



Thèse

financée par
Electricité De France
et le **Commissariat à l'Énergie Atomique**

Transfert de solutés réactifs dans la zone non-saturée des sols à différentes échelles d'observation.

soutenue le 6 octobre 2006 à Grenoble
par **Guillaume LIMOUSIN**
pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université Joseph Fourier



- ***Financement :***
 - Electricité De France (50%).
 - Commissariat à l'Energie Atomique (50%).
- ***Directeur de thèse :***

Jean-Paul GAUDET, Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement (LTHE), Grenoble.
- ***Co-encadrants :***
 - Laurent LE SAOUT et Mohamed KRIMISSA (EDF).
 - Véronique BARTHES (CEA).
- ***Laboratoire d'accueil :***

CEA - Direction de la Recherche Technologique, Laboratoire des Innovations pour les Technologies des Energies Nouvelles et des Nanomatériaux, Département des Technologies pour les Nanomatériaux, Laboratoire de Technologies des Traceurs (L2T), Grenoble.



Plan

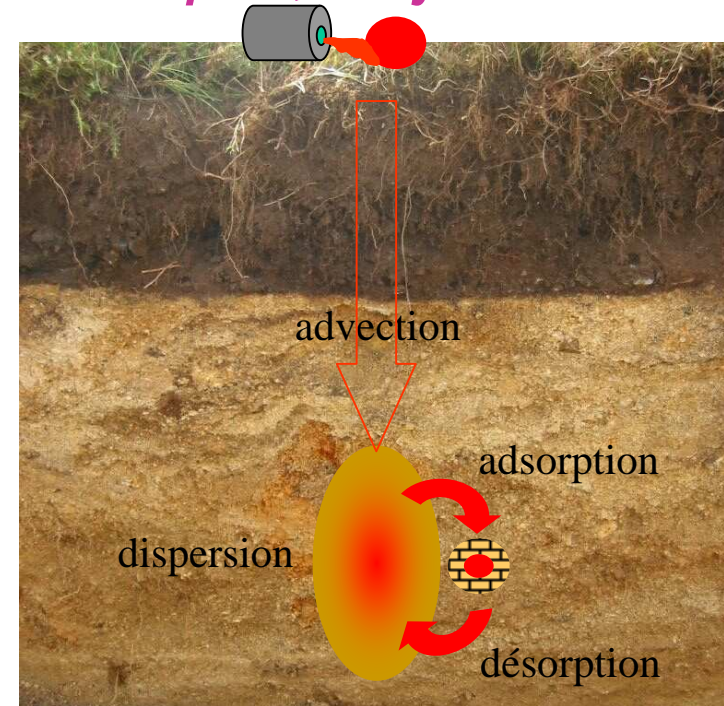
- *Contexte et objectifs*
- *Matériel et méthodes*
- *Résultats*
- *Conclusion*



Contexte et objectifs

Site d'étude, problématique, objectifs

Centrale nucléaire
de **Brennilis**



la physique du milieu :

- structure des pores
- teneur en eau
- hydrodynamique

la chimie des contaminants :

- pH, Eh, force ionique
- substances compétitrices
- argiles, matières organiques, ...

les interactions avec le vivant :

- racines
- micro-organismes, ...

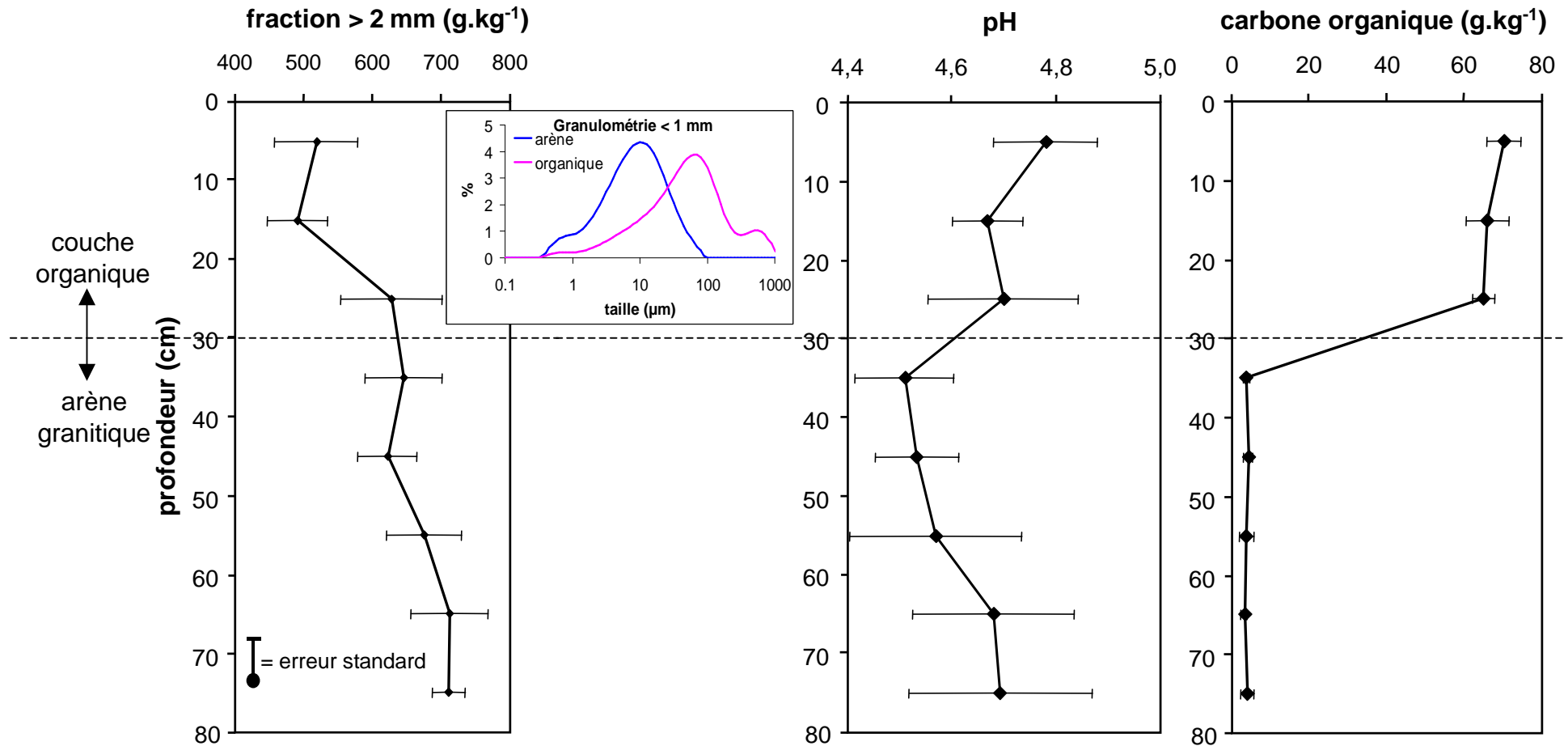
(pas étudié ici)

facteurs liés et évolutifs

Découpler les mécanismes. Hiérarchiser les facteurs d'influence. Trouver l'échelle représentative.

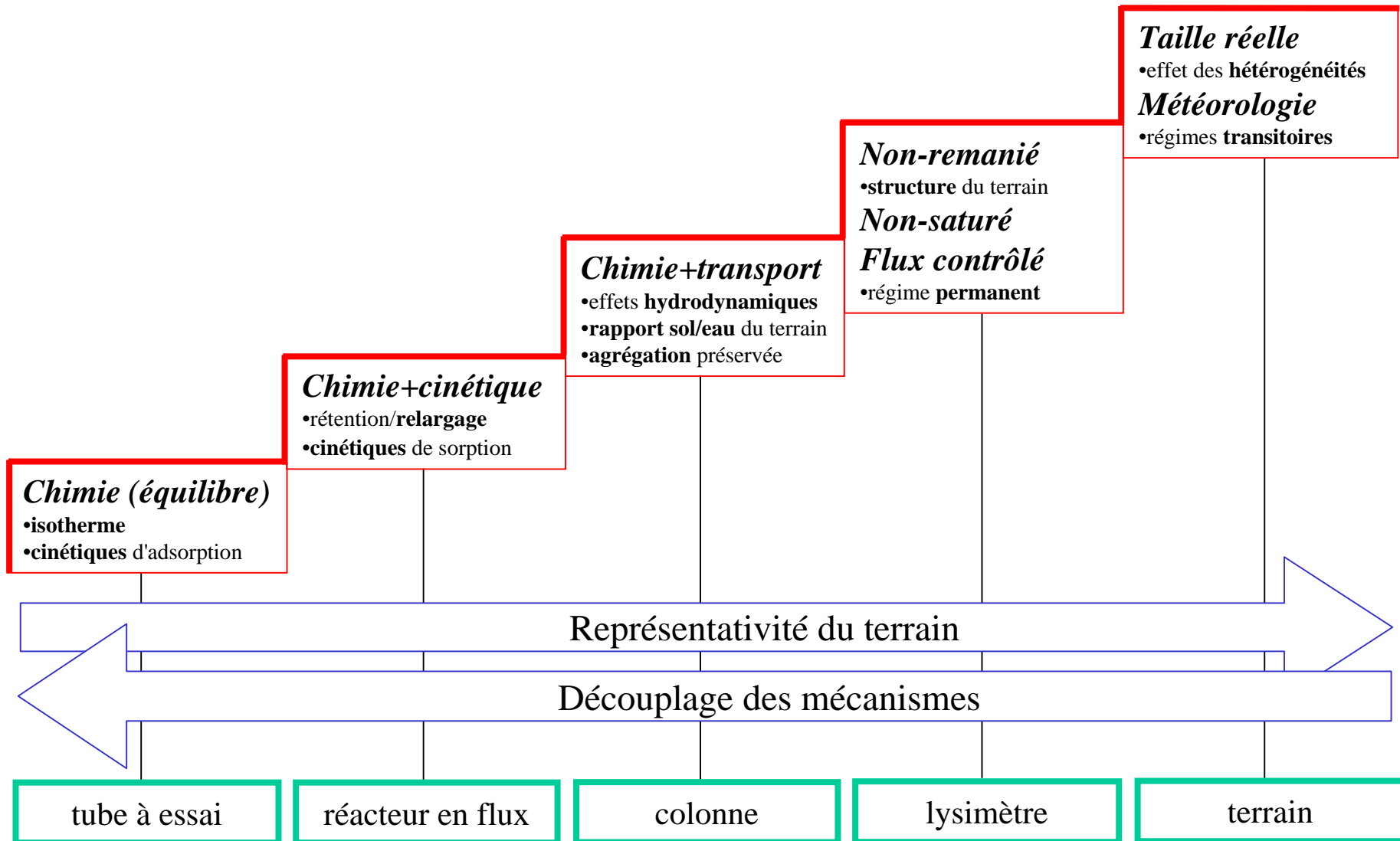


Matériel et méthodes



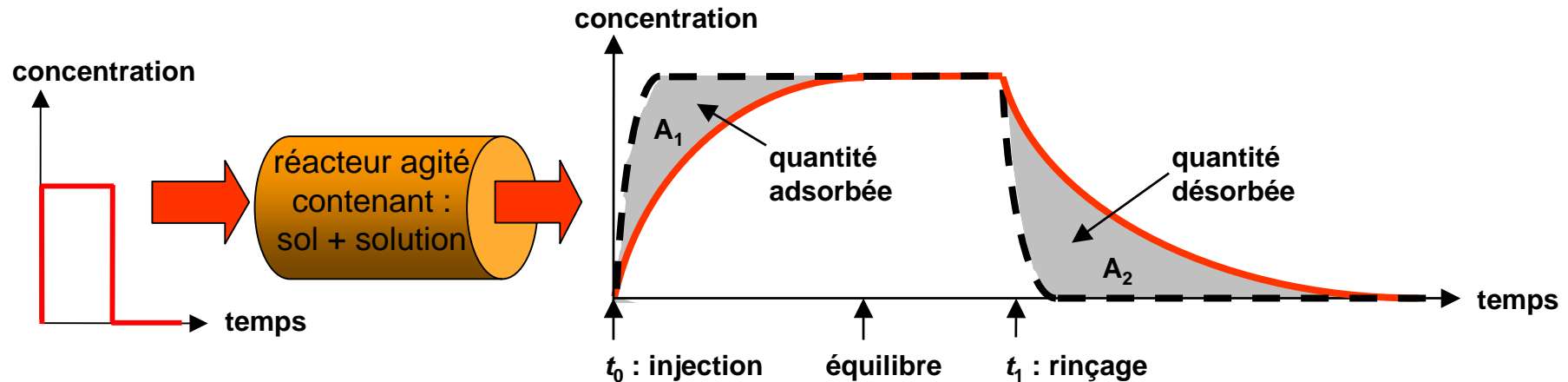
Arène granitique : issue d'un granite d'anatexie à muscovite, donnant habituellement du quartz et des minéraux micacés (micas, illite) par altération en climat tempéré.

Méthodologie



Principe du réacteur agité à flux ouvert

- - - traceur inerté
 ——— soluté réactif



Si aire $A_1 >$ aire A_2 :
 adsorption pseudo-irréversible
 (irréversible pour la durée d'expérimentation)

Le réacteur agité à flux ouvert permet d'étudier la désorption bien plus facilement qu'en tube à essai.
 L'ajustement du débit permet d'étudier les cinétiques réactionnelles, pour l'adsorption et pour la désorption.
 Le réacteur agité à flux ouvert permet un temps de mise à l'équilibre plus faible qu'en colonne de sol.
 Contrairement à la colonne, on peut choisir le rapport sol/solution, sans pouvoir atteindre celui du terrain.



Résultats

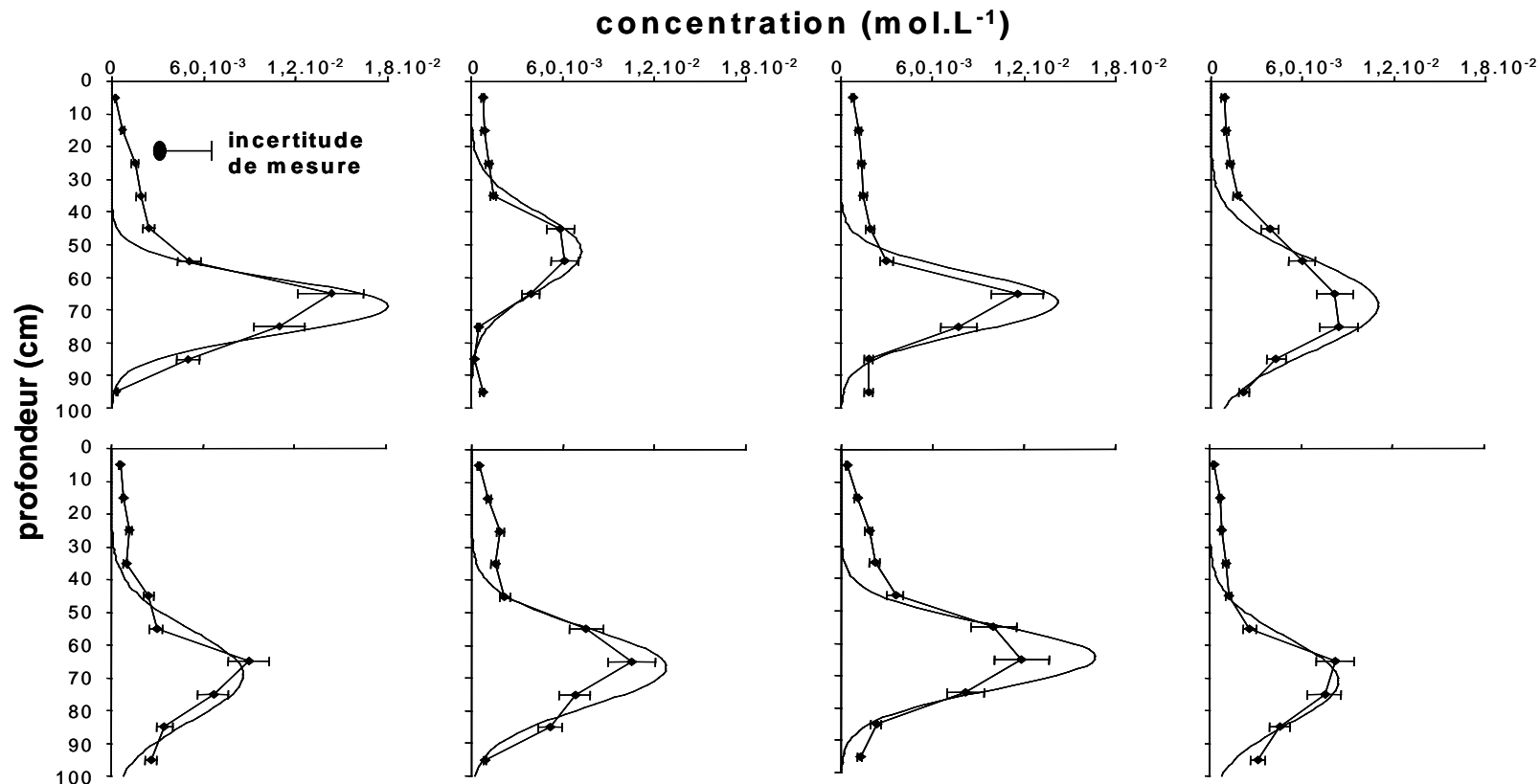


Comportement de l'eau et des solutés inertes

l'exemple de la dispersion hydrodynamique en arène granitique

Traçage sur le terrain

Profils de bromure après 131 mm de hauteur d'eau en conditions atmosphériques (ajustements à l'EAD)
 (teneur en eau ≈ 0.17 , vitesse porale moyenne $\approx 3,4 \cdot 10^{-4}$ m.h⁻¹, $\langle D \rangle \approx 3,9 \cdot 10^{-6}$ m².h⁻¹)



Vitesse porale moyenne :

erreur standard relative (après ajustement) = 9%
 (sols agricoles : entre 20% et 100%)

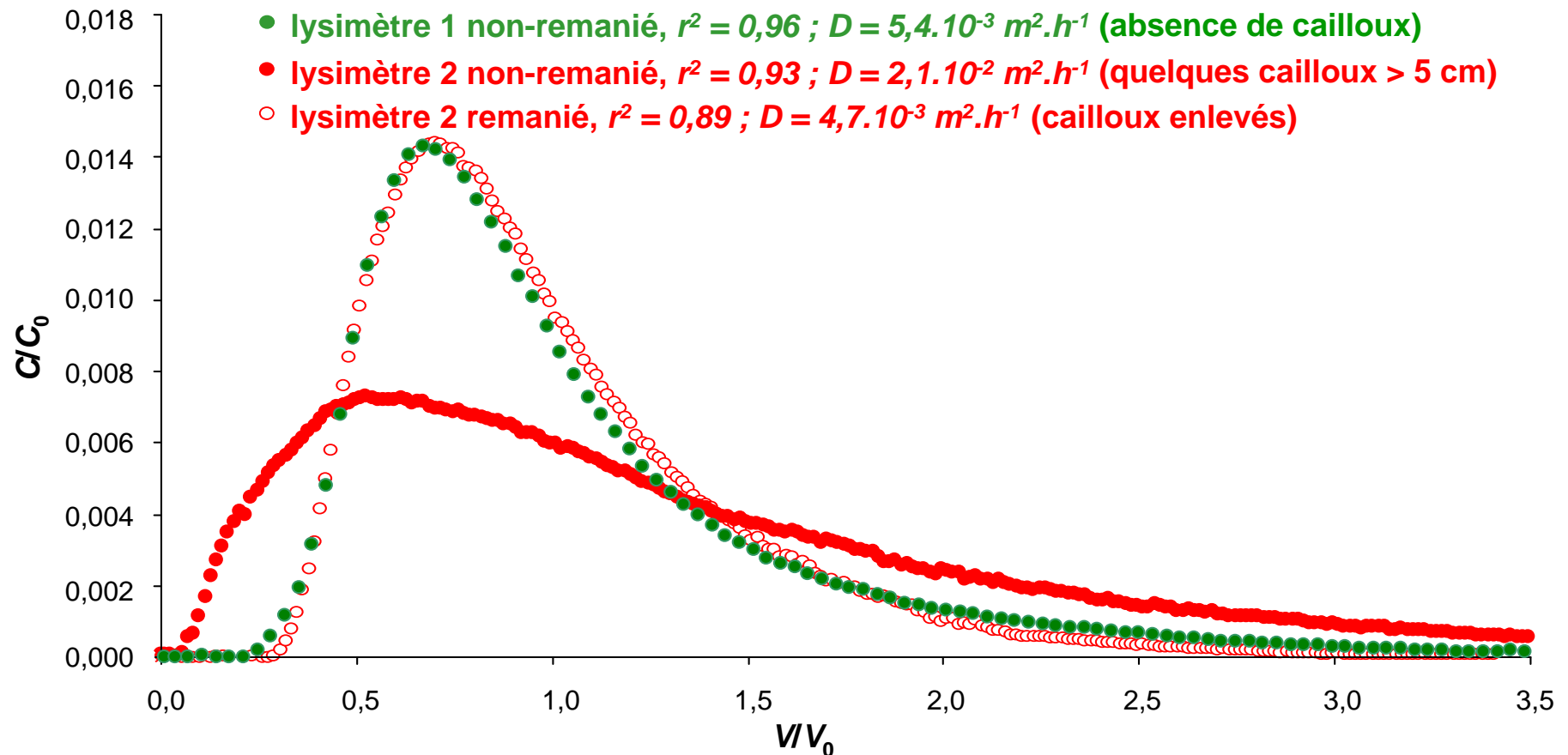
Coefficient de dispersion :

erreur standard relative (après ajustement) = 38%
 (sols agricoles : entre 80% et 600%)

La vitesse porale et la dispersion hydrodynamique sur le terrain sont spatialement peu hétérogènes.

Dispersion hydrodynamique en lysimètre

Traçage de bromure pour une vitesse de Darcy de $1,56 \cdot 10^{-2} \text{ m.h}^{-1}$ (ajustements à l'EAD à vitesse fixée)
 (teneur en eau proche de celle du terrain, vitesse porale plus élevée d'un ordre de grandeur)



La dispersion hydrodynamique en lysimètre dépend fortement de la présence de rares cailloux > 5 cm.



Conclusion sur la dispersion en arène

Conclusions phénoménologiques

Comme les autres propriétés physiques, la dispersion hydrodynamique est spatialement peu hétérogène. De rare hétérogénéités, de volume négligeable, peuvent avoir un effet local majeur, observé en lysimètre. On peut soupçonner l'existence de circulations préférentielles dues aux cailloux.

Conclusions opérationnelles

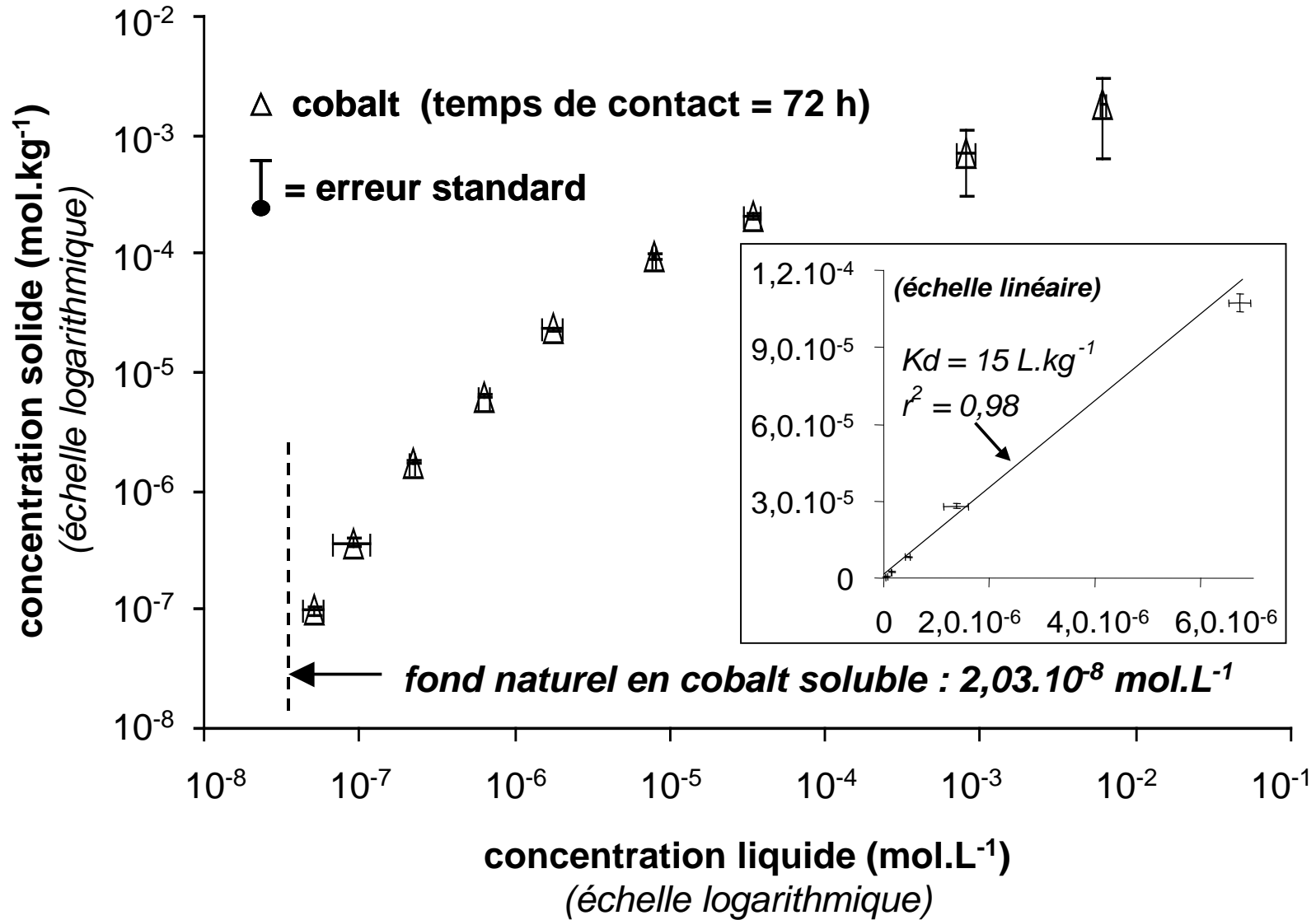
Les résultats montrent l'importance de l'échelle d'observation, en relation avec la taille des hétérogénéités. Pour ce sol, le volume prospecté par le traceur semble avoir plus d'influence que le non-remaniement.



Interactions chimiques sol/contaminants

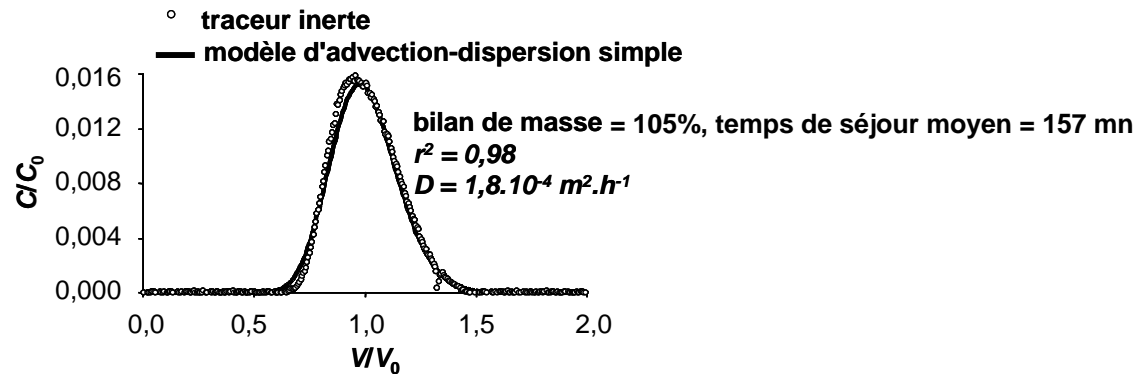
l'exemple du couple cobalt/arène granitique

Isotherme d'adsorption en tube à essai

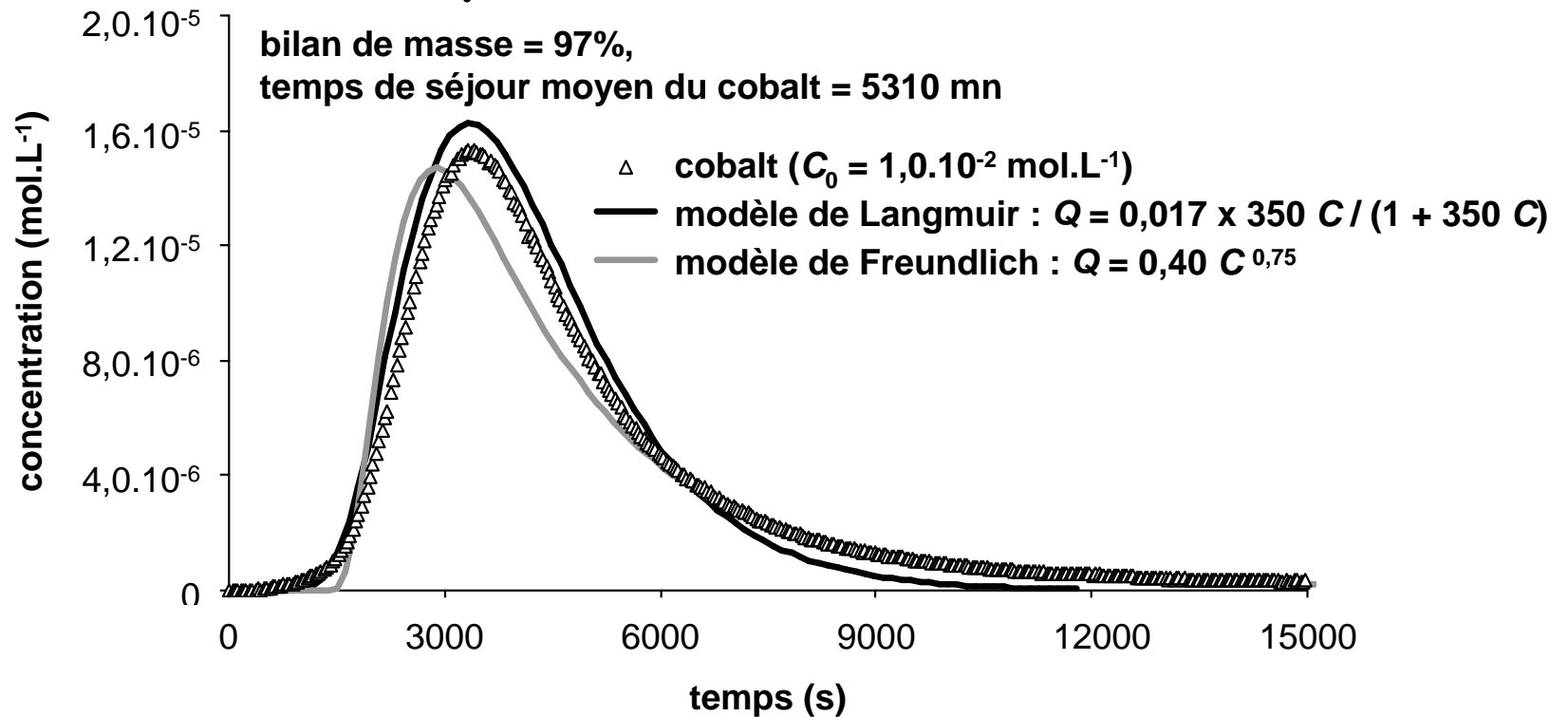


Traçage en colonne de sol tamisé

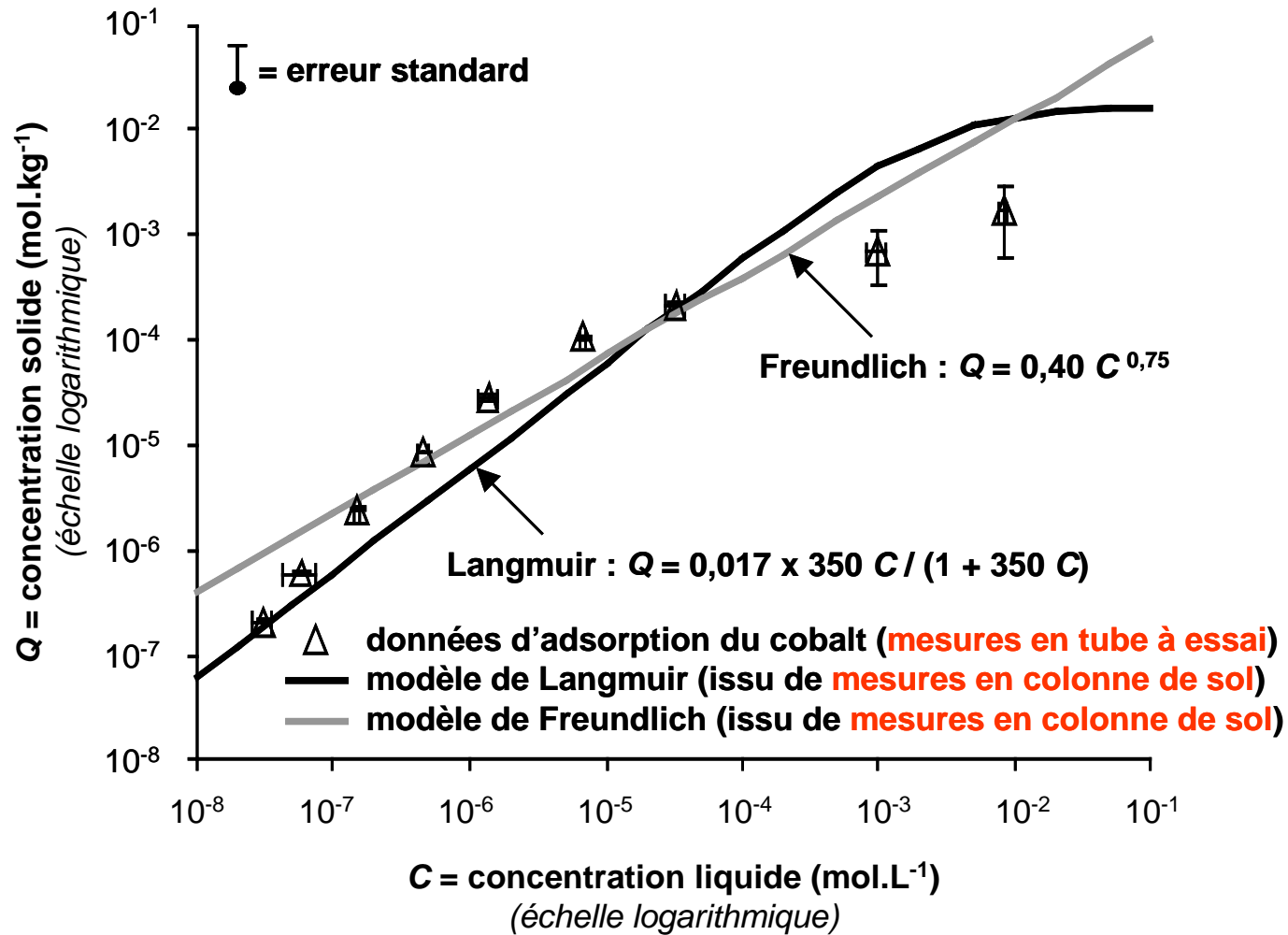
traceur inerte



cobalt



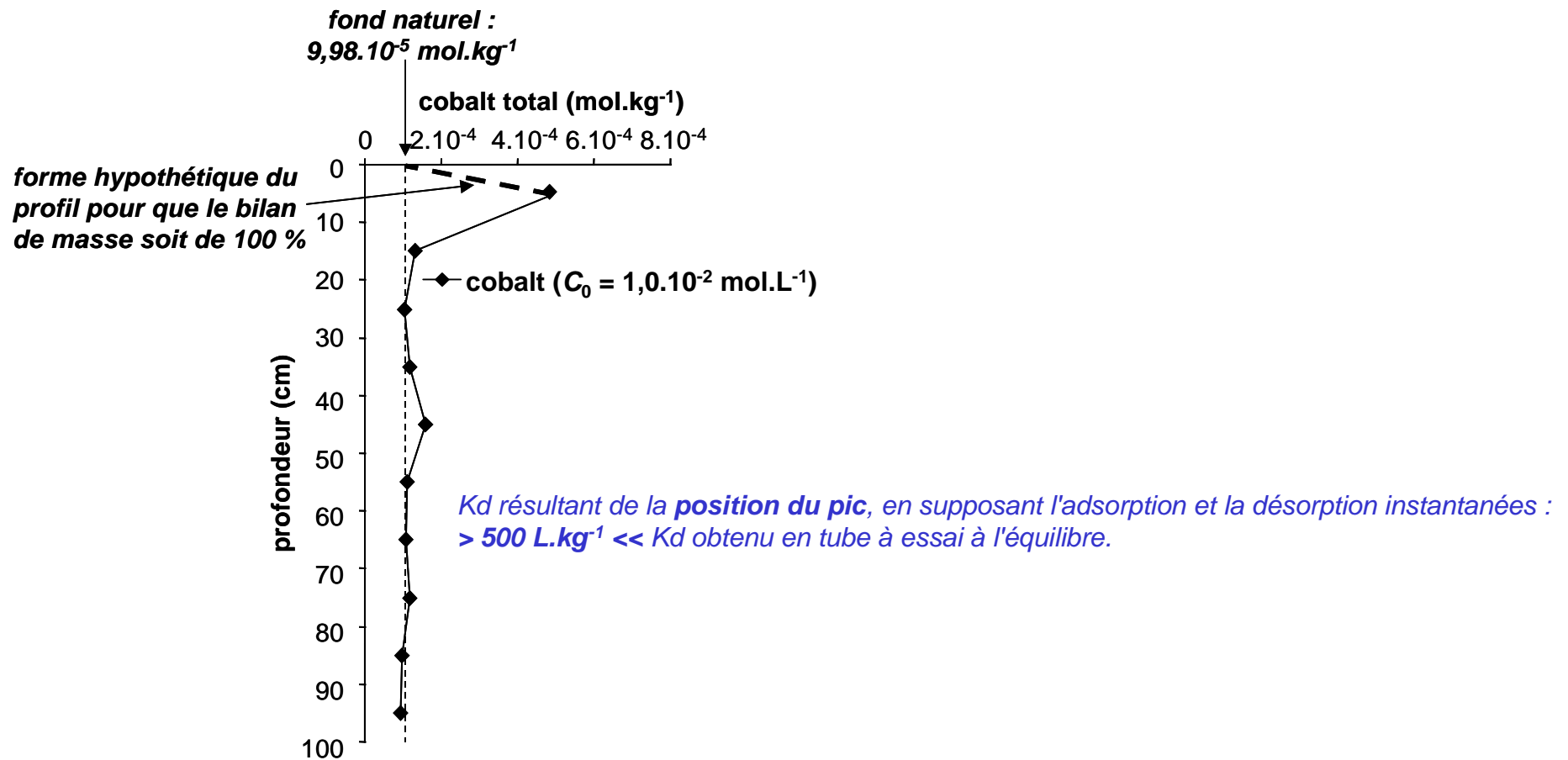
Comparaison tube à essai - colonne de sol



Les ajustements issus du traçage en colonne fournissent l'ordre de grandeur des quantités adsorbées.

Traçage en lysimètre : mise en évidence de réactions lentes

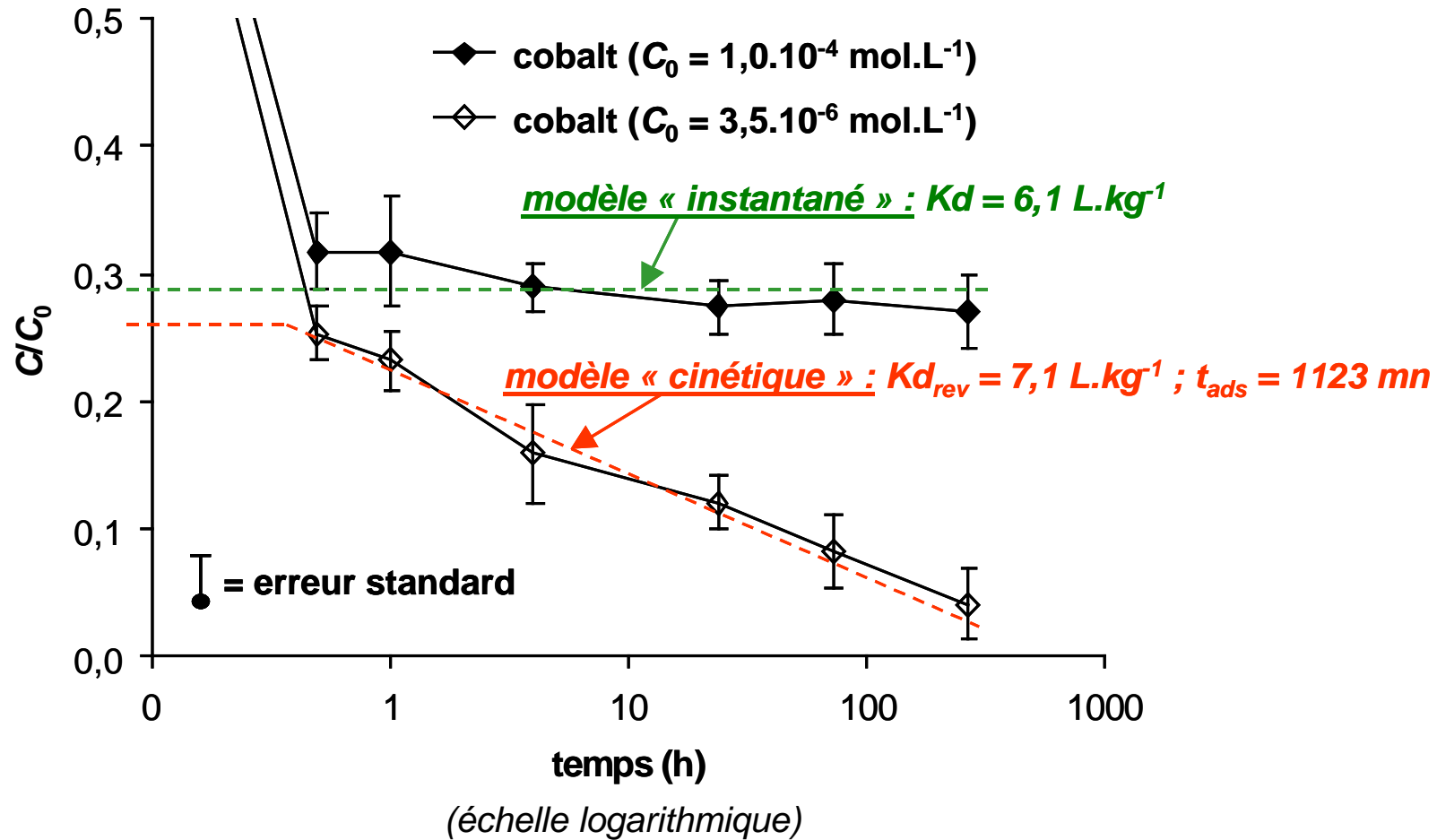
*Profil obtenu au bout de 120 jours de traçage pour une vitesse de Darcy de $1,56 \cdot 10^{-2} \text{ m.h}^{-1}$
(vitesse porale et teneur en eau similaires à celles de la colonne de sol tamisé, même concentration initiale)*



L'hypothèse d'une adsorption instantanément réversible est incompatible avec le temps de transfert constaté.

Type de réaction	Equations	Paramètres ajustés
adsorption instantanément réversible	$Q = Kd C$	Kd
adsorption instantanément réversible + adsorption irréversible, lente, de 1 ^{er} ordre	$Q_{rev} = Kd_{rev} C$ $\frac{\partial Q_{irrev}}{\partial t} = k_{ads} C$	Kd_{rev}, k_{ads} donc $t_{ads} = \ln(2) / k_{ads}$

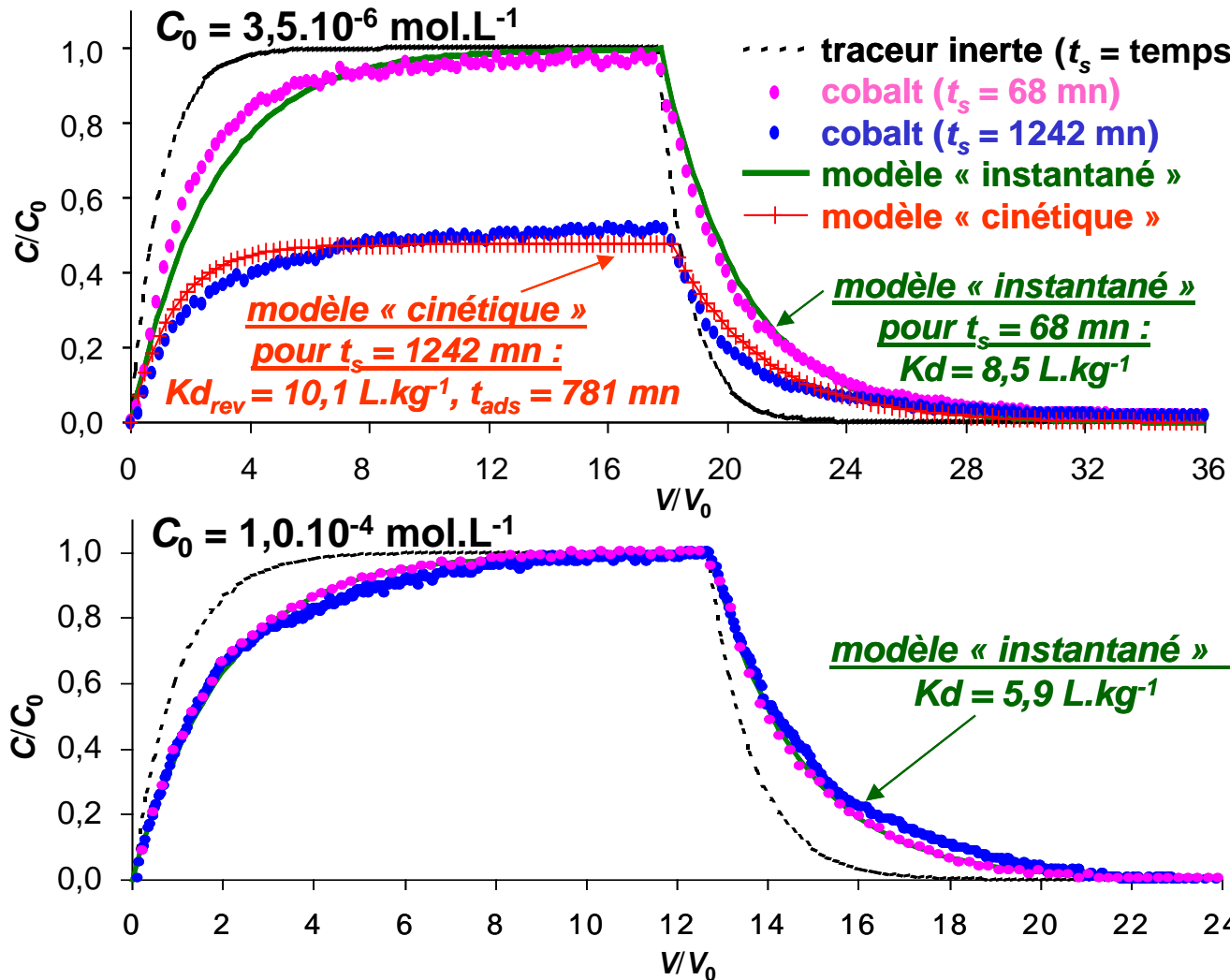
Cinétiques d'adsorption en tube à essai



Pour $C_0 = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, il existe des réactions lentes d'adsorption qui s'ajoutent à des réactions rapides.
 Pour $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, les réactions lentes sont masquées par les réactions rapides.

Traçages en réacteur à flux ouvert :

1. caractérisation des réactions lentes



Confirmation de l'existence de réactions lentes d'adsorption et de désorption.

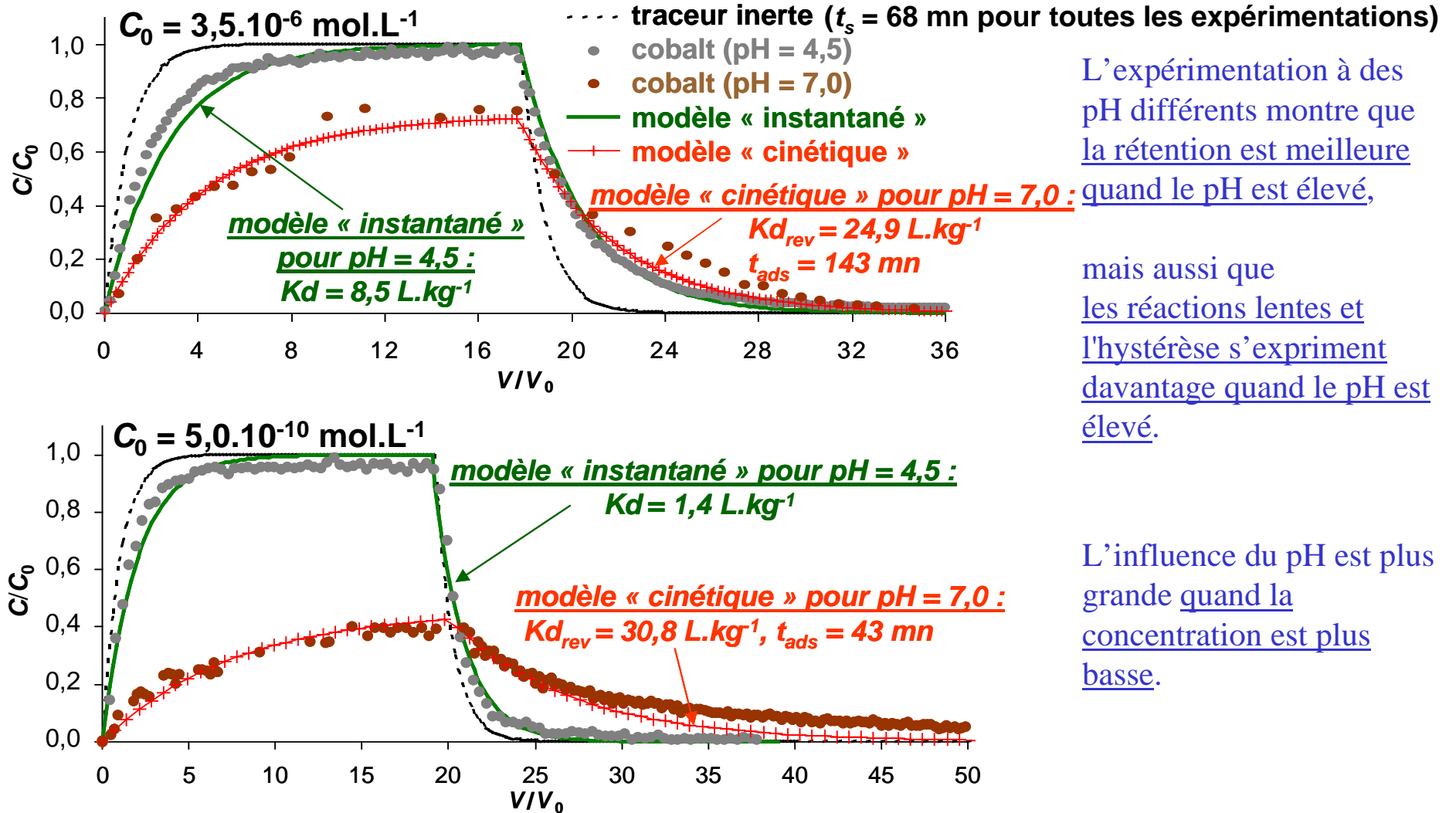
La désorption est nettement plus lente que l'adsorption : hystérèse cinétique.

Quand la concentration est plus élevée, les réactions lentes sont masquées par les réactions rapides.

Les valeurs des paramètres Kd et t_{ads} sont concordantes avec celles obtenues en tube à essai.

Traçages en réacteur à flux ouvert :

2. influence du pH



L'expérimentation à des pH différents montre que la rétention est meilleure quand le pH est élevé, mais aussi que les réactions lentes et l'hystérèse s'expriment davantage quand le pH est élevé.

L'influence du pH est plus grande quand la concentration est plus basse.



Perspectives de recherche sur les interactions cobalt/arène
(résultats obtenus après la rédaction du manuscrit)

Elaboration d'un modèle mécaniste global

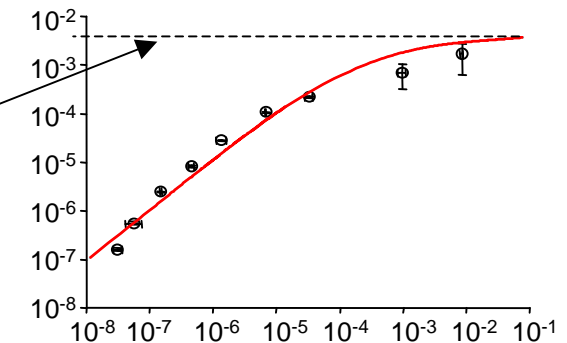
Code de calcul utilisé : [PhreeqC Interactive 2.1](#)

Espèces solides :

analyses				
Phase solide	Quantité	Surface spécifique	Sites	Densité de sites
quartz	350 g.L ⁻¹	1 m ² .g ⁻¹ (a)	quartzOH	8,0.10 ⁵ mol.g ⁻¹ (a)
illite	48 g.L ⁻¹	100 m ² .g ⁻¹ (b)	illiteEx	1,4.10 ³ mol.g ⁻¹ (CEC)
			illiteSOH	2,0.10 ⁶ mol.g ⁻¹ (d)
			illiteWOH	8,0.10 ⁵ mol.g ⁻¹ (d)
oxy-hydroxyde de fer	2 g.L ⁻¹	60 m ² .g ⁻¹ (c)	foSOH	5,6.10 ⁵ mol.g ⁻¹ (c)
			foWOH	2,3.10 ³ mol.g ⁻¹ (c)

complexe peu le cobalt, mais équilibre le pH à 5,1

échanges cationiques instantanés indépendants du pH
paramètre ajusté : $K_{ex}(Na/Co)$



complexations dépendantes du pH, cinétique de 1^{er} ordre
paramètres ajustés : $(K)_S$; $(t_{ads})_S$; $(t_{ads})_W$

complexations instantanées dépendantes du pH

a: James & Healy, 1972 ; b: McBride, 1994 ; c: Dzombak & Morel, 1980 ; d: Bradbury & Baeyens, 2005.

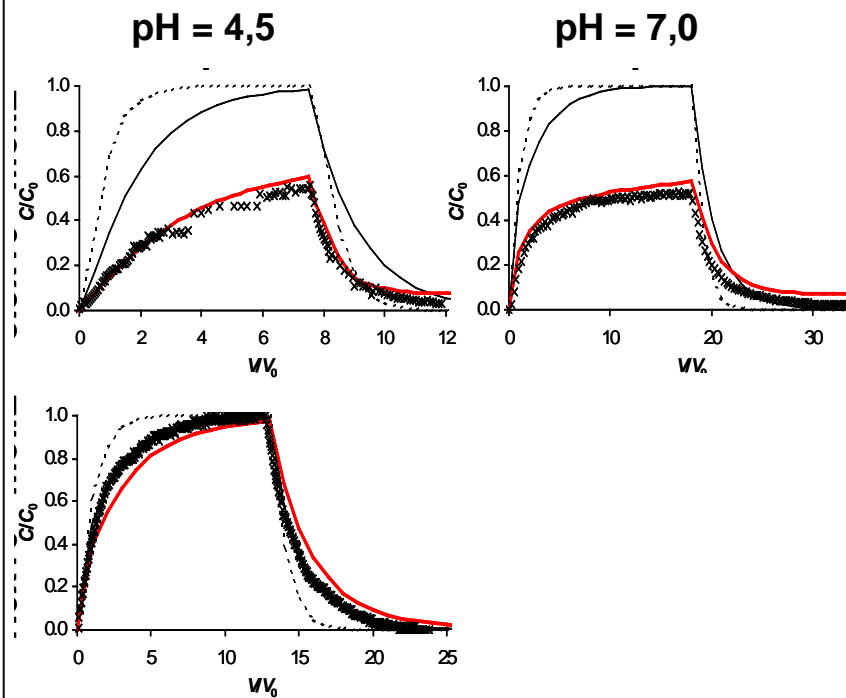
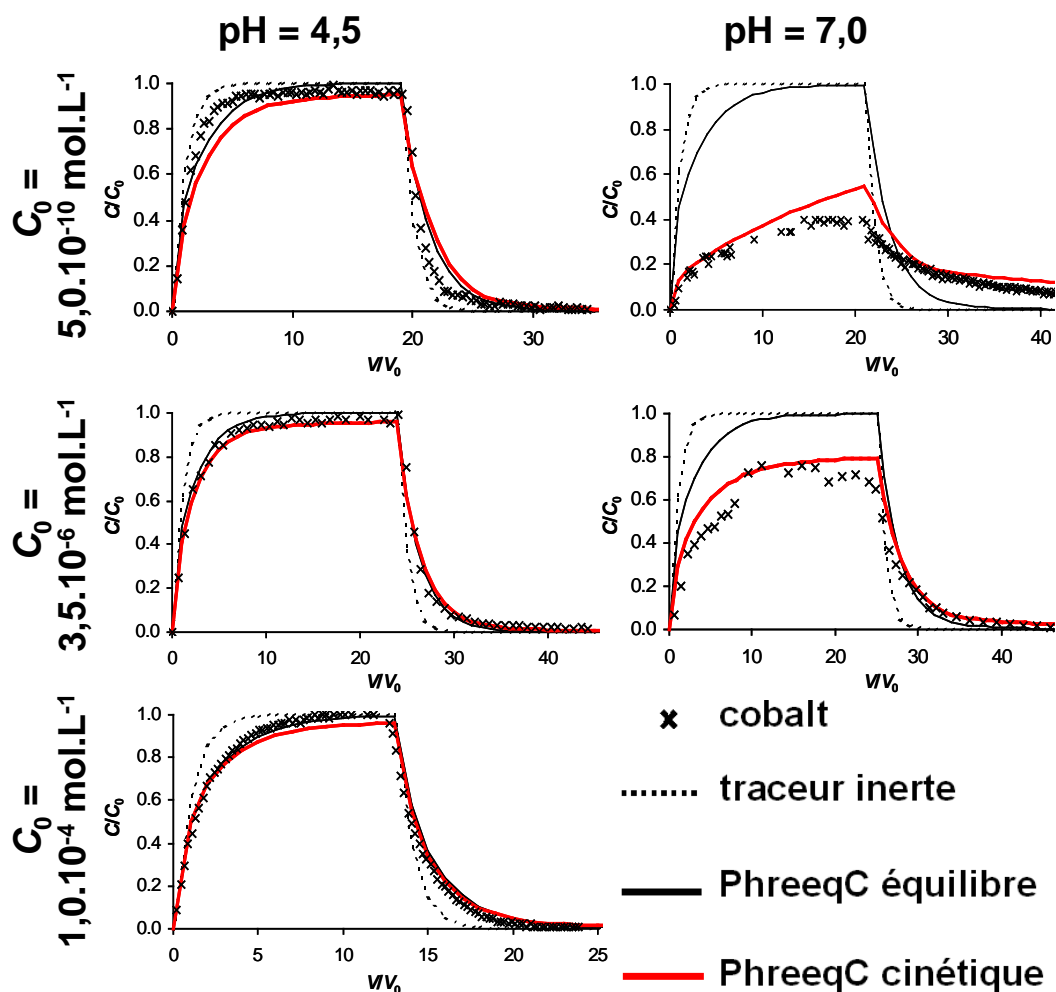
Espèces solubles : cobalt (toutes formes) + composition selon les analyses (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Cl⁻, HCO₃⁻).

Tous les autres paramètres (constantes d'échange, de complexation, etc...) sont issus de la bibliographie.

Application du modèle mécaniste aux expériences avec le réacteur à flux ouvert

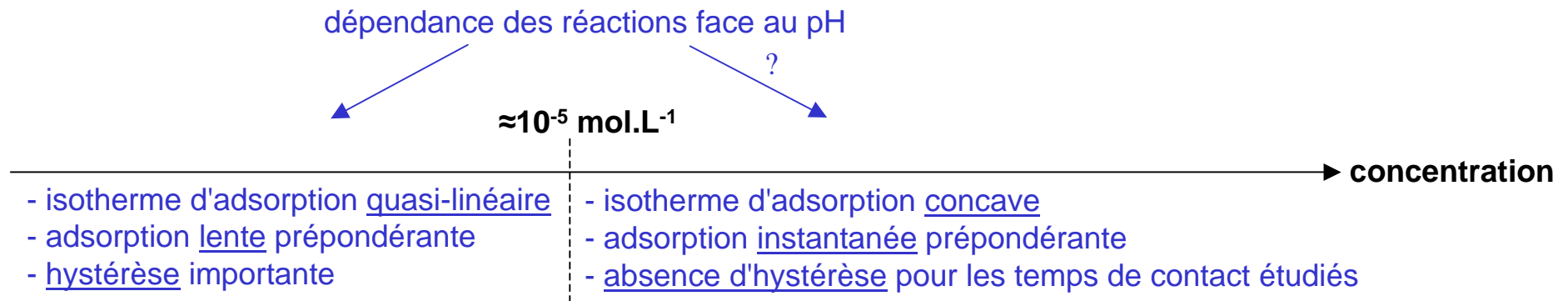
a) temps de séjour du traceur inerte = 68 mn

b) temps de séjour du traceur inerte = 1242 mn



Ajustement réalisé avec un jeu unique de 4 paramètres, identique pour toutes les courbes.

Conclusions phénoménologiques



La confrontation du modèle mécaniste à d'autres conditions expérimentales devrait permettre :

- d'obtenir le domaine de validité du modèle,
- de valider la signification physique des paramètres ajustés.

Conclusions opérationnelles

Les résultats issus des différents dispositifs sont concordants (cette concordance est incertaine pour Sr).
L'influence majeure du pH permet d'envisager des méthodes d'immobilisation des contaminants.



Conclusion



Bilan, applications, perspectives

- *Bilan des mécanismes mis en évidence dans les conditions de l'étude*
 - Ce sol industriel non-structuré possède des propriétés hydrodynamiques (vitesse, dispersion) peu hétérogènes spatialement en comparaison avec les sols non-remblayés.
 - Même sur ce sol de minéralogie peu complexe, la rétention et le relargage du cobalt sont soumis à plusieurs réactions rapides et lentes, dépendantes des conditions (concentration, pH).
- *Applications opérationnelles*
 - L'échelle d'observation a une influence majeure sur les résultats des paramètres d'écoulement, en relation avec la taille des plus grosses hétérogénéités (volume élémentaire représentatif).
 - Le tube à essai ne suffit pas pour l'étude des interactions chimiques sol/contaminants.
 - La hiérarchisation des mécanismes implique la comparaison des temps caractéristiques.
- *Perspectives*
 - Régimes hydriques transitoires ?
 - Milieu chimiquement plus complexe (fraction fine multiphasique, matières organiques...) ?
 - Revégétalisation (réhabilitation, enfrichement...) ?



Remerciements

Stéphanie SZENKNECT

Jean-Paul GAUDET

Véronique BARTHES

Laurent LE SAOUT

Mohamed KRIMISSA

Sylvain MAZUEL

Jean-Marc LAPETITE

Rafael ANGULO

Jean-Paul LAURENT

Marie-Anne BERTON

Romain CASTAGNE

Jacques ROGUIER

Vincent HALLAIRE

Tous les autres collègues du L2T et du LTHE

L'équipe de la centrale nucléaire de Brennilis

Les membres du service de neuro-radiologie de l'hôpital de Grenoble

Mon ancien et nouvel employeur : la société d'ingénierie MILLENNIUM

Les membres du jury

et j'en oublie...

Et pour toi, public !