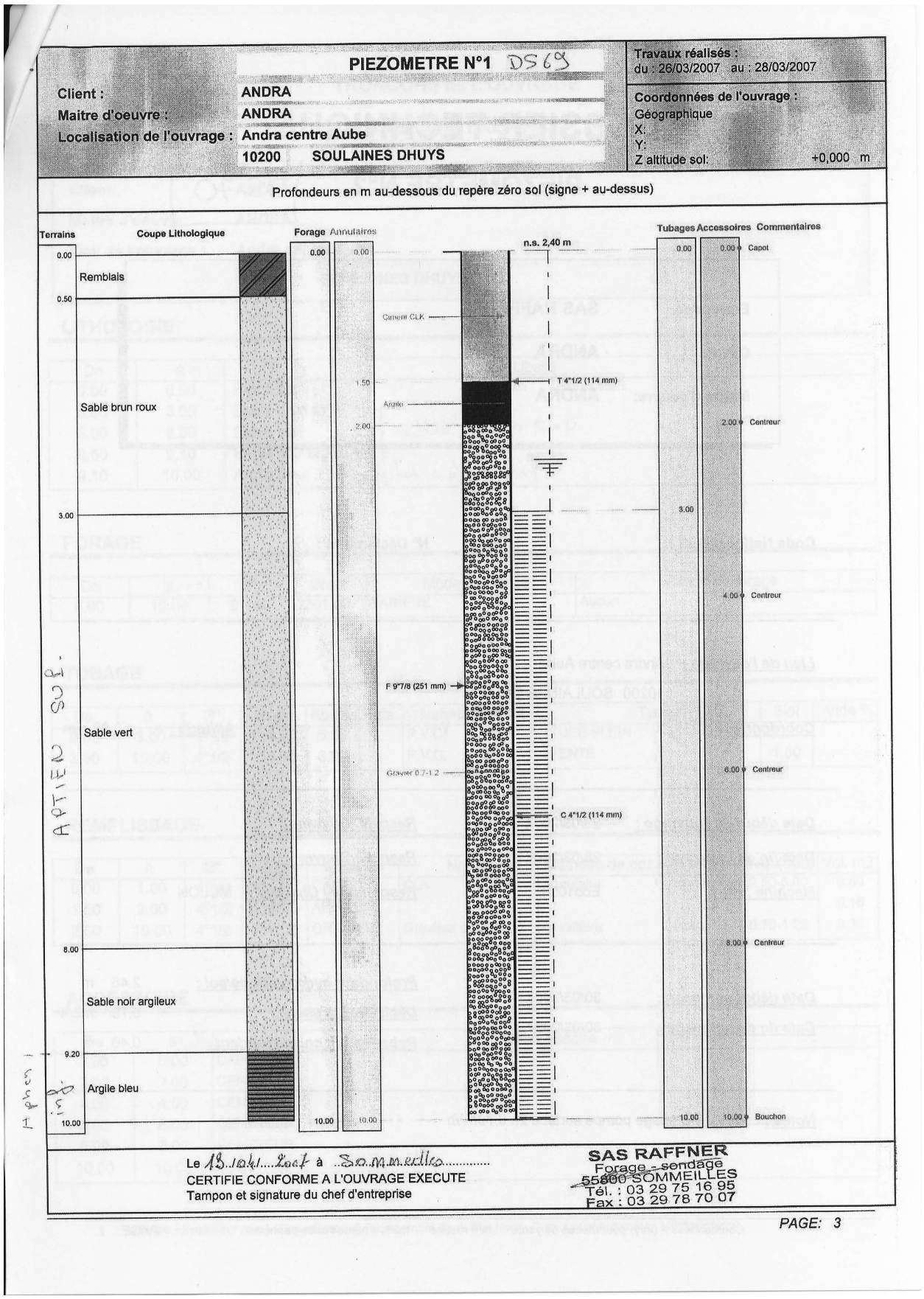


FIGURE B.2 – Compte-rendu du forage de DS69 (*Mulon* (2007)).

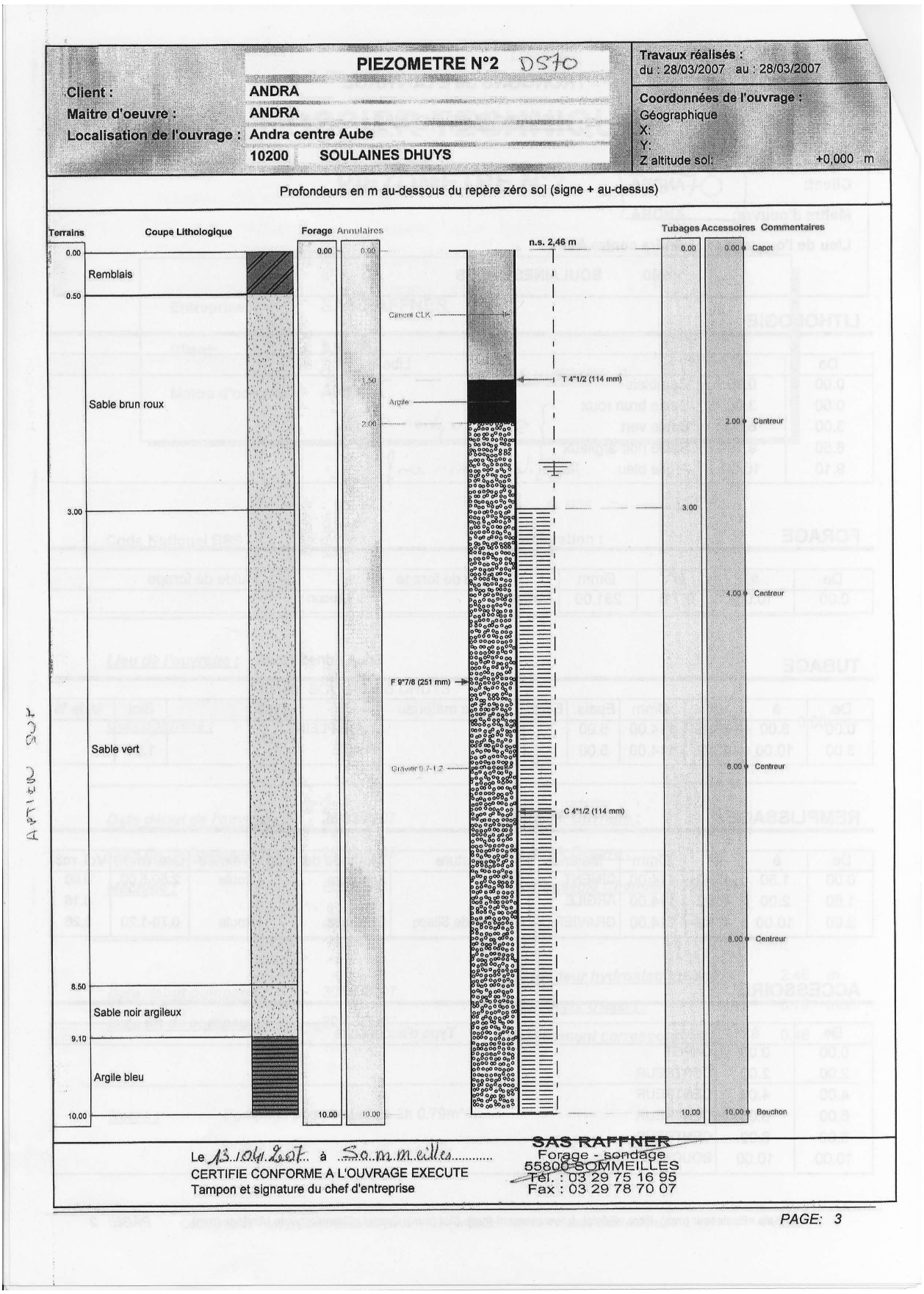


FIGURE B.3 – Compte-rendu du forage de DS70 (*Mulon* (2007)).

B.4 Echantillonnage des Sables Aptiens

Profondeur - DS69	Lithologie	Echantillon
0,5 à 1,5 m	Sable brun roux, zns	Seau 1
2 à 3 m	Sable brun roux, mélange zns/zs	Seau 2
3 à 4 m	Sable vert	Seau 3
5 à 6 m	Sable vert	Seau 4
7 à 8,5 m	Sable vert et sable noir argileux	Seau 5

TABLEAU B.8 – Plan d'échantillonnage du forage DS69.

Profondeur - DS70	Lithologie	Echantillon
0,5 m	Sable brun roux, zns	Pots 1 et 2
1 m	Sable brun roux, zns	Pots 3 et 4
1,5 m	Sable brun roux, zns	Pots 5 et 6
2 m	Sable brun roux, zns	Pots 7 et 8
2,5 m	Sable brun roux	Pots 9 et 10
3 m	Sable brun roux	Pots 11 et 12
3,5 m	Sable vert	Pots 13 et 14
4 m	Sable vert	Pots 15 et 16
4,5 m	Sable vert	Pots 17 et 18
6 m	Sable vert	Pot 19
7 m	Sable vert	Pot 20
7,5 m	Sable vert	Pot 21
8 m	Sable vert	Pot 22
8,5 m	Sable vert	Pot 23
8,5 à 9,1 m	Sable noir argileux	Pots 26, 33 à 36
9,1 à 10 m	Argile bleue	Pots 24, 25, 27 à 32
9,2 à 10 m	Argile bleue DS 69	Pots 37 à 39

TABLEAU B.9 – Plan d'échantillonnage du forage DS70.

B.5 Principe de la Diffractométrie de Rayons X

L'expérience consiste à placer l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, d'envoyer des rayons X sur l'échantillon, et de mesurer l'intensité des rayons X selon la direction à l'aide d'un détecteur qui fait le tour de l'échantillon.

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques, c'est la diffusion de Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant du même ordre de grandeur que les distances interatomiques (quelques angström), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives et destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible : ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées "pics de diffraction", peuvent être déterminées très simplement par la loi de Bragg :

$$2d.sin(\theta) = n.\lambda \tag{B.1}$$

avec :
- d, la distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques,
- θ, le demi-angle de déviation (la moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur)
- n, l'ordre de réflexion (nombre entier),
- λ, la longueur d'onde des rayons X.

La DRX ne permet de mettre en évidence que des phases cristallisées. La détermination des espèces cristallines composant l'échantillon se fait par comparaison avec des diagrammes de référence de toutes les espèces cristallines connues, contenus dans la base de données PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Le premier critère de comparaison entre les diagrammes expérimentaux et les références est la position des pics de diffraction, le second critère étant les intensités de ces pics. Ceci implique que l'on identifie essentiellement des réseaux cristallins, c'est-à-dire des arrangements tri-périodiques d'atomes : deux phases cristallines composées d'atomes de nature différente, mais dont les atomes sont disposés selon le même réseau tri-dimensionnel, présenteront des raies de diffraction aux mêmes positions.

Dans le cas d'échantillons géologiques, la difficulté provient du mélange de différentes phases cristallines dans un même échantillon pouvant provoquer des superpositions de pics. Par ailleurs, tout écart de composition chimique (tel que la formation de solutions solides ou des substitutions) peut entraîner une distorsion du réseau et un déplacement de certaines raies. On observe alors un écart entre le diffractogramme théorique de la phase cristalline et le diffractogramme obtenu expérimentalement. Des artefacts expérimentaux ou la cristallisation imparfaite d'une phase auront les mêmes conséquences.

B.6 Etude de la fraction argileuse

Lavage	Temps cumulé (j)	Masse argile (g)	Masse argile cumulée (g)	Masse argile cumulée pour 100 g de sédiment
1	0.72	13.057	13.057	2.91
2	3.63	7.341	20.398	4.55
3	4.56	1.683	22.081	4.92
4	5.54	0.939	23.02	5.13
5	6.54	0.68	23.7	5.28
6	7.46	0.457	24.157	5.39
7	10.46	1.34	25.497	5.68
8	13.44	0.805	26.302	5.86

TABLEAU B.10 – Extraction de la fraction argileuse du sédiment.

Echantillon	Profondeur (m)	m phase quartz (g)	m phase argileuse (g)	% argile	% quartz
10	**2.50**	93	2.31	**2.4**	97.6
13	**3.50**	103	2.56	**2.4**	97.6
18	**4.50**	107	4.52	**4.1**	95.9
19	**6.00**	102	4.79	**4.5**	95.5
20	**7.00**	103	5.00	**4.6**	95.4
23	**8.50**	104	6.65	**6.0**	94.0

TABLEAU B.11 – Etude de la teneur en argile en fonction de la profondeur.

On notera que, pour l'échantillon provenant du forage D401, la teneur en argile est beaucoup plus importante, et ne concorde pas avec les données recueillies pour les Sables Aptiens. A l'inverse, la surface spécifique mesurée reste du même ordre de grandeur. On exclura donc cet échantillon dans l'étude de la corrélation teneur en argile - surface spécifique du sédiment.

Le tableau 2.18 permet de connaître la quantité et la qualité des cations fixés sur la phase solide, tandis que le tableau B.13 permet de déterminer la composition cationique de la phase liquide. On peut donc en déduire la composition cationique globale du système et par conséquent les constantes d'échange entre les différents cations. Ces constantes sont comparables à celles déterminées par *Bradbury and Baeyens* (2009a) pour l'illite. Par souci d'homogénéité, étant donné que toutes les autres constantes d'échange issues de la littérature ont été conservées telles quelles dans les modélisations géochimiques, on préférera les constantes définies par *Bradbury and Baeyens* (2009a) à celles déterminées expérimentalement.

Echantillon	Quartz (en %)	Argiles (en %)	SS (en m²/g) mesurée	CEC (en meq/100g) mesurée
SC101 (9,65-9,85 m)	86.00	14.00	12.2	-
SC101 (11,1-11,25 m)	83.00	17.00	14.7	-
SC104 (7,8-7,9 m)	91.00	9.00	8.6	-
SC105 (12,0-12,2 m)	92.00	8.00	6.6	-
D401	63.00	37.00	9.6	2.9
DS21	92.80	-	8.3	3.7
DS37	86.20	11.90	6.4	3
≈ DS37 (0,5-1 m)	92.80	6.00	-	4.6
DS69	90.40	5.00	5	-

TABLEAU B.12 – Teneur en argile et surface spécifique de différents échantillons de sable aptien.

Solution n°1

Masse d'argile utilisée : 101 mg

Solution	$[Na^+]$ (mg/L)	$[K^+]$ (mg/L)	$[Mg^{2+}]$ (mg/L)	$[Ca^{2+}]$ (mg/L)	pH
Eau Cl 1	9,3 ± 0,8	4,1 ± 1,1	4,8 ± 0,7	21,3 ± 1,1	-
Lavage 1	8,8 ± 0,8	4,9 ± 1,1	2,2 ± 0,6	30,8 ± 1,1	7,5
Lavage 2	8,4 ± 0,9	4,6 ± 1,1	2,8 ± 0,7	28,1 ± 1,2	7,7
Lavage 3	8,5 ± 0,9	4,2 ± 1,1	3,1 ± 0,7	26,7 ± 1,1	7,5
Lavage 4	9,1 ± 0,8	4,4 ± 1,1	3,5 ± 0,8	24,8 ± 1,0	7,4

Solution n°2

Masse d'argile utilisée : 204 mg

Solution	$[Na^+]$ (mg/L)	$[K^+]$ (mg/L)	$[Mg^{2+}]$ (mg/L)	$[Ca^{2+}]$ (mg/L)	pH
Eau Cl 2	24,2 ± 1,0	40,1 ± 1,6	8,0 ± 0,7	43,9 ± 1,2	-
Lavage 1	23,3 ± 1,0	32,9 ± 1,5	4,6 ± 0,7	57,7 ± 1,3	7,5
Lavage 2	23,0 ± 1,0	37,3 ± 1,6	5,9 ± 0,7	50,7 ± 1,3	7,4
Lavage 3	23,3 ± 1,0	39,2 ± 1,6	6,6 ± 0,7	48,1 ± 1,3	7,3
Lavage 4	24,7 ± 1,0	39,8 ± 1,6	7,1 ± 0,7	47,1 ± 1,2	7,1

TABLEAU B.13 – Equilibrage de l'argile avec les deux solutions ioniques.

Solution n°1

	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Masse molaire (g/mol)	22,99	39,09	24,31	40,08
[Liq] (mg/L)	9,1	4,4	3,5	24,8
[Liq] (mol/L)	$3,98.10^{-4}$	$1,12.10^{-4}$	$1,44.10^{-4}$	$6,18.10^{-4}$
[Sol] (mg/L)	0,59	4,50	8,67	82,82
[Sol] (mol/L)	$2,57.10^{-5}$	$1,15.10^{-4}$	$3,57.10^{-4}$	$2,07.10^{-3}$
Total (mol/L)	$4,23.10^{-4}$	$2,27.10^{-4}$	$5,01.10^{-4}$	$2,68.10^{-3}$
Total (%)	**11**	**6**	**13**	**70**

Solution n°2

	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Masse molaire (g/mol)	22,99	39,09	24,31	40,08
[Liq] (mg/L)	24,7	39,8	7,1	47,1
[Liq] (mol/L)	$1,08.10^{-3}$	$1,02.10^{-3}$	$2,91.10^{-4}$	$1,18.10^{-3}$
[Sol] (mg/L)	1,60	14,80	14,61	166,41
[Sol] (mol/L)	$6,96.10^{-5}$	$3,79.10^{-4}$	$6,01.10^{-4}$	$4,15.10^{-3}$
Total (mol/L)	$1,14.10^{-3}$	$1,40.10^{-3}$	$8,92.10^{-4}$	$5,33.10^{-3}$
Total (%)	**13**	**16**	**10**	**61**

Constantes d'échange

	Solution n°1		Solution n°2		Moyenne	
	K	Log K	K	Log K	K	**Log K**
Na-K	15,99	1,20	5,75	0,76	10,87	**1,04**
Na-Mg	594,48	2,77	492,58	2,69	543,53	**2,74**
Na-Ca	802,74	2,90	842,65	2,93	822,69	**2,92**
K-Mg	2,33	0,37	14,92	1,17	8,62	**0,94**
K-Ca	3,14	0,50	25,53	1,41	14,33	**1,16**
Mg-Ca	1,35	0,13	1,71	0,23	1,53	**0,18**

TABLEAU B.14 – Calcul des constantes d'échange cationique.

B.7 Analyses Thermo-Gravimétriques

Echantillon	Perte de masse 1 (en %)	Perte de masse 2 (en %)	Perte de masse 3 (en %)
1	0.40	0.48	0.41
2	0.39	0.49	0.41
3	0.33	0.42	0.45
4	0.20	0.41	0.40
5	0.38	0.45	0.28
6	0.26	0.46	0.26
7	0.21	0.43	0.28
8	0.07	0.26	1.08
Moyenne	**0.28**	**0.42**	**0.45**
Ecart-type	0.12	0.07	0.27

TABLEAU B.15 – Mesure des pertes de masse lors des expériences d'ATG sur le sédiment aptien.

Echantillon	Perte d'eau (en %)	Perte de MON (en %)	Perte de carbonates (en %)
1	3.51	4.45	4.17
2	3.77	4.78	4.11
Perte de masse moyenne sur la fraction argileuse (FA)	**3.64**	**4.62**	**4.14**
Ecart-type	0.18	0.23	0.04

TABLEAU B.16 – Etude des pertes de masse lors des expériences d'ATG sur la fraction argileuse du sédiment aptien.

B.8 Analyses BET

Echantillon	Surface spécifique (m^2/g)	Incertitude (m^2/g)
1	0.795	0.004
2	0.986	0.020
3	0.544	0.008
4	0.856	0.013
5	0.844	0.067
Moyenne	**0.80**	**0.02**
Ecart-type	0.16	

TABLEAU B.17 – Résultats de la mesure de la surface spécifique de la fraction majoritaire du sédiment par BET.

Echantillon	Surface spécifique (m^2/g)	Incertitude (m^2/g)
1	84.937	0.362
2	82.136	0.350
Moyenne	**83.54**	**0.36**
Ecart-type	1.98	

TABLEAU B.18 – Résultats de la mesure de la surface spécifique de la fraction argileuse du sédiment par BET.

Site	Surface spécifique (m^2/g)	Fraction de la phase (%)
Latéral 1	1.71	3
Latéral 2	2.03	3
Latéral 3	12.03	18
Basal 1	30.80	47
Basal 2	18.99	29
Total Latéral	**15.77**	**24**
Total Basal	**49.79**	**76**
Total	**65.56**	100

TABLEAU B.19 – Mesures des surfaces spécifiques basale et latérale de la fraction argileuse du sédiment par BET.

Echantillon	Surface spécifique (m^2/g)	Incertitude (m^2/g)
1	4.35	0.03
2	6.00	0.00
3	5.86	0.04
4	5.09	0.02
5	3.61	0.05
Moyenne	**4.98**	**0.03**
Ecart-type	1.01	

TABLEAU B.20 – Résultats de la mesure de la surface spécifique du sédiment complet par BET.

B.9 Analyse ICP-MS du sédiment aptien

Element	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3	**Moyenne**
^{23}Na (ppm)	1,6 ± 0,1	5,5 ± 0,2	1,8 ± 0,1	**2,9 ± 2,69**
^{24}Mg (ppm)	11,0 ± 0,4	10,7 ± 0,3	10,9 ± 0,5	**10,9 ± 0,5**
^{39}K (ppm)	38,4 ± 2,2	37,3 ± 1,8	36,8 ± 2,2	**37,5 ± 3,1**
^{44}Ca (ppm)	242,5 ± 10,0	238,6 ± 10,8	237,1 ± 9,7	**239,4 ± 13,1**
^{27}Al (ppm)	39,8 ± 1,6	43,9 ± 2,7	36,9 ± 2,2	**40,2 ± 6,5**
^{29}Si (ppm)	114,1 ± 6,2	112,9 ± 6,2	110,9 ± 5,9	**112,6 ± 7,7**
^{56}Fe (ppm)	106,0 ± 6,7	98,7 ± 7,1	102,1 ± 7,8	**102,3 ± 10,6**
^{52}Cr (ppb)	558,96 ± 19,78	584,75 ± 19,16	611,13 ± 25,16	**584,95 ± 51,35**
^{55}Mn (ppb)	1085,25 ± 33,61	1112,91 ± 35,61	1187,84 ± 45,96	**1128,67 ± 105,13**
^{60}Ni (ppb)	138,8 ± 9,0	134,2 ± 6,2	146,7 ± 7,4	**139,9 ± 14,1**
^{65}Cu (ppb)	176,49 ± 5,78	233,68 ± 8,70	158,25 ± 5,10	**189,47 ± 52,91**
^{66}Zn (ppb)	808,8 ± 31,2	1254,8 ± 46,3	829,7 ± 27,6	**964,4 ± 336,6**
^{111}Cd (ppb)	1,3 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,2 ± 0,1	**1,3 ± 0,2**
^{121}Sb (ppb)	1,44 ± 0,09	1,52 ± 0,07	1,29 ± 0,06	**1,42 ± 0,19**
^{208}Pb (ppb)	151,6 ± 3,9	153,9 ± 4,9	154,0 ± 4,3	**153,2 ± 5,7**
^{238}U (ppb)	9,79 ± 0,29	9,51 ± 0,29	9,51 ± 0,30	**9,60 ± 0,47**

TABLEAU B.21 – Analyse ICP-MS de différents éléments extraits du sédiment aptien.

B.10 Laser Induced Breakdown Detection

La figure B.4 présente le schéma de fonctionnement de l'appareil. Le laser est un Q-switched Nd-YAG (Thales, DIVA II HP) utilisé à la longueur d'onde 532 nm avec une fréquence de répétition de 20 Hz, une durée d'impulsion de 10 ns FWHM (Full Width at Half Maximum) et 10 mJ par impulsion. Le faisceau laser a un diamètre de 1,5 mm et un profil TEM00 (Transverse Electromagnetic Mode 00) ($M^2 < 1,2$), un critère important dans le choix du modèle de laser. Après un diaphragme à iris (pour éviter des réflexions par rétrodiffusion dans le laser), deux éléments servent à ajuster la puissance du laser. Le premier est une lame demi-onde, montée sur un moteur pas à pas (Newport, SR50CC) permettant la rotation de la polarisation initiale horizontale. Ainsi, en modifiant l'angle de la lame demi-onde, l'énergie de l'impulsion laser traversant le polarisateur est contrôlée. Ensuite, le second élément, un cube séparateur de polarisation de haute puissance, sépare la polarisation verticale résultante qui est guidée dans un piège à lumière, et ainsi seule la composante horizontale restante est transmise. Après une réflexion à 90°, un petit pourcentage du faisceau est dévié par une lame séparatrice dans un détecteur pyroélectrique (Newport, 818J-09B) calibré, pour une mesure d'énergie. Il faut noter qu'avant d'entrer dans le détecteur, le faisceau est élargi par une lentille bi-concave (f = -25 mm) afin d'éviter d'endommager la surface de l'absorbeur par une densité énergétique excessive. Ensuite, après une autre réflexion, nous avons l'axe principal de l'expérimentation avec, en son centre, une cellule transparente en quartz (Hellma) contenant la suspension colloïdale. La focalisation du faisceau est réalisé par un télescope galiléen composé de deux lentilles asphériques : d'abord une lentille plan concave (f = -50 mm), ensuite une lentille plan convexe (f = +50 mm). Ainsi, après la première lentille, le faisceau est élargi d'un facteur de 2,5 et, 75 mm après, collimaté par la lentille plan convexe. Après la cellule, le faisceau est à nouveau mis en forme par un système optique identique et guidé dans un piège à lumière. Comme indiqué dans le paragraphe 2.4.1.2, le plasma créé par le laser est détecté de deux manières : une caméra CCD monochrome (émission de lumière induite par le claquage ou "breakdown induced light emission") et un microphone (onde de choc induite par le claquage ou "breakdown induced shock wave"). D'une part, la caméra CCD (JAI, CM200-GE, 1628 * 1236 pixels) est connectée à un macro-zoom (VS-technology) et le tout est placé perpendiculairement à l'axe du faisceau laser. Le zoom a un facteur grossissant variable de 0,8 à 6,4 et une longueur de travail de 78 mm. De plus, la lumière incidente du laser est filtrée par un filtre passe-bande (transmission de 3.10^{-5} à 532 nm) pour éviter d'endommager la caméra. D'autre part, le microphone champ libre, avec son pré-amplificateur, (Brüel & Kjaer, respectivement type 4188 et 2671) est placé juste devant la cellule contenant l'échantillon. Le microphone est prépolarisé et a la gamme de fréquences et la sensibilité suivantes : 8 Hz à 12,5 kHz et 31,6 mV/Pa.

Un logiciel créé au laboratoire sous Labview est utilisé pour le contrôle du laser et du moteur, la synchronisation du microphone et de la caméra CCD avec l'impulsion laser incidente et l'acquisition et l'enregistrement des données (énergie, signaux du microphone et de la caméra CCD), comme indiqué dans la figure B.4. Pour cela, deux cartes PC additionnelles (National Instruments) sont utilisées : une PCI-4474/4 spécifiquement pour le microphone et une PCI-232/4 pour tout le reste. Toutes les données enregistrées sont aussi traitées par un logiciel créé sous Labview. Concernant les données provenant de la caméra, le logiciel nous donne plusieurs informations : l'existence d'un ou plusieurs plasmas, la surface et les coordonnées x et z du centre de masse de chacun de ces plasmas. Les données issues du microphone, elles, permettent de tracer les "courbes S". Elles nous donnent la probabilité de claquage H_{bd} en fonction de l'énergie de l'impulsion laser : H_{bd} étant le nombre de claquages détectés pour N impulsions et divisé par le nombre total d'impulsions laser (N), pour une énergie constante.

Le LIBD est calibré avec des solutions standards constituées de nanosphères de polystyrène

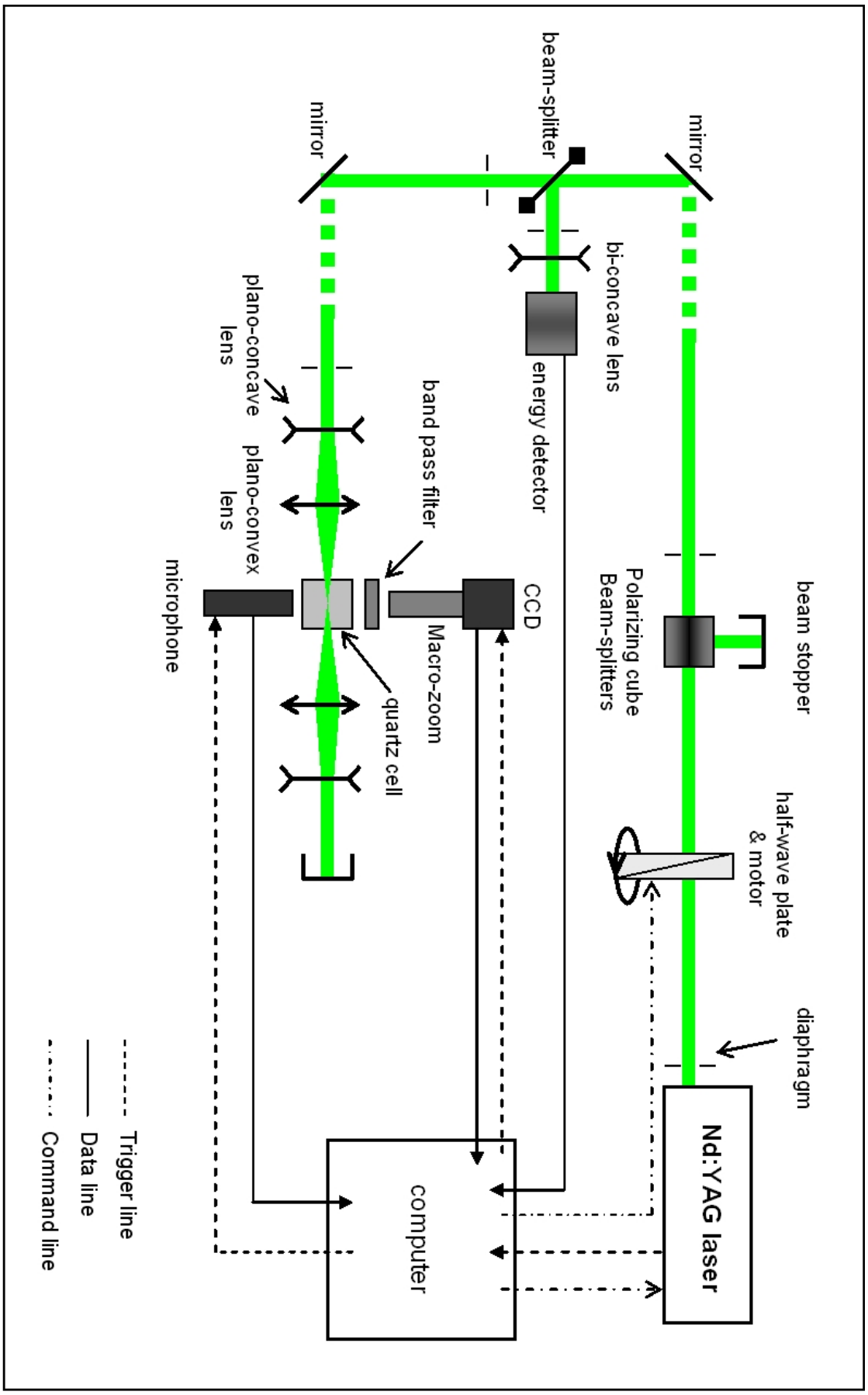


FIGURE B.4 – Schéma de fonctionnement du LIBD.

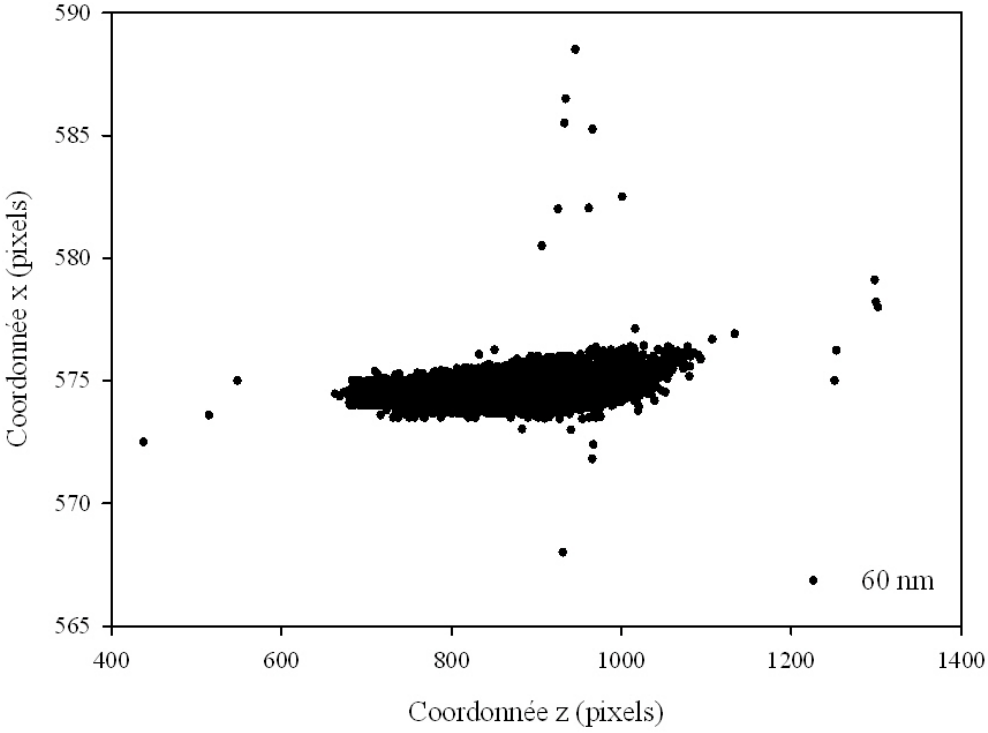


FIGURE B.5 – Détection 2D des plasmas créés avec la caméra CCD.

(Duke Scientific Corporation), de tailles comprises entre 20 nm et 5 μm de diamètre et pour des concentrations descendant jusqu'au ppt. Avec les données issues de la caméra, on obtient une cartographie des plasmas créés (cf. figure B.5). En partant de celle-ci et en utilisant différentes tailles de colloïdes, on peut tracer une courbe de calibration du système (cf. figure B.6). Il faut noter que pour la caméra CCD, l'énergie de l'impulsion laser est ajustée à une valeur constante inférieure au seuil de claquage de l'eau. Les "courbes S", quant à elles, nous permettent de déterminer la taille et la concentration des colloïdes en utilisant respectivement la valeur du seuil à partir duquel on commence à détecter des claquages et la pente de la courbe (cf. figure B.7).

La figure B.8 présente le résultat de deux passages successifs du même échantillon d'eau de la nappe aptienne en continu. On observe la pente plus raide au deuxième passage décrite au paragraphe 2.4.1.2. Comme pour la courbe initiale, on a vérifié la validité de celle-ci en soumettant différents échantillons à 1400 (2x700) impulsions laser pour une énergie donnée (points noirs). On retrouve encore la courbe correspondant au même nombre d'impulsions laser reçu par pas d'énergie, validant ainsi la reproductibilité des résultats.

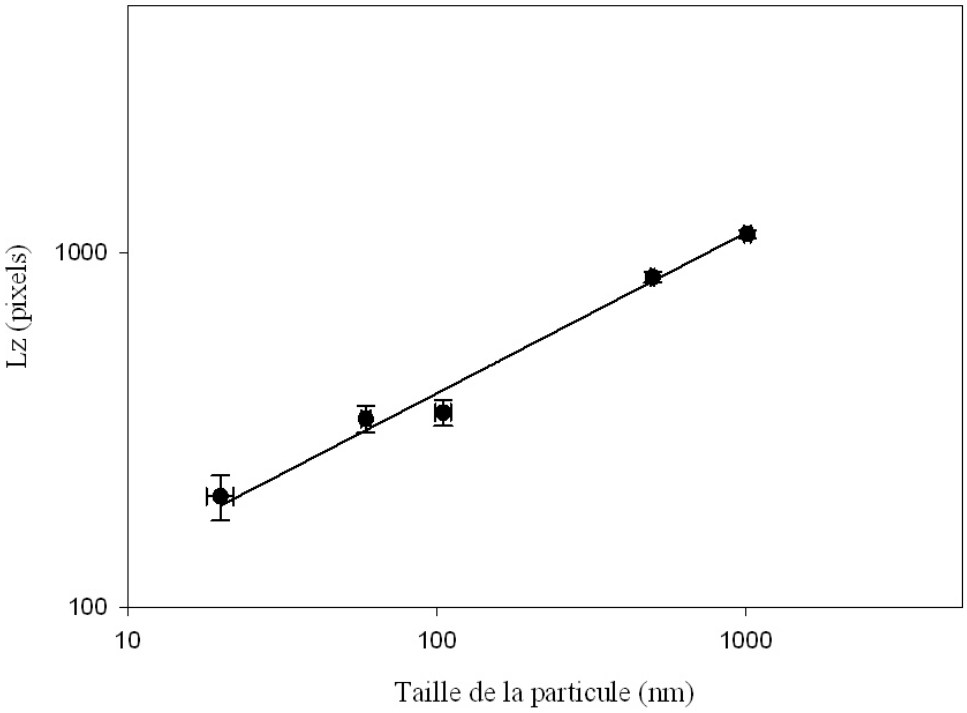


FIGURE B.6 – Courbe de calibration optique du LIBD (nanosphères de polystyrène de 20 à 1000 nm, pour différentes concentrations).

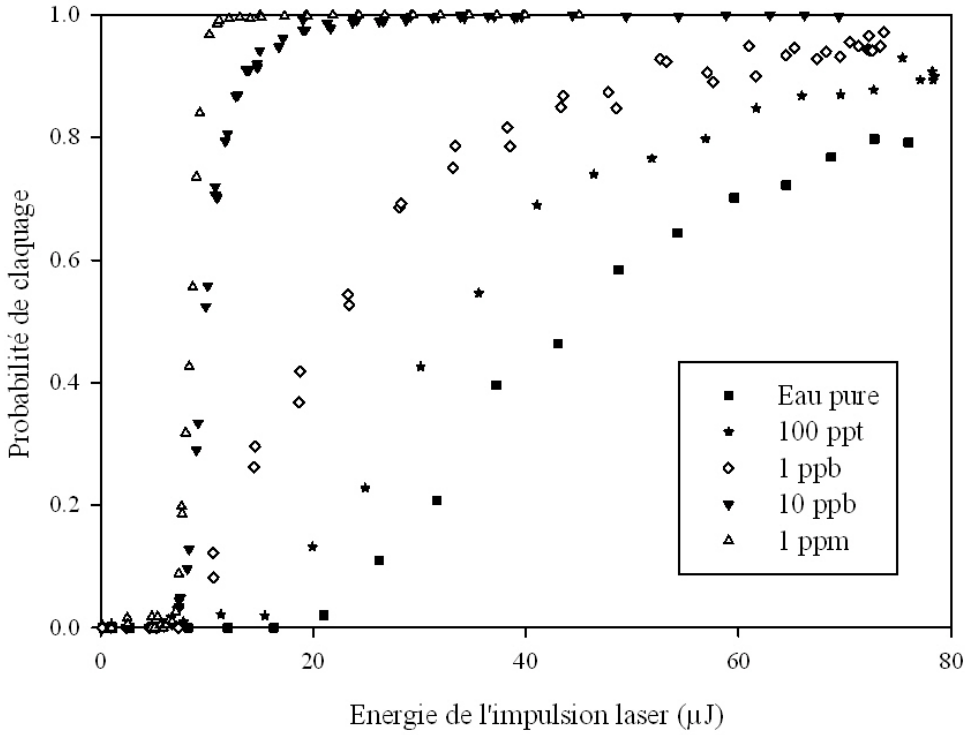


FIGURE B.7 – Courbe de calibration acoustique du LIBD : courbes S obtenues pour des nanosphères de polystyrène de 60 nm de diamètre, à des concentrations différentes.

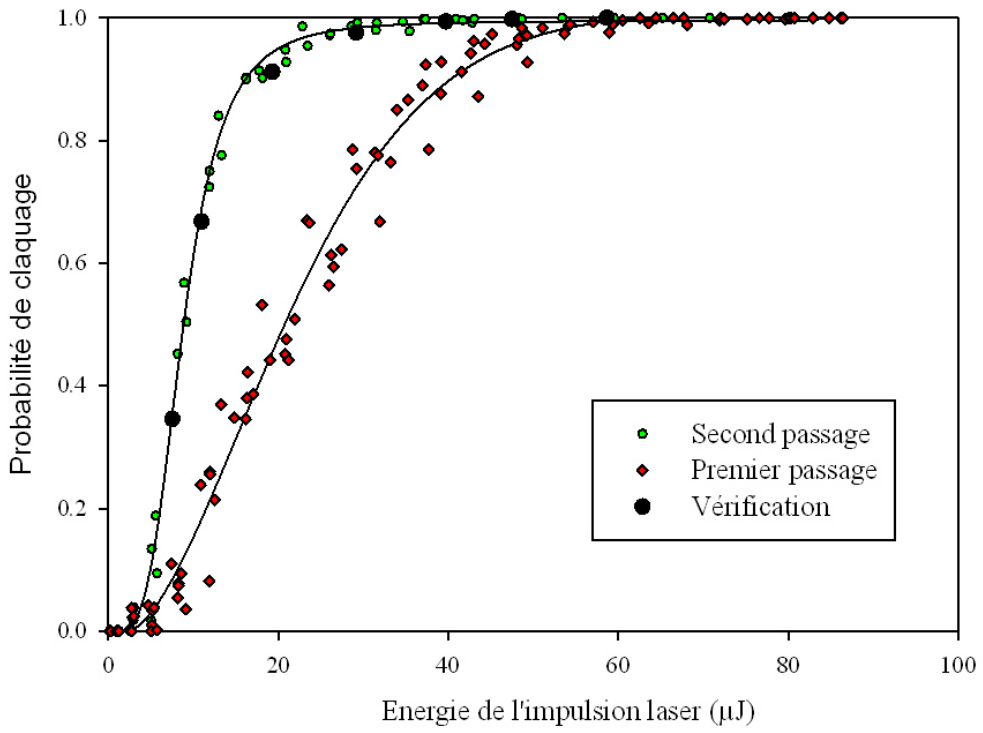


FIGURE B.8 – Vérification des conséquences d'un 2nd passage d'un même échantillon au LIBD.

Annexe C

Données de la caractérisation hydrodynamique du système

C.1 Micro-tomographie à rayons X

Echantillon	Porosité (en %)	Surface moyenne des pores (en pixel²)	Diamètre moyen des pores (en µm)
Echantillon 1	7	18	32
Echantillon 2	7	19	33
Echantillon 3	14	18	32
Echantillon 4	7	22	35
Echantillon 5	8	159	95
Moyenne (Ech. 1 à 4)	**9**	**19**	**33**
Ecart-type	3	2	2

TABLEAU C.1 – Résultats de l'analyse en microtomographie à rayons X.

C.2 Résultats de l'étude de distribution des pores par la méthode BJH

Echantillon	Taille moy. pores BJH (nm)
Sable Brut 1	11
Sable Brut 2	8
Sable Brut 3	10
Sable Brut 4	10
Sable Brut 5	11
Moyenne	**10**
Ecart-type	1

Echantillon	Taille moy. pores BJH (nm)
Sable Désargilé 1	11
Sable Désargilé 2	8
Sable Désargilé 3	18
Sable Désargilé 4	9
Moyenne	**12**
Ecart-type	4

TABLEAU C.2 – Moyenne de la taille des pores pour les différents échantillons analysés.

C.3 Exemple de fichier *Mathematica*

Cf. pages suivantes.

Résolution numérique de l'équation de transport Calage du résultat avec les données mesurées lors du traçage

1- Définition des variables

- t = temps (en s)
- x = abscisse (en m)
- dC = concentration en traceur (Bq/L ou ppm)
- dM = quantité de traceur injectée (Bq ou g)
- Q = débit imposé (m^3/s)
- A = section de la colonne (m^2)
- U = vitesse de Darcy (en m/s)
- w = porosité (s.d.)
- R = coefficient de retard (s.d.)
- Alpha = dispersivité longitudinale (en m)
- Disp = coefficient de dispersion longitudinale (en m²/s)

```
ClearAll["Global`*"];
```

```
x = 0.1;
Q = 0.09 * 10^(-6);
A = Pi * (25 * 10^(-3) / 2)^2;
U = Q / A;
w = 0.241;
R = 1;
Alpha = 0.00235;
Disp = Alpha * U;
dM = 7.8;
```

2- Solution analytique de l'équation de transport

$$dC(x,t) = \frac{\frac{dM}{\omega}}{2\sqrt{\frac{\pi\, Disp\, t}{\omega R}}}.\exp\left(-\frac{\left(x-\frac{U t}{\omega R}\right)^2}{\frac{4\, Disp\, t}{\omega R}}\right)$$

```
dC[t_] = dM / (2 * w * Sqrt[Pi * Disp * t / (w * R)]) *
  Exp[-(x - U * t / (w * R))^2 / (4 * Disp * t / (w * R))]
```

$$\frac{6828.27\, e^{-\frac{139835.\,(0.1-0.000760774\, t)^2}{t}}}{\sqrt{t}}$$

Calcul de quelques valeurs de la solution analytique de l'équation de transport pour différents temps :

```
For[i = 56.47, i ≤ 266.47, i = i + 3,
 Print["t= ", i, " ; dC(t)= ", dC[i]]
]
```

```
t= 56.47 ; dC(t)= 0.288089
```

```
t= 59.47 ; dC(t)= 0.767977
```

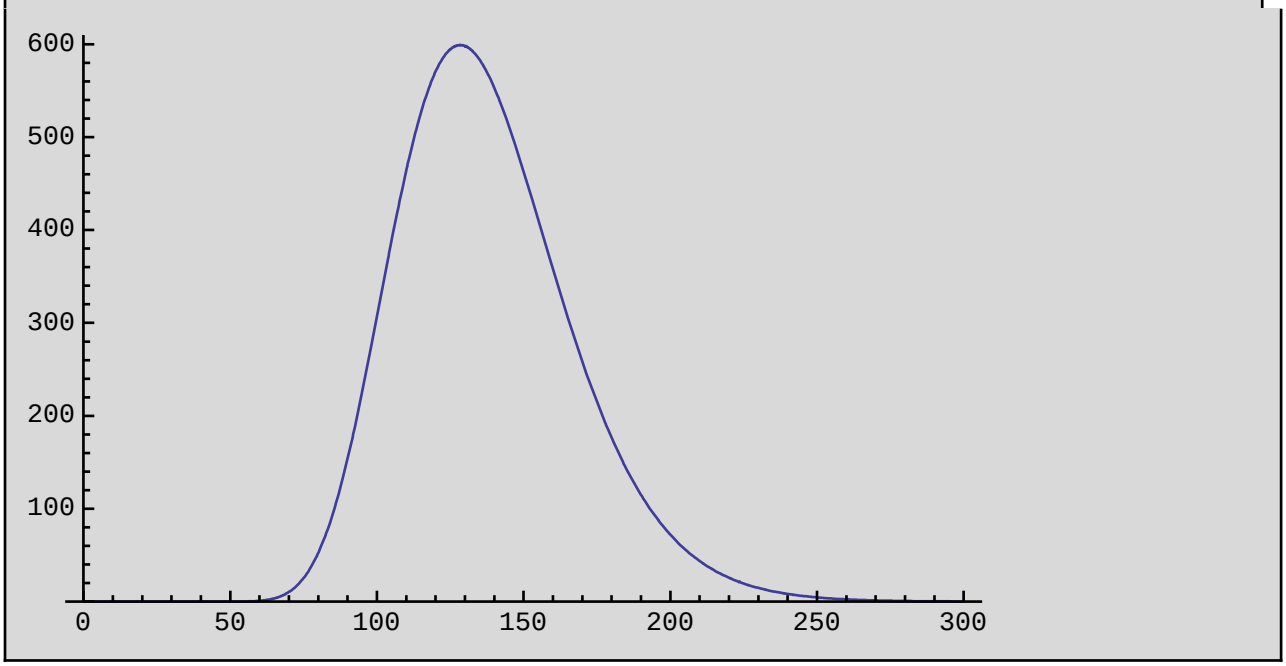
(...)

```
t= 263.47 ; dC(t)= 1.98872
```

```
t= 266.47 ; dC(t)= 1.64671
```

Représentation graphique de la solution analytique de l'équation de transport :

```
GraphCalc = Plot[dC[t], {t, 0, 300}, PlotRange → {0, 610}]
```



3- Représentation des mesures du traçage

```
ConcMes = Table[0, {71}, {2}];
```

```
ConcMes[[1, 1]] = 56.47;
For[i = 2, i ≤ 71, i++,
 ConcMes[[i, 1]] = ConcMes[[i - 1, 1]] + 3;
]
```

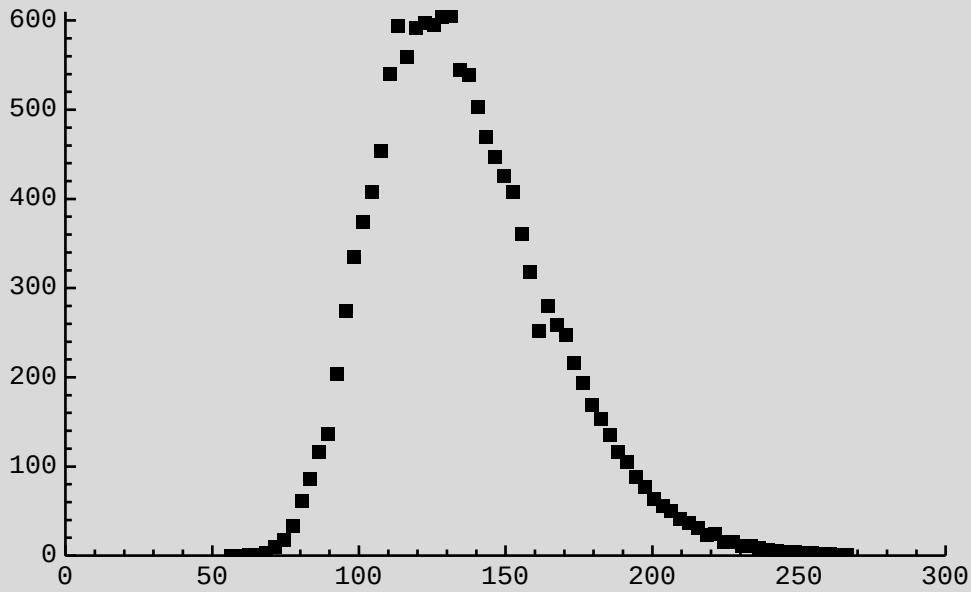
```
ConcMes[[1, 2]] = 0.13;
ConcMes[[2, 2]] = 0;
ConcMes[[3, 2]] = 0.43;
ConcMes[[4, 2]] = 1;
(...)
ConcMes[[68, 2]] = 1.76;
ConcMes[[69, 2]] = 1.66;
ConcMes[[70, 2]] = 0.7;
ConcMes[[71, 2]] = 0.6;
```

La première colonne correspond au nombre de minutes écoulées depuis le début du traçage, la seconde représente l'activité mesurée (en cps/min) au scintillateur ou l'absorbance mesurée en spectrométrie UV.

```
MatrixForm[ConcMes]
```

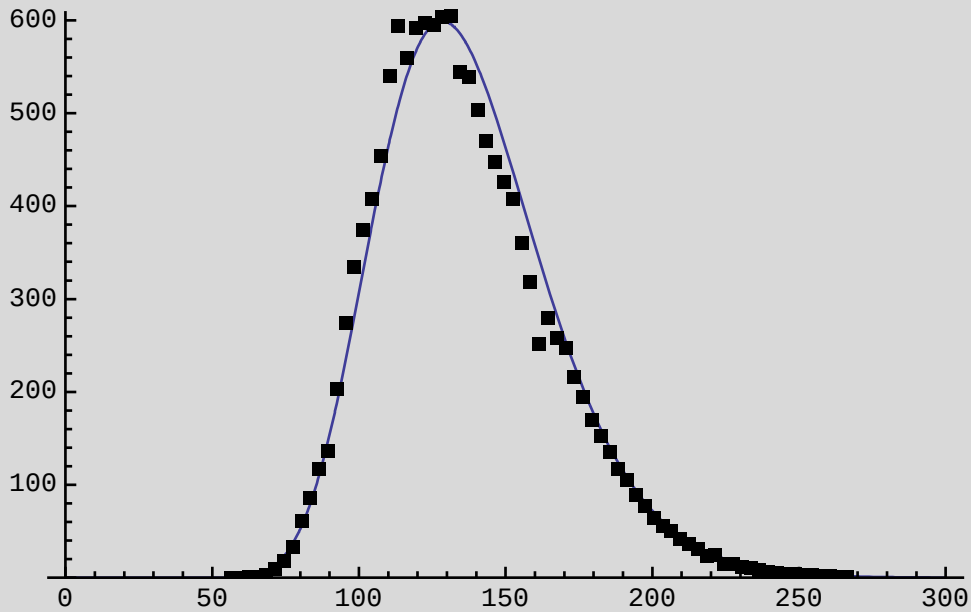
```
<< Graphics`MultipleListPlot`;
```

```
GraphMes = MultipleListPlot[ConcMes,
  SymbolShape → PlotSymbol[Box], PlotRange → {{0, 300}, {0, 610}}]
```



4- Comparaison des mesures et de la solution analytique

```
Show[GraphCalc, GraphMes]
```



Calcul de la différence au carré, point de mesure par point de mesure :

```
DiffCarre = Table[0, {71}, {2}];
```

```
j = 56.47;
For[i = 1, i ≤ 71, i++,
 DiffCarre[[i, 1]] = ConcMes[[i, 1]];
 DiffCarre[[i, 2]] = (ConcMes[[i, 2]] - dC[j])^2;
 j = j + 3;
]
```

La première colonne correspond au temps écoulé, en minutes, depuis le début du traçage, la seconde représente le carré de la différence activité (ou absorbance) mesurée/calculée.

```
MatrixForm[DiffCarre]
```

Calcul de la somme des différences au carré :

```
SommeDiff = 0;
```

```
For[i = 1, i ≤ 71, i++,
 SommeDiff = SommeDiff + DiffCarre[[i, 2]];
]
```

```
SommeDiff
```

```
50 303.6
```

5- Optimisation des paramètres

Paramètres à optimiser : w, R, Alpha, dM.

L'optimistation se fait par itérations successives, jusqu'à ce que la nouvelle optimisation d'un paramètre n'affecte plus les autres, dans la limite de précision souhaitée (3 chiffres significatifs pour la porosité et la masse de traceur injectée, 2 chiffres significatifs pour le coefficient de retard et la dispersivité).

5.1 Optimisation de la porosité

```
w = 0.236;
R = 1;
Alpha = 0.0024;
Disp = Alpha * U;
dM = 7.68;
```

```
For[w = 0.23, w ≤ 0.24, w = w + 0.001,
 OptimDiffCarre = 0;
 j = 56.47;
 For[i = 1, i ≤ 71, i++,
   OptimDiffCarre =
    OptimDiffCarre + (ConcMes[[i, 2]] - dM / (2 * w * Sqrt[Pi * Disp * j / (w * R)]) *
          Exp[- (x - U * j / (w * R)) ^2 / (4 * Disp * j / (w * R))]) ^2;
   j = j + 3;
  ]
  Print["w= ", w, " ; Carré Diff.= ", OptimDiffCarre]
]
```

```
w= 0.23 ; Carré Diff.= 55853.6
```

```
w= 0.231 ; Carré Diff.= 43453.8
```

```
w= 0.232 ; Carré Diff.= 33545.4
```

```
w= 0.233 ; Carré Diff.= 26083.8
```

```
w= 0.234 ; Carré Diff.= 21024.1
```

```
w= 0.235 ; Carré Diff.= 18321.2
```

```
w= 0.236 ; Carré Diff.= 17929.4
```

```
w= 0.237 ; Carré Diff.= 19802.5
```

```
w= 0.238 ; Carré Diff.= 23894.5
```

```
w= 0.239 ; Carré Diff.= 30158.8
```

```
w= 0.24 ; Carré Diff.= 38548.7
```

Porosité optimale :

```
w = 0.236;
```

5.2 Optimisation de l'adsorption

```
For[R = 0.99, R ≤ 1.01, R = R + 0.01,
 OptimDiffCarre = 0;
 j = 56.47;
 For[i = 1, i ≤ 71, i++,
   OptimDiffCarre =
    OptimDiffCarre + (ConcMes[[i, 2]] - dM / (2 * w * Sqrt[Pi * Disp * j / (w * R)]) *
          Exp[- (x - U * j / (w * R)) ^2 / (4 * Disp * j / (w * R))]) ^2;
   j = j + 3;
  ]
  Print["R= ", R, " ; Carré Diff.= ", OptimDiffCarre]
]
```

```
R= 0.99 ; Carré Diff.= 22555.8
```

```
R= 1. ; Carré Diff.= 17929.4
```

```
R= 1.01 ; Carré Diff.= 25951.1
```

Coefficient de retard optimal :

```
R = 1.0;
```

Remarque : Dans le cas de HTO et du Cl36, on cale un traceur de l'eau. On n'a donc pas (ou pratiquement pas) de phénomène de retard.

5.3 Optimisation de la dispersivité

```
For[Alpha = 0.002, Alpha ≤ 0.003, Alpha = Alpha + 0.0001,
 OptimDiffCarre = 0;
 j = 56.47;
 For[i = 1, i ≤ 71, i++,
   OptimDiffCarre = OptimDiffCarre +
     (ConcMes[[i, 2]] - dM / (2 * w * Sqrt[Pi * Alpha * U * j / (w * R)]) *
          Exp[- (x - U * j / (w * R)) ^2 / (4 * Alpha * U * j / (w * R))]) ^2;
   j = j + 3;
  ]
  Print["Alpha= ", Alpha, " ; Carré Diff.= ", OptimDiffCarre]
]
```

```
Alpha= 0.002 ; Carré Diff.= 53300.9
```

```
Alpha= 0.0021 ; Carré Diff.= 36154.6
```

```
Alpha= 0.0022 ; Carré Diff.= 25136.4
```

```
Alpha= 0.0023 ; Carré Diff.= 19319.1
```

```
Alpha= 0.0024 ; Carré Diff.= 17929.4
```

```
Alpha= 0.0025 ; Carré Diff.= 20318.9
```

```
Alpha= 0.0026 ; Carré Diff.= 25940.8
```

```
Alpha= 0.0027 ; Carré Diff.= 34331.6
```

```
Alpha= 0.0028 ; Carré Diff.= 45096.5
```

```
Alpha= 0.0029 ; Carré Diff.= 57898.
```

```
Alpha= 0.003 ; Carré Diff.= 72446.4
```

Coefficent de dispersivité longitudinale optimal :

```
Alpha = 0.0024;
Disp = Alpha * U;
```

5.4 Optimisation de la masse de traceur injecté

```
For[dM = 7.6, dM ≤ 7.7, dM = dM + 0.01,
 OptimDiffCarre = 0;
 j = 56.47;
 For[i = 1, i ≤ 71, i++,
   OptimDiffCarre =
    OptimDiffCarre + (ConcMes[[i, 2]] - dM / (2 * w * Sqrt[Pi * Disp * j / (w * R)]) *
          Exp[- (x - U * j / (w * R)) ^2 / (4 * Disp * j / (w * R))]) ^2;
   j = j + 3;
  ]
  Print["dM= ", dM, " ; Carré Diff.= ", OptimDiffCarre]
]
```

```
dM= 7.6 ; Carré Diff.= 18594.1
```

```
dM= 7.61 ; Carré Diff.= 18441.8
```

```
dM= 7.62 ; Carré Diff.= 18309.2
```

```
dM= 7.63 ; Carré Diff.= 18196.5
```

```
dM= 7.64 ; Carré Diff.= 18103.5
```

```
dM= 7.65 ; Carré Diff.= 18030.3
```

```
dM= 7.66 ; Carré Diff.= 17976.9
```

```
dM= 7.67 ; Carré Diff.= 17943.2
```

```
dM= 7.68 ; Carré Diff.= 17929.4
```

```
dM= 7.69 ; Carré Diff.= 17935.3
```

```
dM= 7.7 ; Carré Diff.= 17961.
```

Masse de traceur initiale optimale :

```
dM = 7.68;
```

5.5 Résultat de l'optimisation

```
dC[t_] = dM / (2 * w * Sqrt[Pi * Disp * t / (w * R)]) *
  Exp[- (x - U * t / (w * R)) ^2 / (4 * Disp * t / (w * R))]
```

$$\frac{6722.93\, e^{-\frac{134081.\,(0.1-0.000776892\,t)^2}{t}}}{\sqrt{t}}$$

Intégrale sous la courbe (permet de normaliser les ordonnées pour une même colonne) :

```
NIntegrate[dC[t], {t, 0.001, 1000}]
```

41887.9

```
f[t_] = dC[t] / NIntegrate[dC[t], {t, 0.001, 1000}]
```

$$\frac{0.160498\, e^{-\frac{134081.\,(0.1-0.000776892\,t)^2}{t}}}{\sqrt{t}}$$

```
NIntegrate[f[t], {t, 0.001, 1000}]
```

1.

Calcul de t pour lequel on atteint le volume poral :

```
Vp = w * A * x
```

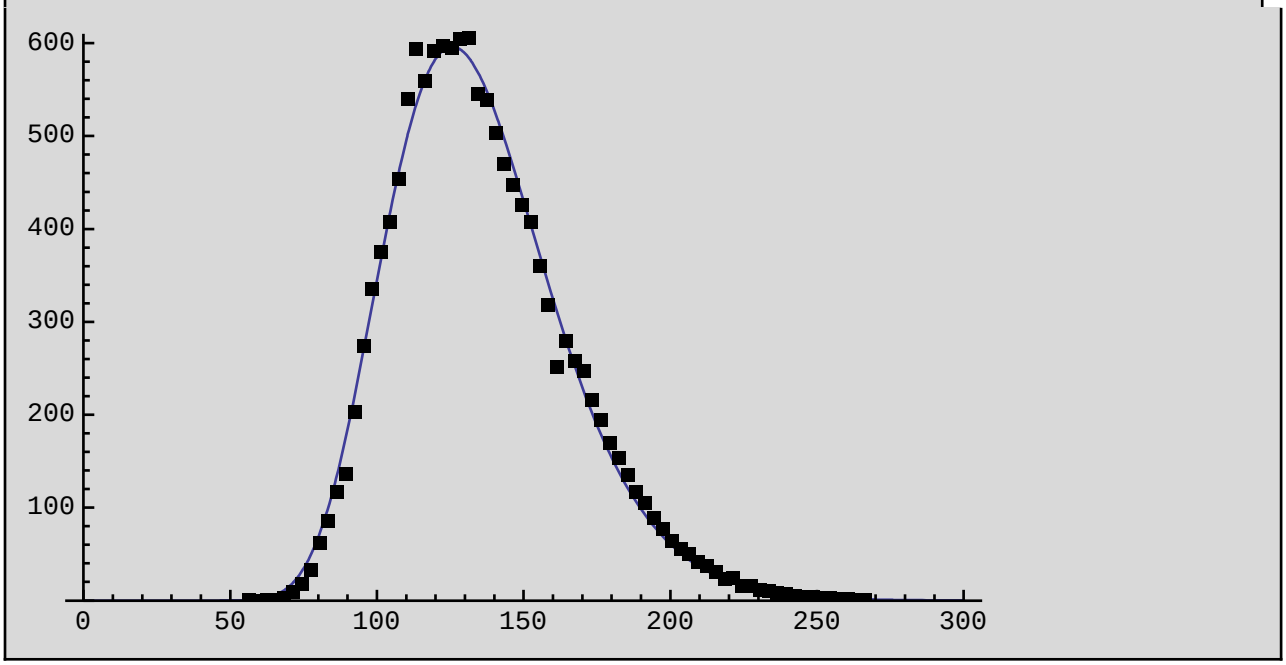
```
0.0000115846
```

```
tp = Vp / Q
```

```
128.718
```

Représentation graphique :

```
GraphCalc = Plot[dC[t], {t, 0, 300}, PlotRange → {0, 610}];
Show[GraphCalc, GraphMes]
```



Somme du carré de la différence entre l'activité ou l'absorbance mesurée et l'activité ou l'absorbance calculée :

```
ConcOpt = Table[0, {71}, {2}];
For[i = 1, i ≤ 71, i++,
 ConcOpt[[i, 1]] = ConcMes[[i, 1]];
]
OptimDiffCarre = 0;
j = 56.47;
For[i = 1, i ≤ 71, i++,
 ConcOpt[[i, 2]] = dM / (2 * w * Sqrt[Pi * Disp * j / (w * R)]) *
   Exp[- (x - U * j / (w * R)) ^2 / (4 * Disp * j / (w * R))];
 OptimDiffCarre = OptimDiffCarre + (ConcMes[[i, 2]] - ConcOpt[[i, 2]]) ^2;
 j = j + 3;
]
Print["Carré Diff. Optimal = ", OptimDiffCarre]
```

```
Carré Diff. Optimal = 17929.4
```

Activités ou absorbances calculées optimisées aux temps de mesure :

```
MatrixForm[ConcOpt];
```

```
ValMod = Table[0, {1000}, {1}];
For[i = 1, i ≤ 1000, i++,
 ValMod[[i, 1]] = f[i];
]
MatrixForm[ValMod];
```

```
Export["Humide-HTO.csv", ValMod, "CSV"]
```

```
Humide-HTO.csv
```

C.4 Calcul de la chromatographie hydrodynamique

Données :
- Section colonne : $4,91.10^{-4}\ m^2$
- Longueur colonne : $\approx 0,2m$
- Volume colonne : $V_{col} = 9,82.10^{-5}\ m^3 \approx 100\ mL$
- Densité sable ≈ densité Quartz : $d_{Qz} = 2,65$
- Surface spécifique sable : $SS_{sable} = 5\ m^2/g$
- Surface spécifique quartz : $SS_{Qz} = 0,8\ m^2/g$
- Epaisseur couche d'eau : $0,3nm$
- On considère que l'effet électrostatique se fait ressentir sur 3 couches d'eau.

La chromatographie hydrodynamique est calculée pour les deux colonnes reconstituées de référence compactées avec du sable humide. En comparant le volume lié à la chromatographie hydrodynamique à la différence de volume accessible pour ^{36}Cl par rapport à HTO déterminée expérimentalement, on peut vérifier si ce phénomène est capable d'expliquer la légère avance observée pour ^{36}Cl.

Colonne sédiment complet :
- $\omega = 0,236$ donc le volume accessible à HTO est : $V_{HTO} = 23,6\ mL$
- $R_{^{36}Cl} = 0,93$ donc le volume accessible à ^{36}Cl est : $V_{^{36}Cl} = 21,95\ mL$
- $V_{HTO} - V_{^{36}Cl} =$ **1,65 mL**
- $V_{sable} = V_{col} - V_{HTO} = 76,4\ mL$
- $m_{sable} = V_{sable}.d_{Qz} = 202,46\ g$
- $Surf_{sable} = m_{sable}.SS_{sable} = 1012,3\ m^2$
- $V_{exclu.\ anionique} = Surf_{sable}.3\,\text{couches d'eau} = 1012,3.0,3.10^{-9}.3 = 9,11.10^{-7}\ m^3 =$ **0,91 mL**

Colonne sédiment désargilé :
- $\omega = 0,319$ donc le volume accessible à HTO est : $V_{HTO} = 31,9\ mL$
- $R_{^{36}Cl} = 0,99$ donc le volume accessible à ^{36}Cl est : $V_{^{36}Cl} = 31,58\ mL$
- $V_{HTO} - V_{^{36}Cl} =$ **0,32 mL**
- $V_{Qz} = V_{col} - V_{HTO} = 68,1\ mL$
- $m_{Qz} = V_{Qz}.d_{Qz} = 180,46\ g$
- $Surf_{Qz} = m_{Qz}.SS_{Qz} = 144,4\ m^2$
- $V_{exclu.\ anionique} = Surf_{Qz}.3\,\text{couches d'eau} = 144,4.0,3.10^{-9}.3 = 1,30.10^{-7}\ m^3 =$ **0,13 mL**

Dans le cas du sédiment complet, le volume lié à la chromatographie hydrodynamique (0,91 mL) est comparable à la différence de volume accessible entre les deux traceurs (1,65 mL). Dans le cas de la colonne de sédiment désargilé, l'écart relatif est plus important (0,13 contre 0,32 mL). Cependant, l'avance du ^{36}Cl était en réalité à peine décelable, et le fait de l'arrondir à 1% la surestime probablement. En conclusion, la chromatographie hydrodynamique parvient à expliquer en grande partie l'avance du ^{36}Cl sur HTO.

C.5 Résultats des expériences de traçages actifs

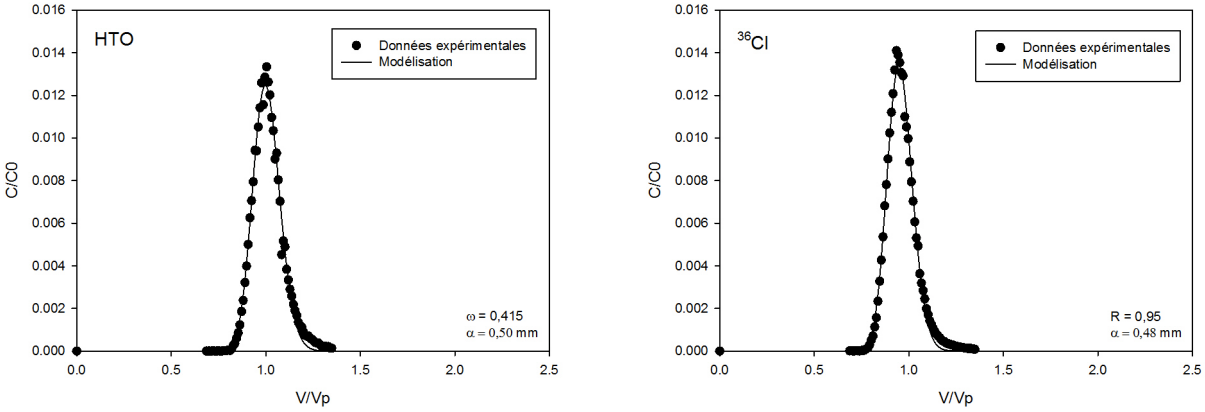


FIGURE C.1 – Percée de HTO et ^{36}Cl dans une colonne de sédiment désargilé reconstitué à sec.

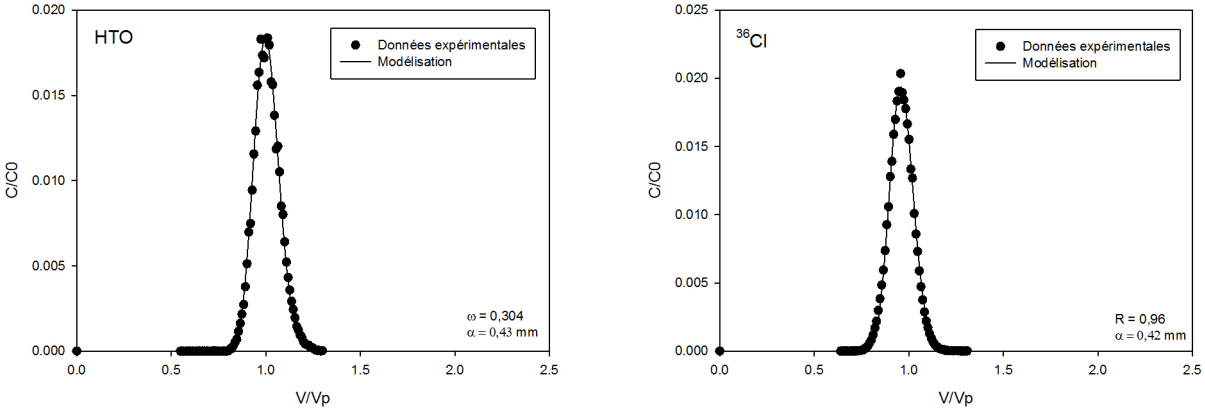


FIGURE C.2 – Percée de HTO et ^{36}Cl dans une colonne de sédiment complet reconstitué à sec.

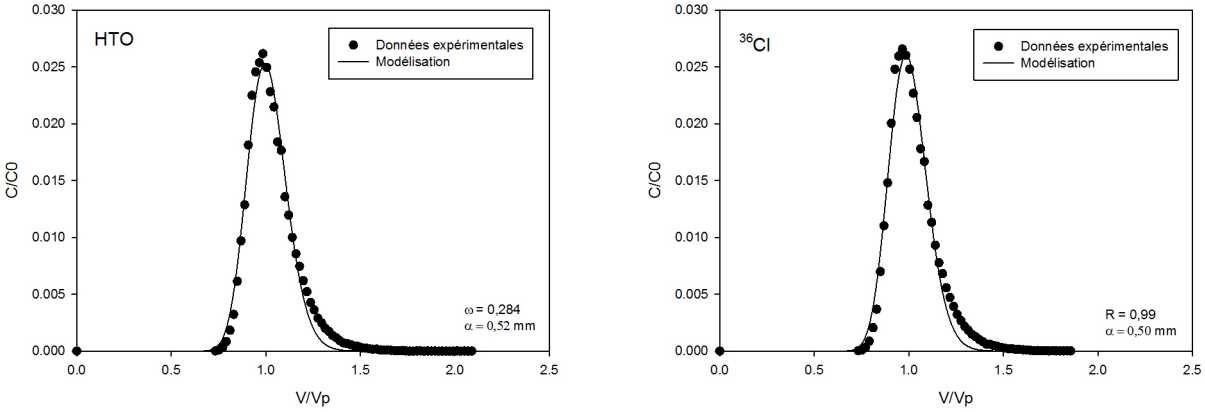


FIGURE C.3 – Percée de HTO et ^{36}Cl dans une colonne de sédiment désargilé reconstitué avec du sable humide.

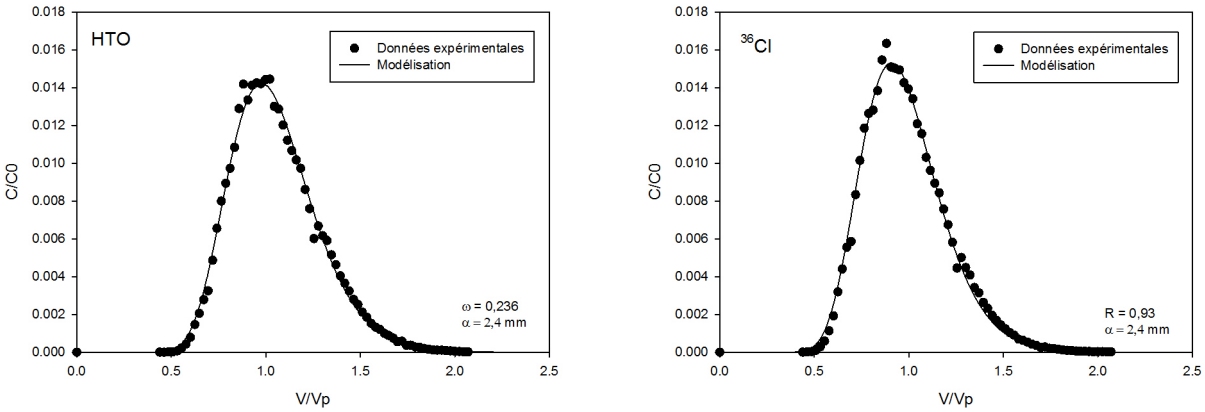


FIGURE C.4 – Percée de HTO et ^{36}Cl dans une colonne de sédiment complet reconstitué avec du sable humide.

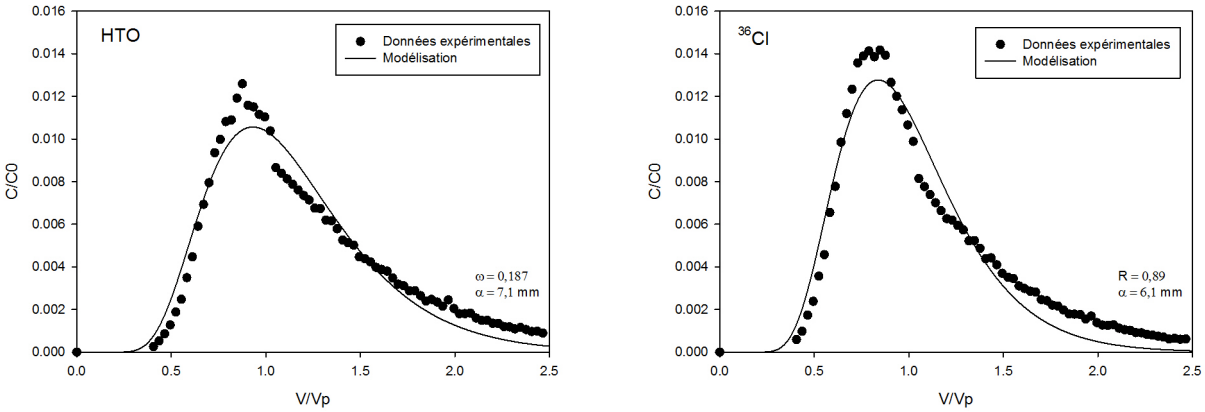


FIGURE C.5 – Percée de HTO et ^{36}Cl dans la carotte n°1.

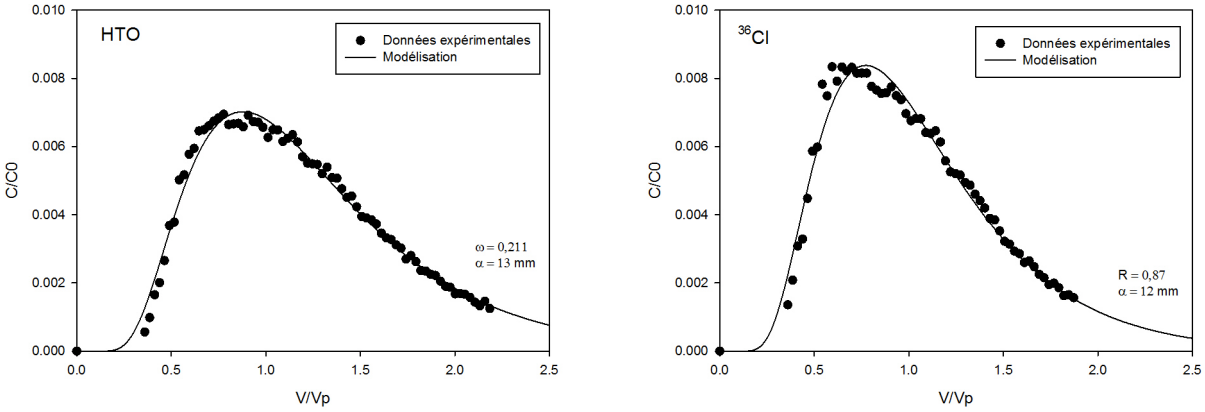


FIGURE C.6 – Percée de HTO et ^{36}Cl dans la carotte n°2.

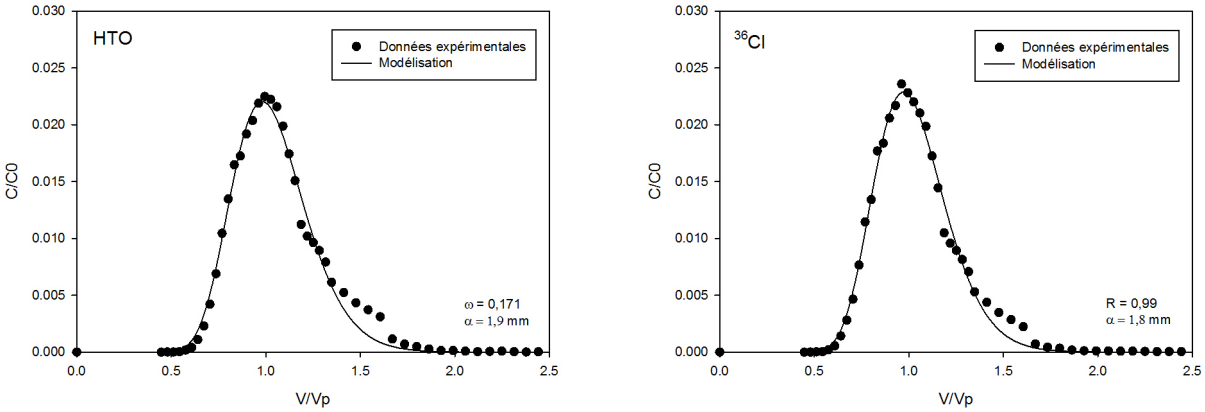


FIGURE C.7 – Percée de HTO et ^{36}Cl dans la carotte n°3.

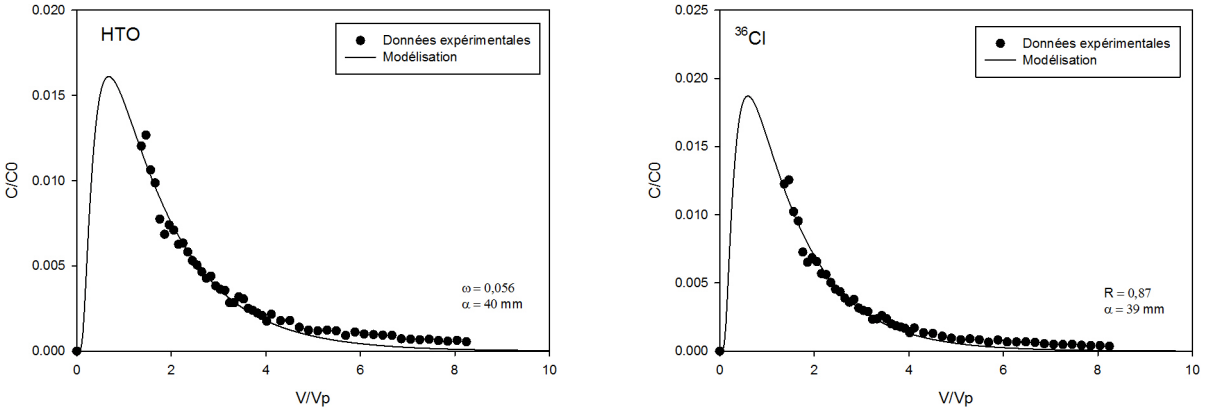


FIGURE C.8 – Percée de HTO et ^{36}Cl dans la carotte n°4.

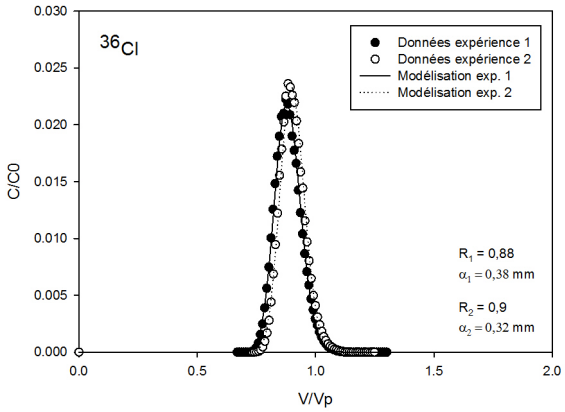


FIGURE C.9 – Percée de ^{36}Cl pour deux expériences réalisées à plusieurs jours d'intervalle dans la même colonne de sédiment complet reconstitué à sec.

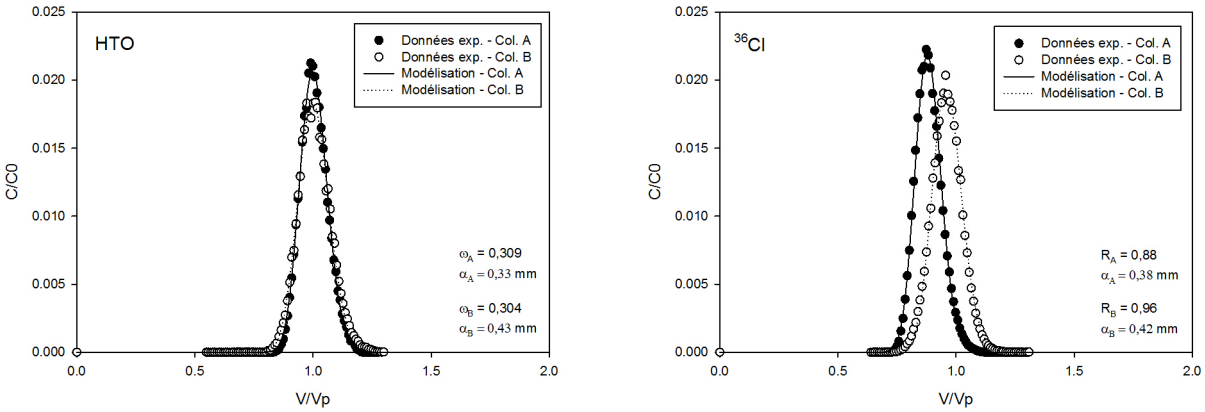


FIGURE C.10 – Percée de HTO et ^{36}Cl dans deux colonnes différentes de sédiment complet reconstitué à sec.

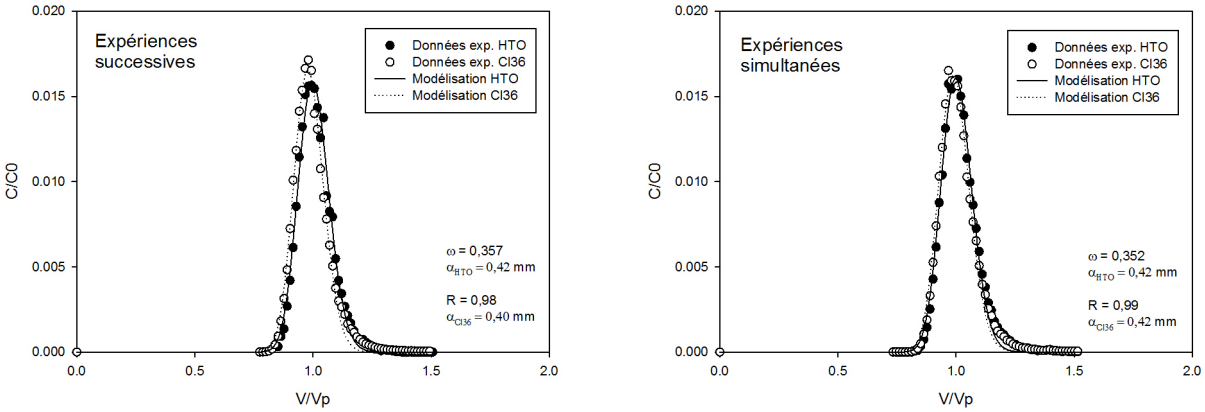


FIGURE C.11 – Comparaison entre les traçages successifs et simultanés de HTO et ^{36}Cl dans une colonne de sédiment désargilé reconstitué avec du sable humide.

C.6 Résultats des expériences de traçages colloïdaux

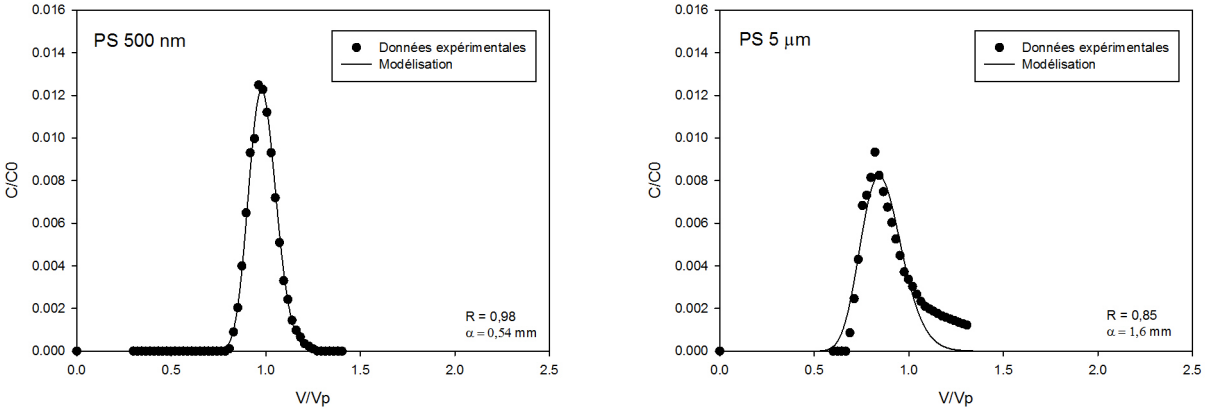


FIGURE C.12 – Percée de nanosphères de polystyrène de diamètre 500 nm et 5 μm dans une colonne de sédiment désargilé reconstitué à sec.

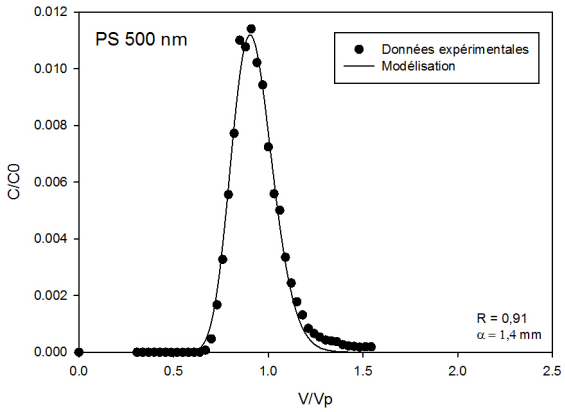


FIGURE C.13 – Percée de nanosphères de polystyrène de diamètre 500 nm dans une colonne de sédiment complet reconstitué à sec.

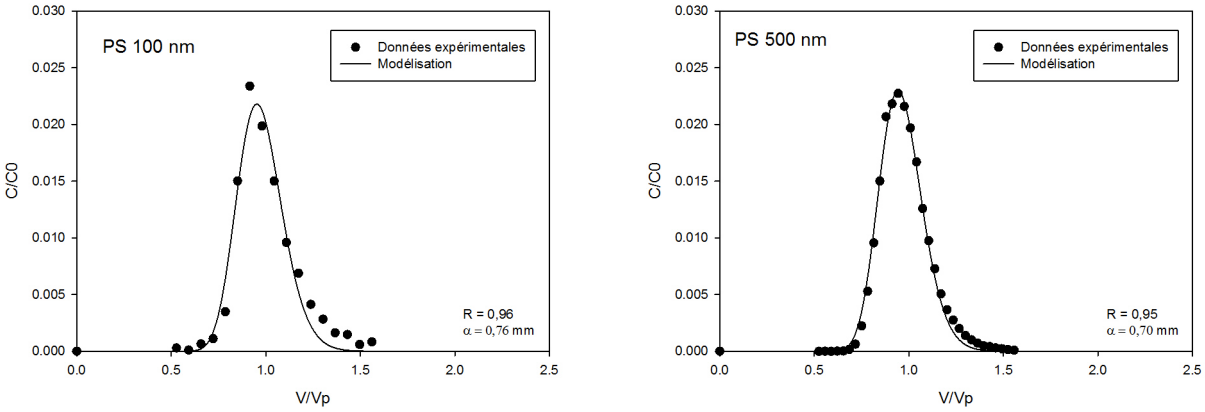


FIGURE C.14 – Percée de nanosphères de polystyrène de diamètre 100 nm et 500 nm dans une colonne de sédiment désargilé reconstitué avec du sable humide.

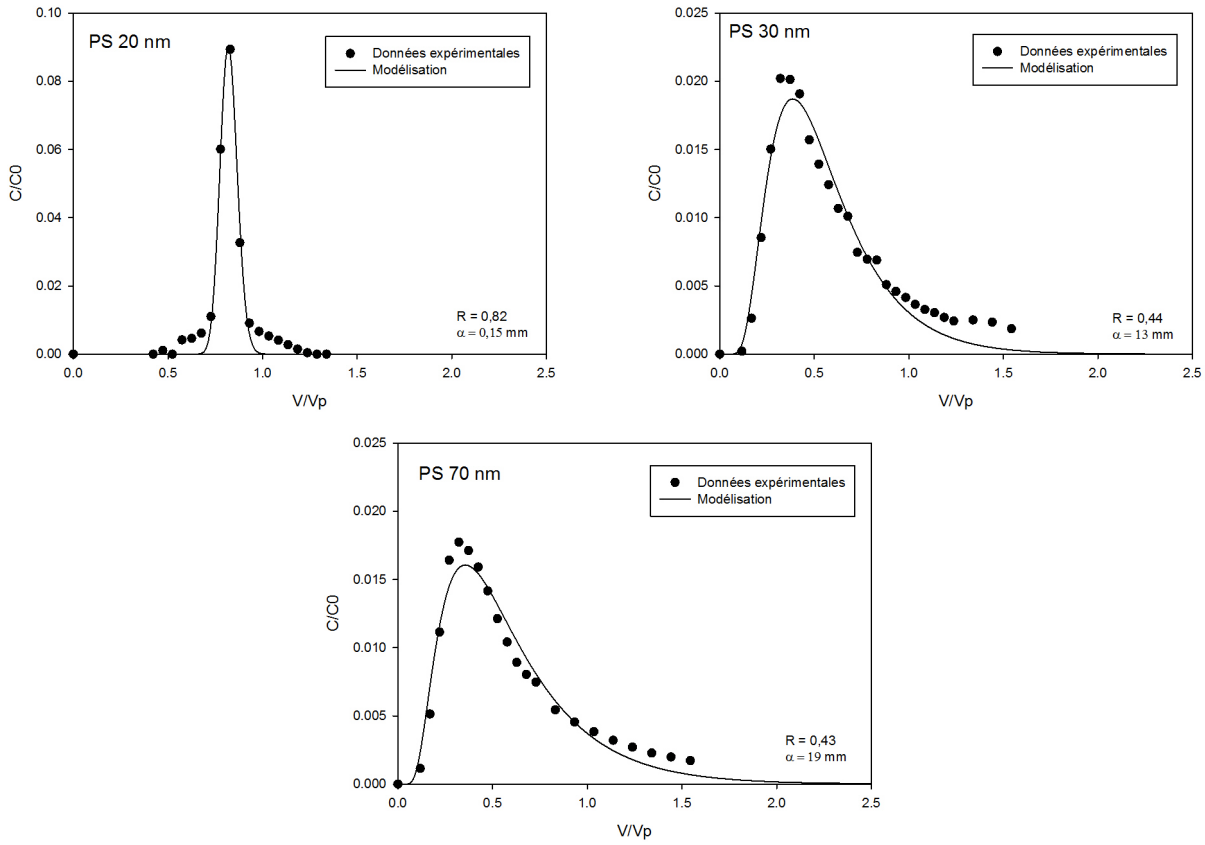


FIGURE C.15 – Percée de nanosphères de polystyrène de diamètre 20, 30 et 70 nm dans une colonne de sédiment complet reconstitué avec du sable humide.

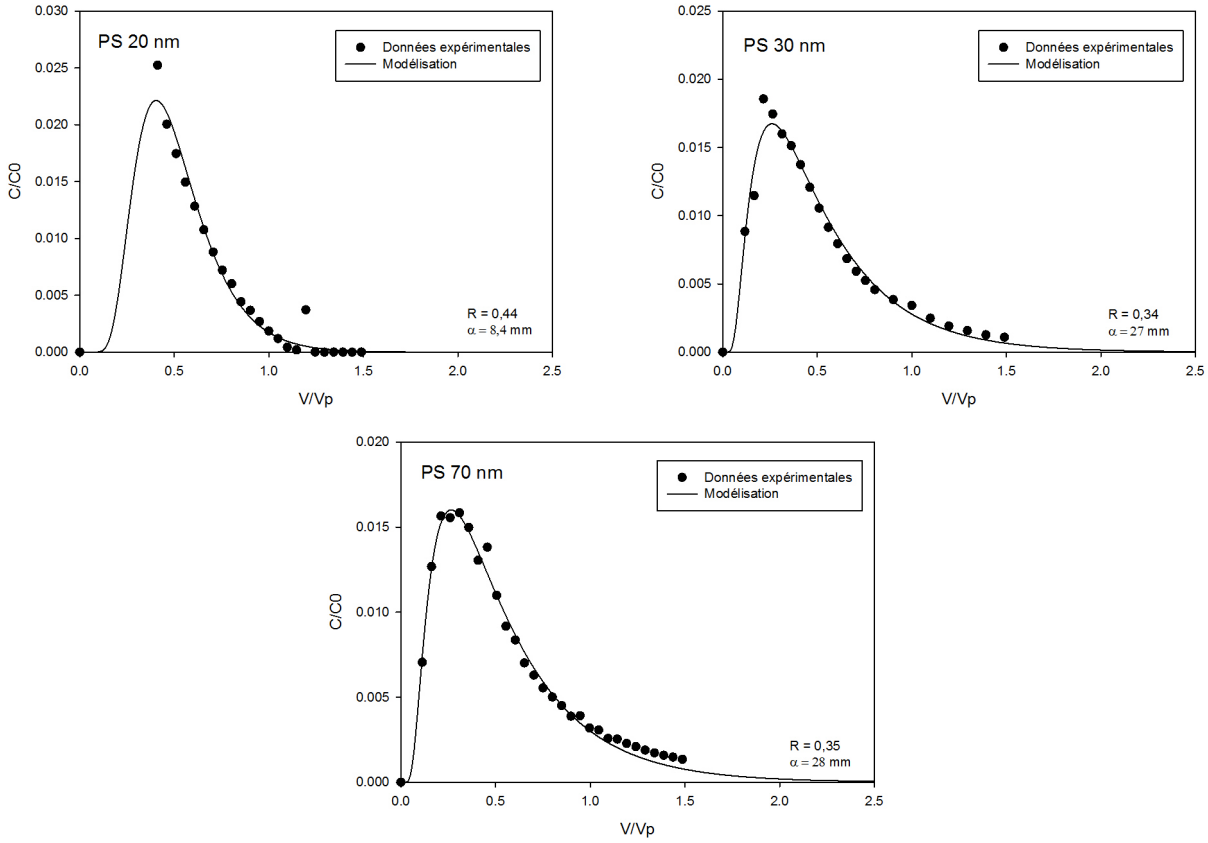


FIGURE C.16 – Percée de nanosphères de polystyrène de diamètre 20, 30 et 70 nm dans la carotte n°1.

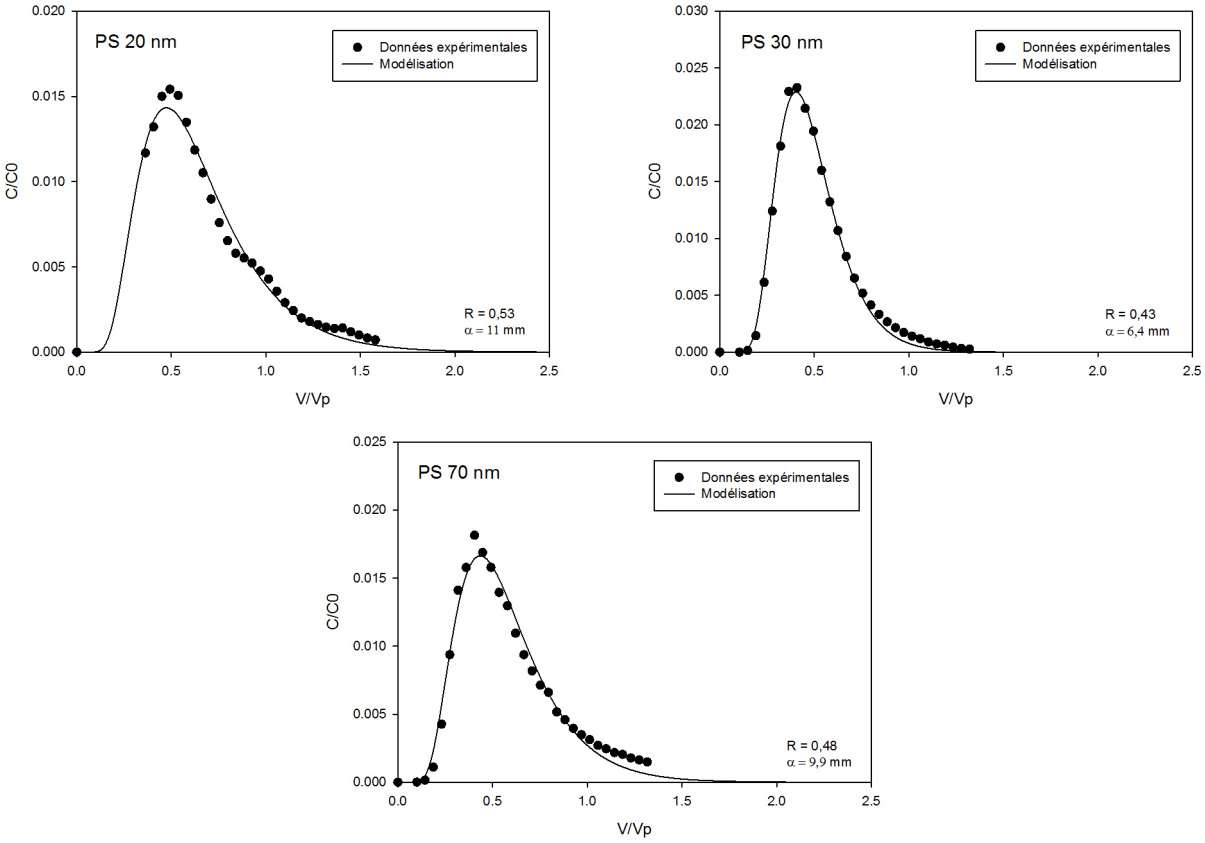


FIGURE C.17 – Percée de nanosphères de polystyrène de diamètre 20, 30 et 70 nm dans la carotte n°2.

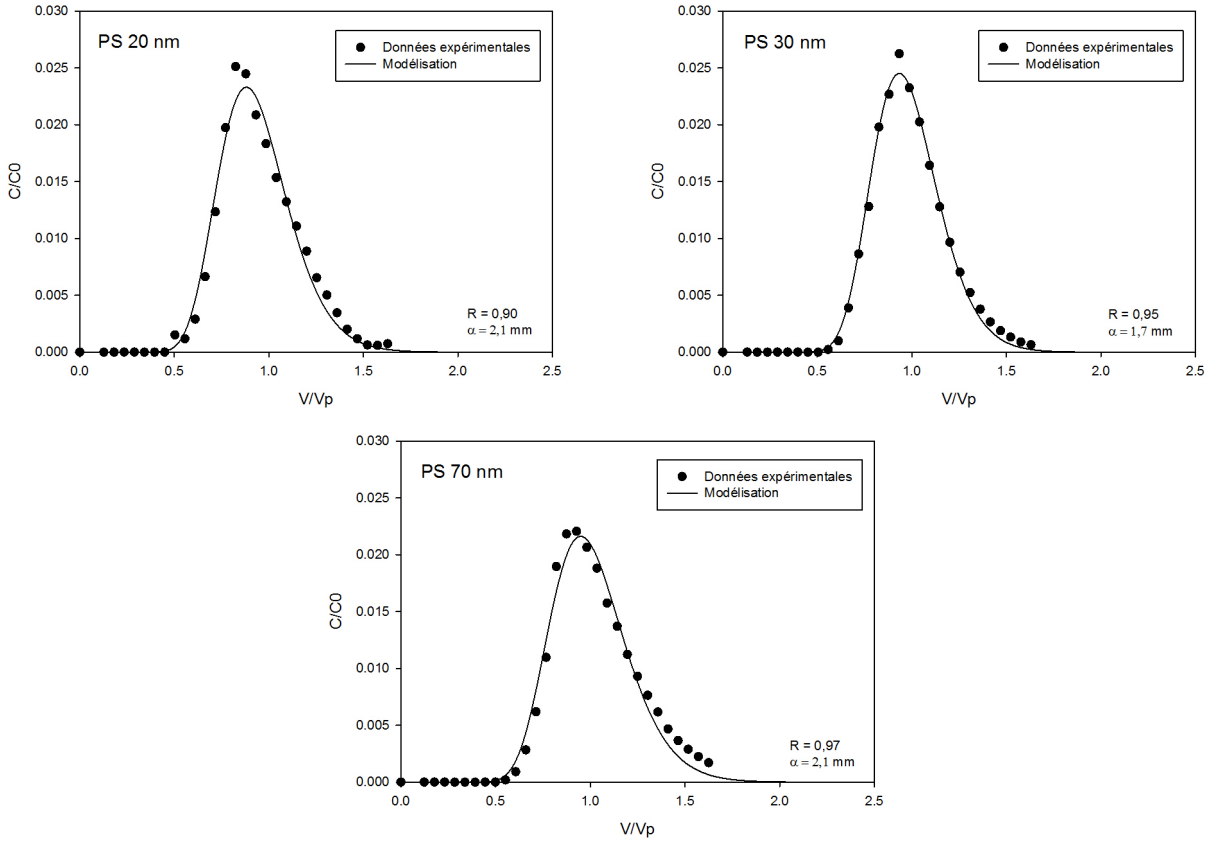


FIGURE C.18 – Percée de nanosphères de polystyrène de diamètre 20, 30 et 70 nm dans la carotte n°3.

Annexe D

Données de la caractérisation géochimique du système

D.1 Données issues des mesures de Kd

[MON] totale (mol/L)	Kd (mL/g)	σKd (mL/g)	% U adsorbé
1.84	21.29	54.63	42.90
4.25	2.05	7.41	14.20
7.46	7.44	9.01	38.85
10.77	7.32	7.31	39.38

TABLEAU D.1 – Données isotherme Kd(MON-Sédiment) = f([MON]) à $pH = 5,1$, $pCO_2 = p_{atm}$, $S/L = 100g/L$.

pH	Kd (mL/g)	σKd (mL/g)	% U adsorbé
5.38	7.31	6.57	42.61
5.96	4.37	4.87	31.44
6.57	5.17	5.33	34.89
7.05	4.30	4.84	31.12

TABLEAU D.2 – Données de l'étude du Kd(MON-Sédiment) en fonction du pH à $[MON] = 12ppm$, $pCO_2 = p_{atm}$, $S/L = 100g/L$.

[U] totale (mol/L)	Kd (mL/g)	σKd (mL/g)	% U adsorbé
8.40E-10	182.07	26.03	65.00
3.49E-09	289.45	38.20	74.70
3.42E-06	38.01	4.84	29.10
1.05E-05	26.05	4.69	21.96
1.16E-04	6.21	1.64	6.12
5.31E-08	544.13	78.61	87.33
8.16E-09	306.42	135.61	75.54
7.66E-08	425.65	46.70	83.47
9.32E-08	302.86	31.46	75.90
4.20E-07	210.70	30.65	69.27
8.29E-07	67.37	11.13	41.67
9.94E-06	28.09	4.28	22.19
2.97E-05	14.51	7.33	13.62

TABLEAU D.3 – Données isotherme Kd(U(VI)-Sédiment désargilé) = f([U]) à $pH = 5,8$, $pCO_2 = p_{atm}$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3} mol/L$, $S/L = 10g/L$.

[U] totale (mol/L)	Kd (mL/g)	σKd (mL/g)	% U adsorbé
2.40E-08	13.21	-	11.67
7.20E-08	15.68	-	13.56
2.40E-07	18.51	-	15.62
7.20E-07	10.89	-	9.82
2.40E-06	10.27	-	9.31
7.20E-06	7.51	-	6.98
2.40E-05	5.35	-	5.07

TABLEAU D.4 – Données isotherme Kd(U(VI)-Sédiment désargilé) = f([U]) à $pH = 8$, $pCO_2 = 10^{-2}$, $[NaCl] = 10^{-2} mol/L$, $S/L = 10g/L$.

pH	Kd (mL/g)	σKd (mL/g)	% U adsorbé
4.21	5.04	0.67	5.02
4.72	58.81	5.88	38.38
4.71	63.69	6.61	38.59
5.34	366.31	23.75	79.41
5.85	619.46	45.72	87.21
6.28	918.11	64.85	90.60
6.71	959.85	72.24	90.99
7.23	384.00	27.56	80.12
7.73	33.56	3.32	26.29

TABLEAU D.5 – Données de l'étude du Kd(U(VI)-Sédiment désargilé) en fonction du pH à $[U] = 2.10^{-7} mol/L$, $pCO_2 = p_{atm}$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3} mol/L$, $S/L = 10g/L$.

[U] totale (mol/L)	Kd (mL/g)	σKd (mL/g)	% U adsorbé
1.19E-04	76.89	64.19	3.65
1.19E-04	51.80	58.36	2.48
1.19E-04	109.83	73.72	5.07
5.82E-05	29.12	44.14	1.44
5.82E-05	71.71	54.02	3.48
5.82E-05	30.79	32.52	1.63
1.15E-05	311.40	68.90	14.24
1.15E-05	243.64	75.22	10.21
1.15E-05	242.82	66.12	10.57
6.01E-06	603.49	73.26	21.36
6.01E-06	802.83	102.51	30.24
6.01E-06	578.75	39.33	23.70
1.14E-06	721.37	138.94	25.98
1.14E-06	651.02	94.94	24.18
1.14E-06	702.48	117.54	26.88
5.63E-07	1227.35	196.10	37.55
5.63E-07	1529.41	219.68	45.54
5.63E-07	1230.49	194.87	39.47
9.59E-08	1587.43	199.54	44.58
9.59E-08	1567.20	191.32	45.99
9.59E-08	2740.85	278.32	60.55
2.78E-08	510.12	54.09	19.12
2.78E-08	1572.83	126.11	44.02
5.40E-09	543.27	29.43	21.36
5.40E-09	264.57	-	11.41
5.40E-09	2312.66	173.57	55.84

TABLEAU D.6 – Données isotherme Kd(U(VI)-Argile) à $pH = 4$, $pCO_2 = p_{atm}$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3} mol/L$, $S/L = 0,5 g/L$.

[U] totale (mol/L)	Kd (mL/g)	σKd (mL/g)	% U adsorbé
5.90E-05	312.34	57.01	13.82
5.90E-05	538.68	93.87	23.70
5.90E-05	470.17	74.16	21.43
2.93E-05	411.82	121.37	15.93
2.93E-05	214.81	94.74	11.42
2.93E-05	269.98	105.06	12.79
1.10E-05	2395.27	459.50	50.35
1.10E-05	1777.38	341.41	49.58
1.10E-05	2315.77	425.25	53.32
1.33E-06	1677.88	277.43	49.75
1.33E-06	3388.71	499.51	60.04
1.33E-06	1697.40	281.94	49.47
7.19E-07	5419.71	707.33	72.65
7.19E-07	1459.08	244.88	47.09
7.19E-07	2998.62	444.18	57.79
3.95E-07	3506.81	489.69	64.87
3.95E-07	6849.87	837.50	74.80
3.95E-07	5240.09	678.37	68.76
2.61E-08	1356.42	229.51	40.57
2.61E-08	2507.60	355.05	53.38
2.61E-08	2236.75	313.64	54.09
9.28E-09	4710.33	631.57	69.19
9.28E-09	3271.80	525.71	58.83
9.28E-09	3308.23	447.32	61.19

TABLEAU D.7 – Données isotherme Kd(U(VI)-Argile) à $pH = 7$, $pCO_2 = 0$, $[NaCl] = 6,4.10^{-3} mol/L$, $S/L = 0,5 g/L$.

[U] totale (mol/L)	Kd (mL/g)	σKd (mL/g)	% U adsorbé
2.40E-08	270.31	-	11.91
7.20E-08	290.32	-	12.68
2.40E-07	158.41	-	7.34
7.20E-07	157.60	-	7.30
2.40E-06	132.57	-	6.22
7.20E-06	42.66	-	2.09
2.40E-05	114.02	-	5.39

TABLEAU D.8 – Données isotherme Kd(U(VI)-Argile) à $pH = 8$, $pCO_2 = 10^{-2}$, $[NaCl] = 10^{-2} mol/L$, $S/L = 0,5 g/L$.

pH	Kd (mL/g)	σKd (mL/g)	% U adsorbé
3.01	81.47	70.36	4.21
2.96	74.39	77.28	3.91
3.11	63.09	83.32	3.26
3.41	64.67	-	3.21
3.62	225.41	19.18	11.56
3.79	76.34	47.87	4.03
3.89	292.40	66.89	12.31
4.68	3285.76	304.20	61.52
4.67	3103.77	293.60	59.67
4.62	2863.07	261.01	60.72
5.08	7430.58	643.45	78.10
5.18	8610.06	727.18	81.84
5.23	9333.10	794.05	82.54
5.63	14530.97	1154.68	88.57
5.60	11629.78	887.02	86.76
5.61	8925.11	662.62	82.82
5.92	9475.53	744.67	82.48
5.98	18014.69	1881.81	91.03
5.99	11283.75	942.54	86.05
6.48	10028.76	897.14	83.82
6.55	8551.16	729.73	81.04
6.50	11755.83	1116.89	86.53
7.62	2008.96	186.64	50.77
7.54	3512.75	299.04	64.77
7.63	1803.38	173.92	44.98

TABLEAU D.9 – Données de l'étude du Kd(U(VI)-Argile) en fonction du pH à $[U] = 10^{-7} mol/L$, $pCO_2 = 0$, $[NaCl] = 5.10^{-2} mol/L$, $S/L = 0,5 g/L$.

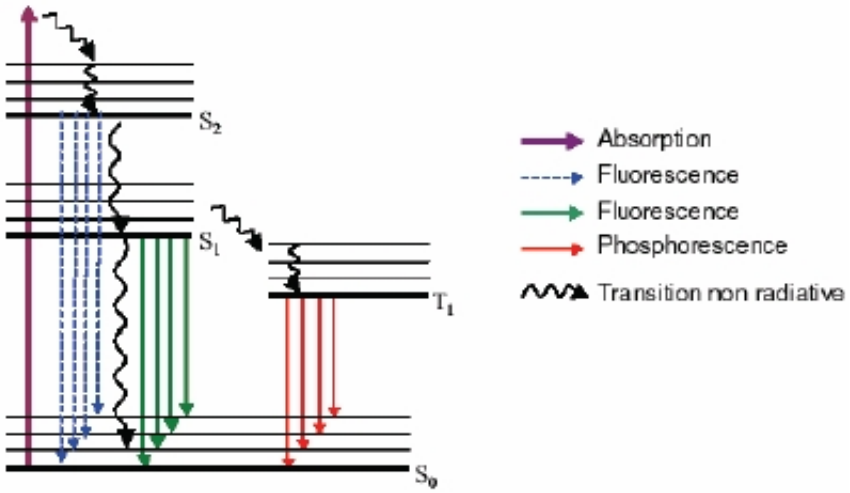


FIGURE D.1 – Diagramme des niveaux d'énergie d'une molécule et des transitions électroniques (*in Marang* (2007)).

D.2 Principe de la SLRT

La Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle (SLRT), et son utilisation pour décrire les interactions entre métaux fluorescents (tels que l'uranium) et substances humiques a été décrite en détail par *Marang* (2007).

La spectrophotométrie est fondée sur les phénomènes d'absorption et d'émission de lumière. Le diagramme d'énergie représenté sur la figure D.1 correspond à un cas général, où l'état fondamental S_0 et les états excités S_1 et S_2 sont de multiplicité de spin 1 (états singulets), alors qu'un état excité T_1 de multiplicité de spin 3 (états triplets) est également accessible. L'étape d'absorption se caractérise par le passage du composé de l'état fondamental S_0 vers un état excité dont la différence d'énergie avec S_0, ΔE, vérifie la relation $\Delta E = h.\nu$, où h est la constante de Planck, et ν la fréquence de la lumière incidente. S'ensuit la désexcitation du composé vers un niveau vibronique de S_0, soit par un processus radiatif avec émission de lumière (fluorescence), soit par un processus non radiatif. Une autre désexcitation, plus lente, est parfois permise par croisement intersystème : le composé dans son état excité S_1 passe dans un autre état excité T_1, la transition radiative de l'état triplet T_1 vers l'état singulet de l'état fondamental S_0 est interdite par les règles de sélection. La probabilité de désexcitation est alors faible. Le rayonnement, qui porte le nom de phosphorescence, est de très faible intensité, de durée de vie longue et se manifeste en milieu rigide ou à basse température. Les émissions radiatives d'un composé peuvent, dans certains cas, être inhibées par échange d'énergie avec une autre molécule. Ces processus se divisent en deux catégories : le transfert d'énergie vers une molécule acceptrice, et les échanges par mouvements vibrationnels conduisant à une inhibition statique (interaction avec l'état fondamental) ou dynamique (interaction avec l'état excité).

La SLRT est fondée sur l'analyse de l'émission lumineuse d'un composé suite à son excitation par absorption de lumière pulsée. En particulier, l'ion uranyle présente un rendement quantique d'émission suffisamment élevé pour que sa fluorescence soit observée. La caractérisation spécifique d'un élément sous une forme chimique particulière est rendue possible par les trois niveaux de sélectivité de la SLRT : longueur d'onde d'excitation, spectres et temps de vie et résolution temporelle :

– Longueur d'onde d'excitation : la fluorescence d'un composé peut être favorisée par le choix

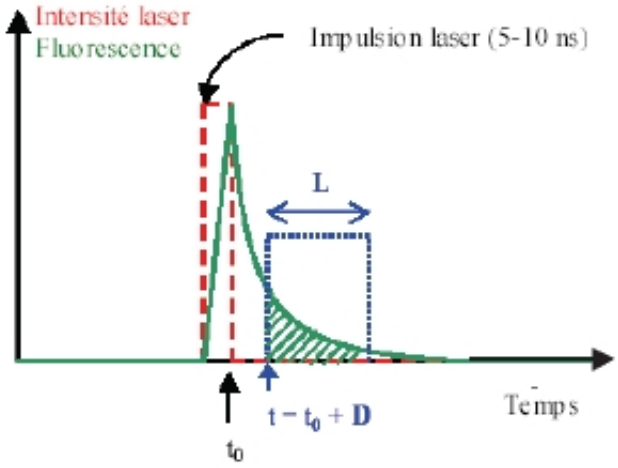


FIGURE D.2 – Représentation schématique de la résolution temporelle d'un signal de fluorescence. D et L sont le délai et la largeur de la porte de mesure (*in Marang* (2007)).

de la source d'excitation laser avec une longueur d'onde correspondant à une bande d'absorption spécifique du composé.

– Spectres et temps de vie de la fluorescence : les spectres de fluorescence d'un élément sont composés de bandes plus ou moins sensibles à sa spéciation. Son temps de vie varie également avec son environnement chimique en raison de couplages vibrationnels avec les ligands qui affectent la vitesse de désexcitation.
– Résolution temporelle : lorsque les caractéristiques spectroscopiques sont suffisamment distinctes, la discrimination des espèces en solution est permise par le choix de paramètres d'analyse (délai et largeur de la porte de mesure). Le spectre de fluorescence d'une espèce, en mélange avec d'autres, peut ainsi être obtenu. La durée d'une impulsion laser, de l'ordre de la nanoseconde dans notre cas, est courte devant le temps de vie de fluorescence des éléments f. Chaque tir laser définit un temps initial t_0 à partir duquel la fluorescence est mesurable. Une courbe de déclin de fluorescence peut être obtenue après chaque tir laser (cf. figure D.2). Le détecteur est synchronisé avec les impulsions laser de sorte que la porte de mesure, définie par un délai D, retard par rapport à t_0, et une largeur L puissent être choisis. Deux espèces de temps de vie différents peuvent alors être discriminées en ajustant les paramètres D et L, afin de placer la porte de mesure après que la fluorescence de l'espèce 1 a diminué jusqu'à être négligeable. Ainsi, l'espèce 1 est "éteinte" et seule la fluorescence de l'espèce 2 est mesurée. Dans le cas particulier des substances humiques, la fluorescence intense, mais de très faible temps de vie, empêche l'obtention de spectres des espèces métal - substances humiques. Ainsi, les substances humiques éteignent le signal de fluorescence de l'uranyle (cf. *Czerwinski et al.* (1994), *Laszak* (1997)), nécessitant ainsi l'utilisation de lasers à très courte durée d'impulsion (cf. *Sachs et al.* (2007)) pour observer la fluorescence de UO_2^{2+} (cf. figure D.3).

D.3 Complexation de l'Uranium(VI) sur la MON

Les données acquises en SLRT permettent de définir plusieurs isothermes en fonction de la concentration en acides fulviques et humiques à des pH définis. Celles-ci sont présentées sur la figure D.5 pour $pH = 4$, $5,4$, 6, $6,5$ et 7.

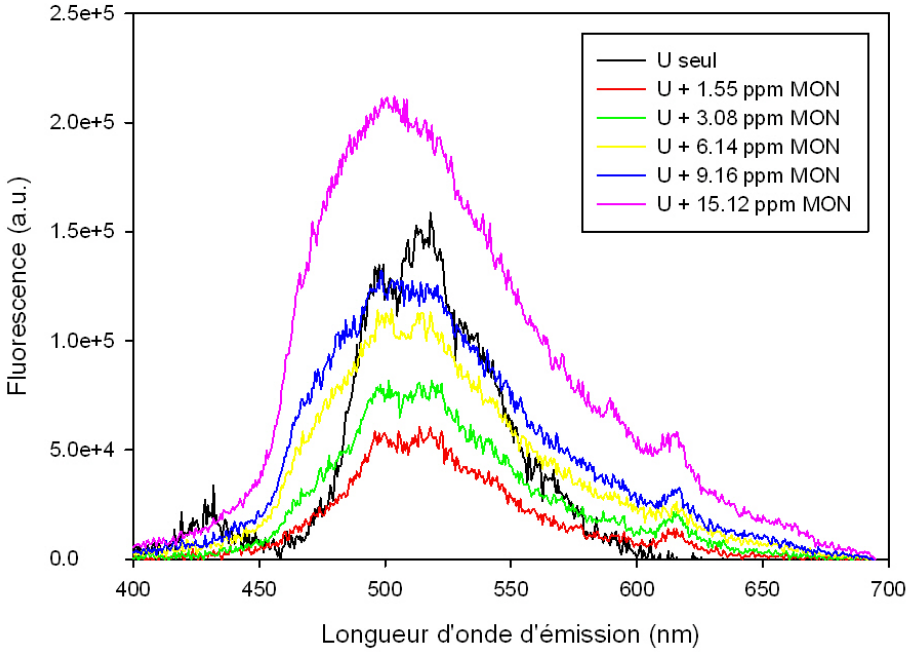


FIGURE D.3 – Exemple de spectres de fluorescence déconvolués acquis en SLRT pour différentes concentrations en acides fulviques et humiques, à $pH = 5,4$.

[MON] (ppm)	% d'Uranium complexé sur la MON								
	pH = 4	pH = 5	pH = 5.4	pH = 6	pH = 6.2	pH = 6.5	pH = 6.9	pH = 7	pH = 7.5
1.55	24.83	9.82	75.48	-	73.74	-	78.68	-	62.38
3.08	34.80	-	74.55	23.87	70.78	22.32	84.46	-	65.51
6.14	36.76	-	81.83	60.94	82.10	56.30	93.97	69.95	64.33
9.16	61.10	40.35	88.64	-	83.48	-	-	68.38	27.92
12.16	-	-	-	83.88	-	88.13	-	-	-
15.12	-	-	95.70	-	97.24	-	96.49	77.78	-
18.06	-	-	-	82.81	-	80.83	-	-	-
20.97	-	-	-	-	-	-	-	85.72	-
29.52	-	-	-	100.00	-	92.53	-	-	-
32.32	-	-	-	-	-	-	-	93.78	-

TABLEAU D.10 – Données isothermes du complexe U(VI)-MON pour différents pH à $pCO_2 = p_{atm}$.

pH	% d'Uranium complexé sur la MON			
	1.55 ppm	3.08 ppm	6.14 ppm	9.16 ppm
4.00	24.83	34.80	36.76	61.10
5.00	9.82	-	-	40.35
5.40	75.48	74.55	81.83	88.64
6.00	-	23.87	60.94	-
6.20	73.74	73.74	82.10	83.48
6.50	-	22.32	56.30	-
6.90	78.68	84.46	93.97	-
7.00	-	-	69.95	68.38
7.50	62.38	65.51	64.33	27.92

TABLEAU D.11 – Données de l'étude du complexe U(VI)-MON en fonction du pH à $pCO_2 = p_{atm}$.

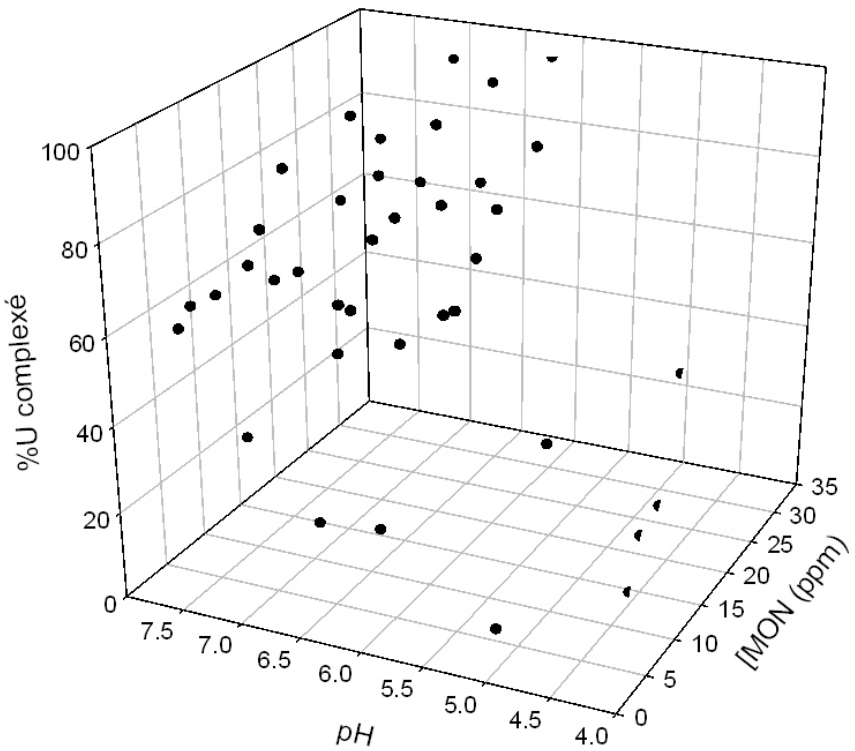


FIGURE D.4 – Ensemble des données acquises en SLRT en fonction du pH et de [MON].

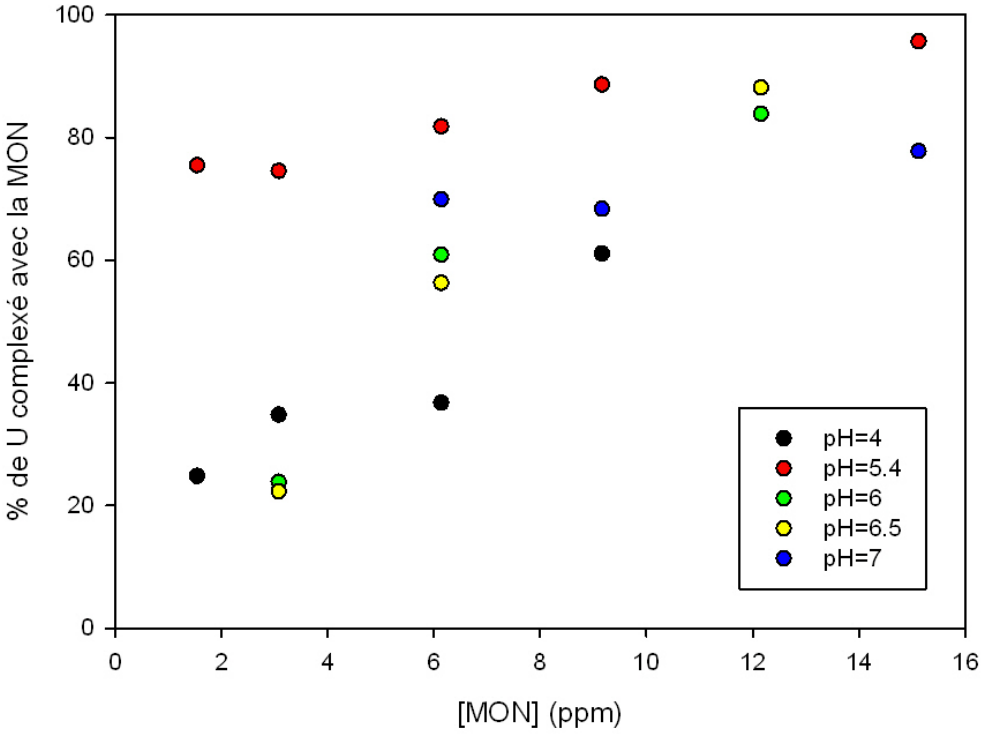


FIGURE D.5 – Isothermes de complexation U(VI)-MON pour différents pH à $pCO_2 = p_{atm}$.

Quel que soit le pH, on observe que la proportion d'Uranium(VI) complexé avec la matière organique naturelle augmente lorsque la concentration de cette dernière augmente. Cette observation s'applique particulièrement aux isothermes réalisées à $pH = 6$ et $6,5$, la proportion d'uranyle complexé passant de 20% à 80% pour une concentration en substances humiques variant de 3 à 12 ppm. Pour les études à $pH = 5,4$ et 7, cette tendance est moins significative, la proportion d'Uranium(VI) complexé atteignant déjà 70-80% pour les plus faibles concentrations en matière organique.

D.4 Modèle *Chess* Uranium(VI) - Sédiment désargilé

```
define mineral Quartz {
  composition = 1 SiO2(aq)
  logK = 4.6319(0), 3.9993(25), 3.4734(60), 3.0782(100)\
         2.7191(150), 2.4378(200), 2.2057(250), 2.0168(300)
  vol.weight  = 2648.29 kg/m3
  site Quartz(w)-OH {
    exch.cap. = 1.061 umol/m2
  }
  site Quartz(s)-OH {
    exch.cap. = 0.019 umol/m2
  }
}

define surface-site Quartz(w)-OUO2OH {
  composition = 1 Quartz(w)-OH  1 UO2[2+]  1 H2O  -2 H[+]
  logK = -5.28
}

define surface-site Quartz(s)-OUO2OH {
  composition = 1 Quartz(s)-OH  1 UO2[2+]  1 H2O  -2 H[+]
  logK = -2.56
}

define surface-site Quartz(w)-OUO2CO3[-] {
  composition = 1 Quartz(w)-OH  1 UO2[2+]  1 HCO3[-]  -2 H[+]
  logK = -0.2
}


define mineral Goethite {
  composition = -3 H[+], 1 Fe[3+], 2 H2O
  logK = -1.5252(0), -0.5345(25), 0.6(60), 1.6142(100)\
          2.6004(150), 3.399(200)
  vol.weight  = 4267.71 kg/m3
  site Goethite-OH {
    exch.cap. = 2.2 umol/m2
  }
}

define surface-site Goethite-OH2[+] {
  composition = 1 Goethite-OH  1 H[+]
  logK = 5
}

define surface-site Goethite-O[-] {
  composition = 1 Goethite-OH  -1 H[+]
  logK = -10.5
}

define surface-site Goethite-OUO2[+] {
  composition = 1 Goethite-OH  1 UO2[2+]  -1 H[+]
  logK = 0.7
}

define surface-site Goethite-OUO2OH {
  composition = 1 Goethite-OH  1 UO2[2+]  1 H2O  -2 H[+]
  logK = -3.7
}


pH = 3
```

```
total Na[+] = 0.0064 mol/l
total Cl[-] = 0.0064 mol/l
total UO2[2+] = 1e-7 mol/l
mineral Quartz = 10 g/l, surface = 0.8 m2/g
mineral Goethite = 0.05 g/l, surface = 35 m2/g
fugacity CO2(g) = 3.16e-4

bring pH to 10
samples = 100
fix CO2(g)
balance on Na[+]
dissolution = disabled
precipitation = disabled
electrostatics = disabled

select sample
select pH
select aqueous{UO2[2+]} in mol/l
select Quartz(w)-OUO2OH, Quartz(s)-OUO2OH, Quartz(w)-OUO2CO3[-] in mol/l
select Goethite-OUO2[+], Goethite-OUO2OH in mol/l

database = chess.tdb
verbose = enabled
```

D.5 Modèle *Chess* Uranium(VI) - Argile

```
define mineral Argile {
    composition = -8 H[+], 0.8 K[+], 0.3 Mg[2+], 1.2 Fe[3+], 1 Al[3+], 3.5 SiO2(aq),
                  5 H2O
    logK = -11.3859(0), -9.026(25), -5.555(60), -2.0472(100)\
           1.6128(150), 4.6923(200), 7.4468(250), 10.0976(300)
    vol.weight  = 3000 kg/m3
  site Argile(S)-OH {
    exch.cap. = 0.0240 umol/m2
  }
  site Argile(W1)-OH {
    exch.cap. = 0.4790 umol/m2
  }
  site Argile(W2)-OH {
    exch.cap. = 0.4790 umol/m2
  }
  site Argile(Na) {
    content = 1 Na[+]
    exch.cap. = 5.8802 umol/m2
  }
}

define surface-site Argile(H) {
  composition = 1 Argile(Na), 1 H[+], -1 Na[+]
  logK = 0
}

define surface-site Argile(K) {
  composition = 1 Argile(Na), 1 K[+], -1 Na[+]
  logK = 1.11
}

define surface-site Argile(Mg) {
  composition = 2 Argile(Na), 1 Mg[2+], -2 Na[+]
  logK = 4.35
}

define surface-site Argile(Ca) {
  composition = 2 Argile(Na), 1 Ca[2+], -2 Na[+]
  logK = 4.35
}

define surface-site Argile(S)-OH2[+] {
  composition = 1 Argile(S)-OH  1 H[+]
  logK = 4.0
}

define surface-site Argile(S)-O[-] {
  composition = 1 Argile(S)-OH  -1 H[+]
  logK = -6.2
}

define surface-site Argile(W1)-OH2[+] {
  composition = 1 Argile(W1)-OH  1 H[+]
  logK = 4.0
}

define surface-site Argile(W1)-O[-] {
  composition = 1 Argile(W1)-OH  -1 H[+]
  logK = -6.2
}
```

```
define surface-site Argile(W2)-OH2[+] {
  composition = 1 Argile(W2)-OH  1 H[+]
  logK = 8.5
}

define surface-site Argile(W2)-O[-] {
  composition = 1 Argile(W2)-OH  -1 H[+]
  logK = -10.5
}


define surface-site Argile(UO2) {
  composition = 2 Argile(Na)  1 UO2[2+]  -2 Na[+]
  logK = 3.96
}

define surface-site Argile(S)-OUO2[+] {
  composition = 1 Argile(S)-OH  1 UO2[2+]  -1 H[+]
  logK = 2.0
}

define surface-site Argile(S)-OUO2OH {
  composition = 1 Argile(S)-OH  1 UO2[2+]  1 H2O  -2 H[+]
  logK = -3.5
}

define surface-site Argile(S)-OUO2(OH)2[-] {
  composition = 1 Argile(S)-OH  1 UO2[2+]  2 H2O  -3 H[+]
  logK = -10.6
}

define surface-site Argile(S)-OUO2(OH)3[2-] {
  composition = 1 Argile(S)-OH  1 UO2[2+]  3 H2O  -4 H[+]
  logK = -19.0
}

define surface-site Argile(S)-OUO2CO3[-] {
  composition = 1 Argile(S)-OH  1 UO2[2+]  1 HCO3[-]  -2 H[+]
  logK = 2.9
}


pH = 2
total Na[+] = 0.05 mol/l
total Cl[-] = 0.05 mol/l
total UO2[2+] = 1e-7 mol/l
mineral Argile = 0.5 g/l, surface = 83.5 m2/g
fugacity CO2(g) = 0

bring pH to 9
samples = 100
fix CO2(g)
balance on Cl[-]
dissolution = disabled
precipitation = disabled

select sample
select pH
select aqueous{UO2[2+]} in mol/l
select Argile(UO2), Argile(S)-OUO2[+], Argile(S)-OUO2OH, Argile(S)-OUO2(OH)2[-],
       Argile(S)-OUO2(OH)3[2-], Argile(S)-OUO2CO3[-] in mol/l

database = chess.tdb
```

```
verbose = enabled
```

D.6 Modèle *Chess* Uranium(VI) - MON - Quartz

```
define mineral Quartz {
  composition = 1 SiO2(aq)
  logK = 4.6319(0), 3.9993(25), 3.4734(60), 3.0782(100)\
         2.7191(150), 2.4378(200), 2.2057(250), 2.0168(300)
  vol.weight  = 2648.29 kg/m3
  site Quartz(w)-OH {
    exch.cap. = 1.061 umol/m2
  }
  site Quartz(s)-OH {
    exch.cap. = 0.019 umol/m2
  }
}

define surface-site Quartz(w)-OUO2OH {
  composition = 1 Quartz(w)-OH  1 UO2[2+]  1 H2O  -2 H[+]
  logK = -5.28
}

define surface-site Quartz(s)-OUO2OH {
  composition = 1 Quartz(s)-OH  1 UO2[2+]  1 H2O  -2 H[+]
  logK = -2.56
}

define surface-site Quartz(w)-OUO2CO3[-] {
  composition = 1 Quartz(w)-OH  1 UO2[2+]  1 H2O  1 HCO3[-]  -2 H[+]
  logK = -0.2
}

define colloid >MON {
  radius = 2 nm
  site >MON(w)-OH, exch.cap. = 0.073 umol/m2
  site >MON(s)-OH, exch.cap. = 0.007 umol/m2
}

define surface-site >MON(w)-OUO2OH {
  composition = 1 >MON(w)-OH  1 UO2[2+]  1 H2O  -2 H[+]
  logK = -2.5
}

define surface-site >MON(w)-O-Qz {
  composition = 1 >MON(w)-OH  1 Quartz(w)-OH  -1 H2O
  logK = 0.5
}

define surface-site >MON(s)-OUO2OH {
  composition = 1 >MON(s)-OH  1 UO2[2+]  1 H2O  -2 H[+]
  logK = 10
}


pH = 5
total Na[+] = 0.0064 mol/l
total Cl[-] = 0.0064 mol/l
total PO4[3-] = 4.2e-6 mol/l
total UO2[2+] = 4.5e-4 mol/l
mineral Quartz = 10732 g, surface = 0.8 m2/g
colloid >MON = 14 mg/l
fugacity CO2(g) = 0.01

fix CO2(g)
balance on Cl[-]
```

```
dissolution = enabled
precipitation = disabled
electrostatics = disabled

bring pH to 7.5
sample = 100
select pH
select aqueous{UO2[2+]} in mol/l
select >MON(w)-OUO2OH, >MON(s)-OUO2OH in mol/l
select Quartz(w)-OUO2OH, Quartz(s)-OUO2OH, Quartz(w)-OUO2CO3[-] in mol/l

database = chess.tdb
verbose = enabled
```

D.7 Modélisation du système Uranium(VI)-Argile-Quartz-Goethite

Afin de vérifier que l'ajout d'une fraction d'oxy-hydroxydes de fer sous forme de goethite n'a aucun impact sur la spéciation de l'Uranium(VI) pour les différents cas étudiés aux paragraphes 4.5.5 et 4.5.6, les modélisations ont été reproduites en ajoutant 0,5% de goethtite dans le sédiment, soit $56,5g/L$ dans les conditions du site.

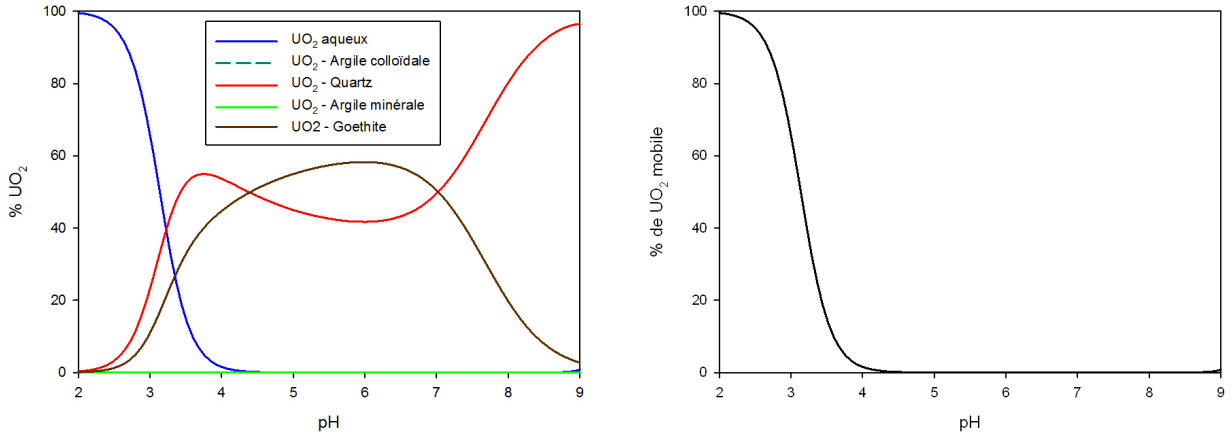


FIGURE D.6 – Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment désargilé avec 0,5% de Goethite, à $pCO_2 = p_{atm}$.

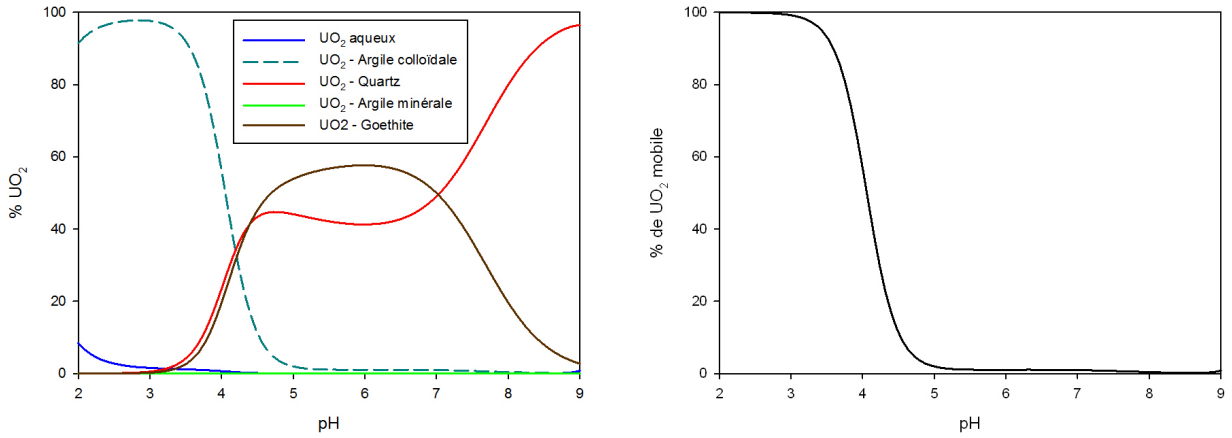


FIGURE D.7 – Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment désargilé avec 0,5% de Goethite, [Colloïdes]=[MES]max, à $pCO_2 = p_{atm}$.

On observe que si la goethite peut complexer une fraction significative de l'Uranium(VI), elle ne modifie en rien sa répartition entre phases mobiles et phases immobiles.

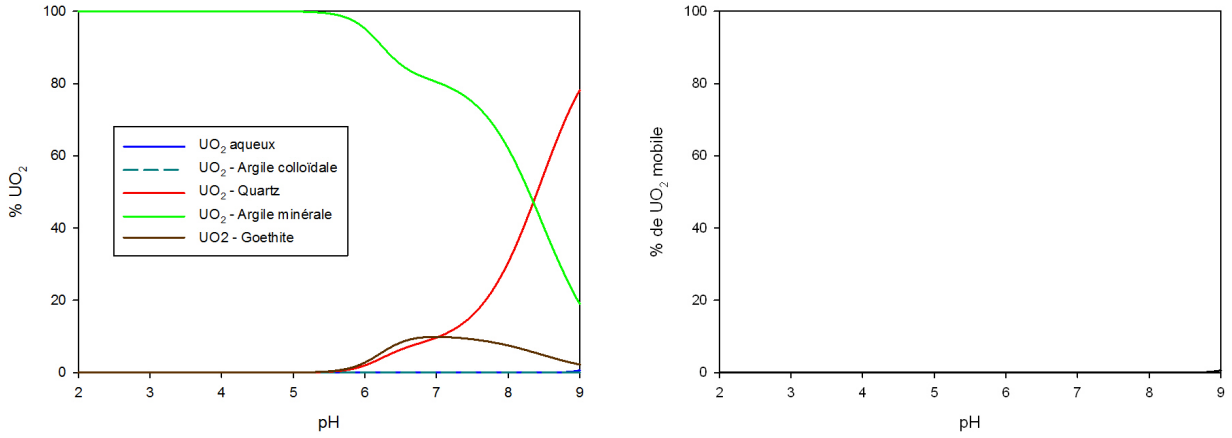


FIGURE D.8 – Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment contenant 5% d'argile et 0,5% de Goethite, à $pCO_2 = p_{atm}$.

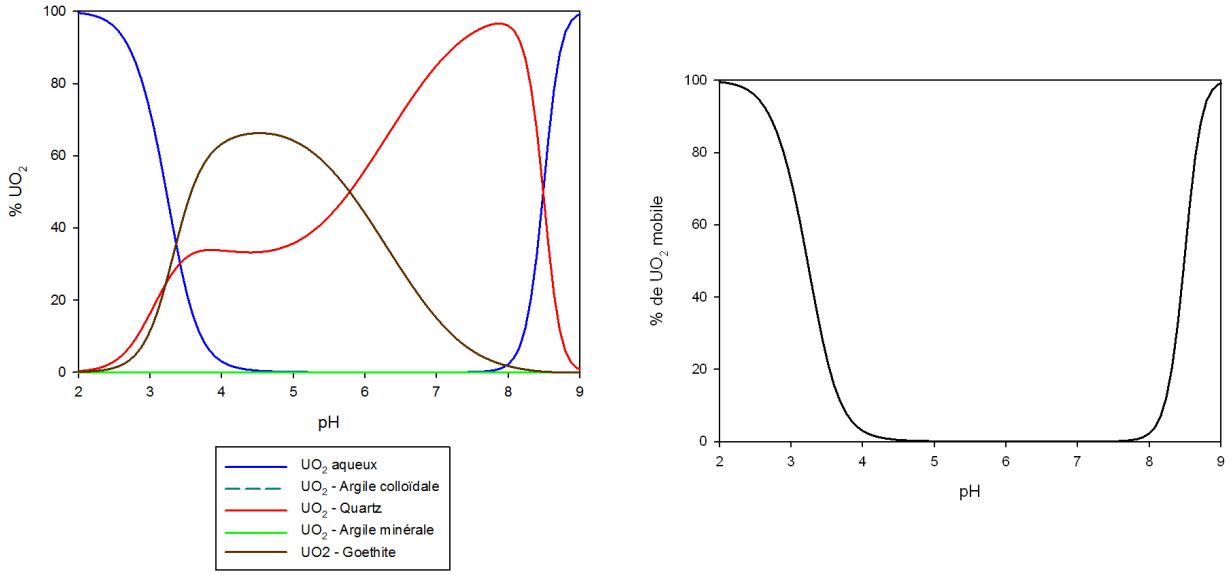


FIGURE D.9 – Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment désargilé avec 0,5% de Goethite, à $pCO_2 = 10^{-2}$.

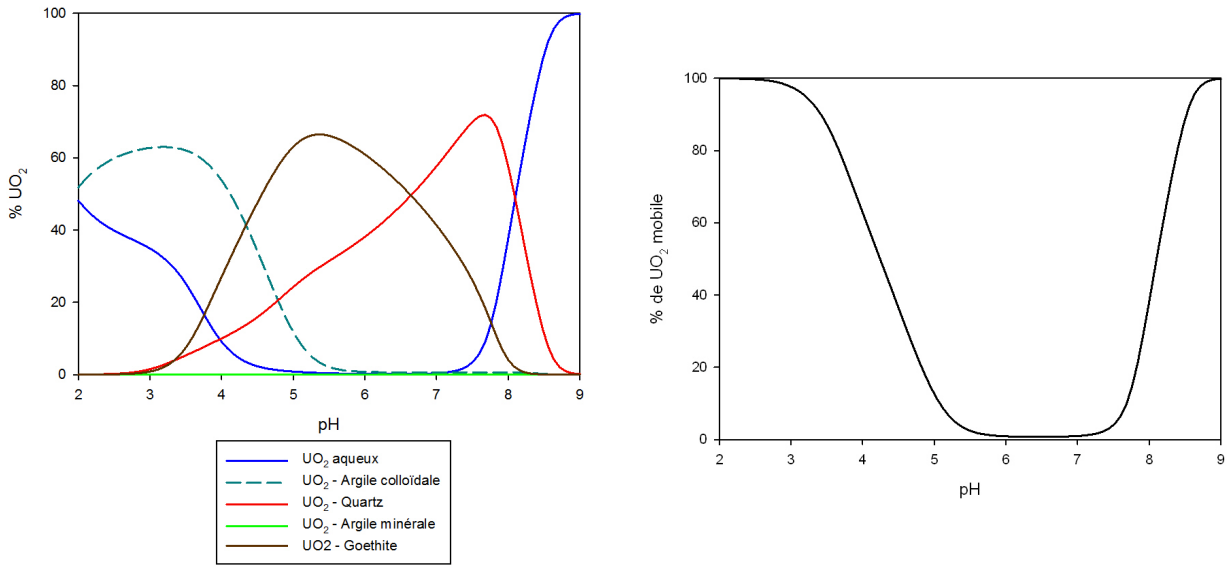


FIGURE D.10 – Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment désargilé avec 0,5% de Goethite, [Colloïdes]=[MES]max, à $pCO_2 = 10^{-2}$.

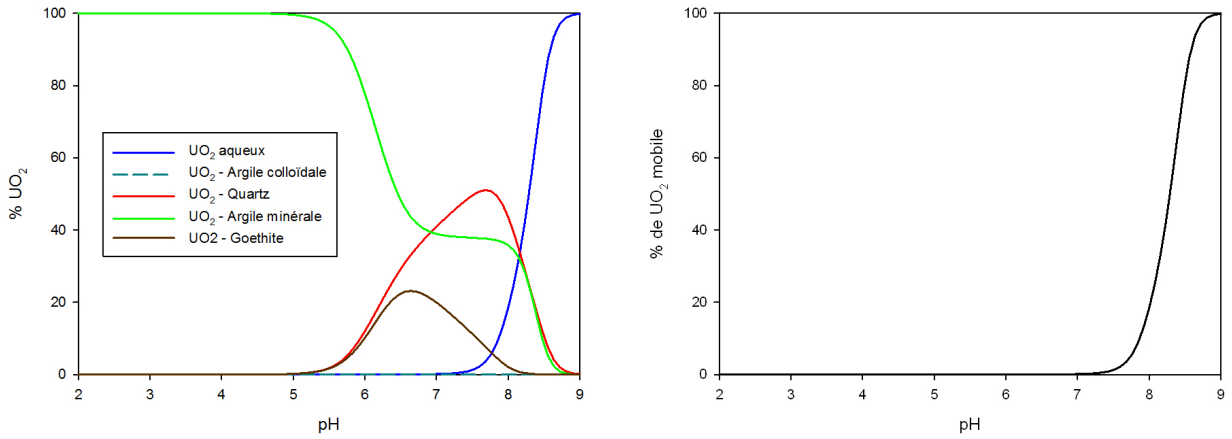


FIGURE D.11 – Spéciation et fraction mobile de l'U(VI) pour un sédiment contenant 5% d'argile et 0,5% de Goethite, à $pCO_2 = 10^{-2}$.

Annexe E

Tutoriel de la modélisation du traçage *in situ*

Cette annexe décrit l'ensemble des paramètres du modèle réalisé avec *Processing Modflow* pour modéliser le traçage réalisé par le CEA en 2002-2003 et simuler le traçage *in situ* à réaliser avec, notamment, des colloïdes de polystyrène.

Preferences : Modflow 2000.

Model Grid :
- 1 layer
- Thickness : 8,60 m (basé sur TS05)
- Top Elevation : 142,3 m
- 150 rows - Extent = 15 m
- 239 columns - Extent = 23,9 m

Unconfined aquifer.

Modflow boundary conditions :
- Cellules (1,1,1) à (1,150,1) = -1 (charge imposée)
- Cellules (1,1,239) à (1,150,239) = -1 (charge imposée)
- Reste du domaine = 1 (valeur par défaut, pas de condition d'écoulement)

MT3D boundary conditions :
- Sur tout le domaine = 1 (valeur par défaut)

Epaisseur de la nappe :
- Top of Layer = 142,3 m
- Bottom of Layer = 133,7 m

Time :
- 1 seule période active

– Steady state (régime permanent)
– Temps total : $9,5.10^6\ s \approx 109\ j$
– Max. time steps : 500 000

Initial Head :
– Reset Matrix : 140 m
– Cellules (1,1,1) à (1,150,1) : 140,157 m

Horizontal Hydraulic Conductivity :
– Reset Matrix : $3,40.10^{-5}\ m/s$ (initialement $1,6.10^{-5}\ m/s$)
– Optimisé tel que $h_{TS05} = 140 + 2,1.grad(h) - \text{influence pompage} = 140 + 0,014 - 1,055 = 138,9588\ m$

Transmissivité :
– On considère une nappe épaisse de 6,3 m sur l'ensemble du domaine.
– Reset Matrix : $T = K.e = 3,40.10^{-5}.6,3 = 2,14.10^{-4}\ m^2/s$

Porosité efficace :
– Initialement, $\omega_c = 0,19$ sur l'ensemble du domaine.
– Pour le cas d'un coefficient de retard $R = 0,34$ pour les colloïdes des polystyrène, on ajuste : $\omega_c = 0,19.0,34 = 0,0646$).

Pompage :
– Modflow - Flow Packages - Well
– Coordonnées puits TS05 : (21,71 ; 5,38), soit la cellule (1,97,218), centrée sur (21,75 ; 5,35).
– Recharge rate $= -864\ L/h = -2,4.10^{-4}\ m^3/s$

Solveur :
– Modflow - Solvers
– PCG2, changer les deux "Convergence Criteria" : 10^{-5} au lieu de 10^{-3}.

Calcul du régime permanent d'écoulement : Modflow - Run.

Visualisation de la carte piézométrique :
– Tools - 2D Visualization - Modflow - Hydraulic Head
– Vérifier la forme de la carte piézométrique, et en particulier le niveau du rabattement en TS05 (138,9612 m).

Définition des espèces transportées :
– Models - MT3DMS - Reaction Definition

– No kinetic
– Activer une première espèce, baptisée "Iode".

Concentration initiale en traceur :
– Models - MT3DMS - Initial Concentration
– Reset Matrix : 0
– Cellule (1,50,2) (DS44, centrée sur (0,15 ; 10,05)) : 1 557 168 mg/m^3
– Valeur ajustée en observant le fichier Mass Balance, de telle manière que la masse de traceur dans le système soit bien de 19,1 g.

Algorithme de résolution :
– En première approximation : Upstream Finite Difference
– Pour supprimer la dispersion numérique : Third Order TVD (Courant number = 0,75)

Paramètres hydrodispersifs :
– Models - MT3DMS - Dispersion
– Rapports dispersion longitudinale/transversale et longitudinale/verticale : TRPT = 0,1 (valeur par défaut), TRPV = 0 (on est en mono-couche, donc pas de dispersion verticale).
– Coefficient de diffusion : DMCOEF = $10^{-8}\ m^2/s$
– Dispersion longitudinale : Reset Matrix = $10^{-3}\ m$ ($28.10^{-3}\ m$ pour le cas $R = 0,34$)

Réactions chimiques :
– Models - MT3DMS - Chemical Reaction
– No Sorption sur l'ensemble du domaine.

Solveur (Models - MT3DMS - Solver) : on le laisse désactivé.

Piézomètre d'observation :
– Models - MT3DMS - Concentration Observations
– Définir un point d'observation TS05 : Active, $X = 21,75\ m$, $Y = 5,35\ m$.
– Layer 1 - Proportion 1

Paramètres de sortie :
– Models - MT3DMS - Output Control
– Terms : tout cocher sauf le nombre de particules.
– Times : dans Output Times, Interval = 19 100.

Calcul du transport : Models - MT3DMS - Run.

Visualisation des courbes de percée :
– Models - MT3DMS - View - Concentration-Time Curves

– On peut visualiser les courbes et sauvegarder les données dans un fichier de type tableur.

Visualisation du panache de concentration :
– Tools - 2D Visualization - MT3DMS - Solute Concentration/Mass
– On peut observer les courbes d'isoconcentration du traceur pour les différents pas de temps calculés.

Pour le traçage *in situ* préparé dans le cadre de la thèse, il faut changer quelques paramètres :
– Injection des traceurs en DS70 (7,63 ; 8,67) : cellule (1,64,77) centrée sur (7,65 ; 8,65).
– Suivi de la percée des traceurs en DS69 (14,57 ; 7,35) : cellule centrée sur (14,55 ; 7,35).
– Durée du traçage : $t = 6,5.10^6\ s \approx 75\ j$
– Ajouter 3 nouvelles espèces "Halogène", "Deutérium" et "Colloïdes PS".

Concentration initiale des traceurs :
– Halogène : 1 580 933 mg/m^3
– Deutérium : 1 mg/m^3 (on veut tracer une courbe en C/C_0)
– Colloïdes PS : 112 319 mg/m^3

Impact des colloïdes sur le transport de l'Uranium appliqué à la nappe phréatique du Centre de Stockage FMA de l'Aube.

Résumé :

La présence de colloïdes, vecteurs connus de radionucléides et toxiques chimiques dans les aquifères, a été identifiée dans la nappe phréatique du Centre de Stockage de Faible et Moyenne Activité de l'Aube en 2004. Cette thèse caractérise ces colloïdes, et détermine leur impact potentiel dans le transport de l'Uranium, choisi comme élément d'intérêt pour l'étude. Les colloïdes d'argile de 60 nm de diamètre et les acides fulviques et humiques identifiés sont mobiles dans la nappe aptienne, comme l'ont montré indirectement des expériences en colonne. Une étude de faisabilité d'un traçage *in situ* a été réalisée par une modélisation hydrodynamique pour valider cette mobilité des colloïdes à l'échelle du site. Dans les conditions d'étude, les colloïdes d'argile n'influencent pas le transport de l'Uranium. Même avec la concentration maximale supposée sur le site, leur rôle reste négligeable dans la mobilisation de l'Uranium pour la gamme de pH observée sur le site. Par contre, les colloïdes organiques, malgré leur faible concentration, sont susceptibles de favoriser le transport de l'Uranium du fait de la grande affinité des substances humiques pour l'uranyle. Cependant, leur faible concentration dans la nappe semble limiter fortement leur impact sur la mobilité de l'Uranium.

Mots clés :

Acides fulviques et humiques, expériences en colonne, glauconite, goethite, modélisation géochimique, modélisation hydrodynamique, quartz, sorption, traçage *in situ*, transport réactif.

Impact of colloids on Uranium transport in groundwater applied to the Aube radioactive waste disposal.

Abstract:

The presence of colloids, known vectors of radionuclides and chemical contaminants in groundwater, has been identified in groundwater at the Aube radioactive waste disposal in 2004. This thesis aims to characterize these colloids, and to determine their potential impact in the transport of Uranium, chosen as the element of interest for this study. The identified 60 nm in diameter clay colloids and the fulvic and humic acids can move in Aptian groundwater, as indirectly evidenced by column experiments. A feasibility study of a *in situ* test has been done through a transport modeling to confirm the colloid mobility at the field scale. Using the conditions of the study, the clay colloids do not influence Uranium transport. Even with the greatest concentration assumed on site, they have a very limited impact on the mobilization of Uranium, in the pH range measured on site. On the contrary, the organic colloids, despite their low concentration, can facilitate Uranium transport, the uranyl - organic acid chemical bond being exceptionally strong. Therefore their low concentration in groundwater makes their impact on uranium mobility equally insignificant.

Keywords:

Column experiments, field test, fulvic and humic acids, geochemistry modeling, glauconite, goethite, quartz, reactive solute transport, sorption, transport modeling.

MINES ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY