



**HAL**  
open science

# Impact de la variation de la porosité sur le transport diffusif: Expérimentation versus Simulation

Ikram Fatnassi

► **To cite this version:**

Ikram Fatnassi. Impact de la variation de la porosité sur le transport diffusif: Expérimentation versus Simulation. Sciences de la Terre. Université de Montpellier, 2015. Français. NNT : 2015MONTTS117 . tel-02060604

**HAL Id: tel-02060604**

**<https://theses.hal.science/tel-02060604>**

Submitted on 7 Mar 2019

**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.

Université de Montpellier

Thèse

Pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université de Montpellier

Par Ikram Fatnassi

**IMPACT DE LA VARIATION DE LA POROSITE SUR LE TRANSPORT DIFFUSIF :  
EXPERIMENTATION VS SIMULATION**

Soutenance le 17 décembre 2015

Devant le jury composé de :

M. Philippe Pezard	Université de Montpellier II	Président du Jury
M. Vincent Lagneau	Ecole des Mines Paris Tech	Rapporteur
M. Lionel Mercury	Université d'Orléans	Rapporteur
M. Georg Kosakowski	Paul Scherrer Institut	Examineur
Valéry Detilleux	BeV	Invité
Charles Wittebroodt	IRSN	Invité
Philippe Gouze	CNRS/Géosciences Montpellier	Directeur de thèse
Sébastien Savoye	CEA	Co-Directeur de thèse

*A Mes parents*

## REMERCIEMENTS

*Je voudrais remercier très sincèrement M. Vincent Lagneau (Ecole des Mines Paris-Tech) et M. Lionel Mercury (Université d'Orléans) pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit et d'y apporter un regard critique, ainsi qu'à Monsieur Philippe Pezard qui a accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse.*

*Je tiens à remercier vivement Virginie Blin chef du L3MR, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et à tous mes collègues du L3MR qui m'ont encouragée durant ces trois années de thèse. Mes plus chaleureux remerciements s'adressent également à Philippe Gouze, Olivier Bildstein, Charles Wittebroodt et Valery Detilleux pour l'ensemble de nos discussions et pour tous les conseils toujours très avisés à chaque état d'avancement de mon travail.*

*Je voudrais exprimer ma gratitude à Sébastien Savoye pour son irréprochable encadrement, ses conseils, sa disponibilité et aussi pour le féliciter pour ses qualités scientifiques, pédagogiques et humaines. Je remercie vivement Patrick Arnoux pour sa disponibilité et pour les idées brillantes qu'il a proposées tout au long de la thèse. Il m'a été d'une très grande aide.*

*Mes plus sincères remerciements vont à deux personnes les plus chères à mon cœur et dont leur perte m'a fait trop souffrir : Mes parents. Maman, t'étais toujours la mère, la sœur, l'amie et la confidente. Papa, ton ouverture d'esprit et ton encouragement sont le secret de mes ambitions. Aucun mot peut exprimer combien vous me manquez. Je vous adore et je ne vous oublie jamais.*

*Je réserve une pensée chaleureuse à mes deux petits princes : mes deux frères. Un grand merci à mes amis en or : Meriem, Azza, OLfa, Dali, Omar, Nabil, Aymen, Michele...Merci à mes ex-collègues et mes amis du laboratoire Navier «The Best Team» à l'Ecole des Ponts. Merci pour garder contact. Mille merci pour votre soutien pendant les périodes difficiles que j'ai vécues. Je vous en serai toujours reconnaissante.*

# SOMMAIRE

<b>1</b>	<b>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>13</b>
1.1	LES ARGILITES ET LA COMPLEXITE DE LEUR STRUCTURE PORALE	13
1.1.1	ORGANISATION STRUCTURALE DES ARGILES	13
1.1.2	MICROSTRUCTURE DES ARGILES ET CHARGES DE SURFACE	13
1.1.2.1	LA COUCHE TETRAEDRIQUE (OU COUCHE T)	13
1.1.2.2	LA COUCHE OCTAEDRIQUE (OU COUCHE O)	13
1.1.3	PROPRIETES PHYSICO/CHIMIQUES DES MINERAUX ARGILEUX	16
1.1.3.1	Interface solide-liquide	17
1.1.3.1.1	Couche diffuse (répartition électrique à l'interface argile – solution)	17
1.1.3.1.2	Interactions physico-chimiques	18
	• Interactions avec les molécules d'eau	18
	• Interactions avec les cations	18
	• Interactions avec les anions	18
1.1.3.1.3	Modèles de représentation des interactions à l'interface solide-liquide	19
	• Isotherme linéaire	19
	• Isotherme de Freundlich	19
	• Isotherme de Langmuir	20
1.2	THEORIE DE LA DIFFUSION	20
1.2.1	DIFFUSION MOLECULAIRE EN SOLUTION AQUEUSE	20
1.2.2	DIFFUSION EN MILIEU POREUX	22
1.2.3	DIFFUSION COUPLEE A DES INTERACTIONS CHIMIQUES	23
1.3	THEORIE DE LA DISSOLUTION / PRECIPITATION	24
1.4	LES CODES DE CHIMIE-TRANSPORT	25
1.4.1	En régime convectif	25
1.4.2	En régime diffusif	25
1.5	ÉTAT DE L'ART	27
1.5.1	LES EXPERIENCES DE DIFFUSION REALISEES EN PRESENCE DE PHENOMENES DE COLMATAGE ET/OU DE DISSOLUTION	28
1.5.1.1	Berthes (2012)	28
1.5.1.2	DAUZERES et al. (2010)	29
1.5.1.3	Trotignon et al. (2007)	30
1.5.2	EXPERIENCES ETUDIANT LES EFFETS SUR LE TRANSPORT DU COLMATAGE ET /OU DE L'AUGMENTATION DE LA POROSITE	33
	Inerte	33
1.5.2.1	Transport advectif	34
1.5.2.1.1	Milieu inerte	34
1.5.2.1.1.1	TARTAKOVSKY et al. (2008)	34
1.5.2.1.1.2	KATZ et al. (2011)	36
1.5.2.1.1.3	ZHANG et al. (2010) et DEHOFF (2010)	38
1.5.2.1.2	Milieu réactif	39
1.5.2.1.2.1	LAGNEAU (2000)	39
1.5.2.1.2.2	COCHEPIN et al (2008) (numérique pur)	43
1.5.2.2	Transport diffusif	45
1.5.2.2.1	Milieu inerte	45
1.5.2.2.1.1	CHAGNEAU et al. (2012)	45
1.5.2.2.2	Milieu réactif	46
1.5.2.2.2.1	LAGNEAU (2000)	46
1.5.2.2.2.2	BILDSTEIN et al. (2007) : numérique pur	48
1.5.3	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	53
<b>2</b>	<b>MATERIELS ET METHODES</b>	<b>55</b>
2.1	MATERIELS	55
2.1.1	LE SABLE DE FONTAINEBLEAU	55
2.1.2	LES FRITTES DE VERRE	55
2.1.3	LE GRES	56
2.1.4	LA CRAIE DE CHAMPAGNE	57
2.1.4.1	Origine et contexte géologique	57

2.1.4.2	Microstructure .....	59
2.1.5	<b>L'ARGILITE DE TOURNEMIRE</b> .....	59
2.1.5.1	Origine et contexte géologique .....	59
2.1.5.2	Minéralogie et microstructure .....	60
2.1.6	<b>Tableau Récapitulatif</b> .....	61
2.2	<b>APPROCHE EXPERIMENTALE</b> .....	61
2.2.1	<b>PRINCIPE DES EXPERIENCES DE DIFFUSION TRAVERSANTE (THROUGH DIFFUSION)</b> .....	61
2.2.2	<b>MONTAGES EXPERIMENTAUX</b> .....	62
2.2.2.1	Montage adapté aux échantillons de sable et frittés de verre .....	62
2.2.2.2	Montage adapté aux échantillons de grès et aux frittés de verre (les cellules verticales).....	63
2.2.2.3	Montage adapté aux échantillons de craie et aux argilites de Tournemire.....	64
2.2.3	<b>PROTOCOLES EXPERIMENTAUX</b> .....	64
2.2.3.1	Sable et frittés de verre (cellules horizontales).....	64
	➤ Configuration Expérimentale .....	64
	➤ Solution synthétique .....	65
2.2.3.2	Grès et frittés de verre (« cellules verticales ») .....	65
2.2.3.3	Craie et argilite de Tournemire.....	66
	➤ Configuration Expérimentale .....	66
	2.2.3.3.1 Préparation des cellules de diffusion traversante statiques .....	72
	2.2.3.3.2 Phase de mise en équilibre .....	74
	2.2.3.3.3 Phase de diffusion traversante réactive.....	74
2.3	<b>METHODES ANALYTIQUES</b> .....	75
2.3.1	<b>LES TRACEURS</b> .....	75
2.3.1.1	Traceur non radioactif, le deutérium (HDO).....	75
2.3.1.2	Traceurs radioactifs, tritium (HTO), chlore-36 ( <sup>36</sup> Cl) et baryum-133 ( <sup>133</sup> Ba <sup>2+</sup> ).....	75
2.3.2	<b>LE SUIVI CHIMIQUE DES SOLUTIONS DANS LES RESERVOIRS</b> .....	76
2.3.2.1	La chromatographie ionique .....	76
2.3.2.2	Suivi de masse et évolution du pH .....	77
2.3.2.3	Alcalinité .....	77
2.4	<b>LES ANALYSES POST-MORTEM</b> .....	77
<b>3</b>	<b>RESULTATS EXPERIMENTAUX</b> .....	<b>78</b>
3.1	<b>CELLULE PLEXIGLASS AVEC SABLE ET FRITTES DE VERRE</b> .....	78
3.1.1	<b>EVOLUTION DES PARAMETRES DE TRANSPORT DIFFUSIF</b> .....	78
3.1.2	<b>ANALYSES POST-MORTEM</b> .....	79
3.2	<b>LES CELLULES VERTICALES POUR FRITTES DE VERRE ET ECHANTILLON DE GRES</b> .....	80
3.2.1	<b>EVOLUTION DES PARAMETRES DE TRANSPORT DIFFUSIF</b> .....	80
3.2.2	<b>EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN SULFATE ASSOCIEES AUX MATERIAUX IMPACTES</b> 86	86
3.3	<b>CELLULES AVEC CRAIE ET ARGILITE DE TOURNEMIRE</b> .....	88
3.3.1	<b>PARAMETRES DE TRANSPORT DIFFUSIF ASSOCIES AUX MATERIAUX SAINS</b> .....	88
3.3.2	<b>PARAMETRES DE TRANSPORT DIFFUSIF ASSOCIES AUX MATERIAUX IMPACTES</b> .....	88
	3.3.2.1 Paramètres de transport diffusif associés à la craie impactée par dissolution/colmatage .....	88
	3.3.2.2 Paramètres de transport diffusif associés à l'argilite impactée par dissolution/colmatage (cellule TRNM) .....	94
	3.3.2.3 Récapitulatif .....	95
3.3.3	<b>SUIVI CHIMIQUE</b> .....	95
	3.3.3.1 Craie.....	95
	3.3.3.1.1 Evolution du Ph .....	95
	3.3.3.1.2 Evolution des concentrations ou activités.....	96
	3.3.3.1.2.1 Cellule GP.....	96
	• Evolution des concentrations en chlorure (Cl <sup>-</sup> ) et en potassium (K <sup>+</sup> ).....	96
	• Evolution des concentrations en calcium (Ca <sup>2+</sup> ) et en sulfate (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) .....	99
	3.3.3.1.2.2 CELLULE CD.....	100
	3.3.3.1.2.3 CELLULE CD § GP.....	101
	3.3.3.1.2.4 CELLULE BPA .....	103
	• Evolution des concentrations en chlorure (Cl <sup>-</sup> ) et en potassium (K <sup>+</sup> ).....	103
	• Evolution des concentrations en baryum (Ba <sup>2+</sup> ) et en sulfate (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ).....	104
3.3.4	<b>ANALYSES POST-MORTEM</b> .....	<b>105</b>
	3.3.4.1 Démantèlement des cellules .....	105
	3.3.4.2 La Microscopie Electronique à Balayage.....	105
	3.3.4.2.1 Cellule GP (gypse).....	106
	3.3.4.2.2 Cellule CD § GP (attaque acide + sulfate).....	108
	3.3.4.2.3 Cellule BPI (barytine en inactif) .....	109
<b>4</b>	<b>SIMULATIONS NUMERIQUES DES RESULTATS EXPERIMENTAUX</b> .....	<b>111</b>
4.1	<b>SIMULATIONS MACROSCOPIQUES</b> .....	111

4.1.1	<i>DESCRIPTION DES CODES CRUNCH ET HYTEC</i> .....	111
4.1.1.1	Présentation du code de transport réactif CrunchFlow.....	111
4.1.1.2	Présentation du code de transport réactif HYTEC .....	113
4.1.1.3	La démarche numérique .....	114
4.1.2	<i>SIMULATIONS NUMERIQUES DES EXPERIENCES « SABLE »</i> .....	114
4.1.2.1	Géométrie et conditions aux limites.....	114
4.1.2.2	Conditions géochimiques initiales.....	114
4.1.2.3	Propriétés de transport des matériaux.....	115
4.1.2.4	Lois cinétiques.....	115
4.1.2.5	Résultats.....	115
4.1.3	<i>SIMULATIONS NUMERIQUES DES EXPERIENCES « FRITES DE VERRE » ET « GRES »</i> ...	117
4.1.3.1	Géométrie et conditions aux limites.....	117
4.1.3.2	Lois cinétiques.....	118
4.1.3.3	Les résultats des simulations .....	118
4.1.4	<i>SIMULATIONS NUMERIQUES DES EXPERIENCES « CRAIE »</i> .....	122
4.1.4.1	Géométrie et conditions aux limites.....	122
4.1.4.2	Lois cinétiques.....	123
4.1.4.3	Les résultats des simulations .....	123
4.1.4.3.1	« Conditions limites fixes ».....	123
4.1.4.3.2	« Flux nul » .....	125
<b>5</b>	<b>CONCLUSION</b> .....	<b>137</b>
<b>6</b>	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>142</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Tétraèdre et couche tétraédrique .....	13
Figure 2 : Octaèdre et couche octaédrique .....	14
Figure 3 : Structure de la kaolinite (d'après Roussel, 2001) .....	15
Figure 4 : Structure comparée de la smectite et de l'illite (d'après Roussel, 2001) .....	15
Figure 5 : Structure de la chlorite (d'après Roussel, 2001) .....	16
Figure 6 : Structure de l'interface électriée pour le modèle à capacité constante (CCM), le modèle de la double couche diffuse (DLM) et le modèle de la triple couche (TLM) (d'après Tiffreau, 1996) .....	17
Figure 7 : a) Complexe de sphère interne, b) Complexe de sphère externe .....	18
Figure 8 : Evolution de la porosité en fonction du coefficient de diffusion pour une famille des roches argileuses	26
Figure 9 : Coefficient de diffusion effective en fonction de la porosité (Navarre-Sitchler) .....	27
Figure 10 : Schéma et photographie d'une expérience de through-diffusion en « dynamique » adaptée aux contraintes expérimentales au L3MR (CEA-Saclay). La couleur rouge représente un fluide enrichi en CO <sub>2</sub> , la couleur bleue représente un fluide à l'équilibre avec l'échantillon étudié .....	28
Figure 11 : Dispositif expérimental de la cellule ABIE et photographie du montage en fonctionnement.....	29
Figure 12 : Systèmes considérés pour les simulations numériques ; par défaut dans HYTEC, la perturbation lors de la simulation se propage selon l'axe x, la profondeur selon l'axe z est définie par défaut dans HYTEC (1 m), la hauteur y permet d'imposer les volumes des domaines représentatifs des essais expérimentaux .....	30
Figure 13 : Figure schématique d'un tunnel de stockage de déchets (à gauche) et représentation 1D des interactions béton/eau de site et béton – argilite (Trotignon et al., 2007) .....	30
Figure 14 : Résultats des simulations à 50 000 ans pour un béton CEM I en contact avec l'argilite à 25°C .....	32
Figure 15 : Résultat d'une simulation à 400 000 ans pour un béton CEM I en contact avec l'argilite .....	32
Figure 16 : Résultat d'une simulation à 100 000 ans pour un béton CEM I en contact avec l'argilite .....	33
Figure 17 : Cellule avec la présence d'un précipité de calcite au centre .....	34
Figure 18 : Colorant utilisé pour visualiser l'impact de la précipitation sur la perméabilité transverse. (a) après précipitation (b) avant précipitation.....	34
Figure 19 : Impact de la variation de $P_e$ (Pelet) et $D_a$ (Damkohler) sur la largeur du précipité .....	35
Figure 20 : Fraction volumique de la calcite obtenue à l'aide de Flotran (« continuum scale ») après 2,5 h. ....	36
Figure 21 : Cellule (milieu homogène).....	37
Figure 22 : Cellule (milieu hétérogène) .....	37
Figure 23 : Comparaison expérience de précipitation en milieu homogène (à gauche) et modélisation (à droite) 37	
Figure 24 : Comparaison expérience de précipitation en milieu hétérogène (à gauche) et modélisation (à droite) 38	
Figure 25 : Micro modèle homogène.....	38
Figure 26 : Impact de la concentration des réactifs sur l'épaisseur du précipité .....	39
Figure 27 : Schéma du montage expérimental de l'expérience Comédie convective.....	39
Figure 28 : Suivi de la porosité (figure du haut) et de la conductivité hydraulique, K (figure du bas) en fonction du temps .....	41
Figure 29 : Evolution de la porosité moyenne - simulation et expérience .....	42
Figure 30 : Evolution du pH .....	42
Figure 31 : Evolution de la concentration en calcium .....	43
Figure 32 : Schéma de la cellule d'advection .....	43
Figure 33 : Evolution de la porosité et de la fraction volumique de l'oxalate de calcium formé et de la portlandite dissoute.....	45
Figure 34 : Cellule de diffusion .....	46
Figure 35 : Modèle développé en collaboration avec F. Claret et N. Marty (BRGM) .....	46
Figure 36 : Schéma du montage expérimental de l'expérience CoMEDiE diffusive .....	47
Figure 37 : Evolution du coefficient de diffusion de pore en fonction du temps .....	48
Figure 38 : Evolution de la porosité dans le milieu pour différents temp.....	48
Figure 39 : distribution des produits de corrosion avant l'obstruction de la porosité à l'interface .....	49
Figure 40 : évolution du pH à long terme (Bildstein et al., 2007) .....	50
Figure 41 : Distribution de la taille de pore des frittés de verre de type P4 et P5 déterminée par porosimétrie mercure au CEA/LECBA .....	56
Figure 42 : Distribution de la taille de pores du grès déterminée par porosimétrie mercure au CEA/LECBA .....	57
Figure 43 : Coupe géologique schématique de la nappe de craie dans la zone étudiée. ....	57
Figure 44 : Photo d'un échantillon de craie lors de sa découpe à la scie à fil (cellule C6) .....	58
Figure 45 : Vue de l'échantillon de craie C6b par imagerie MEB (électrons secondaires) avec 20 KV d'accélération (Descostes et al., 2012) .....	59
Figure 46 : Coupe géologique schématique du massif de Tournemire, situation du tunnel et du forage PH4 .....	60

Figure 47 : Courbe type du flux d'un traceur obtenu dans le réservoir aval dans une expérience de diffusion traversante (Berthe, 2012).....	62
Figure 48 : Photographie représentant une cellule de « through diffusion » modifiée.....	63
Figure 49 : Photographie représentant les cellules adaptées pour les frittés de verre.....	63
Figure 50 : Schéma d'une cellule de diffusion traversante.....	64
Figure 51 : Photographie d'une cellule de diffusion traversante.....	64
Figure 52 : Photographie d'un porte échantillon : vide et avec la grille de maintien (a) ; avec l'ensemble échantillon - Sikadur (b).....	73
Figure 53 : Flux normés d'HDO avant et pendant l'expérience de colmatage dans le sable.....	78
Figure 54 : Flux normé de HDO (fritté de verre).....	79
Figure 55 : Observations MEB (cellule de sable compacté).....	79
Figure 56 : Observations MEB (frittés verre).....	80
Figure 57 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule fritté P3 (avant colmatage) et simulations MIED associées.....	81
Figure 58 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule fritté P4 (avant colmatage) et simulations MIED associées.....	81
Figure 59 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule fritté P5 (avant colmatage) et simulations MIED associées.....	82
Figure 60 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule grès 20 mmol.L <sup>-1</sup> (avant colmatage) et simulations MIED associées.....	82
Figure 61 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule fritté P3 (après colmatage) et simulations MIED associées.....	83
Figure 62 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule fritté P4 et P5 (après colmatage) et simulations MIED associées.....	84
Figure 63 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule grès 20 mmol.L <sup>-1</sup> (après colmatage) et simulations MIED associées.....	85
Figure 64 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule grès 50 mmol.L <sup>-1</sup> (après colmatage) et simulations MIED associées.....	85
Figure 65 : Evolution (A) des concentrations en sulfate et (B) des concentrations en sulfate normées dans le réservoir aval des cellules P3, P4, P5, G20 et G50.....	87
Figure 66 : Courbes des résultats expérimentaux avec leurs simulations MIED, obtenues lors de la 1ère expérience de diffusion dans la cellule GP: évolution du cumul du traceur HDO en amont (a) ; évolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval (b).....	89
Figure 67 : Courbes des résultats expérimentaux avec leurs simulations MIED, obtenues lors de la 1ère expérience de diffusion dans la cellule CD : évolution de cumul du traceur HDO en amont (a) ; évolution de flux et de cumul de HDO dans le réservoir aval (b).....	90
Figure 68 : Courbes des résultats expérimentaux avec leurs simulations MIED, obtenues lors de la 1ère expérience de diffusion dans la cellule GP§CD : évolution du cumul du traceur HDO en amont (a) ; évolution de flux et de cumul de HDO dans le réservoir aval (b).....	91
Figure 69 : Evolution de flux et de cumul d'HTO dans le réservoir aval de la cellule BPA.....	92
Figure 70 : Comparaison des cumuls normés obtenus lors de la 1 <sup>ère</sup> et de la 2 <sup>ème</sup> phase de diffusion d'HDO dans la cellule GP.....	93
Figure 71 : Comparaison des cumuls normés obtenus lors de la 1 <sup>ère</sup> et de la 2 <sup>ème</sup> phase de diffusion d'HDO dans la cellule CD.....	93
Figure 72 : Comparaison des cumuls normés obtenus lors de la 1 <sup>ère</sup> et de la 2 <sup>ème</sup> phase de diffusion d'HDO dans la cellule CD§GP.....	94
Figure 73 : Evolution du pH au cours du temps en amont et aval des cellules CD et CD § GP.....	96
Figure 74 : Evolution des concentrations en chlorures (Cl <sup>-</sup> ) et en potassium (K <sup>+</sup> ) dans les réservoirs amont et aval de la cellule GP.....	97
Figure 75 : Courbes d'évolution des concentrations en chlorures (Cl <sup>-</sup> ) en amont (a), et en aval (b) dans la cellule GP ; en utilisant le modèle de diffusion simple MIED.....	98
Figure 76 : Courbes d'évolution des concentrations en potassium (K <sup>+</sup> ) en amont (a), et en aval (b) dans la cellule GP ; en utilisant le modèle de diffusion simple MIED.....	98
Figure 77 : Evolution des concentrations en Ca <sup>2+</sup> et SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> dans les deux réservoirs de la cellule GP.....	99
Figure 78 : Evolution de l'indice de saturation du gypse au cours du temps, calculée sous Phreeq-C, pour les deux réservoirs de la cellule GP.....	100
Figure 79 : Evolution des concentrations en Ca <sup>2+</sup> et Na <sup>+</sup> dans les deux réservoirs de la cellule CD.....	101
Figure 80 : Evolution des concentrations en Cl <sup>-</sup> et K <sup>+</sup> (a) et Ca <sup>2+</sup> et SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (b) dans les deux réservoirs de la cellule CD § GP.....	102
Figure 81 : Evolution des concentrations en Cl <sup>-</sup> en amont (a), et en aval (b) dans la cellule CD§GP ; en utilisant le modèle de diffusion simple MIED.....	103
Figure 82 : Evolution des concentrations en K <sup>+</sup> en amont (a), et en aval (b) dans la cellule CD§GP ; en utilisant le modèle de diffusion simple MIED.....	103
Figure 83 : Evolution des concentrations en potassium (K <sup>+</sup> ) et en chlorure (Cl <sup>-</sup> ) dans le réservoir aval de la cellule BPA.....	104

Figure 84 : Evolution des concentrations en Ba <sup>2+</sup> et SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> dans les deux réservoirs de la cellule BPA.....	104
Figure 85 : Evolution des concentrations et des activités normées en Ca <sup>2+</sup> et <sup>133</sup> Ba <sup>2+</sup> en amont des cellules GP et BPA.....	105
Figure 86 : Cartographie de la distribution de l'élément soufre sur un profil horizontal le long de l'épaisseur de l'échantillon de craie de la cellule GP .....	106
Figure 87 : Cartographie minéralogique d'un profil vertical au long de l'épaisseur de l'échantillon de craie de la cellule GP .....	107
Figure 88 : Position du précipité par rapport le réservoir amont .....	108
Figure 89 : Zoom sur un précipité de gypse.....	108
Figure 90 : Cartographie minéralogique d'un profil vertical au long de l'épaisseur de l'échantillon de la cellule CD § GP.....	109
Figure 91 : Cartographie élément de baryum sur un profil horizontal le long de l'épaisseur de l'échantillon de craie de la cellule BPI .....	109
Figure 92 : Cartographie minéralogique d'un profil vertical au long de l'épaisseur de l'échantillon de craie de la cellule BPI.....	110
Figure 93 : Comparaison entre Hytec/Crunch.....	116
Figure 94 : Sensibilité au facteur de la formation (gauche) et de la porosité minimum (droite).....	116
Figure 95 : Comparaison entre les simulations et les résultats expérimentaux.....	117
Figure 96 : Comparaison du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule P3, expérimental et simulé .....	118
Figure 97 : Evolution du profil simulé de la porosité en fonction du temps .....	119
Figure 98 : Comparaison de l'évolution de la concentration en sulfate dans le réservoir aval de la cellule P3, expérimentale et simulée.....	119
Figure 99 : Comparaison de l'évolution de la porosité moyenne dans le réservoir aval de la cellule P3, calculée à partir du bilan de masse sur les concentrations mesurées en sulfate et simulée .....	120
Figure 100 : Evolution de la concentration en HDO dans le réservoir aval de la cellule G20.....	120
Figure 101 : Profil de la porosité de la cellule G20.....	121
Figure 102 : Evolution de la concentration en sulfate dans le réservoir aval de la cellule G20 .....	121
Figure 103 : Evolution de la porosité moyenne de l'échantillon de grès de la cellule G20 .....	122
Figure 104 : Effet du maillage sur le profil de la porosité .....	124
Figure 105 : Effet de la surface réactive sur le profil de la porosité .....	125
Figure 106 : Evolution de la concentration en HDO (concentration cumulée) dans le réservoir aval de la cellule GP et modélisations associées .....	125
Figure 107 : Evolution des concentrations en réactifs dans les réservoirs amont et aval de la cellule GP .....	126
Figure 108 : Evolution de la porosité (cellule GP) .....	126
Figure 109 : Profil de la porosité (cellule GP).....	127
Figure 110 : test de sensibilité du modèle Crunch vis-à-vis du paramètre surface spécifique : résultats associés à l'épaisseur du front de précipitation modélisé (cellule GP) .....	128
Figure 111 : Evolution de la concentration en HTO (activité cumulée) dans le réservoir aval de la cellule BPA et modélisations associées.....	129
Figure 112: Evolution des concentrations en réactifs dans les réservoirs amont et aval de la cellule BPA .....	129
Figure 113 : Evolution de la porosité (cellule barytine) .....	130
Figure 114 : Profil simulé de la porosité (cellule BPA) .....	130
Figure 115 : Evolution de la concentration en HDO (concentration cumulée) dans le réservoir aval de la cellule CD et modélisations associées .....	131
Figure 116 : Profil simulé de porosité en fonction du temps pour la cellule CD.....	132
Figure 117 : Evolution des concentrations en calcium dans les réservoirs de la cellule CD et modélisations associées.....	132
Figure 118 : Evolution des valeurs de pH dans les réservoirs de la cellule CD et modélisations associées .....	133
Figure 119: Evolution de la concentration en HDO (concentration cumulée) dans le réservoir aval de la cellule CD&GP et modélisations associées.....	133
Figure 120 : Profil simulé de porosité en fonction du temps pour la cellule CD&GP .....	134
Figure 122 : Evolution des valeurs de pH dans les réservoirs de la cellule CD&GP et modélisations associées	135

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Valeurs de coefficient de diffusion à dilution infinie à 25°C (d'après Li et Gregory, 1974) .....	22
Tableau 2 : Les minéralogies des bétons CEM I et CEM V .....	31
Tableau 3 : La minéralogie de l'argilite du Callovo-Oxfordien .....	31
Tableau 4 : Caractéristiques des différents milieux poreux .....	31
Tableau 5 : Compilation des études de la littérature traitant du colmatage dans le transport .....	33
Tableau 6 : Propriétés du milieu poreux et des solutions injectées .....	44
Tableau 7 : Tableau récapitulatif de l'étude bibliographique .....	53
Tableau 9: Taille de pore correspondante à chaque gamme de porosité numérotée de 1 à 5 .....	55
Tableau 10 : Porosité totale moyenne associée à chaque gamme de porosité .....	56
Tableau 11 : Caractéristiques physiques d'un échantillon de grès .....	57
Tableau 12 : Caractéristiques des échantillons de craie issus du forage P3 (Descostes et al., 2012) .....	58
Tableau 13 : Valeurs de porosité des échantillons issus de la couche C6b obtenues par les différents tests (Descostes et al., 2012) .....	59
Tableau 14 : Composition minéralogique de l'argilite de Tournemire au niveau de l'échantillon PH4-3700 (ERM, 2009) .....	60
Tableau 15 : Paramètres physico-chimiques de l'argilite du Toarcien Supérieur de Tournemire .....	61
Tableau 16 : Tableau récapitulatif des matériaux utilisés .....	61
Tableau 17 : Compositions chimiques des solutions dans les différents compartiments au début de la phase de traçage réactif .....	65
Tableau 19 : Compositions chimiques des solutions dans les différents compartiments au début de la phase de traçage réactif (P3, P4, P5, G50) .....	66
Tableau 20 : Compositions chimiques des solutions dans les différents compartiments au début de la phase de traçage réactif (G20) .....	66
Tableau 21 : Récapitulatif des différentes expériences de diffusion traversante réalisées pour les échantillons de craie et d'argilite de Tournemire .....	68
Tableau 22 : Compositions chimiques des eaux à l'équilibre .....	69
Tableau 23 : Compositions chimiques des solutions synthétiques utilisées lors des expériences de diffusion (1ère phase) traversante pour les échantillons de craie et d'argilite de Tournemire .....	71
Tableau 24 : Compositions des solutions synthétiques utilisées lors des 2èmes expériences de diffusion, déterminée par chromatographie ionique .....	72
Tableau 25 : Récapitulatif des caractéristiques des échantillons étudiés .....	73
Tableau 26 : Paramètres de transport diffusif d'HDO associés au matériau sain (sable et Frittés de verre) .....	78
Tableau 27 : Paramètres de transport diffusif associés aux matériaux sains et impactés (frittés de verre et grès) .....	83
Tableau 28 : Paramètres de transport diffusif de différents traceurs (HDO, HTO, 36Cl) associés aux matériaux sains (craie et argilite de Tournemire) .....	88
Tableau 29 : Récapitulatif des valeurs des paramètres diffusifs ( $D_e$ et $w_a$ ) .....	95
Tableau 30 : récapitulation des paramètres de diffusion des éléments inertes pour les cellules GP et CD§GP ...	99
Tableau 31 : Composition chimique des trois compartiments (sable) .....	115
Tableau 32 : Paramètres de transport diffusif associé au matériau sain (sable) .....	115
Tableau 33 : Paramètres cinétiques introduites .....	115
Tableau 34 : Paramètres utilisés dans les simulations Crunch pour les expériences de transport diffusif de HDO réalisées dans le fritté P3 et la cellule G20 .....	118
Tableau 35 : Paramètres cinétiques introduits dans le code Crunch .....	118
Tableau 36 : Paramètres utilisés dans les simulations Crunch pour les expériences de transport diffusif de HDO réalisées avec des échantillons de craie .....	123
Tableau 37 : Paramètres cinétiques introduits dans le code Crunch .....	123

# Résumé

Les réactions induites par la diffusion de réactifs à partir de différentes sources peuvent altérer les propriétés de confinement des roches, et constituent donc des processus critiques pour l'évaluation du comportement à court et long termes des roches faiblement perméables, comme les argilites, utilisées comme barrières dans une installation souterraine de stockage. Une des questions fondamentales est de savoir si les codes de chimie-transport basés sur une approche continue sont capables de reproduire de tels mécanismes locaux. Pour tester ce type de modèle, nous avons donc développé et réalisé des expériences de diffusion colmatage/dissolution les plus simples possibles, pour limiter au maximum le nombre de degrés de liberté du système, et ce, au travers de milieux poreux de complexité croissante : du sable compacté, des frittés de verre, du grès, de la craie, jusqu'à un matériau proche de ceux envisagés dans le cadre d'un stockage, l'argilite de Tournemire. Le principe repose sur la caractérisation du comportement diffusif d'un traceur inerte au sein d'un milieu poreux soumis à des réactions de dissolution (attaque d'une matrice carbonatée par une solution acide) et/ou de précipitation d'espèces minérales néoformées (oxalate de calcium, gypse ou barytine) entraînant *in fine* une évolution de la porosité et une modification du transport diffusif du traceur étudié. En fin d'expérience, les milieux poreux et les précipités ont été pour une grande part, caractérisés par MEB-EDS.

Les premières expériences réalisées au travers du sable compacté et des frittés ont conduit à des résultats entachés par des artefacts expérimentaux (courbes de flux bruitées, précipités éparpillés au sein des milieux poreux) liés à la nature très perméables des milieux étudiés. Ceci nous a amenés à développer de nouvelles cellules conçues pour limiter ces possibles écoulements parasites. Les résultats obtenus avec ce dispositif à partir d'expériences de diffusion associées à la précipitation de barytine n'ont montré aucun impact du colmatage sur la diffusion du traceur inerte, et ce, quel que soit le milieu poreux étudié : des frittés de verre de taille de pore allant de 40  $\mu\text{m}$  à 1  $\mu\text{m}$  et des échantillons de grès. En revanche, l'utilisation de craie a permis de mettre en évidence tout d'abord la présence d'un front de précipité au sein du matériau et un comportement distinct suivant le précipité utilisé. Ainsi, tandis que le traceur inerte est très tôt affecté par la précipitation de barytine (20 jours), associé à une faible décroissance de la porosité moyenne (-2,5%), l'effet sur la diffusion n'a été observé qu'après 70 jours sur l'expérience où précipite du gypse. Pourtant, la réduction de la porosité induite par la précipitation de gypse est plus forte (-5%) et plus rapide (stable après 50 jours). Ceci indique que le type de précipité est plus important que la quantité même de précipité, ce qui est cohérent avec les observations post-mortem montrant un front plus fin de barytine (< 100 $\mu\text{m}$ ) comparé à celui du gypse (100 à 300 $\mu\text{m}$ ), mais avec des cristaux plus denses. En outre, les expériences de dissolution et de dissolution/précipitation de gypse réalisées au sein de la craie ont mis en évidence l'existence de réactions localisées lors de leur démantèlement : les épaisseurs attaquées par l'acide n'étaient pas homogènes, et les précipités de gypse formaient des amas isolés. Enfin, aucun impact de la précipitation du gypse sur la diffusion de HTO n'a été observé durant tout le suivi de l'expérience réalisée au travers de l'argilite de Tournemire.

Grâce à ce jeu de données expérimentales, deux codes de chimie transport ont alors été testés, Hytec (dans une moindre mesure) et Crunch pour des exercices de modélisation plus poussés. Il apparaît que ces codes reproduisent globalement les tendances observées expérimentalement, et ce, en utilisant les données de cinétique issues de la littérature et les paramètres de diffusion déterminés avant les expériences réactives. Cependant, le facteur de cimentation de la loi d'Archie calculé à partir de ces paramètres n'est pas représentatif de l'évolution de la diffusivité durant les expériences réactives. En effet, selon le type de milieu poreux, et notamment sa distribution de tailles de pores, ce facteur de cimentation tend soit à sous-estimer (pour les pores les plus petits) soit à sur-estimer (pour les pores les plus larges) l'effet du colmatage et à sous-estimer l'effet de la dissolution sur le transport diffusif.

# Introduction

Le stockage dans les formations argileuses profondes est l'option privilégiée par plusieurs pays pour la gestion des déchets nucléaires de Haute et Moyenne Activité à Vie Longue. L'implantation d'une telle installation de stockage au sein d'une formation argileuse peut engendrer des perturbations physico-chimiques. En effet, l'évolution à long terme des dépôts en profondeur devrait être, en majeure partie, régie par des processus géochimiques comme l'arrivée de fluides basiques issus du lessivage des matériaux cimentaires, la libération de panaches salins liées à la dégradation de certains colis de déchets ou des perturbations des conditions rédox. Ces processus sont susceptibles de modifier localement, au niveau des interfaces, les vitesses de transfert des radionucléides (RNs) (par dissolution de phases minérales ou colmatage de la porosité par précipitation de nouvelles phases), et donc de modifier de manière irréversible, sur une certaine épaisseur, les propriétés de confinement des barrières ouvragées et naturelles. Les calculs de sûreté réalisés pour démontrer la faisabilité d'un stockage, en simulant le relâchement des radionucléides depuis les colis jusqu'à la biosphère pendant plus de 1 million d'année, utilisent des modèles qui décrivent ces processus de manière simplifiée. Pour des calculs mettant en jeu de telles échelles de temps, il importe d'estimer précisément les erreurs engendrées par une intégration incomplète de ces phénomènes de dissolution/colmatage. Pour améliorer la robustesse des modèles utilisés dans ces simulations à long terme, il est apparu nécessaire de vérifier leur sensibilité en comparant les résultats issus d'expériences couplant les composantes chimie et transport avec les calages obtenus par simulation. Pour étudier les impacts de ces processus de colmatage/dissolution, la littérature ne fait état que d'expériences de transport en régime convectif. Or, dans le contexte d'un stockage géologique en milieu argileux, la diffusion est considérée comme le processus de transport dominant. Ceci rend difficile l'utilisation des résultats obtenus dans la littérature, car les processus associés à la diffusion sont différents de ceux associés à un écoulement. C'est de là qu'apparaît la nécessité de concevoir des expériences quantitatives en régime diffusif pouvant servir à calibrer les modèles numériques actuels (Kosakowski et al. 2009).

Cette thèse vise à quantifier les effets des processus de dissolution/précipitation sur la diffusion des radionucléides dans un milieu poreux. Afin de tester le pouvoir prédictif des modèles sur la composante transport, une première série d'expériences a été réalisée à partir de milieux poreux dits inertes (sable compacté et frittés de verre) car les réactions conduisant au colmatage n'impliquent pas les constituants de ces matériaux. Par la suite, des études plus complexes visant à évaluer la représentativité du couplage chimie-transport des modèles ont été réalisées sur un milieu poreux réactif modèle, la craie, puis sur des matériaux proches de ceux envisagés dans le cadre d'un stockage, les argilites de Tournemire. En parallèle, un nouveau dispositif expérimental a été développé pour pouvoir étudier les milieux perméables, comme les frittés de verre, mais aussi des échantillons de grès.

Le premier chapitre de la thèse présente l'état de l'art des différentes études parues dans la littérature ayant trait à l'impact des processus géochimiques sur le transport. Deux grands types d'études ont été reportés, d'un côté, les études réalisées en régime advectif, et de l'autre, celles réalisées en régime diffusif pur. Dans la deuxième partie, on présente les protocoles, les montages expérimentaux, le programme expérimental et les matériaux utilisés pour répondre aux différents objectifs de cette étude. Dans le troisième chapitre, sont présentés les résultats expérimentaux, comprenant les mesures des paramètres de transport puis les évolutions chimiques des solutions pendant les phases d'altération et les observations post mortem des échantillons.

Enfin, ces résultats sont discutés dans une dernière partie au regard des modélisations réalisées avec le code de calcul Crunch pour tester sa capacité à reproduire les effets de colmatage/dissolution sur la diffusion.

## 1 Etude Bibliographique

### 1.1 Les argilites et la complexité de leur structure porale

Un minéral argileux est une espèce minérale pure, à composition chimique définie, et aux propriétés connues. Une roche argileuse est une association de minéraux divers, finement divisés parmi lesquels se trouvent un ou plusieurs minéraux argileux souvent organisés en feuillets, plastiques après hydratation avec une quantité d'eau appropriée et durcissant au séchage ou à la cuisson. Les matériaux naturels correspondants sont des sols et des roches d'origine sédimentaire. Ces matériaux contiennent essentiellement des minéraux tels que des phyllosilicates, de la silice et des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium. Nous ne ferons dans ce paragraphe qu'une brève présentation de la structure des différents minéraux argileux. Pour plus de détail, nous renvoyons le lecteur à des ouvrages spécialisés (Grim, 1968, Meunier, 2003).

#### 1.1.1 ORGANISATION STRUCTURALE DES ARGILES

Les minéraux argileux sont caractérisés par leur unité structurale, qui est constituée d'un feuillet et d'un espace interfoliaire. Une particule d'argile résulte de l'empilement d'unités structurales élémentaires les unes face aux autres. La grande diversité de structure des argiles et leurs différentes propriétés proviennent des différentes possibilités d'empilement des couches dans les feuillets, de l'arrangement spatial des motifs de base, et également des substitutions isomorphiques dans ces derniers.

#### 1.1.2 MICROSTRUCTURE DES ARGILES ET CHARGES DE SURFACE

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés ayant une taille de l'ordre du micron. Chaque particule d'argile est un assemblage de feuillets constitués de deux types de couches élémentaires, de composition variable : la couche tétraédrique (ou couche T) et la couche octaédrique (ou couche O).

##### 1.1.2.1 LA COUCHE TETRAEDRIQUE (OU COUCHE T)

Les couches tétraédriques ont comme motif de base un tétraèdre constitué d'un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène. Ces motifs s'assemblent en partageant des sommets (atomes d'oxygène) pour former une couche dite couche T (Figure 1).

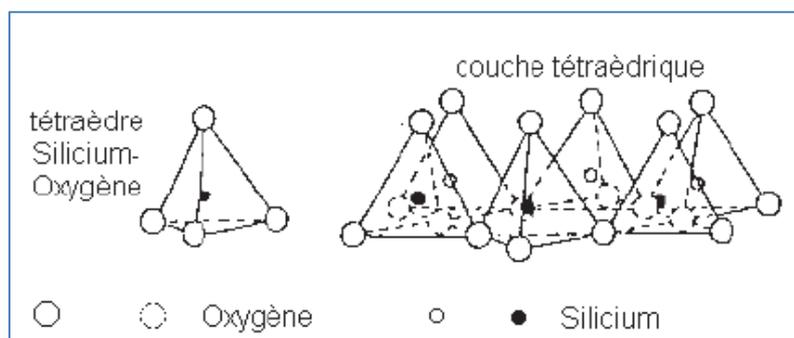
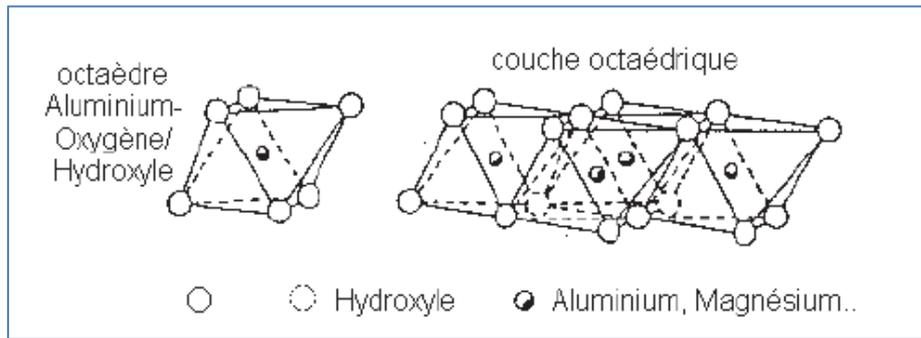


Figure 1 : Tétraèdre et couche tétraédrique

##### 1.1.2.2 LA COUCHE OCTAEDRIQUE (OU COUCHE O)

Les couches octaédriques ont comme motif de base un octaèdre constitué d'un atome d'aluminium ou de magnésium entouré de six atomes d'oxygène. Ces motifs s'assemblent alors pour former une couche dite couche O (Figure 2).



**Figure 2 : Octaèdre et couche octaédrique**

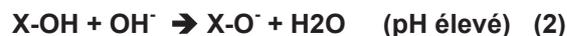
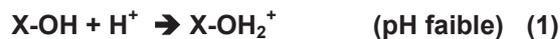
La combinaison de différentes couches T et O dans un feuillet est le principal critère de classification des argiles.

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

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

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

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



Les différents types de feuillets argileux

- Les feuillets de type T-O :

Ces feuillets sont composés d'une couche T et d'une couche O. Il n'y a que très peu de substitution isomorphique avec ces structures. Les plus fréquentes sont le remplacement de l'atome d'aluminium par un atome de fer ou de chrome dans la couche octaédrique. Ces changements ne créent pas de déficit de charge et on n'observe pas de cation interfoliaire ni de molécule d'eau dans l'espace inter-feuillet (argile non gonflante). Parmi les différents minéraux argileux possédant cette structure, on trouve la kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) (Figure 3).

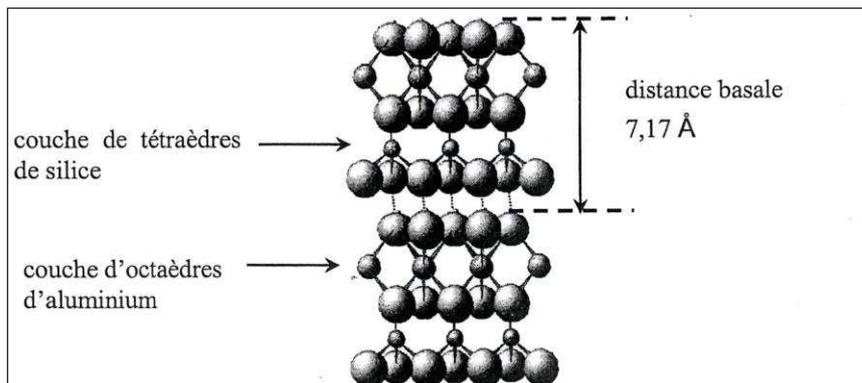


Figure 3 : Structure de la kaolinite (d'après Roussel, 2001)

- Les feuillets de type T-O-T:

Chaque feuillet est formé d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques (Figure 4). Ces structures connaissent des substitutions isomorphiques plus ou moins importantes. Ces différentes substitutions vont conférer des propriétés particulières caractéristiques des différentes familles de minéraux argileux ayant cette structure.

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

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

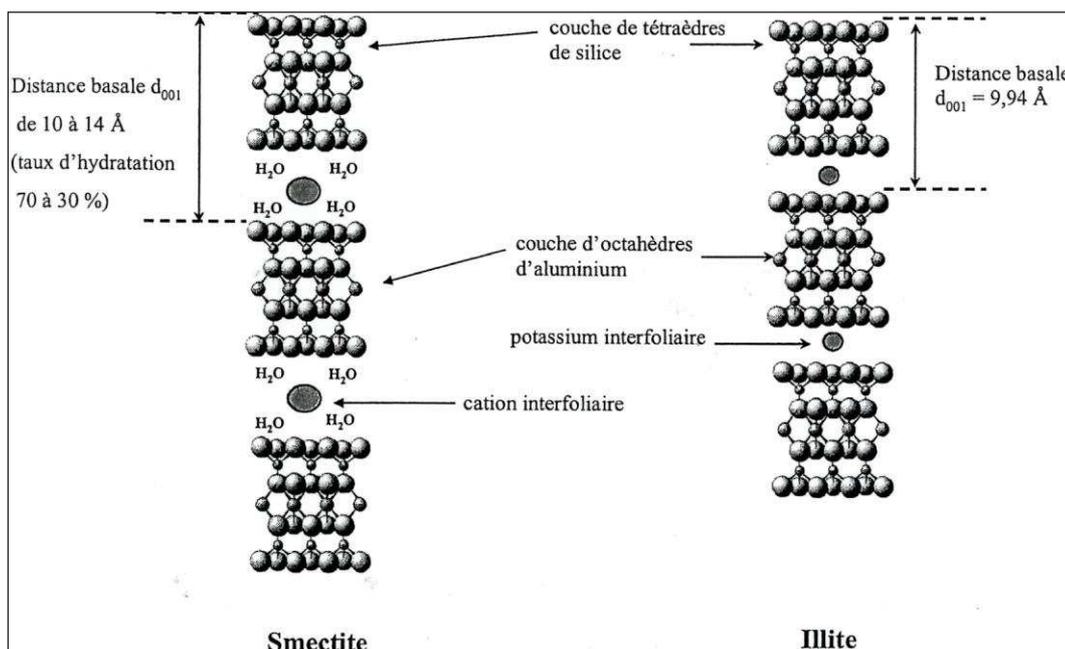


Figure 4 : Structure comparée de la smectite et de l'illite (d'après Roussel, 2001)

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

Ces feuillets sont formés par des assemblages de type T-O-T entre lesquels sont placées des couches octaédriques chargées positivement. Des substitutions peuvent se produire entre des aluminiums et les siliciums des couches tétraédriques, et entre des atomes de fer ou de magnésium et les aluminiums des couches octaédriques. Les faibles charges permanentes négatives ainsi créées compensent partiellement les charges positives de la couche octaédrique intercalée. Parmi ces argiles non gonflantes présentant une faible capacité d'échange cationique, on trouve les chlorites  $((Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2(Mg,Fe)_3(OH)_6)$  (Figure 5).

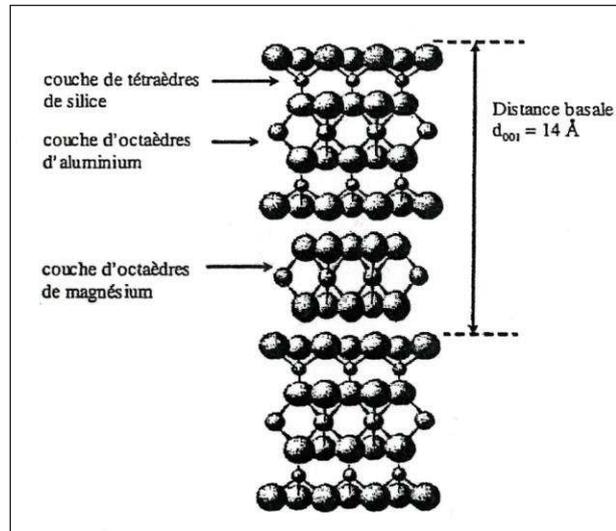


Figure 5 : Structure de la chlorite (d'après Roussel, 2001)

- Les interstratifiés :

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

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

### 1.1.3 PROPRIETES PHYSICO/CHIMIQUES DES MINERAUX ARGILEUX

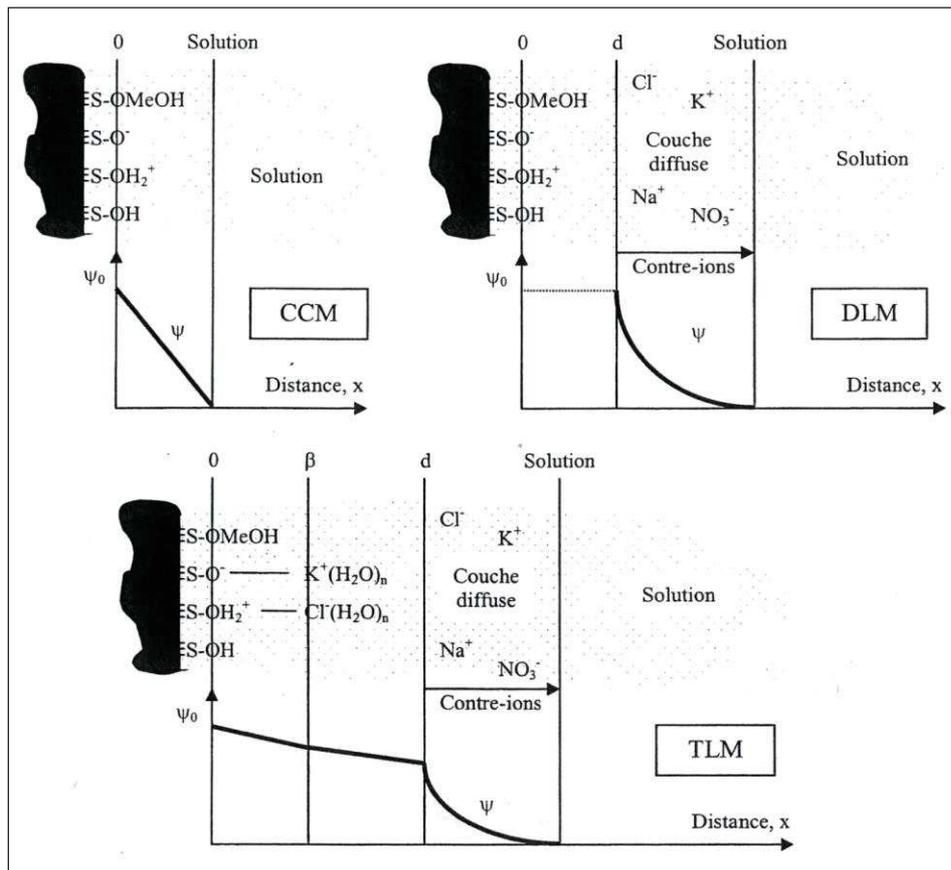
Les propriétés chimiques des matériaux argileux sont définies selon l'échelle de l'investigation. En effet, plusieurs niveaux d'organisation peuvent être distingués : unités de base, couches, feuillets, particules, agrégats et matériaux argileux. L'eau et les ions peuvent être échangés à plusieurs niveaux par des processus physiques et chimiques.

L'organisation physique des matériaux argileux varie également suivant les espèces cristallines qui les composent, leur teneur en eau et la nature des cations composant la couche interfoliaire et favorisant le gonflement des minéraux argileux. L'ensemble de ces paramètres détermine les propriétés physiques des matériaux argileux aux différentes échelles.

### 1.1.3.1 Interface solide-liquide

#### 1.1.3.1.1 Couche diffuse (répartition électrique à l'interface argile – solution)

La présence de charges négatives au sein de la structure de l'argile crée un champ électrique à la surface de ses feuillets perturbant la distribution des ions dans la phase liquide à leur contact. Différents modèles ont été proposés pour décrire la répartition électrique au voisinage des surfaces argileuses (Figure 6).



**Figure 6 : Structure de l'interface électriée pour le modèle à capacité constante (CCM), le modèle de la double couche diffuse (DLM) et le modèle de la triple couche (TLM) (d'après Tiffreau, 1996)**

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

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

Les complexes formés entre les groupements fonctionnels de surface et les constituants d'une solution aqueuse peuvent être classés selon deux catégories. Les complexes de sphère interne sont composés de cations pouvant perdre tout ou partie de leur sphère d'hydratation et se lier à une particule argileuse sans qu'aucune molécule d'eau ne s'interpose entre l'ion et le minéral. Si le cation conserve sa sphère d'hydratation et qu'une molécule d'eau se place entre le cation et la surface, le complexe est dit de sphère externe. En générale, les complexes de sphère externe mettent en jeu des mécanismes électrostatiques et sont souvent moins stables que les complexes de sphère interne, qui mettent en jeu des liaisons chimiques de plus forte intensité (Figure 7).

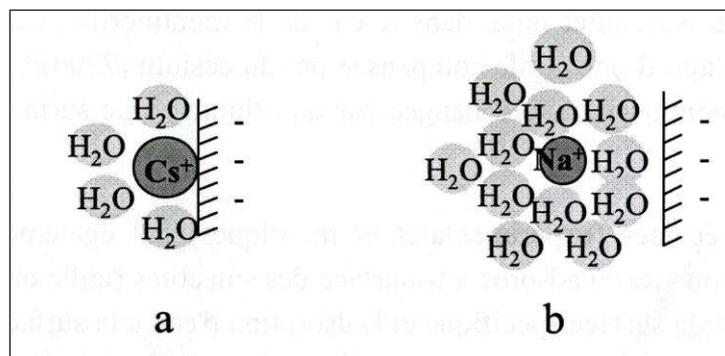


Figure 7 : a) Complexe de sphère interne, b) Complexe de sphère externe

#### 1.1.3.1.2 Interactions physico-chimiques

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

- *Interactions avec les molécules d'eau*

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

Lorsque ce phénomène d'adsorption de molécule d'eau se produit au niveau de l'espace interfoliaire des minéraux, il est alors caractéristique d'une argile gonflante.

- *Interactions avec les cations*

Les cations sont attirés par la surface des argiles et entrent en compétition pour se fixer sur les sites chargés négativement créés par les substitutions isomorphiques de la structure. Il se crée un mécanisme d'échange entre les espèces en solution se traduisant par l'expulsion de certains cations au profit d'autres envers lesquels les surfaces argileuses présentent plus d'affinités. Il apparaît que plus le rayon hydraté du cation est petit et plus sa charge est importante, plus il aura de facilité à se fixer à leurs surfaces.

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

- *Interactions avec les anions*

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

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

### 1.1.3.1.3 Modèles de représentation des interactions à l'interface solide-liquide

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

- *Isotherme linéaire*

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

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

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

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

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

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

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

- *Isotherme de Freundlich*

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

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

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

$n$  : constante empirique

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

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

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

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

- *Isotherme de Langmuir*

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

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

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

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

## 1.2 Théorie de la diffusion

On compte trois mécanismes principaux qui participent au transport de l'eau et des solutés qu'elle contient : la convection, la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique. Dans notre étude, nous nous intéresserons à la diffusion moléculaire.

### 1.2.1 DIFFUSION MOLECULAIRE EN SOLUTION AQUEUSE

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

Générée par un gradient de concentration, la diffusion moléculaire obéit à la première loi de Fick pour un transport unidirectionnel à volume constant. Elle établit que le flux de matière diffusant à travers une surface unité est proportionnel au gradient de concentration. Dans ce cas, on a :

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

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

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

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

$x$  : distance de diffusion (m)

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

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

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

$T$  : température absolue (K)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$N$  : nombre d'Avogadro ( $6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

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

$r$  : rayon hydraté de l'ion (m)

Les conditions physico-chimiques (température, pression, force ionique) appliquées lors de nos expériences ne s'éloignent pas assez des conditions idéales pour provoquer des variations majeures sur les coefficients de

diffusion dans l'eau libre. Les valeurs de  $D_0$  obtenues dans l'eau libre sont donc de bonnes estimations de ce paramètre (Tableau 1).

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

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

### 1.2.2 DIFFUSION EN MILIEU POREUX

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

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

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

Avec  $\tau$  ( $\tau \geq 1$ ) le coefficient de tortuosité,  $\delta$  ( $\delta \leq 1$ ) le coefficient de constrictivité et  $w_a$  la porosité connectée. La tortuosité représente la mesure du chemin moyen de diffusion quand la trajectoire de l'espèce diffusante n'est pas rectiligne. La constrictivité tient compte de la variation de section de pore. Elle peut être définie comme le rapport entre les sections minimales et maximales des pores.

La diffusion dans un milieu poreux est limitée à la présence d'un chemin continu pour que l'espèce puisse se déplacer au sein de la roche. En milieu saturé, ce chemin correspond à l'espace poral connecté rempli d'eau. La porosité connectée accessible à la diffusion ( $w_a$ ) ne représente donc qu'une fraction de la porosité totale de la roche ( $w_{\text{tot}}$ ) :

$$w_{\text{tot}} = w_a + w_{\text{oc}} \quad (13)$$

Avec ( $w_{oc}$ ) la porosité dite occluse.

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

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

Et on définit le coefficient de diffusion de pore ( $D_p$ ) tel que :  $D_p = \frac{D_e}{w_a}$  (15)

### 1.2.3 DIFFUSION COUPLEE A DES INTERACTIONS CHIMIQUES

Si l'on considère qu'il y a des interactions entre une espèce diffusante et le milieu poreux, il est nécessaire d'introduire un terme représentant la fixation du soluté à la surface du solide. Cette capacité d'accumulation de la roche est représentée par le facteur capacité ( $\alpha$ ), lui-même défini par :

$$\alpha = R w_a \quad (16)$$

Avec  $R$  le coefficient de retard défini par :

$$R = 1 + \frac{\rho}{w_a} K_D \quad (17)$$

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

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

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

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

$$D_a = \frac{D_e}{\alpha} \quad (19)$$

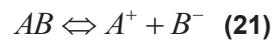
Il vient alors (Schackelford, 1991) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (20)$$

### 1.3 Théorie de la dissolution / précipitation

Les réactions de dissolution et de précipitation de minéraux sont des processus centraux dans la plupart des systèmes naturels car ils régissent la chimie des fluides, spécialement en termes de tampons pH et d'oxydoréduction. Ce sont aussi ces réactions minéralogiques qui sont à la base de la notion de limite de solubilité d'une espèce chimique, notion utilisée par les codes de chimie-transport. Les minéraux sont des phases solides inorganiques généralement cristallisées, parfois présents dans un état métastable amorphe. Ils sont le plus souvent agencés et intégrés au sein d'une macrostructure immobile (filon, roche, sol), parfois mobiles et véhiculés par les eaux naturelles en tant que microparticules et colloïdes.

Une loi d'action de masse permet de décrire la dissolution ou la formation d'un minéral, soit par exemple pour un solide ionique AB:



$$K_s = A B \quad (22)$$

L'activité du solide (AB) est par définition égale à l'unité, et la constante d'équilibre  $K_s$  qui en découle se dénomme souvent « produit de solubilité ». Le produit des activités des ions est quant à lui dénoté par le symbole Q.

L'état de saturation d'un fluide vis-à-vis d'un minéral s'exprime alors par l'intermédiaire de l'indice de saturation :

$$IS = \log\left(\frac{Q}{K_s}\right) \quad (23)$$

La précipitation se produit lorsque la solution devient sursaturée par rapport à une phase solide ( $IS > 0$ ) tandis que la dissolution est la conséquence d'un état de sous-saturation de la solution ( $IS < 0$ ). La précipitation ou la dissolution vont se poursuivre jusqu'à ce que le produit des activités des ions en solution devienne égal au produit de solubilité (équilibre thermodynamique,  $IS=0$ ). Le produit de solubilité d'une solution solide peut être calculé à partir des seules fractions molaires  $X_i$  des pôles purs.

La vitesse de dissolution ou de précipitation d'un minéral M est souvent modélisée par l'intermédiaire de la loi cinétique suivante :

$$\frac{d[M]}{dt} = k \cdot A_v \cdot \prod_i (A_j)^{a_i} \left[ \left( \frac{Q}{K_s} \right)^p - 1 \right] \quad (24)$$

La variation de la concentration du minéral est proportionnelle à la constante cinétique intrinsèque de la réaction  $k$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), déterminée expérimentalement, et à la surface volumique du minéral  $A_v$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{L}^{-1}$ ) c'est-à-dire ramenée à un litre de solution (ou un kilogramme d'eau). De plus,  $A_v = A_s \cdot [M]$  ou  $A_s$  est la surface spécifique en  $\text{m}^2$  par kg ou par mole de minéral.

Enfin, le terme  $\left[ \left( \frac{Q}{K_s} \right)^p - 1 \right]$  est apparenté à la notion d'indice de saturation introduit précédemment (l'exposant p est un paramètre empirique).

## 1.4 Les codes de chimie-transport

Le couplage entre les processus géochimiques et le transport repose sur l'hypothèse que la rétroaction de la chimie sur le transport peut être décrite à l'aide de la seule variable porosité. De là, différentes lois ont été proposées pour rendre compte des effets du changement de la porosité sur les paramètres de transport convectif ou diffusif.

### 1.4.1 En régime convectif

La rétroaction de la chimie sur le transport convectif a été étudiée à l'aide de la loi de Kozeny–Carman pour la relation porosité - perméabilité (Cochepein *et al.* 2008).

$$k_s = k_0 \left(\frac{w}{w_0}\right)^3 \cdot \left(\frac{1-w_0}{1-w}\right)^2 \quad (25)$$

Avec

- $w_0$  : la porosité initiale du sol traité
- $k_s$  : la perméabilité intrinsèque ( $m^2$ )
- $k_0$  : la perméabilité intrinsèque initiale ( $m^2$ )

### 1.4.2 En régime diffusif

La Loi d'Archie est couramment utilisée pour l'étude de la rétroaction de la chimie sur le transport diffusif. Il s'agit d'une relation empirique, donc n'étant pas à l'origine basée sur un modèle physique. Elle consiste à relier la porosité et le coefficient de diffusion effectif par une fonction dont les exposants sont ajustés afin d'obtenir la meilleure corrélation possible avec une série de données expérimentales. Elle s'écrit sous cette forme :

$$D_e = D_0 \cdot w^m \quad (26)$$

- $m$  : le coefficient de cimentation.
- $w$  : la porosité
- $D_e$  : Coefficient de diffusion effectif ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
- $D_0$  : Coefficient de diffusion dans l'eau libre ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )

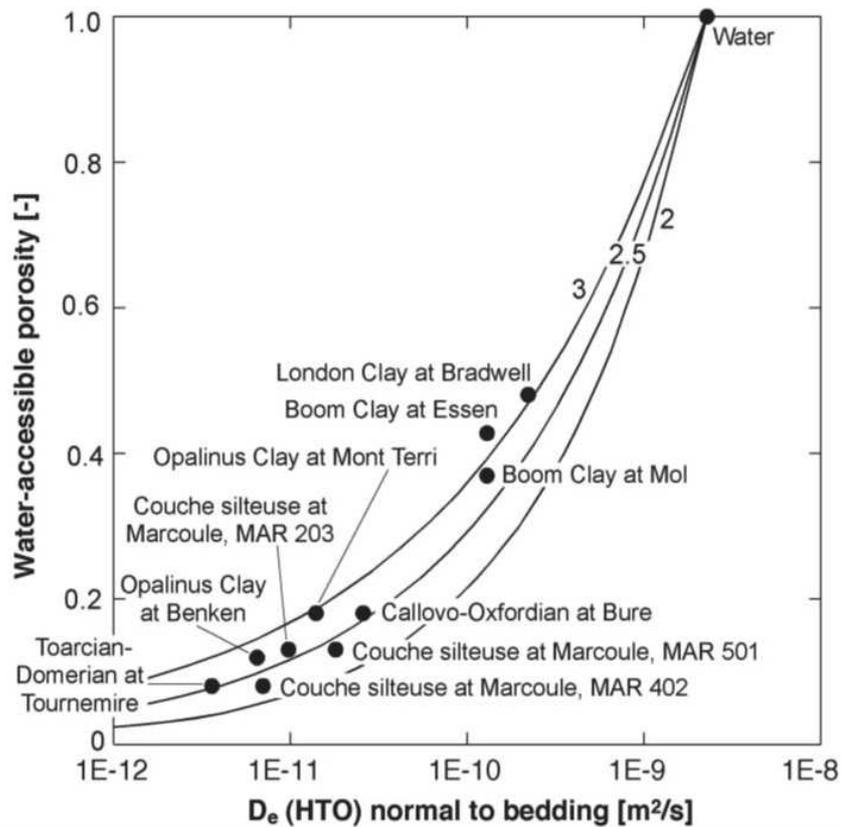
On a l'habitude de regrouper sous le terme de facteur de formation F :

$$F = w^m \quad (27)$$

En définitive nous obtenons pour la loi d'Archie :

$$D_e = FD_0 \quad (28)$$

La figure 8 montre un exemple de la loi d'Archie. Elle représente l'influence de la porosité sur le coefficient de diffusion effectif, pour une famille de roches argileuses pour différentes valeurs de m.



**Figure 8 : Evolution de la porosité en fonction du coefficient de diffusion pour une famille des roches argileuses**

Plusieurs auteurs ont modifié la loi d'Archie afin de mieux reproduire les résultats expérimentaux. Worthington a ajouté un facteur  $1/a$  (Equation 29)

$$D_e = \frac{D_0}{a} \cdot w^m \quad (29)$$

- $m$  : le coefficient de cimentation.
- $w$  : la porosité
- $D_e$  : Coefficient de diffusion effectif ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
- $1/a$  : facteur empirique

En outre, Van der Lee a ajouté la porosité minimale critique (Equation 30)

$$D_e = D_e(w_0) \cdot \left( \frac{w - w_0}{w_0 - w_c} \right)^m \quad (30)$$

Avec :

- $w_c$  : le seuil de porosité critique en dessous duquel toute diffusion s'arrête.
- $m$  : le coefficient de cimentation.
- $w_0$  : la porosité initiale du sol traité.
- $w$  : la porosité

- $D_e$  : Coefficient de diffusion effectif ( $m^2.s^{-1}$ )

Finalement, Navarre-Sitchler a établi une formulation plus complexe pour relier la porosité au coefficient de diffusion effectif sous cette forme (Equation 31) :

$$D_e = D_p + D_0.b.(w - w_{\min})^{2\beta} \quad (31)$$

Avec :

- $w_{\min}$  : la porosité minimale
- $w$  : la porosité
- $D_e$  : Coefficient de diffusion effectif ( $m^2.s^{-1}$ )
- $D_0$  : Coefficient de diffusion dans l'eau libre ( $m^2.s^{-1}$ )

La figure 9 montre l'évolution de coefficient de diffusion en fonction de la porosité (Navarre-Sitchler, 2009)

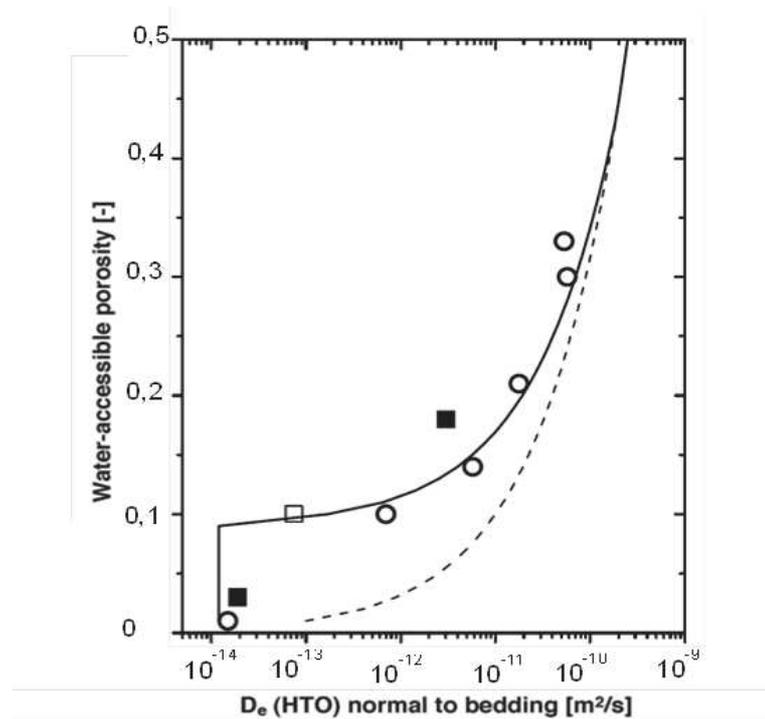


Figure 9 : Coefficient de diffusion effectif en fonction de la porosité (Navarre-Sitchler)

## 1.5 Etat de l'art

Le stockage dans les formations argileuses profondes est l'option privilégiée par plusieurs pays pour la gestion définitive et durable des déchets nucléaires HA-MAVL. L'évolution à long terme de ces dépôts en profondeur devrait être, en majeure partie, régie par les processus géochimiques susceptibles de modifier de manière irréversible les propriétés de confinement des matériaux utilisés comme barrières ouvragées et naturelles, et ce, surtout au niveau des interfaces. Si le couplage entre la géochimie et le transport a été très étudié au cours de ces dernières décennies, les modifications de la porosité liées aux processus de dissolution/précipitation et leur rétroaction sur les propriétés de confinement du milieu l'ont été beaucoup moins.

L'objectif de cette partie est de faire un état de l'art des différentes études parues dans la littérature ayant pour but i) de réaliser des expériences de diffusion en présence de phénomènes de colmatage ou de dissolution et ii) d'étudier l'impact des processus géochimiques et des modifications du milieu poreux sur le transport.

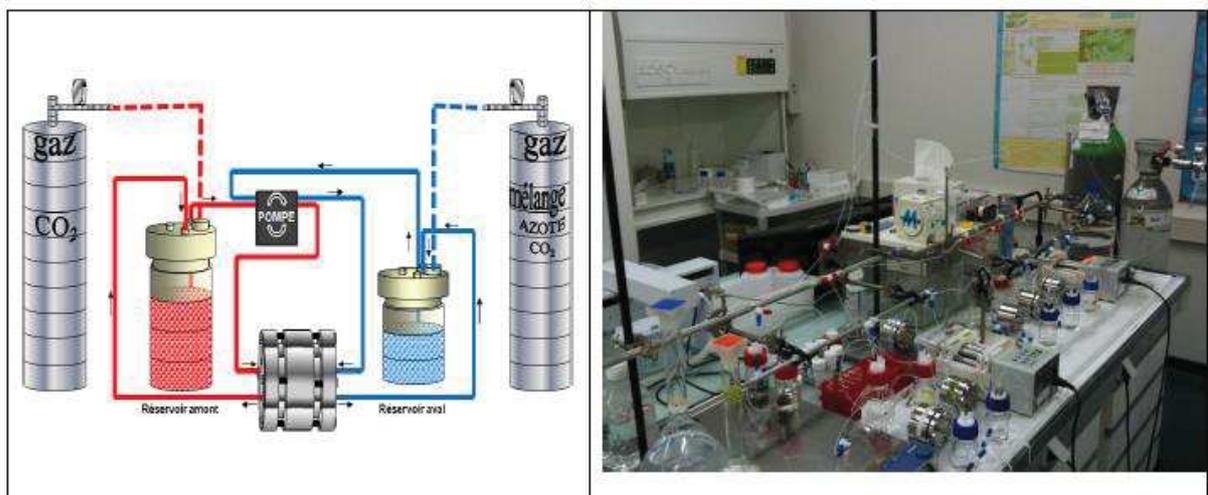
## 1.5.1 LES EXPERIENCES DE DIFFUSION REALISEES EN PRESENCE DE PHENOMENES DE COLMATAGE ET/OU DE DISSOLUTION

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à des expériences de diffusion pendant lesquelles des processus de dissolution et/ou de précipitation ont pu avoir un impact sur la porosité du matériau et donc sur les propriétés de transport des traceurs étudiés.

### 1.5.1.1 Berthes (2012)

La thèse de Berthes (2012) s'inscrit dans le cadre des études de faisabilité du stockage du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) en couches géologiques profondes. L'objectif de ces travaux de recherche est d'étudier et de comprendre le comportement d'une roche-couverture, de type argilite, en environnement acide au niveau de ses principaux points de faiblesse. Trois points de faiblesse de la roche-couverture sont identifiés : (i) sa composition minéralogique (teneur en minéraux carbonatés ?), (ii) la présence de fractures naturelles (scellées par de la calcite ?) et (iii) la présence de fractures artificielles (puits d'injection scellés par du ciment ?)

Pour ce faire, un montage expérimental de type « diffusion à travers » a été adapté (Figure 10)



**Figure 10 : Schéma et photographie d'une expérience de through-diffusion en « dynamique » adaptée aux contraintes expérimentales au L3MR (CEA-Saclay). La couleur rouge représente un fluide enrichi en  $\text{CO}_2$ , la couleur bleue représente un fluide à l'équilibre avec l'échantillon étudié**

L'objectif de ce montage expérimental est de déterminer les paramètres de transport diffusif, avant et après attaque acide, pour les différents traceurs radioactifs (tritium et chlore-36) et non-radioactifs (deutérium et bromure) utilisés pour caractériser les différents matériaux (argilite de Tournemire et de pâte de ciment). Il permet également de faire le suivi chimique des solutions contenues dans les réservoirs amont et aval des cellules de diffusion au cours des attaques acides.

Après l'estimation des paramètres de transport initiaux pour chaque traceur avant attaque acide, une série d'expériences de diffusion a été lancée : (i) Des échantillons d'argilite provenant du massif de Tournemire (Aveyron, France) et présentant des caractéristiques distinctes (proportion en minéraux carbonatés, propriétés de transport) sous attaque acide (ii) Des échantillons recoupés par une fissure scellée par de la calcite sous attaque acide (iii) Des matériaux cimentaires et des assemblages argilite-matériaux cimentaires.

Pour les échantillons d'argilite soumis à une attaque acide, les paramètres de diffusion associés aux traceurs anioniques ont doublé, et ce, quelle que soit la proportion de minéraux carbonatés présents initialement dans les

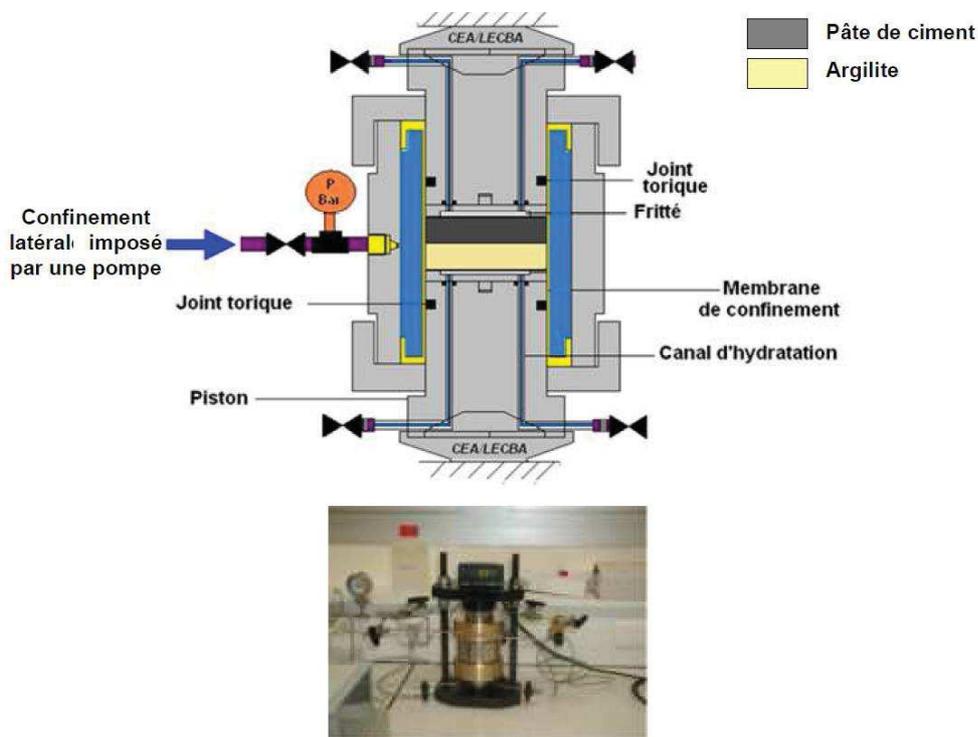
échantillons d'argilite. Une zone de dissolution des minéraux carbonatés au sein des échantillons d'argilite d'épaisseur 400  $\mu\text{m}$  a été identifiée par des observations post-mortem.

Pour les échantillons recoupés par une fissure remplie par la calcite, les analyses montrent qu'avant l'attaque acide, les coefficients de diffusion sont similaires à ceux des échantillons homogènes non fissurés. Par contre, la dissolution due à l'attaque acide a provoqué un court-circuit lié à un effet de chenalisation au sein de la fissure.

Pour trois configurations expérimentales : des pâtes de ciments de type Oil Well Cement (OWC) soumis à un fluide acide (deux solutions à pH=5 de volume 500 et 100 mL et une solution de 500 mL à pH=8 ), on constate une diminution des coefficients de diffusion due au colmatage de la porosité provoqué par la formation d'une croûte de calcite d'environ 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur . Enfin, pour l'interface argilite-ciment, on remarque le même comportement chimique de la pâte de ciment utilisée dans les deux cellules que celui observé sur les échantillons de pâte de ciment seule. Les observations post mortem indiquent deux fronts de carbonatation : longitudinal et horizontal.

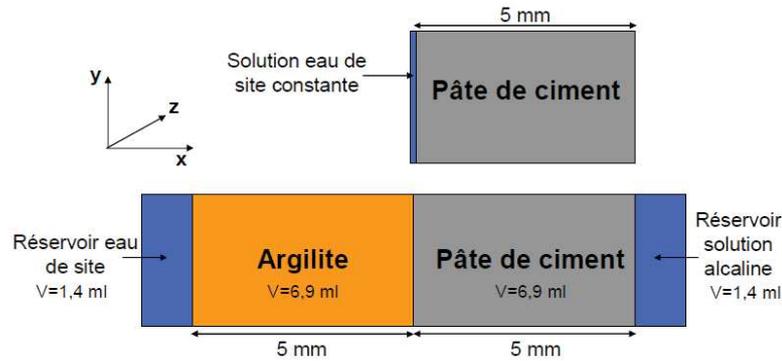
### 1.5.1.2 DAUZERES et al. (2010)

L'objectif des travaux de thèse de Dauzères est l'identification de l'impact de l'argilite du site du Callovo-Oxfordien (COx) sur deux types de matériaux cimentaires : une pâte CEM I et une pâte « bas-pH » (ciment CEM I + fumée de silice + cendres volantes). Pour ce faire, deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés. Le premier consiste à immerger la pâte de ciment dans une solution représentative de l'eau porale du COx .Le deuxième consiste à confiner l'argilite du COx et de la mettre en contact avec le matériau cimentaire. Dans ces expériences, le transport diffusif était dominant (Figure 11).



**Figure 11 : Dispositif expérimental de la cellule ABIE et photographie du montage en fonctionnement**

Les configurations expérimentales ont été modélisées à l'aide d'un code chimie transport « HYTEC ». Un modèle 1D a été considéré afin de simuler deux systèmes géométriques : Le premier représente les interactions pâte de ciment/eau de site et le second les interfaces pâte de ciment/argilite (Figure 12)



**Figure 12 : Systèmes considérés pour les simulations numériques ; par défaut dans HYTEC, la perturbation lors de la simulation se propage selon l'axe x, la profondeur selon l'axe z est définie par défaut dans HYTEC (1 m), la hauteur y permet d'imposer les volumes des domaines représentatifs des essais expérimentaux**

L'immersion de la pâte de ciment CEM I dans l'eau du COx a provoqué une ouverture de la porosité dans la zone de la dissolution de la portlandite, un colmatage en surface lié un développement de la croûte de calcite et par la suite une diminution de  $D_e$  en surface à  $1.10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ . Par contre, la pâte de ciment CEM I placée en contact avec une argilite est exposée à une altération significative. Elle subit une dissolution de la portlandite en profondeur, dissolution de l'ettringite en surface et une précipitation légère de la calcite.

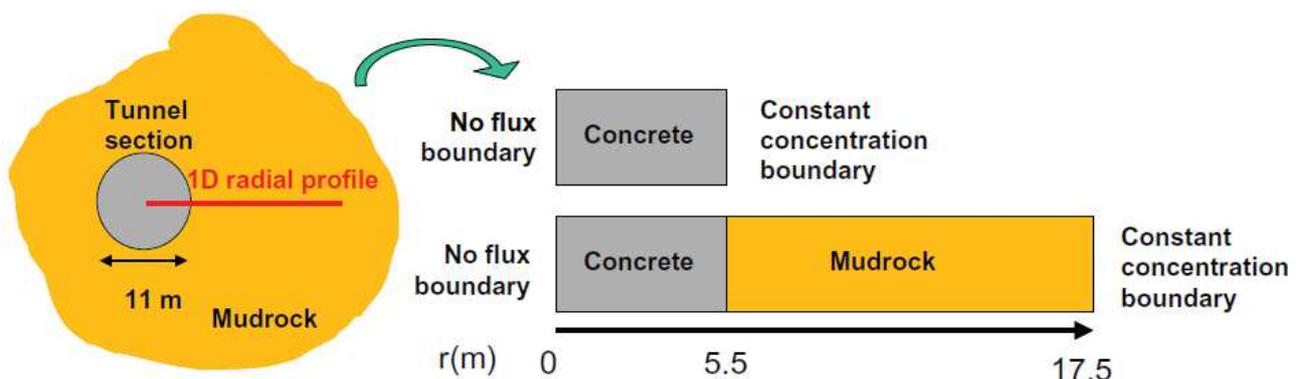
### 1.5.1.3 Trotignon et al. (2007)

Deux types de modèles ont été étudiés par Trotignon et ses co-auteurs. Le premier consiste à simuler l'évolution de deux types d'interface :

- i) interface béton à base de ciment CEMI / argilite.
- ii) interface à base de ciment CEMV / argilite.

Pour chaque béton, deux simulations ont été réalisées :

- i) la première consiste à simuler l'évolution des bétons directement en contact avec la solution d'eau de site (sans argilite).
- ii) la seconde consiste à simuler l'évolution des mêmes bétons en contact avec l'argilite. La géométrie du système modélisé est en 1D : 5,5 m de béton sont mis en contact avec 12 m d'argilite (Figure 13).



**Figure 13 : Figure schématique d'un tunnel de stockage de déchets (à gauche) et représentation 1D des interactions béton/eau de site et béton – argilite (Trotignon et al., 2007)**

Les minéralogies des bétons CEM I et CEM V, et celle de l'argilite prise en compte dans cette étude sont présentées dans les tableaux suivants :

Phase (mol/l solution)	CEM I	CEM V
Portlandite $\text{Ca(OH)}_2$	25.51	2.41
Jennite $\text{Ca}_9\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_8\text{6H}_2\text{O}$	2.7	2.57
Ettringite $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\text{26H}_2\text{O}$	0.3	0.05
Monosulfoaluminate $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}\text{6H}_2\text{O}$	0.8	1.16
Hydrotalcite $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{3H}_2\text{O}$	0.13	0.93
Dissolved Na	0.12	0.12
Dissolved K	0.12	0.12

Tableau 2 : Les minéralogies des bétons CEM I et CEM V

Phase (mol/l solution)	Argilite
Quartz $\text{SiO}_2$	79.9
Calcite $\text{CaCO}_3$	32.5
Illite $\text{K}_{0.6}(\text{Al}_{1.8}, \text{Mg}_{0.25})(\text{Si}_{3.5} \text{Al}_{0.5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	11.25
Ca-Montmorillonite $(\text{Ca})_{0.165}(\text{Al}_{1.67}, \text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$	7.88
Kaolinite $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	0.37

Tableau 3 : La minéralogie de l'argilite du Callovo-Oxfordien

Deux types de solution ont été préparés: une première avec  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  de sulfate et une seconde avec  $25 \text{ mmol.L}^{-1}$  de sulfate ont été proposée, pour chaque simulation due à l'incertitude concernant les concentrations en sulfates de la solution porale de l'argilite. Les propriétés des différents milieux poreux sont :

	CEM I	CEM V	Argilite
$\omega_0$ (Porosité initiale)	0.09	0.11	0.15
$D (\omega_0) (\text{m}^2.\text{s}^{-1})$	$2.5 \cdot 10^{-12}$	$1.3 \cdot 10^{-13}$	$1.0 \cdot 10^{-11}$
facteur de cimentation	3	2	3

Tableau 4 : Caractéristiques des différents milieux poreux

Toutes les simulations sont réalisées avec le code de chimie transport HYTEC. Les résultats sont présentés sur les Figure 14 et Figure 15.

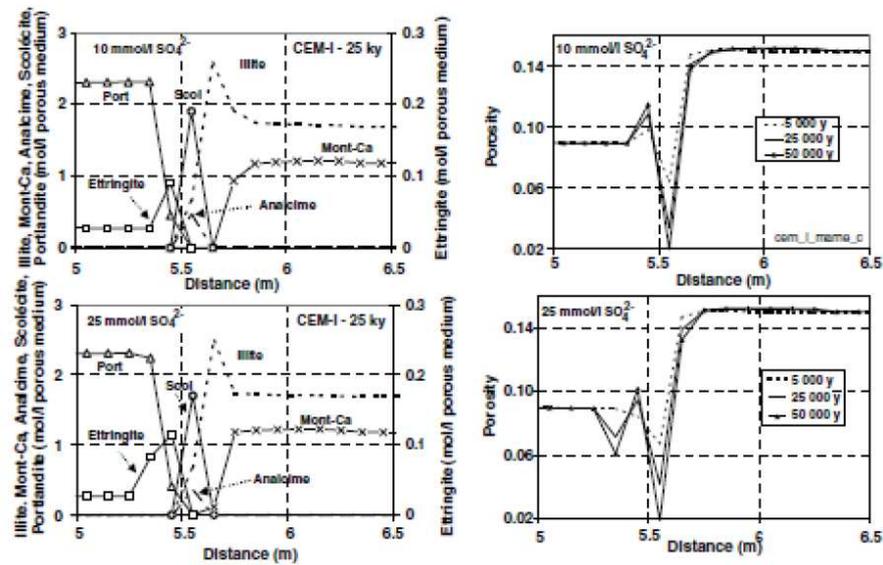


Figure 14 : Résultats des simulations à 50 000 ans pour un béton CEM I en contact avec l'argilite à 25°C

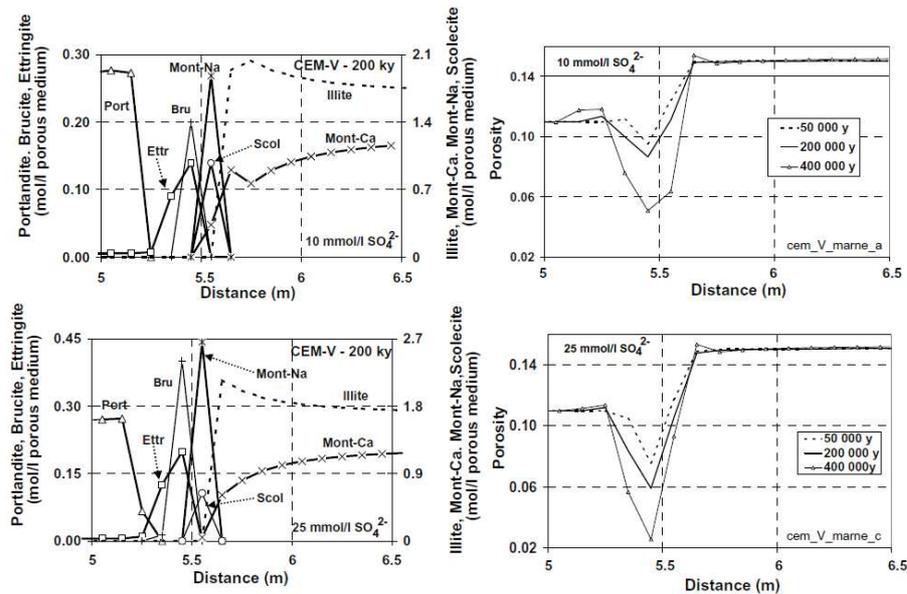


Figure 15 : Résultat d'une simulation à 400 000 ans pour un béton CEM I en contact avec l'argilite

Les simulations pour le matériau CEM I en contact avec l'argilite prédisent une dissolution de la portlandite et la précipitation d'ettringite dans le matériau cimentaire (précipitation plus importante avec la solution porale à  $25 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Dans les deux cas, deux zéolites précipitent à l'interface côté argilite : la scolecite et l'analcime. L'altération des phases argileuses se traduit par la dissolution de la montmorillonite et la précipitation d'illite. La formation de zéolites à l'interface provoque la chute brutale de la porosité, traduisant ainsi un colmatage. Côté matériau cimentaire, il est montré clairement que la précipitation d'ettringite a un impact certain sur la porosité. Cependant, l'ouverture de la porosité est plus forte du côté du matériau cimentaire. Le matériau CEM V quant à lui présente une perturbation plus profonde, avec la précipitation d'ettringite et de brucite au bord de l'interface. Des zéolites sont toujours présentes (scolecite) et la précipitation de montmorillonite sodique est prévue à l'interface.

Dans un autre travail, les mêmes modélisations ont été réalisées par Trotignon et ses co-auteurs sur des périodes plus longues (jusqu'à 100 000 ans) (Figure 16). Les résultats montrent : Le matériau cimentaire dans ces conditions subit une décalcification qui se traduit par la dissolution de la portlandite, de la jennite et la

précipitation d'un C-S-H de rapport CaO/SiO<sub>2</sub> plus faible, la tobermorite. L'arrivée des sulfates dans le matériau provoque la précipitation d'ettringite. Deux zéolites précipitent à la surface de l'argilite : l'analcime et la laumontite. L'illitisation des I/S se poursuit. Il est à noter que de la tobermorite précipite également du côté de l'argilite.

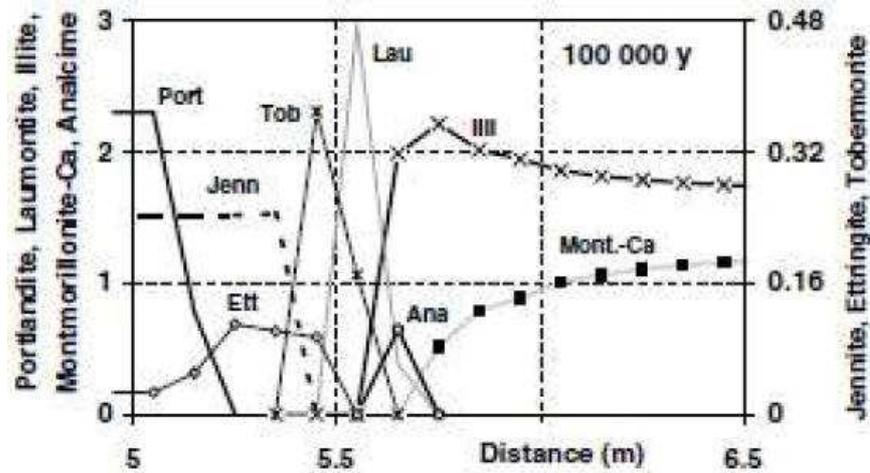


Figure 16 : Résultat d'une simulation à 100 000 ans pour un béton CEM I en contact avec l'argilite

### 1.5.2 EXPERIENCES ETUDIANT LES EFFETS SUR LE TRANSPORT DU COLMATAGE ET /OU DE L'AUGMENTATION DE LA POROSITE

Le Tableau 5 donne un aperçu des études portant sur le colmatage et le transport, avec deux grands groupes, les études réalisées en régime advectif et celles réalisées en régime diffusif pur. Une sous-distinction a également été faite : soit les études ont porté sur un matériau poreux inerte, soit sur un matériau réac

Expérimental + Modélisation ou Numérique pur				
Transport	Advectif		Diffusif	
	Inerte	Réactif	Inerte	Réactif
<u>Poreux</u>	Ca <sup>2+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Portlandite, H <sup>+</sup> , Ox	Sr <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Portlandite, H <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<u>Réactifs</u>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ Tartakovsky <i>et al.</i>, 2008</li> <li>→ Katz <i>et al.</i>, 2011</li> <li>→ Zhang <i>et al.</i>, 2010, Dehoff, 2010 (M.S.thesis) et Yoon <i>et al.</i>, 2012</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ Cochevin <i>et al.</i>, 2008</li> <li>Calcite, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup></li> <li>→ Lagneau, 2000 (Thèse)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ Chagneau, 2011 (Thèse)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ Lagneau, 2000 (Thèse)</li> <li>Ciment/argile, fer/argile</li> <li>→ Trotignon <i>et al.</i>, 2005, Marty <i>et al.</i>, 2012),</li> <li>→ Kosakowski <i>et al.</i>, 2009), Bildstein <i>et al.</i>, 2007)</li> <li>→ Dauzères, 2010 (Thèse), Gaboreau <i>et al.</i>, 2012, Berthe, 2012 (Thèse)</li> </ul>

Tableau 5 : Compilation des études de la littérature traitant du colmatage dans le transport

### 1.5.2.1 Transport advectif

#### 1.5.2.1.1 Milieu inerte

##### 1.5.2.1.1.1 TARTAKOVSKY *et al.* (2008)

Des expériences en laboratoire et des simulations numériques (« continuum scale simulations », « pore scale simulations ») ont été réalisées lors de cette étude, afin d'évaluer les effets de la précipitation de calcite sur le transport dans un milieu poreux bidimensionnel.

#### ❖ Aspect expérimental

L'expérience consiste à injecter deux solutions, contenant respectivement du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et du  $\text{CaCl}_2$ , au niveau de deux points d'injection d'une cellule quasi 2D remplie de billes de quartz.

Les auteurs observent la formation d'une couche de précipitation de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), d'environ 5 mm de largeur, qui se forme le long de la zone où se mélangent les solutions de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{CaCl}_2$  (au centre de la cellule) (Figure 17). Ce précipité va alors modifier la perméabilité du milieu et donc impacter le transport d'un traceur (Figure 18).



Figure 17 : Cellule avec la présence d'un précipité de calcite au centre

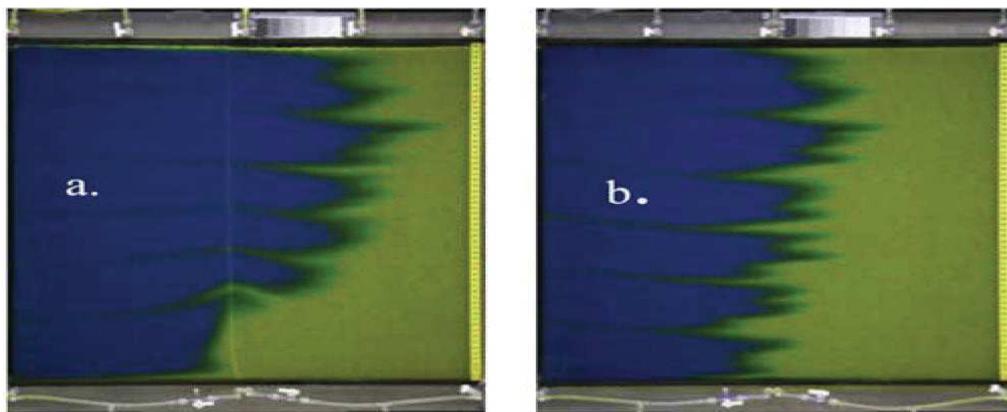


Figure 18 : Colorant utilisé pour visualiser l'impact de la précipitation sur la perméabilité transverse. (a) après précipitation (b) avant précipitation

#### ❖ Aspect numérique

Les simulations à l'échelle des pores (« pore scale simulation ») de la précipitation induite par le mélange des deux réactifs ont été étudiées pour une large gamme de valeurs de nombre de Peclet ( $P_e$ ) et de nombre de Damkohler ( $D_a$ ). Ce sont des nombres adimensionnels définis comme suit :

❖ Peclet :

$$P_e = \frac{ul}{D} \quad (26)$$

Avec :

- u : la vitesse du fluide (m.s<sup>-1</sup>)
- l : le diamètre du grain (m)
- D : le coefficient de diffusion (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

❖ Damkohler :

$$D_a = \frac{kl}{D} \quad (33)$$

Avec :

- k : la perméabilité (m.s<sup>-1</sup>)
- l : le diamètre du grain (m)
- D : le coefficient de diffusion (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

Les simulations (Figure 19) montrent que la largeur du précipité (couleur verte) due à la réaction des réactifs A et B (couleur bleu et rouge respectivement) augmente avec la diminution de  $P_e$  et/ou  $D_a$ . Les grains du sol sont représentés par des particules noires.

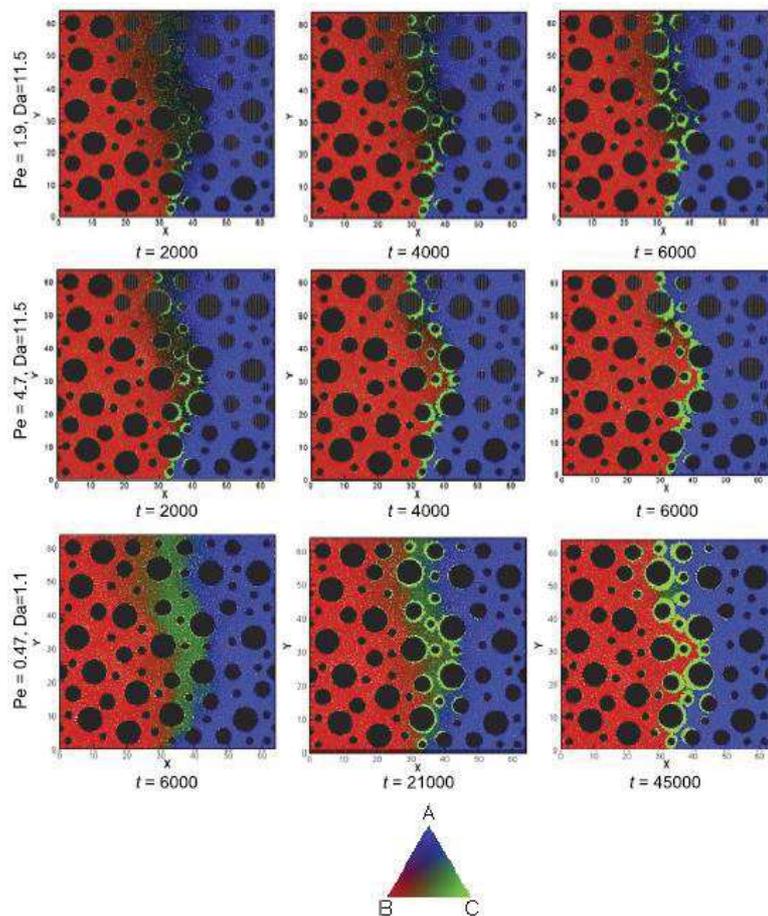
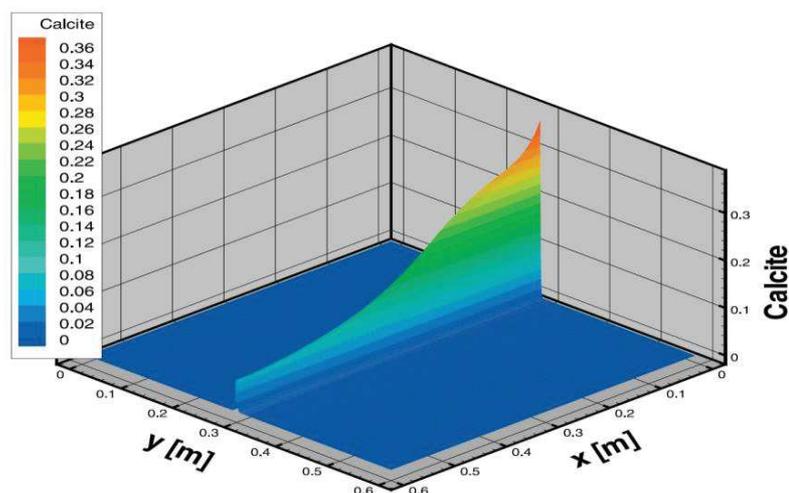


Figure 19 : Impact de la variation de  $P_e$  (Peclet) et  $D_a$  (Damkohler) sur la largeur du précipité

La précipitation de la calcite a également été modélisée à l'échelle continue (« continuum scale simulation ») à l'aide du code de transport réactif Flotran. Le modèle tient compte du comportement global observé dans l'expérience. Comme on peut l'observer sur la Figure 20, une étroite zone de précipitation d'une largeur uniforme de 1 cm est formée, ce qui s'accorde qualitativement avec l'observation expérimentale.



**Figure 20 : Fraction volumique de la calcite obtenue à l'aide de Flotran (« continuum scale ») après 2,5 h.**

Tartakovsky et ses co-auteurs (2008) ont constaté qu'on peut reproduire les mêmes résultats expérimentaux si et seulement si dans les simulations, on discrétise la couche de précipitation avec des mailles dont la taille est plus petite que celle des grains de sable. Sinon, si la taille de est de l'ordre du diamètre moyen des grains de sable, les calculs révèlent la présence de forts gradients de concentration et la dérivation de l'équation d'advection–dispersion s'avère plus que difficile.

#### 1.5.2.1.1.2 KATZ et al. (2011)

##### ❖ Aspect expérimental

Les expériences ont été conçues pour explorer le couplage chimie-transport en présence de fortes variations de porosité. Deux cas ont été traités :

##### ▪ Milieu homogène

Les expériences ont été menées dans une cellule parallélépipédique remplie d'un milieu poreux constitué de billes de verre dont le diamètre est de 1 mm, de porosité 37,5 %, saturé avec une solution de chlorure de sodium. Les dimensions de la cellule sont de 25 cm x 10 cm x 0,8 cm dans les directions x, y et z, respectivement. Elle est reliée à deux colonnes de 5 cm de longueur. Le principe est d'injecter simultanément deux solutions ( $\text{CaCl}_2$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) pour former du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) parallèlement à la ligne de courant (Figure 21).

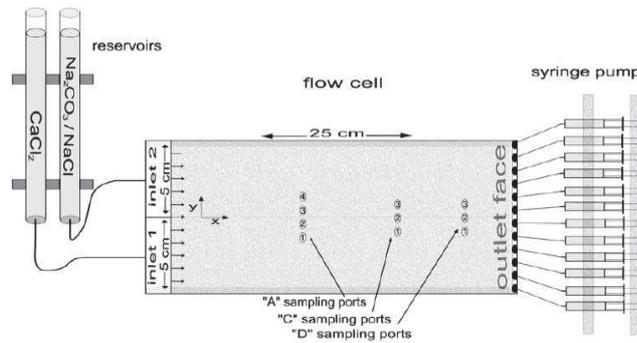


Figure 21 : Cellule (milieu homogène)

▪ Milieu hétérogène

Dans ce cas de figure la cellule est remplie, dans sa majeure partie, de billes de verre comme pour le milieu homogène et d'un sable de granulométrie 0,532 mm qui occupe une zone trapézoïdale (Figure 22). Dans cette expérience, les solutions ( $\text{CaCl}_2$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) sont injectées dans la cellule par une pompe qui assure les débits d'entrée.

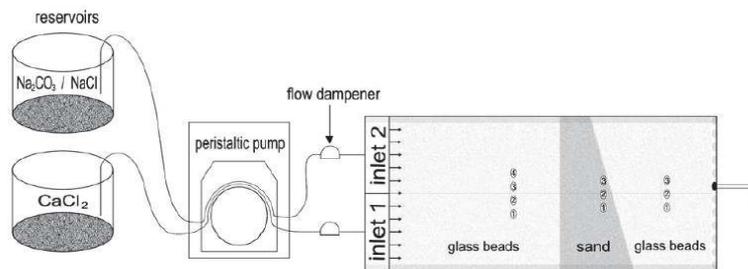


Figure 22 : Cellule (milieu hétérogène)

❖ Aspect numérique

Les expériences ont été modélisées par le code Bright. Les simulations montrent une cohérence entre les résultats numériques et expérimentaux. Les apparitions du précipité dans le milieu homogène (précipité de carbonate de calcium après 30 heures, Figure 23) et dans le milieu hétérogène (précipité de carbonate de calcium après 22 heures, Figure 24) sont bien observées.

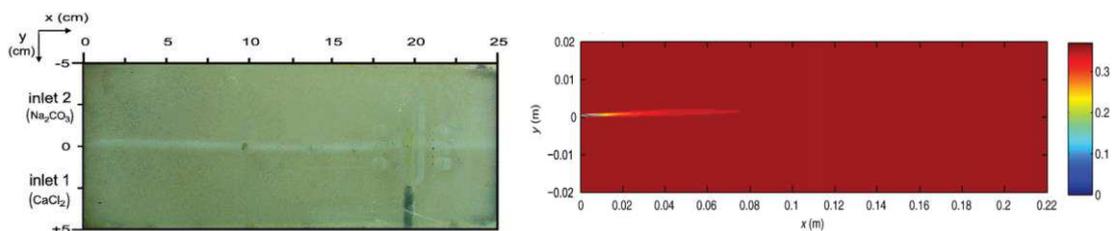
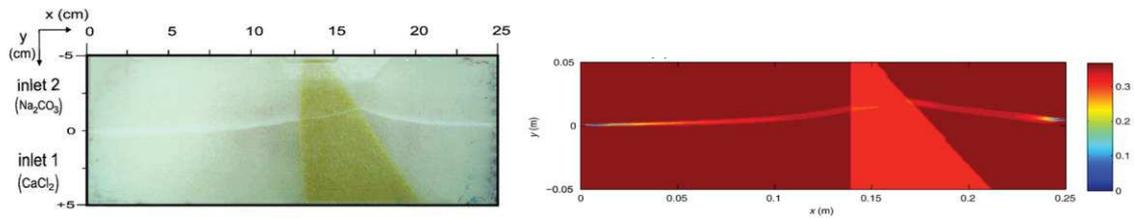


Figure 23 : Comparaison expérience de précipitation en milieu homogène (à gauche) et modélisation (à droite)



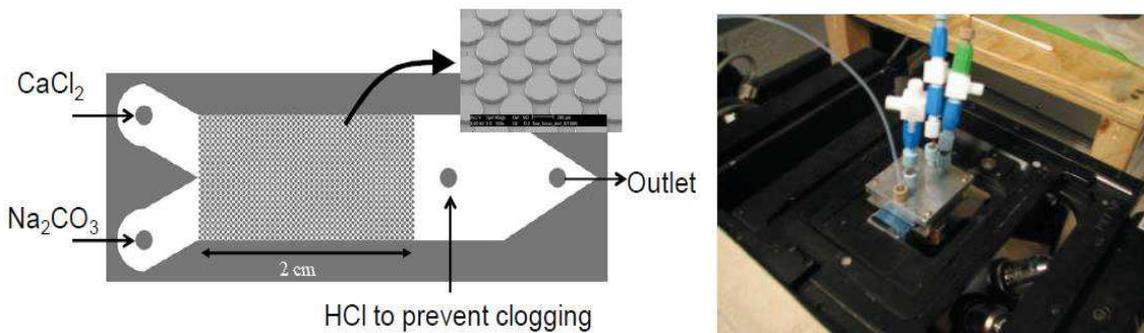
**Figure 24 : Comparaison expérience de précipitation en milieu hétérogène (à gauche) et modélisation (à droite)**

Cette étude a montré un bon accord entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux obtenus pour les expériences de transport non réactif (effectuées par injection des solutions contenant du chlorure de sodium et du chlorure de calcium dans le domaine) tandis que le modèle sous-estime fortement le phénomène de colmatage et son influence sur la répartition des concentrations tout au long des expériences de transport réactif. Cela peut être dû à un maillage grossier. D'où la nécessité d'un maillage plus fin pour résoudre ce problème.

#### 1.5.2.1.1.3 ZHANG *et al.* (2010) et DEHOFF (2010)

Zhang *et al.* (2010) et Dehoff (2010) ont examiné la formation d'un précipité de carbonate de calcium due à une injection de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et de chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) dans un milieu poreux non réactif composé de grains de 300  $\mu\text{m}$  de diamètre, et de pores dont la taille varie de 35 à 180  $\mu\text{m}$  et la porosité est égale à 0,39. Ils ont pour cela utilisé un micro-modèle homogène (Figure 25).

L'expérience a été observée grâce à un microscope et des mesures ont été réalisées par spectroscopie Raman pour une détermination du type de carbonate de calcium formé. Les principaux points d'intérêt portent sur la morphologie des cristaux formés et sur les taux de formation de cristaux.



**Figure 25 : Micro modèle homogène**

Une couche mince de carbonate de calcium, composée de cristaux de calcite et de cristaux plus grossiers de vaterite se forme. L'épaisseur de cette couche diminue avec l'augmentation de la concentration des produits injectés (Figure 26). Les auteurs pensent que pour des concentrations plus élevées, la précipitation rapide du carbonate de calcium empêche progressivement le mélange des deux réactifs et par suite, on obtient une quantité totale de précipité plus faible.

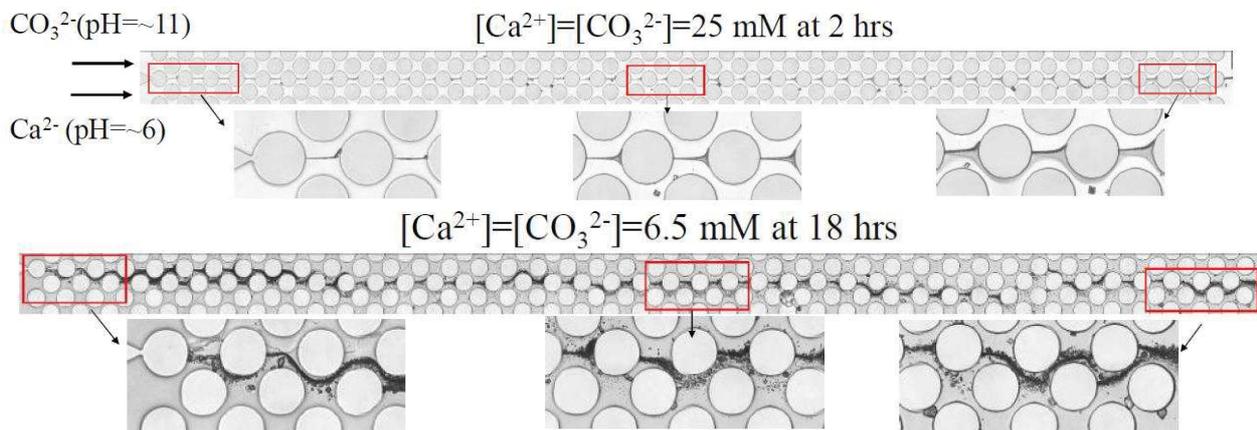


Figure 26 : Impact de la concentration des réactifs sur l'épaisseur du précipité

### 1.5.2.1.2 Milieu réactif

#### 1.5.2.1.2.1 LAGNEAU (2000)

##### ❖ Aspect expérimental

L'expérience consiste à soumettre une colonne remplie de sable de Fontainebleau et de calcite à une attaque chimique via une eau chargée en sulfate, afin de provoquer une importante variation de la porosité au milieu. Le diamètre des grains de sable de Fontainebleau est calibré entre 200 et 300  $\mu\text{m}$ . Il s'agit d'un sable très pur contenant plus de 99,5 % de silice. La calcite utilisée est une calcite de synthèse, pure, avec des grains de taille micrométrique de forme rhomboédrique. Le montage utilisé est représenté sur la Figure 27. Il comprend une pompe à piston qui impose le débit, une colonne chromatographique en verre, un capteur de pression en amont de la colonne, deux électrodes (pH et iode) dans des cellules de circulation en aval de la colonne.

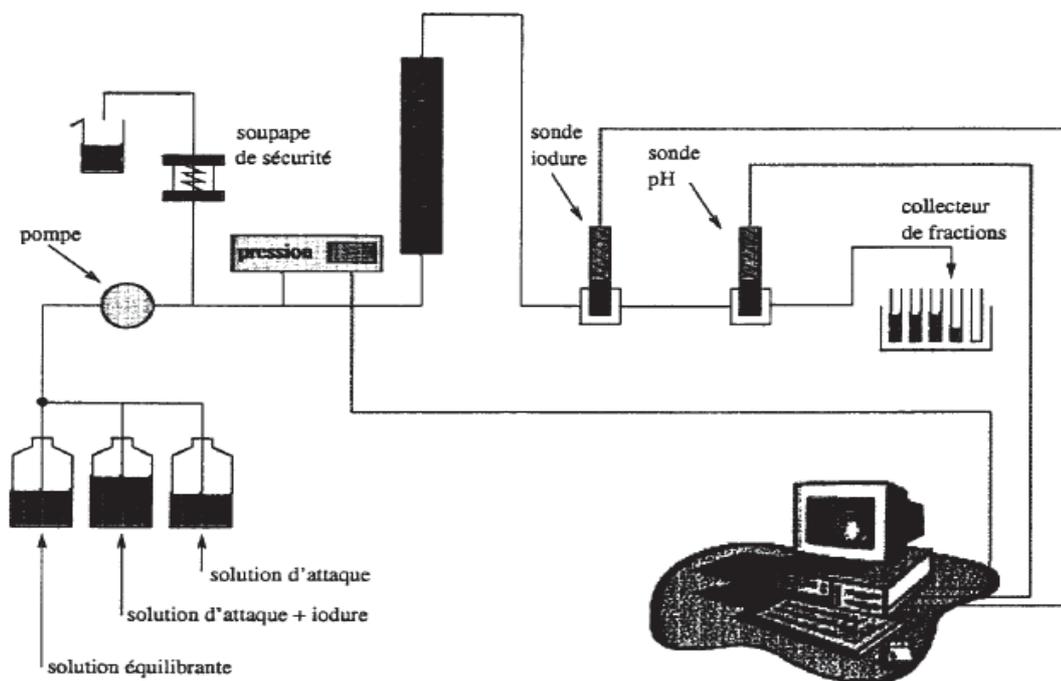


Figure 27 : Schéma du montage expérimental de l'expérience Comédie convective

Les colonnes obtenues ont été analysées par diffraction de rayons X. Les spectres de DRX obtenus ont montré que le calcium et les carbonates libérés au cours de la dissolution de la calcite sont utilisés pour précipiter du gypse ( $\text{CaSO}_4$ ) et de la smithsonite ( $\text{ZnCO}_3$ ). La réaction chimique produite est la suivante :



Calcite

Smithsonite Gypse

La Figure 28 montre l'évolution de la perméabilité et de la porosité en fonction du temps obtenue par traçage. La porosité baisse jusqu'à atteindre un palier. Ce plateau correspond à la consommation totale de la calcite. En parallèle, la perméabilité enregistrée par mesure de la pression entre l'entrée et la sortie de la colonne diminue, puis augmente quand on atteint le minimum.

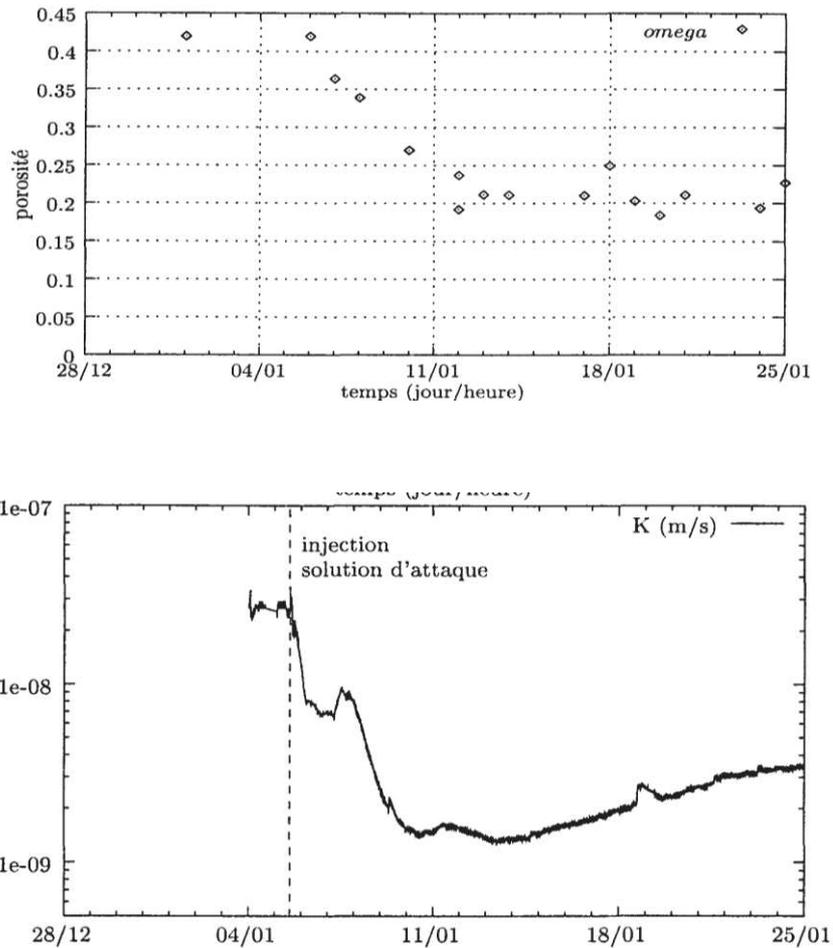


Figure 28 : Suivi de la porosité (figure du haut) et de la conductivité hydraulique, K (figure du bas) en fonction du temps

#### ❖ Aspect numérique

Les simulations réalisées en tenant compte de la variation de porosité, *via* le code Hytec concordent bien avec les résultats de l'expérience. On observe l'avancée d'un front de dissolution de la calcite, qui re-précipite ensuite sous forme de gypse et de smithsonite. L'évolution de la minéralogie est associée à une réduction importante de la porosité : de 42 % dans la zone saine à près de 20 % dans la zone altérée qui correspond aux mesures à la fin de l'expérience.

L'évolution de la porosité moyenne sur la colonne (intégrale de la porosité calculée par Hytec sur la longueur de la colonne), ainsi que les valeurs de porosité mesurées dans l'expérience ont été représentées dans la Figure 29. La largeur des points de la courbe expérimentale est représentative des intervalles de temps sur lesquels ont été effectués les traçages. Expérience et simulations s'accordent bien sur : (i) la baisse progressive de la porosité initiale jusqu'à l'obtention de la porosité finale dont la valeur correspond à celle atteinte par le plateau représentant le régime permanent, (ii) les instants où se produisent les changements (début et fin de l'évolution de la porosité moyenne) et (iii) les valeurs de porosité calculées. Le plateau de porosité finale mis en évidence par le calcul Hytec n'est pas rigoureusement constant : la lente re-dissolution des minéraux secondaires à l'entrée de la colonne entraîne une très légère remontée de la porosité moyenne.

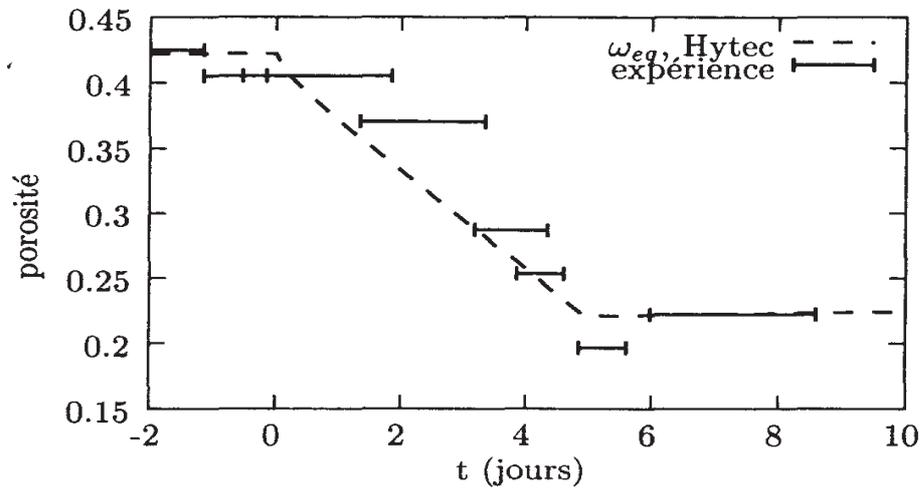


Figure 29 : Evolution de la porosité moyenne - simulation et expérience

L'évolution des valeurs de pH obtenues par modélisation montre une bonne concordance avec les tendances observées expérimentalement (Figure 30) : le pH baisse jusqu'à l'obtention d'un premier palier correspondant à l'équilibre entre la calcite obtenue en fin de colonne et la solution d'attaque qui a réagi au niveau du front de réaction. Après une deuxième baisse, lorsque le front de réaction atteint le bout de la colonne, le pH estimé par Hytec est beaucoup plus faible à celui mesuré (pH = 5,2 au lieu de pH = 5,8).

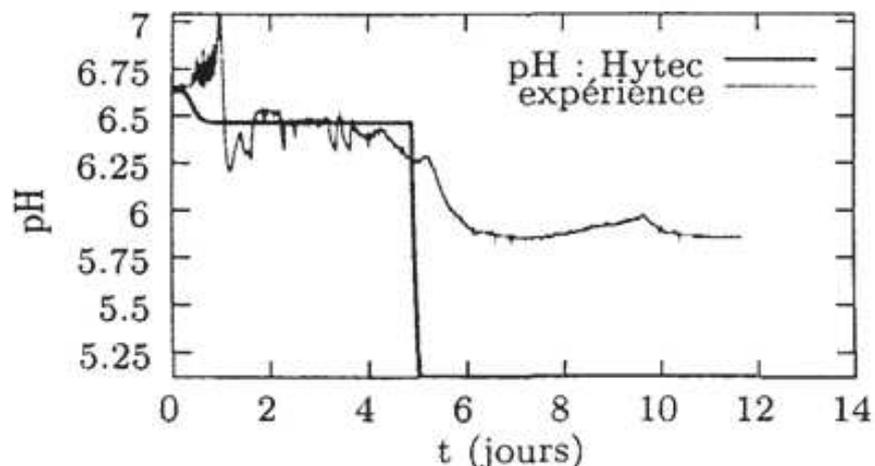


Figure 30 : Evolution du pH

Des différences sont observées entre les concentrations en calcium mesurées et celles obtenues *via* Hytec (Figure 31). Elles semblent liées à la lente dissolution de la calcite. En effet, la concentration en calcium est contrôlée par la présence de gypse dans le système. Il n'est pas impossible que la mesure elle-même ait été contrariée par les fortes concentrations de la solution (en particulier en zinc).

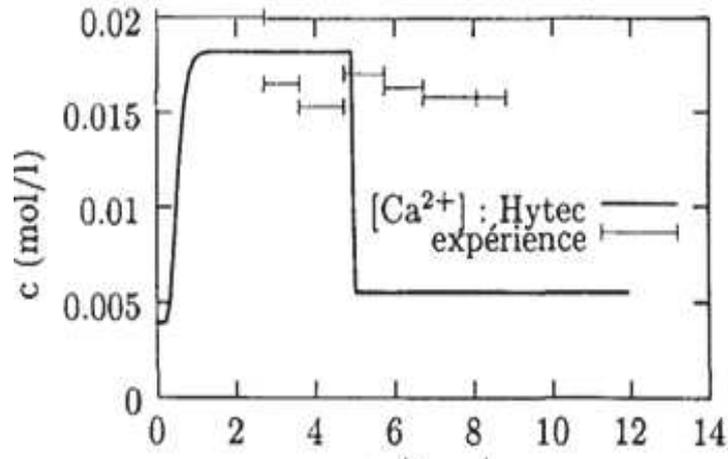


Figure 31 : Evolution de la concentration en calcium

1.5.2.1.2.2 COCHEPIN et al (2008) (numérique pur)

L'objectif est de comparer les résultats obtenus par deux codes de chimie-transport différents, Hytec et Crunch. Le milieu modèle est un milieu poreux divisé en deux zones : Q1 qui est rempli de grain de quartz (100  $\mu\text{m}$  de diamètre) et Q2 qui contient de la portlandite (1  $\mu\text{m}$  de diamètre) et du quartz (Figure 32).

Les réactifs (les ions oxalates) sont injectés avec un flux constant. Les calculs ont ainsi été appliqués avec les paramètres donnés dans le Tableau 6 :

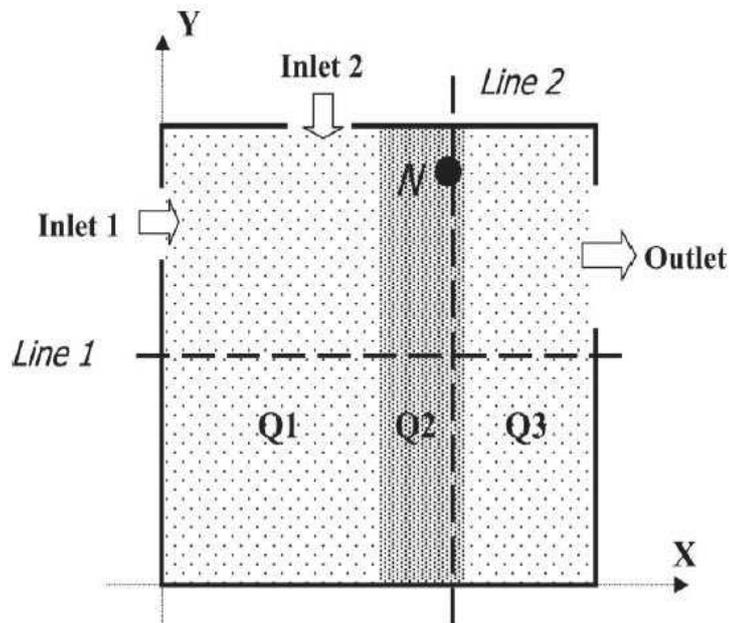
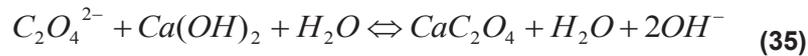


Figure 32 : Schéma de la cellule d'advection

	Q1	Q2	Q3		Inlet 1	Inlet 2
Width (mm)	140	80	60	pH	6.8	6.8
Initial porosity $\omega_0$	0.30	0.15	0.30	Na <sup>+</sup> (total) mol l <sup>-1</sup>	0	0.8
Initial permeability (m s <sup>-1</sup> )	1.0 10 <sup>-5</sup>	1.0 10 <sup>-6</sup>	1.0 10 <sup>-5</sup>	Ca <sup>2+</sup> (total) mol l <sup>-1</sup>	0.01	0
Dispersivity $\alpha$ (mm)	20	20	20	Cl <sup>-</sup> (total) mol l <sup>-1</sup>	0.02	0
Initial effective				C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (total) mol l <sup>-1</sup>	0	0.4
Diffusion coefficient $D_0$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	1.0 10 <sup>-9</sup>	3.0 10 <sup>-10</sup>	1.0 10 <sup>-9</sup>	Darcy velocity vector		
Storage coefficient (m <sup>-1</sup> )	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	(Ux,Uy) m s <sup>-1</sup>	(2 10 <sup>-7</sup> , 0)	(0, -4 10 <sup>-7</sup> )
Quartz (mol l <sup>-1</sup> of solution)	102.8	205.7	102.8			
Portlandite (mol l <sup>-1</sup> of solution)	0	30.2	0			
Initial pH	6.8	12.5	6.8			

**Tableau 6 : Propriétés du milieu poreux et des solutions injectées**

La réaction chimique entre la solution d'entrée contenant les oxalates (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>), et la portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>) conduit à la précipitation de l'oxalate de calcium selon l'équation :



Les profils d'évolution de différents paramètres (porosité, espèces formées ou dissoutes), obtenus avec ou sans prise en compte de la cinétique, sont représentés dans la Figure 33. On y voit l'évolution de la fraction volumique de l'oxalate de calcium, due à la décroissance dans le temps de la porosité. Cochebin et ses co-auteurs pensent que les résultats obtenus avec les codes montrent une bonne concordance, alors que les paramètres utilisés pour décrire la cinétique sont différents. Les valeurs des taux de réaction prises dans Hytec et Crunch ne sont pas égales. Cette différence est principalement liée à la loi de la surface réactive qui décrit le phénomène de précipitation/dissolution. En effet, dans Hytec, la surface est définie comme suit :

$$A_{bulk} = A_s * C \quad (36)$$

Avec :

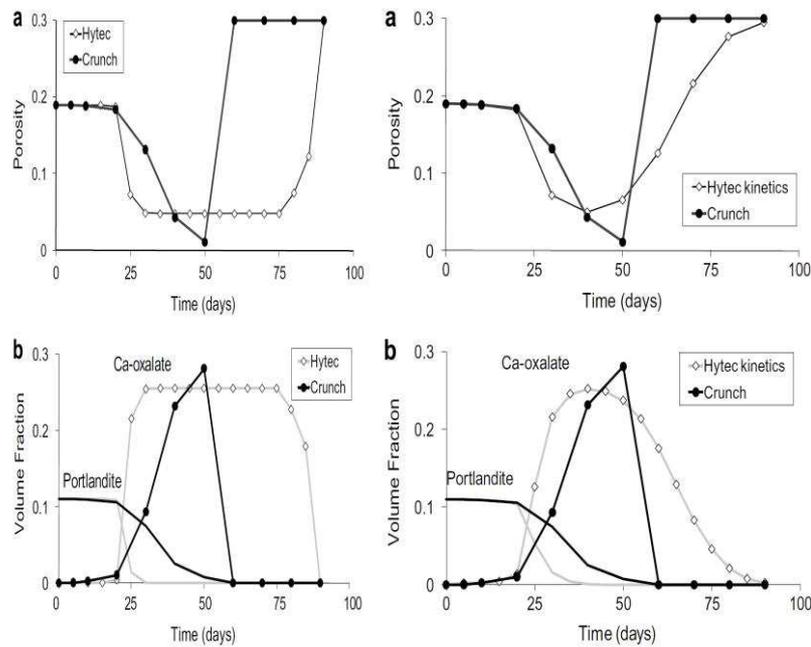
- C : La concentration de la particule (mol.l<sup>-1</sup>)
- A<sub>s</sub> : La surface spécifique initiale (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> de milieu poreux)
- A<sub>bulk</sub> : La surface volumique (m<sup>2</sup>.m<sup>-3</sup> de milieu poreux)

Tandis que dans Crunch, la surface est définie comme suit :

$$A_{bulk} = A_{bulk,0} * \left(\frac{w}{w_0}\right)^{2/3} \quad (37)$$

Avec :

- w<sub>0</sub> : La porosité initiale.
- w : La porosité.
- A<sub>bulk,0</sub> : La surface volumique initiale (m<sup>2</sup>.m<sup>-3</sup> de milieu poreux).
- A<sub>bulk</sub> : La surface volumique (m<sup>2</sup>.m<sup>-3</sup> de milieu poreux).



**Figure 33 : Evolution de la porosité et de la fraction volumique de l'oxalate de calcium formé et de la portlandite dissoute**

### 1.5.2.2 Transport diffusif

#### 1.5.2.2.1 Milieu inerte

1.5.2.2.1.1 CHAGNEAU *et al.* (2012)

#### ❖ Aspect expérimental

L'objectif de l'étude est d'investiguer la diffusion à travers différents milieux poreux inertes simplifiés (billes de silice, sable de mer purifié, céramique poreuse), et ce, lorsqu'intervient un processus de colmatage.

Dans un premier temps, les auteurs ont déterminé les propriétés de transport d'un traceur (porosité accessible, coefficient de diffusion effectif) associées aux différents milieux dans leur état initial. Ils ont ensuite suivi l'évolution de la porosité pour évaluer les effets sur le processus diffusif que peut entraîner une précipitation de célestite ( $\text{SrSO}_4$ ) ou de strontianite ( $\text{SrCO}_3$ ). Pour ce faire, les auteurs ont mis en œuvre différentes méthodes : traçage avec un traceur conservatif (HTO), visualisation du milieu poreux par tomographie de rayons X, et analyse post-mortem (Figure 34).

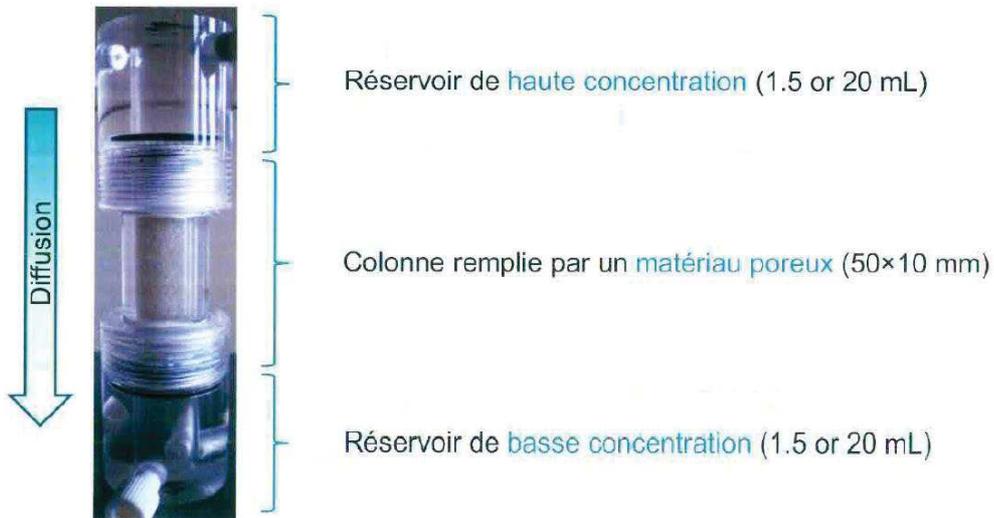


Figure 34 : Cellule de diffusion

❖ **Aspect numérique**

Une simulation prédictive à long terme à l'aide du code ToughReact consiste à reproduire les résultats expérimentaux pour calibrer le modèle. La sensibilité du modèle vis-à-vis de différents paramètres, comme le coefficient de cimentation, a été étudiée. Des simulations en tenant compte des valeurs allant de 0 à 3 ont été lancées. Les résultats montrent que le colmatage impacte le flux de HTO pour des durées d'expérience variant de 20 à 40 jours (Figure 35) et le cumul de HTO (Bq) diminue en augmentant le coefficient de cimentation.

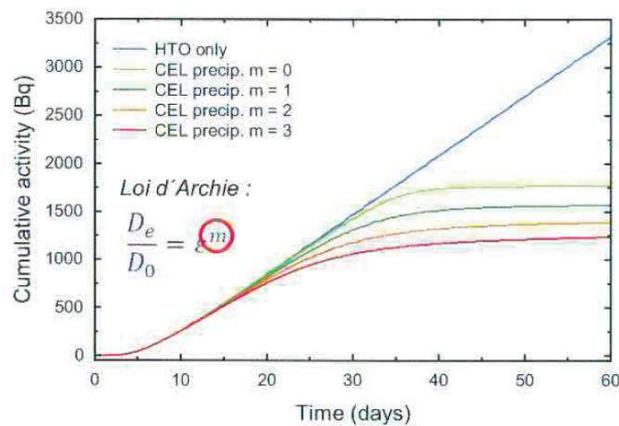


Figure 35 : Modèle développé en collaboration avec F. Claret et N. Marty (BRGM)

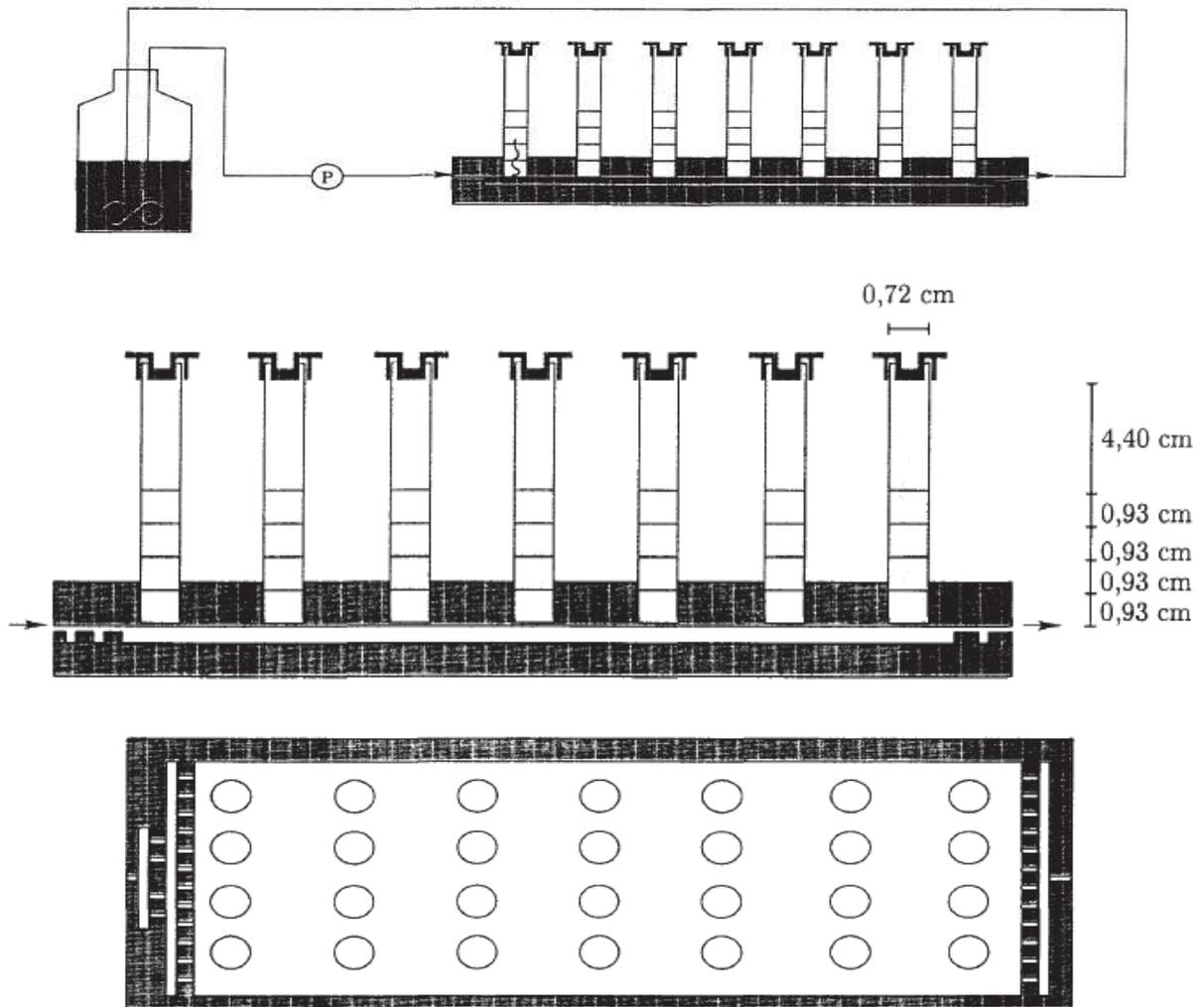
1.5.2.2.2 Milieu réactif

1.5.2.2.2.1 LAGNEAU (2000)

❖ **Aspect expérimental**

L'expérience CoMEDiE diffusive est destinée à observer le comportement d'un système composé de sable de Fontainebleau et de Portlandite soumis à l'attaque d'une solution acide de sulfate de zinc par diffusion et pouvant mener à une modification importante de la porosité.

Chaque expérience est constituée d'une série de tubes mis en contact avec la solution d'attaque qui est injectée dans une fine lame d'eau à la surface de laquelle vient affleurer l'ouverture des tubes. La solution d'attaque est recyclée après son passage dans le dispositif. Le système de fixation des tubes autorise des prélèvements sans qu'il soit nécessaire d'ouvrir le montage. En outre, les tubes sont prédécoupés, et des frittés ont été mis en place pour pouvoir isoler des échantillons de milieu poreux (Figure 36).



**Figure 36 : Schéma du montage expérimental de l'expérience CoMEDiE diffusive**

L'observation de sections du milieu après l'attaque a montré l'existence d'un front de dissolution de la Portlandite suivi par un front de précipitation de zincite ( $ZnO$ ) et de gypse ( $CaSO_4$ ).

Un traçage diffusif à l'uranine a été effectué afin de déterminer les coefficients de diffusion moyens dans la colonne et frittés de verre. Les mesures de coefficient de diffusion, bien qu'assez dispersées, montrent clairement une diminution tout au long l'expérience (Figure 37). Après cinq mois et demi d'attaque, le coefficient de diffusion de pore moyen sur 1 cm a baissé d'un facteur 3.

Le traçage diffusif n'a pas permis de mesurer les porosités obtenues dans le milieu dégradé. Par contre, l'observation qualitative de coupes au microscope montre que la porosité est largement réduite au cours du processus. En isolant le milieu dégradé, la porosité effective entre le milieu sain et le milieu dégradé diminue d'un facteur 30

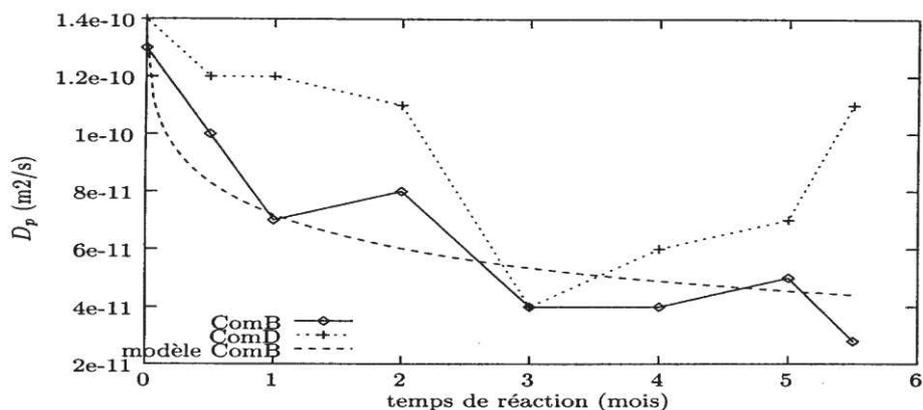


Figure 37 : Evolution du coefficient de diffusion de pore en fonction du temps

#### ❖ Aspect numérique

Les modélisations de l'expérience CoMEDiE diffusive, via Hytec montre un bon accord avec les phénomènes observés au cours de l'expérience : la dissolution de la portlandite qui se déplace vers l'intérieur de la colonne et la formation du gypse et de la zincite. grâce au calcium et aux hydroxydes libérés, d'une part, aux ions sulfate et zinc apportés depuis la solution extérieure, d'autre part.

La diminution de la porosité est présentée dans la Figure 38. La dissolution de la portlandite provoque l'augmentation de la porosité. Ensuite, cette dernière diminue due à la précipitation des minéraux secondaires. Une zone de « porosité ouverte » se déplace ainsi vers l'intérieur de la colonne : elle correspond à l'espace libre entre le front de dissolution de la portlandite et les fronts de précipitation du gypse et de la zincite.

Afin de reproduire les résultats expérimentaux, Lagneau a utilisé des coefficients de diffusion qui sont deux fois plus faibles que ceux qui ont été mesurés sachant que la marge d'incertitude sur le coefficient de diffusion reste élevée si on tient compte des difficultés expérimentales dans la mesure.

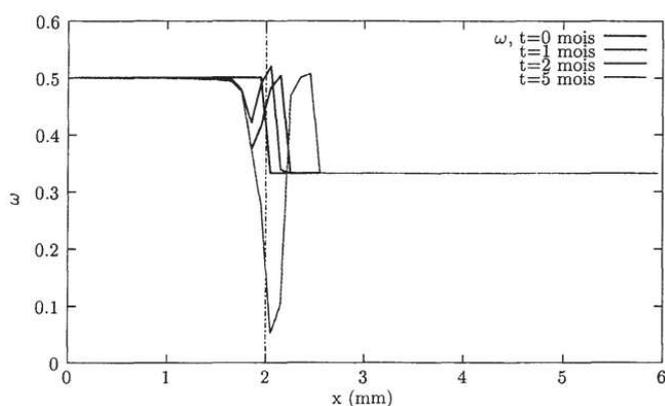
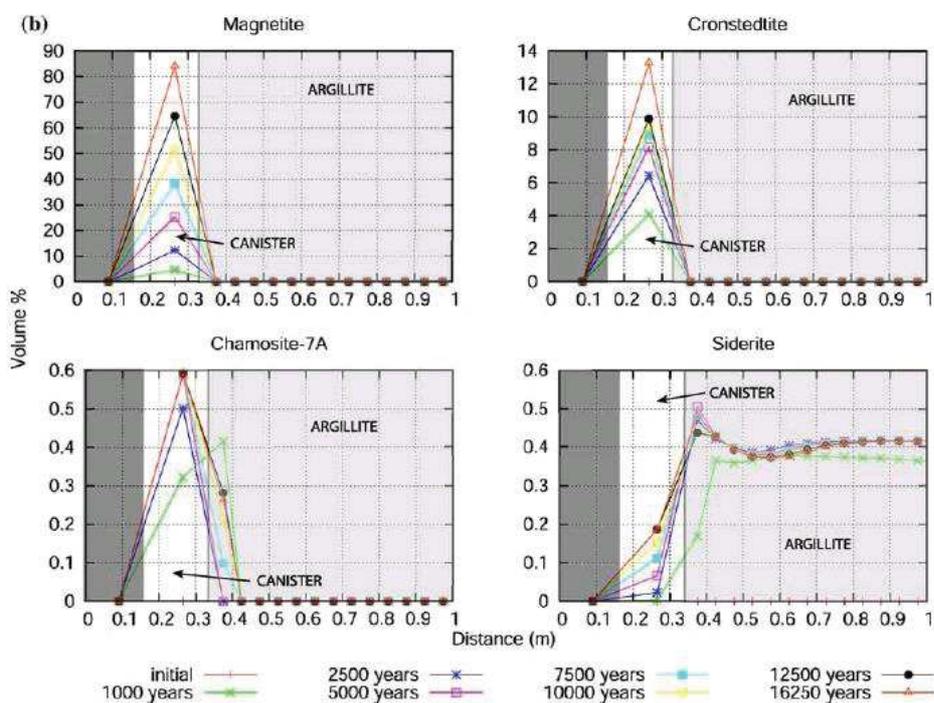


Figure 38 : Evolution de la porosité dans le milieu pour différents temps

1.5.2.2.2.2 BILDSTEIN et al. (2007) : numérique pur

Bildstein et ses co-auteurs se sont penchés sur la modélisation des interactions fer/argile en conditions géologiques profondes. Toutes les simulations sont réalisées avec le code de chimie transport CRUNCH. Le système étudié est représenté par une géométrie 1D. Le modèle se compose de trois zones : verre d'épaisseur 15 cm, d'acier d'épaisseur 7 cm et d'argilite 10 m. Les calculs ont été effectués à une température de 323 K, ce qui correspond à une valeur haute de la température au moment de l'altération du verre dans le contexte du stockage des déchets radioactifs de haute activité.

Les résultats de la simulation montrent que le fer issu de la corrosion est partiellement immobilisé par la précipitation de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et de sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ), les minéraux primaires ont été déstabilisés, de phases argileuses riches en fer de type serpentine (cronstedtite et berthierine) précipitent. Ceci conduit à la variation de la porosité et par la suite à la diminution au contact de l'acier due à la précipitation des oxydes de fer et à l'augmentation dans l'argile due à la dissolution des minéraux primaires (Figure 39).



**Figure 39 : distribution des produits de corrosion avant l'obstruction de la porosité à l'interface conteneur/argilite (Bildstein et al., 2007)**

Bildstein et ses co-auteurs ont étudié l'évolution des paramètres physico-chimiques tels que le pH. Ils observent une augmentation très rapide du pH en début de simulation puis une stabilisation à des valeurs situées entre 10 et 11. Sur la Figure 40, l'influence du colmatage de la porosité sur le pH est remarquable.

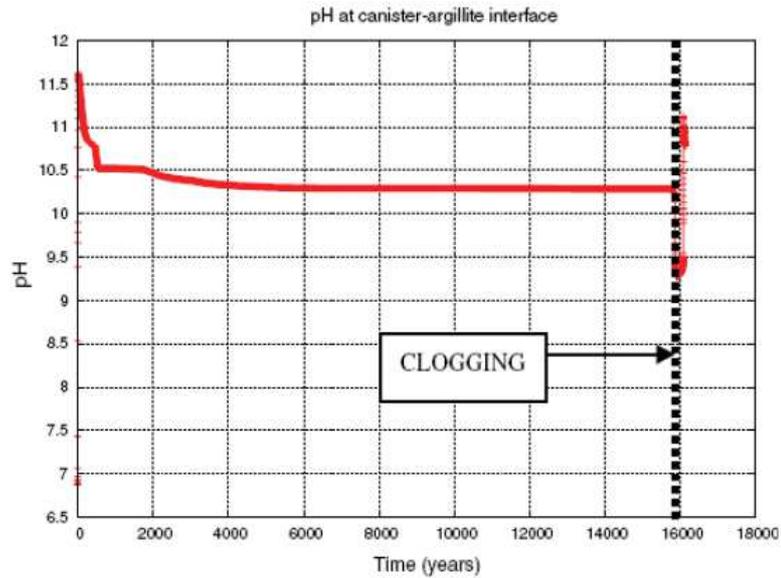


Figure 40 : évolution du pH à long terme (Bildstein et al., 2007)

Le tableau 7 ci-dessous présente un récapitulatif des principaux résultats relevés lors de notre étude bibliographique.

<b>Expérimental + modélisation</b>		
<b>Transport : Advectif</b>		
<b>Poreux : Inerte</b>		
<b>TARTAKOVSKY et al. (2008)</b>		
<b>Expérience</b>	<b>Résultats</b>	<b>Conclusions</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>Etude expérimentale</b></li> </ul> <p>Injection des deux solutions contenant <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math> et <math>\text{CaCl}_2</math> (respectivement) dans une cellule quasi 2D remplie de quartz.</p> <p><i>Colorant</i>: visualiser l'impact des précipitations sur la perméabilité transversale.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><b>Pore scale simulation</b></li> </ul> <p>Etude pour une large gamme de Peclet et Damkohler number</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><b>Continuum scale (Fortran)</b></li> </ul>	<p><i>Précipitation d'une couche de calcite centrée entre les solutions : 5 mm de largeur.</i></p> <p><i>Observation à l'œil nu de la couche de précipité.</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li><b>Pore scale simulation</b></li> </ul> <p>La largeur initiale du précipité augmente avec la diminution de Pe et / ou Da.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><b>Continuum scale</b></li> </ul> <p>Une étroite zone de précipitation avec une largeur uniforme de 1 cm est formée.</p> <p>La fraction volumique de la calcite diminue en s'éloignant du point d'injection.</p>	<p>Les concentrations des solutés n'ont pas été mesurées dans la cellule ou à la sortie.</p>

<u>KATZ et al. (2011)</u>		
<u>Expérience</u>	<u>Résultats</u>	<u>Conclusions</u>
<ul style="list-style-type: none"> <li><b><u>Etude expérimentale</u></b></li> </ul> <p><u>Homogène</u> :</p> <p><u>Cellule</u> : 25 cm×10 cm×0.8 cm</p> <p><u>Milieu poreux</u> : Billes de verre - 1 mm de diamètre</p> <p><u>Porosité</u> : 0,375</p> <p><u>Durée des expériences de transport réactif</u> : 60 h</p> <p>→ Injection du CaCl<sub>2</sub> et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en parallèle</p> <p><u>Hétérogène</u> :</p> <p><u>Porosité</u> : 0,375</p> <p><u>Sable</u> : la taille moyenne des grains - 0.532 mm</p> <p><u>Mesure des [Ca<sup>2+</sup>]</u>: méthode colorimétrique</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><b><u>Etude numérique</u></b></li> </ul> <p>code Bright : modélisation de la distribution du précipité.</p>	<p><i>Formation d'un front de précipité du carbonate de calcium.</i></p> <p><i>Augmentation de la concentration du calcium jusqu'à atteindre la concentration imposée au départ.</i></p> <p>→ Bon accord entre les simulations basées et les résultats expérimentaux</p>	<p>Les simulations reproduisent difficilement l'effet du colmatage. Ils sous estiment fortement le phénomène de colmatage et son influence sur la répartition des concentrations tout au long des expériences de transport réactif.</p> <p>→ Nécessité d'étude de l'effet de la taille de maille sur le colmatage et connaître l'épaisseur du précipité.</p>
<u>ZHANG et al. (2010) et DEHOFF (2010)</u>		
<u>Expérience</u>	<u>Résultats</u>	<u>Conclusions</u>
<p><u>Micromodèle</u> :</p> <p>Milieu poreux non réactif : diamètre de « grain » - 300 µm</p> <p>Pores du corps / gorge (180/35 µm)</p> <p>Porosité ~ 0,39</p> <p>→ Injection du carbonate de sodium et du chlorure de calcium</p>	<p><i>Formation d'une couche mince de calcium carbonate</i></p> <p><i>Diminution de l'épaisseur de la couche avec l'augmentation de la concentration des produits injectés.</i></p>	<p><i>La nécessité d'étude de l'effet de la concentration des réactifs en régime diffusif.</i></p> <p><i>Observer le précipité obtenu pour chaque concentration au MEB pour voir sa morphologie et sa taille</i></p>

<u>Poreux : Réactif</u>		
<u>LAGNEAU (2000)</u>		
<u>Expérience</u>	<u>Résultats</u>	<u>Conclusions</u>
<p><u>Comédie convective</u> :</p> <p>Attaque du milieu par une solution acide de sulfate de zinc</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li><b><u>Etude expérimentale</u></b></li> </ul> <p><i>Obtention d'un plateau pour la porosité</i></p> <p><i>Obtention d'un minimum pour la conductivité hydraulique</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li><b><u>Etude numérique</u></b></li> </ul> <p><i>Bonne reproduction par Hytec de la baisse de porosité</i></p> <p><i>Reste de la calcite dans la colonne qui tamponne le Ph</i></p>	<p>La nécessité de :</p> <p><i>Déterminer les paramètres de transport avant, pendant et après les réactions.</i></p> <p><i>Suivre la composition chimique des solutions</i></p> <p><i>Privilégier une configuration expérimentale n'autorisant qu'un seul type de réaction et n'impliquant qu'un seul minéral</i></p>

<u>COCHEPIN et al. (2008)</u>		
<u>Expérience</u>	<u>Résultats</u>	<u>Conclusions</u>
<u>Comparaison de Codes entre Hytec &amp; Crunch :</u> Q1 = Quartz (100 µm de diamètre) Q2 = Portlandite (1 µm de diamètre) + Quartz	<i>Réduction de la porosité.</i> <i>Augmentation du volume minéral d'oxalate de calcium.</i>	Résultats concordants mais problème sur prise en compte de la cinétique

<u>Transport : Diffusif</u>		
<u>Poreux : Inerte</u>		
<u>CHAGNEAU (2012)</u>		
<u>Expérience</u>	<u>Résultats</u>	<u>Conclusions</u>
Diffusion en milieux poreux inertes simplifiés (billes de silice, sable de mer purifié, céramique poreuse) Propriétés (porosité, diffusion) initiales du milieu Traceur conservatif (HTO) Tomographie de rayons X	<i>Toughreact: temps minimum pour voir les effets du colmatage sur De : 20-40 jours</i>	La nécessité d'étude de l'effet de coefficient de cimentation  → Etudier les limites de la loi d'Archie
<u>LAGNEAU (2000)</u>		
<u>Expérience</u>	<u>Résultats</u>	<u>Conclusions</u>
<u>Comédie diffusive</u> Attaque du milieu (sable de Fontainebleau + portlandite) par une solution acide de sulfate de zinc	<i>Formation d'un front de dissolution de la portlandite suivi par un front de précipitation de zincite et de gypse</i> <i>L'observation qualitative de coupes au microscope montre que la porosité est largement réduite au cours du processus</i> <i>Réduction des coefficients de diffusion</i>	La nécessité de :  <i>Déterminer les paramètres de transport avant, pendant et après les réactions.</i>  <i>Suivre la composition chimique des solutions</i>  <i>Privilégier une configuration expérimentale n'autorisant qu'un seul type de réaction (précipitation ou dissolution) et n'impliquant qu'un seul minéral</i>

<u>BILDSTEIN (2007)</u>		
<u>Expérience</u>	<u>Résultats</u>	<u>Conclusions</u>
<p>Modélisation des interactions fer/argile en conditions géologiques profondes</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>T = 50\text{ °C}</math></li> <li>• <math>t = 10000\text{ ans}</math></li> <li>• vitesse de corrosion = <math>4,3\mu\text{m/an}</math></li> <li>• Bentonite MX80</li> <li>• Base de données EQ3/EQ6</li> <li>• Outil de calcul : CRUNCH</li> </ul>	<p>Stabilisation du pH entre 10 et 11.</p> <p>Fer issu de la corrosion est partiellement immobilisée par la précipitation de magnétite et de sidérite.</p> <p>Déstabilisation de minéraux primaires et précipitation de phases argileuses riches en fer de type serpentine (cronstedtite et berthierine).</p> <p>Variation de la porosité -&gt; diminution au contact de l'acier due à la précipitation des oxydes de fer et augmentation dans l'argile due à la dissolution des minéraux primaires.</p>	<p>Le modèle prédit un colmatage limité à une maille.</p>

**Tableau 7 : Tableau récapitulatif de l'étude bibliographique**

### 1.5.3 CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans ce chapitre cherchant à faire un état de l'art des travaux portant sur l'étude des effets d'une modification de la porosité sur le transport, deux grands types d'étude ont été reportés. D'un côté, les études réalisées en régime advectif, et de l'autre, celles réalisées en régime diffusif pur.

Une sous-distinction a également été faite suivant que le matériau poreux était soit inerte soit lui-même réactif. Les milieux poreux étudiés sont soit de type micro-modèles (Zhang et al, 2010), soit des milieux quasi 2D (Tartakovsky et al, 2010 ; Katz et al, 2011), constitués d'un matériau granulaire homogène ou hétérogène. L'observation du colmatage se fait soit visuellement, soit par micro-tomographie X, voire à l'aide d'un spectrophotomètre Raman (Dehoff et al., 2010). Notons que ces observations restent qualitatives, les quantifications précises des précipités étant pourtant nécessaires pour valider les calculs numériques dans leur intégralité.

Dans ces études, la modélisation a été réalisée soit à l'échelle des pores soit avec des approches continues, et ce, avec des outils numériques dédiés, les codes couplés chimie-transport. Les codes les plus utilisés sont Hytec (Cochevin et al., 2008), Crunch, Flotran et Toughreact (Chagneau et al., 2012, Marty et al., 2009). Il apparaît que la prise en compte dans les simulations, des processus géochimiques qui conduiraient au colmatage ou à la dissolution du réseau poreux pose toujours des difficultés.

Ainsi, d'un code à un autre, on peut se rendre compte que la cinétique de précipitation/dissolution n'est pas traitée de manière identique et peut directement impacter les valeurs de porosité et de coefficients de diffusion. Ceci peut être dû à l'implantation de lois cinétiques différentes ou à l'imprécision du taux de réaction. C'est de là qu'apparaît la nécessité de réaliser des expériences quantitatives diffusives pouvant servir à calibrer les modèles numériques actuels (Kosakowski et al., 2009), d'autant que la majorité des expériences décrites dans la littérature sont réalisées dans des conditions d'advection.

Dans un premier temps, sur le plan expérimental, nous allons nous intéresser à des matériaux inertes puis à des matériaux eux-mêmes réactifs. En outre, en raison de l'importance de la quantification du précipité pour valider ou non les simulations, nous proposons de développer des expériences de diffusion durant lesquelles le colmatage serait suivi dans le temps.

Sur le plan numérique, il est proposé d'utiliser plusieurs codes, comme Hytec et Crunch afin d'estimer leur capacité à reproduire les données expérimentales. On peut en effet s'attendre à des résultats de simulation différents suivant les approches utilisées, comme la formulation de la loi empirique d'Archie, la façon dont sont prises en compte les lois cinétiques, la discrétisation en temps et en espace.

## 2 Matériels et méthodes

### 2.1 Matériels

Pour cette étude, nous nous sommes intéressés à différents types de matériaux :

- ceux correspondant à des milieux poreux « simples et inertes », comme le sable de Fontainebleau ou des frittés de verre,
- ceux représentant des milieux « poreux simples » pouvant être étudiés en tant que « matériaux inertes » ou « matériaux réactifs », comme la craie de Champagne,
- ceux se rapprochant des matériaux envisagés pour le stockage de déchets radioactifs en milieu géologique profond, comme les argilites de Tournemire.

#### 2.1.1 LE SABLE DE FONTAINEBLEAU

Le sable de Fontainebleau (sable REPO de référence RE-99039 fourni par le CEA/LECBA), dont la composition minéralogique est indiquée dans le Tableau 8 a été tamisé de manière à travailler sur des tailles de particule variant de 400 à 700  $\mu\text{m}$ .

Composition chimique	Pourcentage
$\text{SiO}_2$	> 97,5 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	< 0,17 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	< 1,2 %
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	< 1 %
$\text{CaO} + \text{MgO}$	< 0,1 %

Tableau 8 : Composition minéralogique du sable de Fontainebleau

Compacté dans la cellule, la porosité obtenue est alors égale à 58%. Elle est calculée selon cette formule :

$$w = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \quad (38)$$

Avec :

- $w$ : Porosité
- $\rho_s$  : Masse volumique réelle du sol et  $\rho_s = 2,7 \text{ g.cm}^{-3}$
- $\rho_d$  : Masse volumique sèche du sol. Elle est le rapport entre la masse sèche du sol et le volume total de sol.

#### 2.1.2 LES FRITTES DE VERRE

Les gammes de porosité des frittés de verre sont présentées dans le Tableau 9.

Porosité	Taille de pores ( $\mu\text{m}$ )
0	160 à 250
1	100 à 160
2	40 à 100
3	16 à 40
4	10 à 16
5	1,0 à 1,6

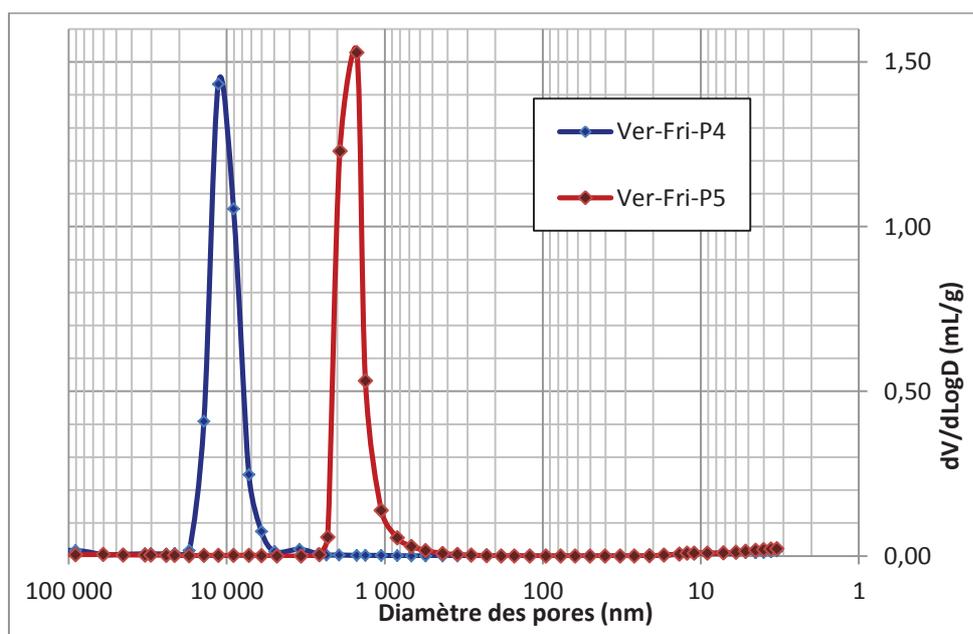
Tableau 9: Taille de pore correspondante à chaque gamme de porosité numérotée de 1 à 5

Les mesures par porosimétrie mercure réalisées au CEA/LECBA sur les frittés de verre ont permis de confirmer, pour chaque échantillon, la distribution de la taille de pores et de déterminer une valeur moyenne de la porosité. Le tableau 10 ci-dessous présente la porosité moyenne associée aux différents types de frittés.

Porosité	Porosité moyenne (%)
0	31.1
1	32.9
2	27.35
3	37.4
4	42.3
5	43.1

**Tableau 10 : Porosité totale moyenne associée à chaque gamme de porosité**

Les distributions de taille de pores obtenues pour les frittés de porosité 4 (P4) et de porosité 5 (P5) sont reportées dans la Figure 41. Les analyses réalisées par porosimétrie mercure montrent que la distribution de la taille des pores est centrée sur des valeurs situées entre 700 nm et 1000 nm pour les frittés de type P4 et 7000 nm et 12000 nm pour les frittés de type P5.



**Figure 41 : Distribution de la taille de pore des frittés de verre de type P4 et P5 déterminée par porosimétrie mercure au CEA/LECBA**

### 2.1.3 LE GRES

Le grès des USA, utilisé comme référence pour la caractérisation pétrophysique dans l'industrie pétrolière, a été choisi pour sa faible porosité (environ 15%) et la présence d'impuretés qui favorise la nucléation.

Les analyses réalisées par porosimétrie mercure montrent que la distribution de la taille des pores est centrée sur des valeurs situées entre 4 et 10  $\mu\text{m}$  (Figure 42).

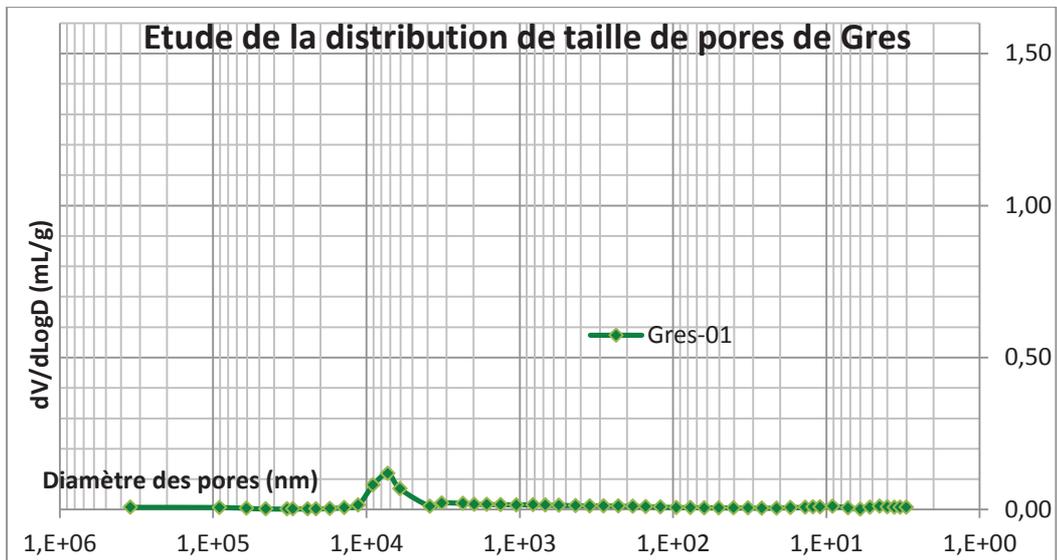


Figure 42 : Distribution de la taille de pores du grès déterminée par porosimétrie mercure au CEA/LECBA  
Le tableau 11 ci-dessous résume les caractéristiques physiques mesurées pour un échantillon de grès.

Caractéristiques Physiques	Grés
Porosité	14 à 15%
Perméabilité	100- 200 mDarcy
Taille des pores	4-10 $\mu\text{m}$

Tableau 11 : Caractéristiques physiques d'un échantillon de grès

## 2.1.4 LA CRAIE DE CHAMPAGNE

### 2.1.4.1 Origine et contexte géologique

Les échantillons de craie utilisés dans cette étude proviennent du nord-est de la France. Ils se caractérisent par une porosité de matrice assez élevée d'environ 45%. La formation calcaire dont ils sont issus appartient à l'aquifère de craie du bassin de Paris dans la région Champagne. Dans la zone étudiée, la nappe de craie est composée de trois couches stratigraphiques principales marquées C6 (Campanien, environ 83 Ma), C5 (Santonien, environ 86 Ma) et C4 (Haute-Coniacien, environ 89 Ma) (Figure 43).

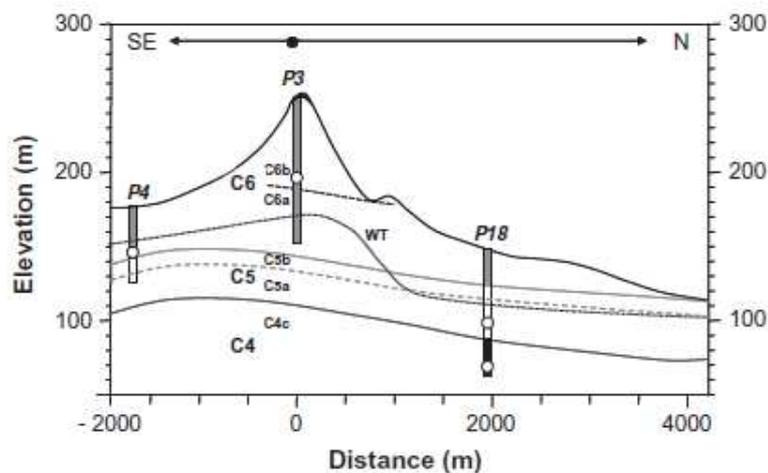


Figure 43 : Coupe géologique schématique de la nappe de craie dans la zone étudiée.  
Représentée en coupe transversale (Bourdon et al., 2009)

Pour cette étude, nous nous sommes intéressés à des échantillons de la couche C6 issue du Crétacé supérieur.

Cette couche a une épaisseur qui varie localement entre zéro et une centaine de mètres en fonction de l'étendue de l'érosion. Elle est subdivisée en plusieurs couches selon les biozones, à savoir la couche C6a (de 15 à 20 m visibles) et C6b (40 m d'épaisseur environ). Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à des échantillons provenant de la couche C6b, issus du forage P3 (85 mm de diamètre). Le Tableau 12 regroupe les principales caractéristiques mesurées pour ces échantillons.

Forage	P3-C6b
Gamme de profondeur (m, au-dessous de la surface du sol)	-53,00 ; -54,00
Gamme de profondeur (m, au-dessus du niveau de la mer)	196,45 ; 195,45
Age stratigraphique	Campanien inférieur
Observations	Craie jaunâtre sans fracture
Hétérogénéités minérales	Tâches de couleurs de rouille (taille submillimétrique)

**Tableau 12 : Caractéristiques des échantillons de craie issus du forage P3 (Descostes et al., 2012)**

Les échantillons utilisés pour nos expériences de diffusion ont été préparés selon un protocole spécifique. A l'aide d'une scie à fil, chaque carotte a été découpée en morceau d'environ 0,75 cm d'épaisseur, et chaque morceau a ensuite été façonné pour obtenir un disque de 3,5 cm de diamètre (Figure 44). Les échantillons ont été choisis de manière à éviter la présence de macro-fossile ou de macro-hétérogénéité.



**Figure 44 : Photo d'un échantillon de craie lors de sa découpe à la scie à fil (cellule C6)**

### 2.1.4.2 Microstructure

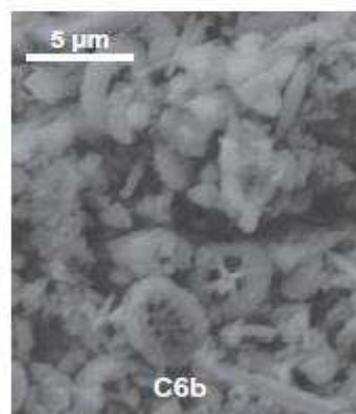
Les études réalisées précédemment par Descostes et al. (2012) sur différents échantillons de craie C6b ont permis de déterminer les valeurs de porosité calculées par teneur en eau gravimétrique ( $w_{H_2O}$ ) et par intrusion de mercure ( $w_{Hg}$ ). Les mesures de porosimétrie mercure réalisées sur deux échantillons de la couche C6b ont permis d'obtenir des valeurs de porosité homogènes (44,5% et 44,9%) et des valeurs de distribution de taille de pore similaires centrées sur 0,6  $\mu m$ .

Dans le but de caractériser la porosité de ces échantillons, des essais de diffusion traversante (through diffusion) du tritium (HTO), un radiotracteur de l'eau, ont également été réalisées. La valeur du coefficient de diffusion effectif du tritium ( $D_{e\ HTO}$ ) est égale à  $3,8 \pm 0,5 \cdot 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$  et la valeur de porosité accessible au tritium ( $w_{HTO}$ ) est égale à 45%. Le tableau 13 regroupe les valeurs de porosité des échantillons issus de la couche C6b obtenues à l'aide de ces différentes méthodes.

Craie	Echantillon	$w_{H_2O}$ (%)	$\approx w_{H_2O}$ (%)	$w_{Hg}$ (%)	$\approx w_{Hg}$ (%)	Taille de pores ( $\mu m$ )	$w_{HTO}$ (%)
C6b	1	45,3	$\approx 45$	44,5	$\approx 45$	0,67	$\approx 45$
	2	43,9		44,9		0,65	
	3	44,8					

**Tableau 13 : Valeurs de porosité des échantillons issus de la couche C6b obtenues par les différents tests (Descostes et al., 2012)**

Des observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB) ont été réalisées sur certains échantillons de craie de la couche C6b. Elles montrent la structure bien préservée des foraminifères qui constituent le matériau (Figure 45). Des analyses par Diffraction de Rayons X (DRX) confirment la présence majoritaire de calcite ainsi qu'une très faible quantité de quartz et de dolomite (Descostes et al., 2012).



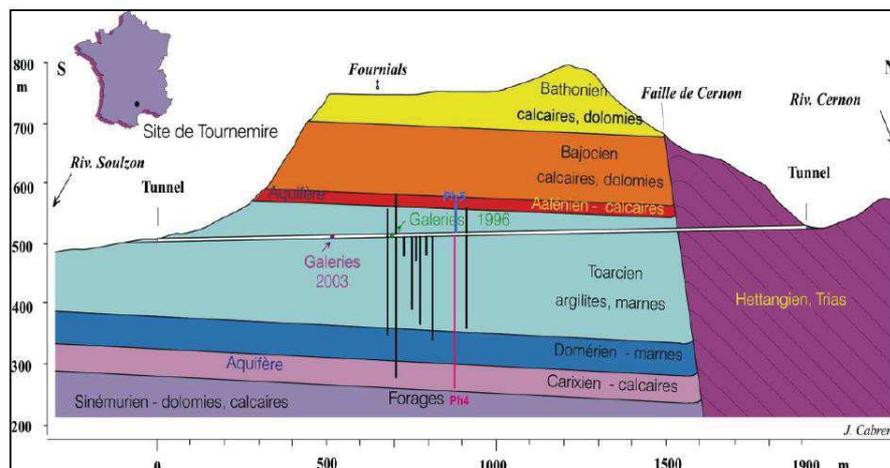
**Figure 45 : Vue de l'échantillon de craie C6b par imagerie MEB (électrons secondaires) avec 20 KV d'accélération (Descostes et al., 2012)**

## 2.1.5 L'ARGILITE DE TOURNEMIRE

### 2.1.5.1 Origine et contexte géologique

Les argilites de Tournemire sont semblables aux roches argileuses du Callovo-Oxfordien qui sont envisagées en tant que roche hôte pour accueillir une installation de stockage de déchets HA-MAVL. Elles présentent l'avantage d'avoir été largement étudiées par l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN) dans le cadre de ses missions d'appui technique à l'Autorité de Sécurité Nucléaire (ASN).

Le site de la Station Expérimentale de Tournemire (SET) est exploité par l'IRSN depuis 1988. La SET se situe sur la commune de Tournemire, en Aveyron, dans un ancien tunnel ferroviaire de 1885 m de long. Ce tunnel traverse une couche argileuse d'âge Toarcien-Domérien (180-190 Ma) d'environ 250 m d'épaisseur composée d'argilite et de marnes indurées des formations jurassiques du bassin des Grands Causses (Figure 46) (Cabrera *et al.* 2001 ; Patriarche *et al.* 2004).



**Figure 46 : Coupe géologique schématique du massif de Tournemire, situation du tunnel et du forage PH4**

### 2.1.5.2 Minéralogie et microstructure

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés à des échantillons d'argilite de Tournemire provenant du forage PH4, prélevés à environ 37 m sous le niveau du tunnel (Figure 46). Le tableau 14 donne la composition minéralogique de ces échantillons d'argilite du Toarcien supérieur, déterminée par la société ERM (Poitiers) en 2009.

Minéral		Proportion
Minéraux argileux (<2µm)	Illite	7 à 35%
	Illite / Smectite	6 à 37%
	Chlorite	1 à 7%
	Kaolinite	6 à 43%
Autres minéraux (>2µm)	Carbonates	11 à 20%
	Quartz	6 à 22%
	Pyrite	0 à 5%

**Tableau 14 : Composition minéralogique de l'argilite de Tournemire au niveau de l'échantillon PH4-3700 (ERM, 2009)**

Les analyses réalisées par porosimétrie mercure montrent que la porosité accessible par le mercure (pore dont le diamètre moyen est supérieur à 7,2 nm) ne représente que 30 à 60 % de la porosité totale (Savoye *et al.*, 2003).

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

Le tableau 15 récapitule les différents paramètres physico-chimiques mesurés pour l'argilite du Toarcien supérieur de Tournemire issus de Savoye *et al.* (2003), Altinier (2006), Wittebroodt et al. (2009), Frasca et al. (2011) et Berthe *et al.* (2012).

Paramètre physique	Toarcien supérieur
Teneur en eau pondérale (150°C)	2 à 5%
Force ionique	0,016 eq L <sup>-1</sup>
Porosité	14 à 18%
Porosité accessible au Hg	30 à 60%
Surface spécifique BET	17 à 22 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Capacité d'échange cationique	9 à 10 meq/100g
De // (HTO)	2,65.10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
De ⊥ (HTO)	0,75.10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
Conductivité hydraulique (K)	10 <sup>-14</sup> m.s <sup>-1</sup>

**Tableau 15 : Paramètres physico-chimiques de l'argilite du Toarcien Supérieur de Tournemire**

## 2.1.6 Tableau Récapitulatif

Le tableau 16 ci-dessous résume les matériaux utilisés dont la complexité est croissante et la distribution de tailles de pores est décroissante.

	Sable Compacté	Frittés de verre	Grès	Craie	Argilite de Tournemire
w <sub>t</sub>	58 %	37 ; 42 ; 43%	15%	45%	12%
Distribution de taille de pores	400-700 μm	16-40 μm 10-16 μm 1,0-1,6 μm	4-10 μm	0,65-0,67 μm	Distribution Bimodale entre μm et nm
Minéralogie	SiO <sub>2</sub> > 97%	SiO <sub>2</sub> ~ 100%	Maj. SiO <sub>2</sub>	Calcite > 97%	Minéraux argileux 50% Calcite 20% Quartz 20 % + ...

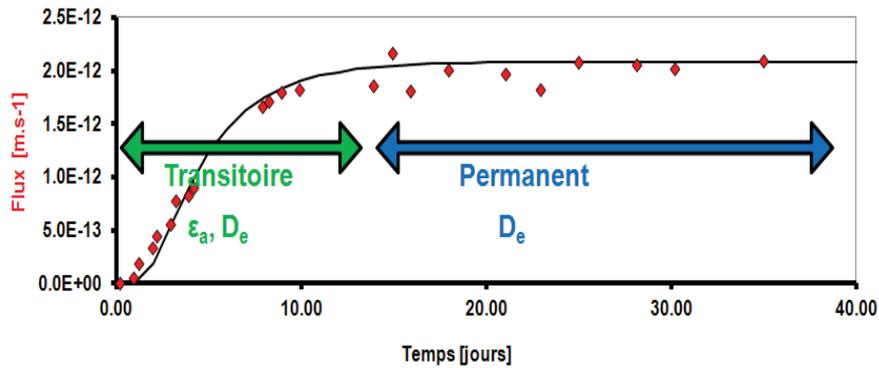
**Tableau 16 : Tableau récapitulatif des matériaux utilisés**

## 2.2 Approche expérimentale

### 2.2.1 PRINCIPE DES EXPERIENCES DE DIFFUSION TRAVERSANTE (THROUGH DIFFUSION)

Le principe de cette méthode repose sur l'étude de la diffusion d'un élément (radioactif ou non), au travers d'un échantillon poreux. Ce dernier est placé entre un réservoir amont contenant les traceurs d'intérêt et un réservoir aval n'en contenant pas. La différence de concentration en traceur, entre les réservoirs amont et aval, crée ainsi un gradient de concentration qui incite le traceur à diffuser à travers l'échantillon pour équilibrer les concentrations entre les deux réservoirs.

Le suivi régulier des concentrations en traceurs dans ces deux compartiments permet le calcul des flux et de la quantité cumulée de soluté ayant diffusée à travers l'échantillon. La Figure 47 présente un exemple d'évolution du flux d'un traceur ayant diffusé dans le réservoir aval au cours du temps.



**Figure 47 : Courbe type du flux d'un traceur obtenu dans le réservoir aval dans une expérience de diffusion traversante (Berthe, 2012)**

À partir des courbes de flux diffusif obtenus expérimentalement et par ajustement avec des modèles analytiques ou numériques, on peut estimer les paramètres de transport diffusif du traceur correspondants : la porosité accessible à la diffusion ( $w_a$ ) et le coefficient de diffusion effectif ( $D_e$ ) est déterminé sur la partie stationnaire de cette dernière.

La formule utilisée pour le calcul de ces paramètres est donnée par la seconde loi de Fick qui permet de décrire l'évolution de la concentration d'une espèce dans le temps et dans l'espace pour une diffusion 1D :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{w_a} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

(39)

Avec :

$C$  : la concentration de l'espèce en solution ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) ;

$w_a$  : la porosité accessible à la diffusion (%) ;

$x$  : la longueur de diffusion (m).

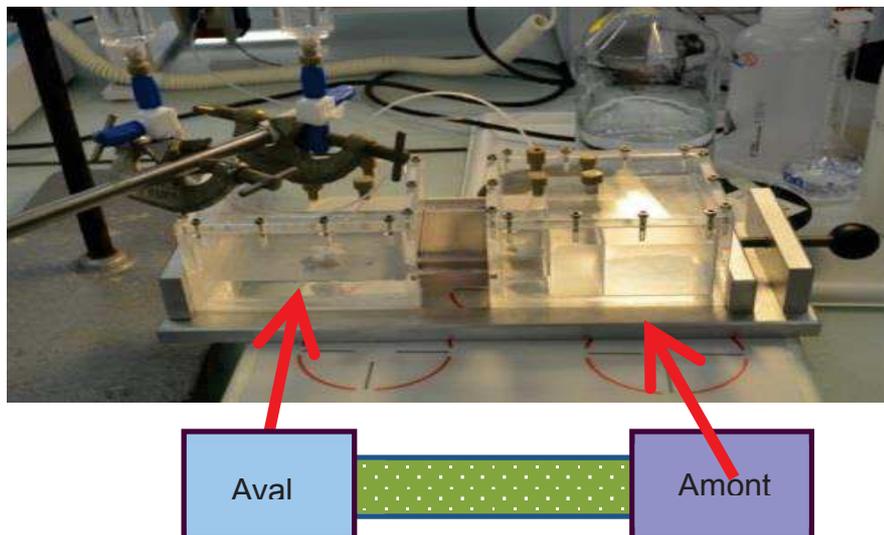
$D_e$  : le coefficient de diffusion effectif de l'espèce diffusante ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) qu'on peut l'exprimer en fonction du  $w_a$  et  $D_0$

Les conditions aux limites ne sont pas fixes. Les concentrations en amont et en aval sont laissés libres d'évoluer. A  $t=0$ , le réservoir amont contient un traceur de concentration  $C_0$  ( $\text{mol.m}^{-3}$  ou  $\text{Bq.m}^{-3}$ ). Par contre, l'échantillon de la craie et le réservoir aval ne contient aucun traceur. Pour  $t>0$ , la concentration du traceur dans le réservoir amont et aval en tenant compte des volumes prélevés sont calculés à partir d'une valeur de coefficient de diffusion de  $D_e$  et de la porosité en utilisant une solution analytique proposée par Didier Jean et al. (2004).

## 2.2.2 MONTAGES EXPERIMENTAUX

### 2.2.2.1 Montage adapté aux échantillons de sable et frittés de verre

Le premier dispositif expérimental utilisé dans cette étude est une cellule de diffusion traversante (cellule de « through diffusion ») modifiée. Elle est fabriquée en Plexiglass® (Figure 48).



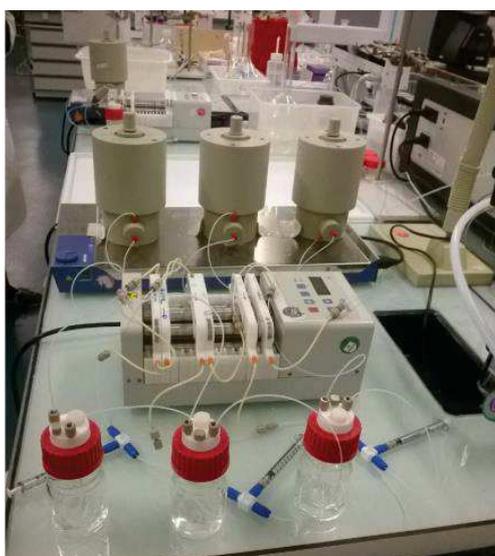
**Figure 48 : Photographie représentant une cellule de « through diffusion » modifiée**

Dans ce dispositif, l'échantillon poreux est pris en sandwich entre les deux compartiments amont et aval dont le volume est respectivement 300 et 150 ml. L'échantillon est caractérisé par une faible épaisseur de 0.8 cm. Sa longueur et sa largeur sont respectivement de 5 et 3 cm. L'étanchéité de l'ensemble est assurée par des joints et une colle de type Epoxy (Araldite®). Chaque compartiment est équipé d'une ouverture permettant des prélèvements. La forme quasi 2D de l'échantillon, ainsi que la transparence du corps de la cellule ont été dimensionnées de manière à permettre la visualisation d'un potentiel précipité.

#### **2.2.2.2 Montage adapté aux échantillons de grès et aux frittés de verre (les cellules verticales)**

Afin de limiter les phénomènes d'advection qui peuvent intervenir lorsque l'on étudie des milieux perméables comme les frittés de verre ou les échantillons de grès, nous avons été amené à développer un nouveau dispositif expérimental afin de réaliser de nouvelles expériences de diffusion sur ces matériaux.

Dans cette configuration, la cellule de diffusion est placée verticalement (le réservoir aval surplombe le réservoir amont) et le réservoir amont n'est pas sollicité durant l'expérience (seul le réservoir aval fait l'objet de prélèvements) (Figure 49). Les réservoirs amont sont reliés à des pompes dont le but est d'assurer le mélange entre une solution concentrée de chlorure de baryum et une solution de chlorure de sodium, au début de l'expérience.



**Figure 49 : Photographie représentant les cellules adaptées pour les frittés de verre**

### 2.2.2.3 Montage adapté aux échantillons de craie et aux argilites de Tournemire

La cellule de diffusion traversante utilisée dans notre étude est composée de deux réservoirs (amont et aval, de volume respectif 175 et 130 ml) en PPH (polypropylène homopolymère), d'un porte-échantillon en PPH, d'une grille de maintien en PEEK (polyetheretherketone) et de deux pores de prélèvement (Figure 50)

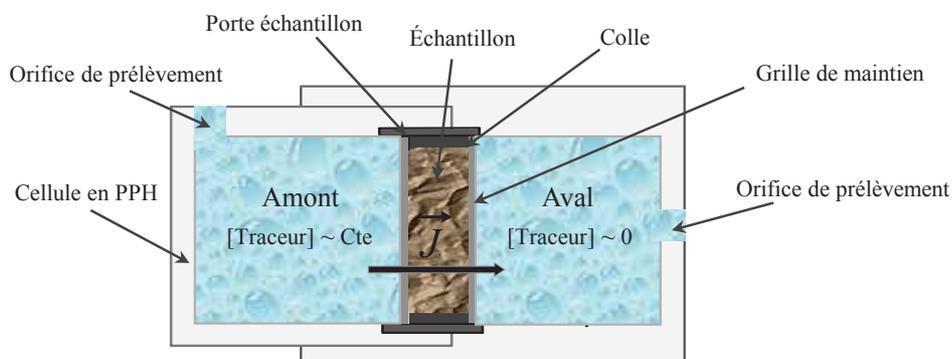


Figure 50 : Schéma d'une cellule de diffusion traversante

L'échantillon est maintenu dans le porte échantillon par collage (Sikadur 30, Sika, Suisse). Deux joints plats séparent les réservoirs et le porte échantillon afin d'assurer l'étanchéité (Figure 51). La cellule est quant à elle maintenue par vissage.

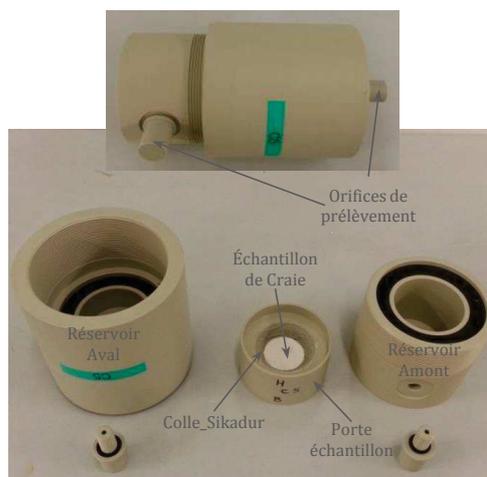


Figure 51 : Photographie d'une cellule de diffusion traversante

## 2.2.3 PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

### 2.2.3.1 Sable et frittés de verre (cellules horizontales)

#### ➤ Configuration Expérimentale

Dans un premier temps, la cellule a été soumise à une phase de mise à l'équilibre d'une durée de 7 jours. Cette mise à l'équilibre sert également de phase de re-saturation pour l'échantillon de sable. Les réservoirs sont remplis avec une solution saline de NaCl de concentration (300 mmol.L<sup>-1</sup>). Puis, le réservoir amont est marqué avec un traceur non radioactif, le deutérium (HDO) qui est un isotope stable de l'eau. On a choisi le HDO parce qu'il permet de s'affranchir des contraintes liés aux zones radiologiques. En parallèle, le compartiment aval reste

rempli avec la solution saline de même type mais ne contenant pas de traceur. Cette première phase de traçage a pour objectif de déterminer le comportement diffusif du traceur HDO au travers d'un « échantillon sain » (sans effet de dissolution/colmatage de la porosité).

Suite à ce premier traçage, nous avons effectué une phase de diffusion-en-dehors (out-diffusion) dans le but de faire diffuser hors de l'échantillon la totalité du traceur. Cette phase précède la seconde phase de traçage, dite traçage réactif, en ajoutant, en plus du NaCl et HDO, du CaCl<sub>2</sub> dans le réservoir amont et du Na<sub>2</sub>Ox dans le réservoir aval (Tableau 16). Ainsi, on peut tester l'impact d'un colmatage d'une partie de la porosité de l'échantillon liée à la précipitation d'oxalate de calcium (CaOx) sur le transport diffusif de l'HDO.

➤ Solution synthétique

Le Tableau 17 décrit la composition chimique des solutions synthétiques utilisées lors de l'expérience de diffusion réactive.

Espèces	Réservoir Amont	Milieu poreux	Réservoir Aval
Na <sup>+</sup> , mmol.L <sup>-1</sup>	300	300	500
Cl <sup>-</sup> , mmol.L <sup>-1</sup>	500	300	300
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , mmol.L <sup>-1</sup>	0	0	100
Ca <sup>2+</sup> , mmol.L <sup>-1</sup>	100	0	0
HDO, ‰ vs SMOW	+2000‰	-40‰	-40‰

**Tableau 17 : Compositions chimiques des solutions dans les différents compartiments au début de la phase de traçage réactif**

Les volumes prélevés régulièrement dans le réservoir amont et dans le réservoir aval sont de 0,1 mL.

### 2.2.3.2 Grès et frittés de verre (« cellules verticales »)

Durant cette partie, on a réalisé des expériences de diffusion impactées par des phénomènes de colmatage dus à la précipitation de barytine au sein des milieux poreux (frittés de verre et grès) afin :

- d'étudier l'impact de la taille des pores sur le transport réactif
- d'étudier l'effet de la concentration des réactifs sur le transport réactif

Pour ce faire, les matériaux (grès et frittés de verre) sont découpés à la scie à fil sous forme de disque de 38 mm de diamètre de 7 à 12 mm d'épaisseur. Le Tableau 18 ci-dessous résume les caractéristiques mesurées des différents échantillons choisis pour les expériences. Les échantillons du grès et des frittés de verre sont nommés P3, P4, P5, G20 et G50. Les notations sont correspondantes à :

- P3 : frittés de verre de porosité P3
- P4 : frittés de verre de porosité P4
- P5 : frittés de verre de porosité P5
- G20 : grès avec une précipitation de 20 mM
- G50 : grès avec une précipitation de 50 mM

	P3	P4	P5	G20	G50
<b>Diamètre (mm)</b>	Φ = 37,9	Φ = 37,9	Φ = 37,9	Φ = 37,9	Φ = 37,9
<b>Epaisseur (mm)</b>	e = 11,3mm	e = 11,7mm	e = 9,27mm	e = 10,1mm	e = 7mm

**Tableau 18 : Caractéristiques des échantillons de grès et des frittés de verre**

Par la suite, les échantillons sont maintenus entre les deux grilles de maintien, et collés au porte-échantillon à l'aide d'une colle époxy (colle SIKADUR, Sika, Suisse), puis séchés pendant une période de 48 h. Après la mise en place des cellules, une phase d'équilibration est nécessaire avant l'expérience de diffusion. Nous avons rempli les cellules de diffusion (P3, P4, P5 et G50) avec une solution de NaCl ( $200 \text{ mmol.L}^{-1}$ ). Les cellules sont ensuite laissées pour une période minimale d'une semaine. A la fin de la phase de mise à l'équilibre, on vide les compartiments amont et aval de ces cellules puis on les remplit avec une solution de NaCl ( $200 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) dopée avec du deutérium (HDO) pour déterminer son comportement diffusif à travers le matériau sain (sans dissolution/colmatage de la porosité).

Pour ces expériences, la cellule de diffusion est montée en « semi-dynamique ». Une pompe permet de faire circuler la solution en amont à une vitesse constante. Suite à ce premier traçage, nous effectuons une phase d'out-diffusion afin de rincer l'échantillon de la présence du traceur. Cette phase d'out-diffusion précède la seconde phase de traçage. Cette phase de traçage réactif a pour but de déterminer les paramètres de diffusion (coefficient de diffusion effectif et porosité accessible) après le colmatage. On vide les réservoirs amont et aval puis on fait circuler une solution concentrée de deutérium et  $\text{BaCl}_2$  avec la solution  $\text{NaCl}_2$  dans le réservoir amont afin d'avoir une concentration de  $50 \text{ mmol.L}^{-1}$  de baryum.

Puis on remplit le réservoir aval avec une solution de chlorure de sodium de concentration  $150 \text{ mmol.L}^{-1}$  non dopé en deutérium et qui contient  $50 \text{ mmol.L}^{-1}$  de sulfate. Les concentrations ont été choisies de telle sorte que la solution en aval soit moins dense que celle dans l'amont afin d'éviter les problèmes de gravité. Leurs compositions ont été vérifiées par le code phreeqC.

Espèces	Réservoir Amont	Milieu poreux	Réservoir Aval
$\text{Na}^+$ , $\text{mmol.L}^{-1}$	200	200	150
$\text{Cl}^-$ , $\text{mmol.L}^{-1}$	200	200	150
$\text{SO}_4^-$ , $\text{mmol.L}^{-1}$	0	0	50
$\text{Ba}^+$ , $\text{mmol.L}^{-1}$	50	0	0
HDO, ‰ vs SMOW	+2000‰	-40‰	-40‰

**Tableau 19 : Compositions chimiques des solutions dans les différents compartiments au début de la phase de traçage réactif (P3, P4, P5, G50)**

L'évolution des concentrations dans les compartiments amont et aval est suivie grâce à un prélèvement périodique. Le volume prélevé dans le réservoir aval est de 0.5 mL. Par contre, on a fait juste deux prélèvements en amont. Pour la cellule G20, les solutions réactives sont résumées dans le Tableau 20 :

Espèces	Réservoir Amont	Milieu poreux	Réservoir Aval
$\text{Na}^+$ , $\text{mmol.L}^{-1}$	300	300	200
$\text{Cl}^-$ , $\text{mmol.L}^{-1}$	300	300	200
$\text{SO}_4^-$ , $\text{mmol.L}^{-1}$	0	0	20
$\text{Ba}^+$ , $\text{mmol.L}^{-1}$	20	0	0
HDO, ‰ vs SMOW	+2000‰	-40‰	-40‰

**Tableau 20 : Compositions chimiques des solutions dans les différents compartiments au début de la phase de traçage réactif (G20)**

### 2.2.3.3 Craie et argilite de Tournemire

#### ➤ Configuration Expérimentale

Pour réaliser nos expériences de diffusion traversante sur des échantillons de craie et d'argilite de Tournemire dont la porosité est impactée par des phénomènes de dissolution/précipitation, trois configurations ont été investiguées :

- précipitation de gypse ( $\text{CaSO}_4$ ) ou de barytine ( $\text{BaSO}_4$ ) au sein du milieu poreux (cellules GP, BPI et BPA et cellule TRNM)
- dissolution de l'échantillon poreux de type craie par attaque acide (cellule CD).
- dissolution de l'échantillon poreux de type craie par attaque acide et précipitation de gypse en son sein (cellule CD§GP)

Pour ce faire, six cellules de diffusion traversant statiques ont été réalisées. Le tableau 21 présente un récapitulatif des différentes expériences réalisées précisant les matériaux étudiés et les conditions expérimentales appliquées pour les différentes cellules ainsi que les réactions produites au sein de chacune d'entre elles.

Nom / Cellule	Initialement	Avec colmatage et/ou dissolution
GP En inactif (HDO) Précipitation du gypse		$SO_4^{2-} + Ca^{2+} + 2H_2O \Rightarrow CaSO_4, 2H_2O_{(Gypse)}$
CD En inactif (HDO) Dissolution de la calcite		$CaCO_3_{(Calcite)} + H^+_{(aq)} \Rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + HCO_3^-_{(aq)}$
CD\$GP En inactif (HDO) Dissolution de la calcite et précipitation du gypse		$CaCO_3_{(Calcite)} + H^+ \Rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + HCO_3^-_{(aq)}$
BPI En inactif (HDO) Précipitation de la barytine		$SO_4^{2-}_{(aq)} + Ba^{2+}_{(aq)} \Rightarrow BaSO_4_{(s)}$
BPA En actif (HTO/133Ba) Précipitation de la barytine		$SO_4^{2-}_{(aq)} + Ba^{2+}_{(aq)} \Rightarrow BaSO_4_{(s)}$
TRNM En actif (HTO/36Cl) Précipitation de gypse		$SO_4^{2-} + Ca^{2+} + 2H_2O \Rightarrow CaSO_4, 2H_2O_{(gypse)}$

Tableau 21 : Récapitulatif des différentes expériences de diffusion traversante réalisées pour les échantillons de craie et d'argilite de Tournemire

Pour ces échantillons, nous n'avons pas réalisé de première série de traçage (sans dissolution/précipitation) permettant de déterminer les paramètres diffusifs du matériau sain car ces paramètres ont été obtenus lors d'études précédentes par Descostes et al. (2012) pour la craie et résultats IRSN pour l'argilite de Tournemire)

Dans un premier temps, une phase de saturation et de mise à l'équilibre est appliquée aux échantillons *via* leur mise en contact avec des solutions à l'équilibre chimique contenues dans les réservoirs amont et aval des cellules. A l'issue de cette phase, les solutions sont remplacées par des solutions contenant les réactifs et les traceurs de manière à lancer la première expérience de diffusion couplée aux processus de dissolution/précipitation. Une fois cette première phase de diffusion terminée, une phase d'out diffusion a été lancée. Après la première phase réactive, les cellules de diffusion GP, BPI et CD\$GP sont vidangées et les solutions marquées contenues dans les réservoirs sont remplacées par des solutions ne contenant pas de traceur. Par la suite, pour ces trois cellules, une deuxième expérience réactive a été effectuée en prenant en compte les concentrations finales issues de la première expérience réactive.

Les compositions chimiques des solutions synthétiques ont été déterminées précisément dans le but de limiter l'occurrence de perturbation chimique au sein de nos échantillons. Pour ce faire, les compositions chimiques des eaux ont été calculées avec le logiciel géochimique Phreeq-C afin que l'équilibre entre les solutions et les minéraux présents dans l'échantillon soit atteint. Les différentes solutions synthétiques utilisées pour ces expériences sont :

- ❖ les solutions d'équilibre de référence utilisées pour la phase d'équilibration chimique (Tableau 22)
- ❖ les solutions synthétiques utilisées pour la phase de diffusion traversante réactive (Tableau 23)
- ❖ les solutions synthétiques utilisées pour les 2<sup>èmes</sup> expériences de diffusion (phase d'out diffusion) (Tableau 24) pour les cellules de diffusion GP, BPI et CD\$GP.

Ions	Eau Craie mmol.L <sup>-1</sup>	Eau sans SO <sub>4</sub> Craie mmol.L <sup>-1</sup>	Eau Tournemire mmol.L <sup>-1</sup>
Na	159,40	159,40	139,83
K	-	-	3,20
Ca	20,62	20,62	11,60
Mg	0,07	0,07	9,37
Ba	-	-	-
Cl	200,20	200,20	166,57
SO <sub>4</sub>	0,10	-	8,80
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,39	0,39	0,58
P <sup>o</sup> CO <sub>2</sub>	10 <sup>-3,5</sup> atm	10 <sup>-3,5</sup> atm	10 <sup>-2,4</sup> atm
pH attendu	7,69	7,69	7,8

**Tableau 22 : Compositions chimiques des eaux à l'équilibre**

Pour déterminer les compositions des eaux synthétiques des argilites de Tournemire, on s'est basé sur les conclusions de la thèse de Benjamin Frasca (2011), en utilisant notamment le formalisme d'échange d'ions pour recalculer les concentrations en cations majeurs. Ensuite, des solutions synthétiques sans sulfates ont été recalculées pour les réservoirs amonts des cellules BPI et BPA qui contiennent du baryum, et ce, afin d'éviter la précipitation de sulfate de baryum au sein de ces réservoirs amonts.

Afin d'obtenir une solution acide pour les réservoirs amonts des cellules CD et CD§GP qui visent à étudier l'impact de la dissolution d'une partie des échantillons carbonatés sur le comportement diffusif des traceurs, une solution d'acide chlorhydrique ( $[HCl] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) a été ajoutée aux solutions synthétiques de ces réservoirs pour atteindre une valeur finale de pH proche de 1.

Pour la cellule CD, dont la configuration expérimentale mise en place vise à éviter toute re-précipitation au sein de l'échantillon, la solution en aval a la même composition chimique que la solution d'équilibre de référence utilisée pour la phase de saturation.

Les solutions préparées ont été, dans la mesure du possible, analysées par chromatographie ionique après interaction avec la roche pour vérifier que l'équilibre était atteint.

Ions	GP mmol/L		CD mmol/L		GP&CD mmol/L		BPI et BPA mmol/L		TRNM mmol/L	
	Amont	Aval								
Na	0,50	0,89	33,10	159,40	33,10	0,89	119,40	119,40	18,72	155,70
K	-	160,20	-	-	-	160,20	-	40,00	3,20	3,20
Ca	80,50	1,25	20,62	20,62	20,62	1,25	20,62	20,62	71,60	10,55
Mg	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	9,37	8,80
Ba	-	-	-	-	-	-	20,00	-	-	-
Cl	161,30	1,34	200,20	200,20	200,20	1,34	200,39	160,00	166,00	59,30
SO4	0,10	80,10	0,10	0,10	0,10	80,10	-	20,00	8,80	68,80
HCO3-	0,23	2,12	0,04	0,39	0,04	2,12	0,39	0,39	0,27	0,75
P°CO <sub>2</sub>	10 <sup>-3,5</sup> atm	10 <sup>-2,4</sup> atm	10 <sup>-2,4</sup> atm							
pH attendu	7,37	7,69	1	7,69	1	7,69	7,37	7,69	7,8	7,8

Tableau 23 : Compositions chimiques des solutions synthétiques utilisées lors des expériences de diffusion (1ère phase) traversante pour les échantillons de craie et d'argilite de Tournemire

Nous avons mesuré la composition chimique des solutions après 70 jours de diffusion traversante, et ce, pour préparer la phase d'out-diffusion pour les cellules GP, CD et GP§CD (Tableau 20).

Ions	GP		CD		GP § CD	
	mmol.L <sup>-1</sup>		mmol.L <sup>-1</sup>		mmol.L <sup>-1</sup>	
	Amont	Aval	Amont	Aval	Amont	Aval
Na	1,00	1,00	89,00	100,80	38,00	36,06
K	54,00	87,50	-	-	57,00	66,00
Ca	37,00	17,50	47,90	42,00	38,00	22,10
Mg	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Cl	102,00	65,44	183,85	183,85	128,14	102,40
SO <sub>4</sub>	13,00	28,60	0,10	0,10	21,00	21,50
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,00	1,00	0,89	0,89	1,00	1,00
P <sup>o</sup> CO <sub>2</sub>	10 <sup>-3,5</sup> atm					
pH attendu	6,8	7,11	6,11	6,19	6,33	6,49

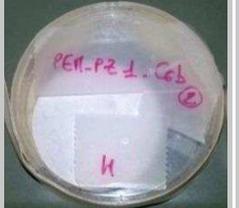
**Tableau 24 : Compositions des solutions synthétiques utilisées lors des 2èmes expériences de diffusion, déterminée par chromatographie ionique**

La préparation de toutes les solutions a été réalisée par ajout de sels de qualité analytique dans de l'eau déionisée (18,2 MΩ.cm<sup>-1</sup>).

En fin d'expérience, les cellules sont démantelées afin de pouvoir procéder à l'observation et à la caractérisation du matériau poreux, et ce, soit par microscopie électronique à balayage (MEB), soit par des techniques d'autoradiographie pour localiser, qualifier et quantifier les précipités

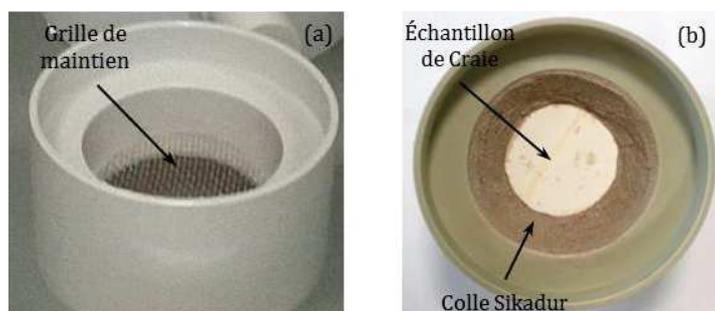
#### 2.2.3.3.1 Préparation des cellules de diffusion traversante statiques

Les échantillons utilisés dans cette étude ont été découpés puis ajustés par rapport au porte-échantillon des cellules. Leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 25 ci-dessous.

Cellules	CRAIE GP	CRAIE CD	CRAIE0 GP&CD	CRAIE BPI	CRAIE BPA	Argilite TRNM PH4-37m
Echantillons	PEM-PZ-1 C <sub>6b</sub> 	PEM-PZ-1 C <sub>6b</sub> 	PEM-PZ-1 C <sub>6b</sub> 	PEM-PZ-23 C <sub>6b</sub> 	PEM-PZ-23 C <sub>6b</sub> 	-
Diamètre (mm)	Φ = 34,965	Φ = 34.82	Φ = 35.11	Φ = 35,19	Φ = 33,34	Φ = 36
Epaisseur (mm)	e = 6,5	e = 6.27	e = 6.20	e = 7,13	e = 6,295	e ≈ 5,05
Masse (g)	m = 9,0304	m = 8.9137	m = 8.7661	m = 10,370	m = 8,135	-

**Tableau 25 : Récapitulatif des caractéristiques des échantillons étudiés**

Les cellules ont été minutieusement nettoyées avant leur utilisation pour limiter les pollutions chimiques ou microbiologiques. Elles ont été plongées dans une solution d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub> à 2%) et soumises à des ultrasons pendant 30 minutes avant d'être rincées à l'eau déionisée. Les joints ont été nettoyés avec de l'éthanol puis rincés à l'eau déionisée. Les échantillons ont ensuite été collés au porte-échantillon à l'aide d'une colle époxy (colle SIKADUR, Sika, Suisse) (Figure 52). Les ensembles ont ensuite été placés en cellule de diffusion.



**Figure 52 : Photographie d'un porte échantillon : vide et avec la grille de maintien (a) ; avec l'ensemble échantillon - Sikadur (b)**

#### 2.2.3.3.2 Phase de mise en équilibre

Cette phase permet d'atteindre l'équilibre chimique et de re-saturer l'échantillon en eau (Van Loon *et al.*, 2003a ; Wittebroodt *et al.*, 2012). Cette étape consiste à remplir les réservoirs des cellules de diffusion avec des solutions d'équilibres préparées en fonction des caractéristiques chimiques de l'échantillon. La durée de cette phase est fonction des propriétés de confinement du matériau. Ainsi, pour l'échantillon d'argilite de Tournemire, deux mois ont été nécessaires, tandis que pour l'échantillon de craie, qui présente une porosité plus importante et pour lequel le coefficient de diffusion de l'eau est 40 fois plus élevé, quelques jours suffisent.

#### 2.2.3.3.3 Phase de diffusion traversante réactive

A la fin de la phase de mise à l'équilibre, les compartiments amont et aval sont vidangés de leur solution respective, le compartiment amont est ensuite rempli avec une solution synthétique chargée en réactif (acide, calcium ou baryum) et dopée en traceurs (radioactifs ou stables), tandis que le compartiment aval est rempli avec une solution non dopée et, dans certains cas, chargée en réactif ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

L'évolution des activités et/ou des concentrations dans les compartiments amont et aval est suivie au moyen de prélèvements périodiques. Le volume de la solution prélevé est renouvelé après chaque prélèvement, soit par la solution synthétique non dopée (réservoir aval), soit par la solution dopée (réservoir amont). Notons que pour perturber le moins possible les réactions chimiques qui ont lieu au sein des cellules, les conditions aux limites sont laissées libres d'évoluer dans le temps. Ceci signifie qu'au cours du temps les concentrations en traceur diminuent dans le réservoir amont et augmentent dans le réservoir aval, empêchant l'application de la solution analytique donnée précédemment. Aussi, nous avons utilisé une solution semi-analytique déjà développée au sein du L3MR satisfaisant ces conditions, à l'aide du code MIED.

Pour certaines cellules, les concentrations en traceurs entre les deux réservoirs s'équilibrent par diffusion sur des périodes assez courtes (moins de deux mois) qui ne permettent pas d'observer l'impact des réactions chimiques de dissolution/précipitation sur les flux de traceurs étudiés. Pour ces cellules, il est alors nécessaire de réaliser une deuxième expérience de diffusion traversante dans le but de vérifier si ces réactions chimiques provoquant la dissolution ou le colmatage d'une partie de la porosité peuvent modifier les propriétés de confinement des échantillons sur de plus longues périodes.

Ainsi, à l'issue de la première phase de diffusion réactive, on procède à une phase de diffusion sortante (out-diffusion) durant 24h, et ce, afin de faire diffuser hors de l'échantillon la totalité du traceur (ici HDO) ayant pénétré au sein de l'échantillon au cours de la phase de diffusion réactive.

Pour ce faire, les compartiments amont et aval sont vidangés de leurs solutions et remplis avec des solutions synthétiques sans traceur. La composition chimique de ces solutions correspond à celle mesurée lors des derniers prélèvements de la première phase de diffusion, et ce, pour perturber le moins possible les échantillons (Tableau 19).

A l'issue de cette phase de diffusion sortante, on procède à la deuxième phase de diffusion réactive. Le réservoir amont est alors rempli avec la même solution synthétique que celle utilisée lors de la phase de diffusion sortante et dopé avec le même traceur que celui utilisé lors de la première phase de diffusion (ici HDO).

## 2.3 Méthodes analytiques

### 2.3.1 LES TRACEURS

#### 2.3.1.1 Traceur non radioactif, le deutérium (HDO)

Le deutérium ( $^2\text{H}$ ), noté D, est un isotope non radioactif de l'hydrogène qui se combine avec les molécules d'eau et diffuse en tant que traceur de l'eau sous forme de HDO.

Pour quantifier les teneurs en deutérium présent dans les réservoirs amont et aval, un spectrophotomètre laser a été utilisé dans cette étude. Les résultats de l'analyseur sont donnés en pour mille (‰).

La quantité de deutérium injectée dans le réservoir amont permet d'avoir un enrichissement de l'eau de l'ordre de +2000‰. Les deux réservoirs amont et aval ont été régulièrement échantillonnés. Les prises d'essai destinées aux analyses sont de 200  $\mu\text{L}$  pour les deux réservoirs.

Pour les calculs de flux de nos expériences, les résultats en ‰ doivent être exprimés en concentration ( $\text{mol.m}^{-3}$ ).

Le spectrophotomètre laser deutérium/oxygène-18 LGR-100 de Los Gatos Research (Cavity RingDown Spectroscopy) a été utilisé pour cette étude. Les résultats de l'analyseur correspondent au ratio isotopique hydrogène/deutérium normé par le ratio référence hydrogène/deutérium de l'eau de l'océan selon l'équation suivante :

$$\delta^2H = \left[ \frac{\frac{^2H}{^1H}_{\text{sample}}}{\frac{^2H}{^1H}_{\text{référence}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (40)$$

Avec le ratio  $^2\text{H}/^1\text{H}_{\text{référence}} = 155,76 \cdot 10^{-6}$  (-)

Toutes les eaux sont naturellement chargées en deutérium et cette valeur de  $\delta^2\text{H}$  dépend principalement de la situation géographique (situation par rapport à l'océan). A Paris, la valeur de  $\delta^2\text{H}$  est aux alentours de -40‰ (Hobson *et al*, 2004 ; Michard, 1989).

#### 2.3.1.2 Traceurs radioactifs, tritium (HTO), chlore-36 ( $^{36}\text{Cl}$ ) et baryum-133 ( $^{133}\text{Ba}^{2+}$ )

Les éléments radioactifs sont généralement utilisés en tant que traceurs dans les domaines médicaux et environnementaux car le rayonnement des particules radioactives est facilement détectable, même en petite quantité.

Le tritium est utilisé dans cette étude en tant que traceur de l'eau. En effet le tritium ( $^3\text{H}$ ), noté T, un isotope naturel de l'hydrogène, va se combiner avec les molécules d'eau pour diffuser sous la forme HTO. Sous cette forme, le tritium a alors accès à la même porosité qu'une molécule d'eau. Le tritium est un émetteur bêta.

Dans cette étude, la quantité de tritium injectée dans le réservoir amont est de l'ordre de 0,350 MBq via une injection de 60  $\mu\text{L}$  d'une source CERCA ELSB50.

Le chlore-36 est un des isotopes radioactifs du chlore. C'est un émetteur bêta qui se trouve sous forme de chlorure. De par sa charge négative, le chlore-36 ne va circuler dans les argilites qu'au travers de pores suffisamment larges, étant exclu des zones situées près de la surface des minéraux

argileux chargés négativement (phénomène d'exclusion anionique). Il est utilisé ici en tant que traceur des anions dans l'expérience testant un échantillon d'argilite de Tournemire (cellule TRNM).

Dans cette étude, la quantité de chlore-36 injectée en amont est de l'ordre de 0,250 MBq *via* une injection de 300 µL d'une source CERCA ELSB45, qui ont été dilués dans le volume du réservoir amont ( $V = 175$  mL) pour aboutir à une concentration d'environ 1429 Bq.mL<sup>-1</sup>.

Le baryum-133 n'existe pas sous forme naturelle dans l'environnement, c'est un produit d'activation à partir de réactions protons, neutrons respectivement du baryum-132 ou du césium-133. Il peut aussi être produit par filiation à partir du lanthane-133 (capture électronique). Le baryum-133 se mesure aisément par spectrométrie gamma en se basant sur ses principales émissions gamma ( $\gamma$ ).

Dans cette étude, la quantité de baryum-133 injectée en amont est de l'ordre de 0,1 MBq pour 250 µL d'une source CERCA ELSB45. A la différence de l'HTO et du Cl-36, le Ba-133 va nous servir à tracer un élément réactif, à savoir le baryum stable. Le suivi de la décroissance de son activité dans le réservoir amont va nous permettre d'estimer la quantité de barytine (BaSO<sub>4</sub>) qui s'est formée par précipitation au sein de l'échantillon. De plus, lors du démantèlement de l'échantillon, il est prévu de réaliser des profils d'activité de Ba-133 par autoradiographie, puis d'estimer l'activité de Ba-133 restant dans la roche.

Les deux compartiments sont régulièrement échantillonnés, le volume prélevé dans le réservoir amont varie entre 50 et 950 µL, suivant que la prise d'essai serve ou non à des analyses chimiques en complément des analyses radiochimiques. Le volume prélevé dans le réservoir aval est de 1 mL.

La mesure des activités en HTO et en Cl-36 des échantillons est réalisée par scintillation liquide (compteur Packard Tricarb 2500, USA), tandis que les analyses du Ba-133 sont réalisées par spectrométrie gamma (compteur gamma WIZARD, Perkin-Elmer, USA).

Dans le cas des traceurs radioactifs, l'équation de calcul du flux peut être déterminée directement avec l'activité mesurée dans chacun des réservoirs en Bq.m<sup>-3</sup>.

## 2.3.2 LE SUIVI CHIMIQUE DES SOLUTIONS DANS LES RESERVOIRS

### 2.3.2.1 La chromatographie ionique

La chromatographie ionique (chromatographie en phase liquide) est une méthode de séparation d'espèces ionisées ou ionisables présentes dans une phase liquide. Cette technique fait appel à un partage entre deux phases, l'une stationnaire sur laquelle se produit l'échange d'ion et l'autre, mobile, fournissant les ions à séparer. Cette technique a permis la détermination des concentrations en ions majeurs présents dans nos différentes solutions.

Dans la présente étude, deux types d'appareils ont été utilisés pour ces analyses par chromatographie ionique : un chromatographe Metrohm (Suisse) et un chromatographe Dionex.

Dans le cas des analyses réalisées avec le chromatographe Metrohm, les cations majeurs (Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et Na<sup>+</sup>) ont été séparés sur une colonne Metrohm C1 avec un éluant HNO<sub>3</sub> (50 mmol.L<sup>-1</sup>) à un débit de 0,6 mL.min<sup>-1</sup>. La détection des cations s'effectue à la sortie de colonne par conductimétrie.

Les anions majeurs (Cl<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ont été séparés sur une colonne Metrohm A-Sup-5 avec un éluant NaHCO<sub>3</sub>/ Na<sub>2</sub>HCO<sub>3</sub> (3,5 mmol.L<sup>-1</sup>) à un débit de 0,6 mL.min<sup>-1</sup>. La détection des anions s'effectue à la sortie de colonne par conductimétrie.

Pour les analyses effectuées avec le chromatographe Dionex, les cations ont été séparés sur une colonne DionexlonPac® CS12A avec un éluant MSA (Acide Méthane Sulfonique) à 20 mmol.L<sup>-1</sup> et à un débit de 1 mL.min<sup>-1</sup>. La détection des cations s'effectue à la sortie de la colonne par un conductimètre couplé à un auto-supprimeur CSRS®-ULTRA.

Les anions sont séparés sur une colonne DionexlonPac® AS14 avec un éluant NaOH (soude) à 16 mmol.L<sup>-1</sup> et à un débit de 1,2 mL.min<sup>-1</sup>. La détection des anions s'effectue à la sortie de la colonne par un conductimètre couplé à un auto-suppresseur ASRS®-ULTRA. La précision de mesure sur ces deux chromatographes est de 5%.

### 2.3.2.2 Suivi de masse et évolution du pH

Un suivi de masse des cellules inactives (cellules utilisant des traceurs non radioactifs) est réalisé avant et après chaque prise d'essais pour détecter d'éventuelles fuites.

La mesure du pH a été réalisée au moyen d'un pH-mètre (IonoMètre PHM240, Radiometer Analytical). Une calibration avant chaque prise de pH a été réalisée à 25°C avec 2 solutions tampons à pH = 7 et à pH = 4,01. Le but était de suivre l'évolution du pH sur ces cellules et surtout de contrôler l'acidité des solutions contenues en amont de la cellule CD et CD§GP.

### 2.3.2.3 Alcalinité

L'alcalinité a été mesurée par spectrophotométrie U.V., grâce au protocole élaboré d'après Sarazin et al. (1999). Une gamme étalon est préparée à partir d'une solution mère de carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) à 30 mmol.L<sup>-1</sup>. La solution dosante (colorante) est un mélange d'acide formique (HCOOH) à 0,1 mmol.L<sup>-1</sup> et de bleu de bromophénol (BBP) à 0,5 g.L<sup>-1</sup>.

La solution titrante (acide) va colorer la solution à étudier (gamme étalon et échantillons) selon sa teneur en carbonate (du jaune au bleu). Le spectrophotomètre UV-vis VARIAN® Cary 500 va enregistrer l'absorbance des solutions colorées à une longueur d'onde de 591 nm.

L'exploitation des spectres d'absorption (gamme étalon et échantillons) permet la détermination de la teneur en carbonate à plus ou moins 5%.

## 2.4 Les analyses post-mortem

L'utilisation d'un Microscope Electronique à Balayage couplé à une microsonde électronique (MEB-EDS) permet :

- de connaître la morphologie cristalline des échantillons,
- de mesurer les épaisseurs dégradées (dissoutes par l'acide),
- d'identifier les enrichissements et les appauvrissements ioniques, et de réaliser des profils élémentaires au sein de l'échantillon,
- d'identifier les minéraux en présence.

Les observations ont été réalisées sur des coupes d'échantillon afin de visualiser un éventuel front de précipitation. Les échantillons ont été préalablement plongés dans un bain d'isopropanol pour remplacer la solution aqueuse sans dissoudre les minéraux néo-formés puis ils ont été séchés à 60°C sous vide, coupés à la scie à fil et enfin enrésinés dans certains cas et polis. La tranche à observer a été métallisée au carbone.

Les observations MEB ont été réalisées au centre IRSN de Fontenay aux Roses grâce à un microscope à balayage Hitachi, avec une distance de travail comprise entre 7,5 mm et 18 mm et pour une tension de 20 kV.

### 3 Résultats Expérimentaux

#### 3.1 Cellule Plexiglass Avec Sable et Frittés de verre

##### 3.1.1 EVOLUTION DES PARAMETRES DE TRANSPORT DIFFUSIF

Pour cette étude, on a utilisé une cellule Plexiglass avec du sable et une autre cellule avec des Frittés de verre de type P1 dont la valeur moyenne de la porosité et la distribution de la taille de pores sont décrites dans le paragraphe 2.1.2. Le coefficient de diffusion effectif  $D_e$  du deutérium est de  $9.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .

Le Tableau 26 ci-dessous présente les paramètres de transport diffusif (coefficient de diffusion et porosité) du deutérium associés aux matériaux sains (sable et Frittés de verre) sans colmatage.

Paramètre de transport	Sable	Frittés de verre
Porosité	0.58	0,33
Coefficient de diffusion	$9.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	$9.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
Distribution de la taille des pores		100 à 160 $\mu\text{m}$

Tableau 26 : Paramètres de transport diffusif d'HDO associés au matériau sain (sable et frittés de verre)

Pour la cellule Plexiglas avec du sable, la Figure 53 présente les flux normés d'HDO déterminés avant et pendant l'expérience de colmatage dans le réservoir aval (flux aval normé par l'activité du réservoir amont) ainsi que leurs modélisations obtenues à l'aide du code MIED. Les résultats des courbes de flux normés nous permettent de remarquer qu'avant le colmatage la valeur de coefficient de diffusion de l'HDO est égale à  $9.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Par la suite, le flux de l'HDO semble rapidement impacté par le colmatage. Il commence à diminuer jusqu'à  $5.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  après un jour mais ne tend pas vers zéro après 15 jours d'expérience.

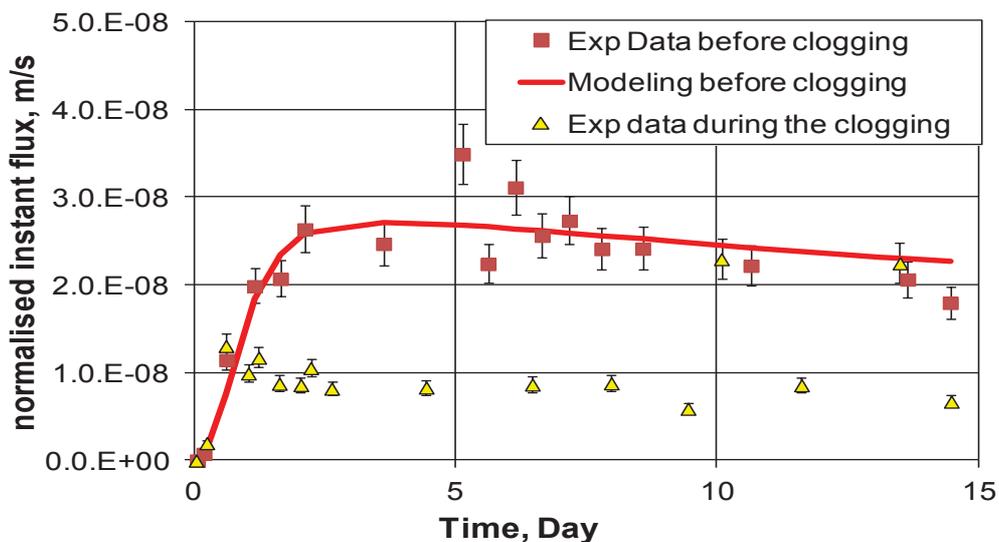


Figure 53 : Flux normés d'HDO avant et pendant l'expérience de colmatage dans le sable

Pour le fritté de verre P1 (**Error! Reference source not found.**figure 54), les courbes des flux d'HDO montrent que durant l'expérience dite réactive, il n'y a pas d'impact significatif du colmatage sur le flux d'HDO, et ce, même après 50 jours. De plus, on peut noter que le signal du flux est très bruité.

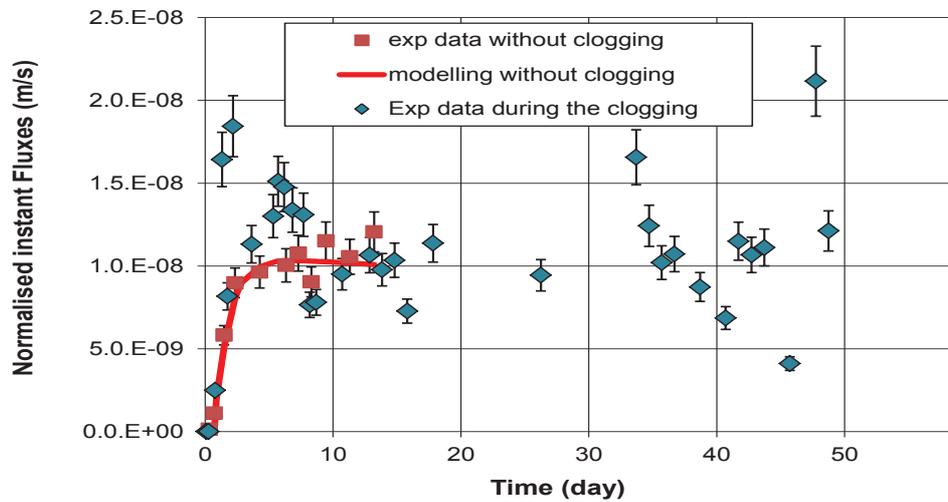


Figure 54 : Flux normé de HDO (fritté de verre)

### 3.1.2 ANALYSES POST-MORTEM

Les observations au Microscope Electronique à Balayage réalisées sur une coupe de l'échantillon sable (préalablement enrobé dans de la résine) révèlent que des précipités d'oxalate de calcium (rouge) sont localisés à la surface des grains de quartz (bleu) (Figure 55).

Mais les pores ne sont pas totalement remplis, suggérant un colmatage partiel. De plus, aucun front de précipitation n'a été observé.

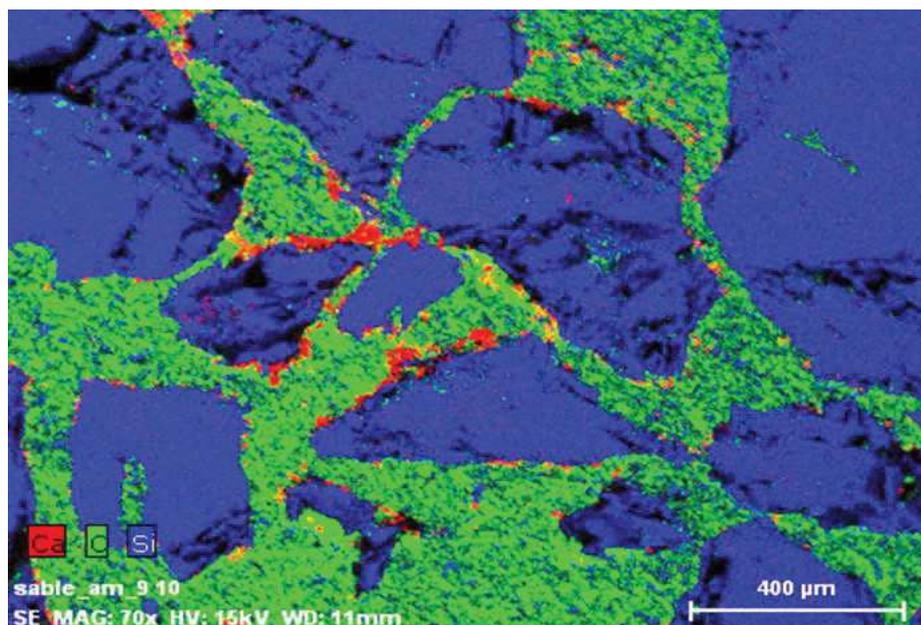
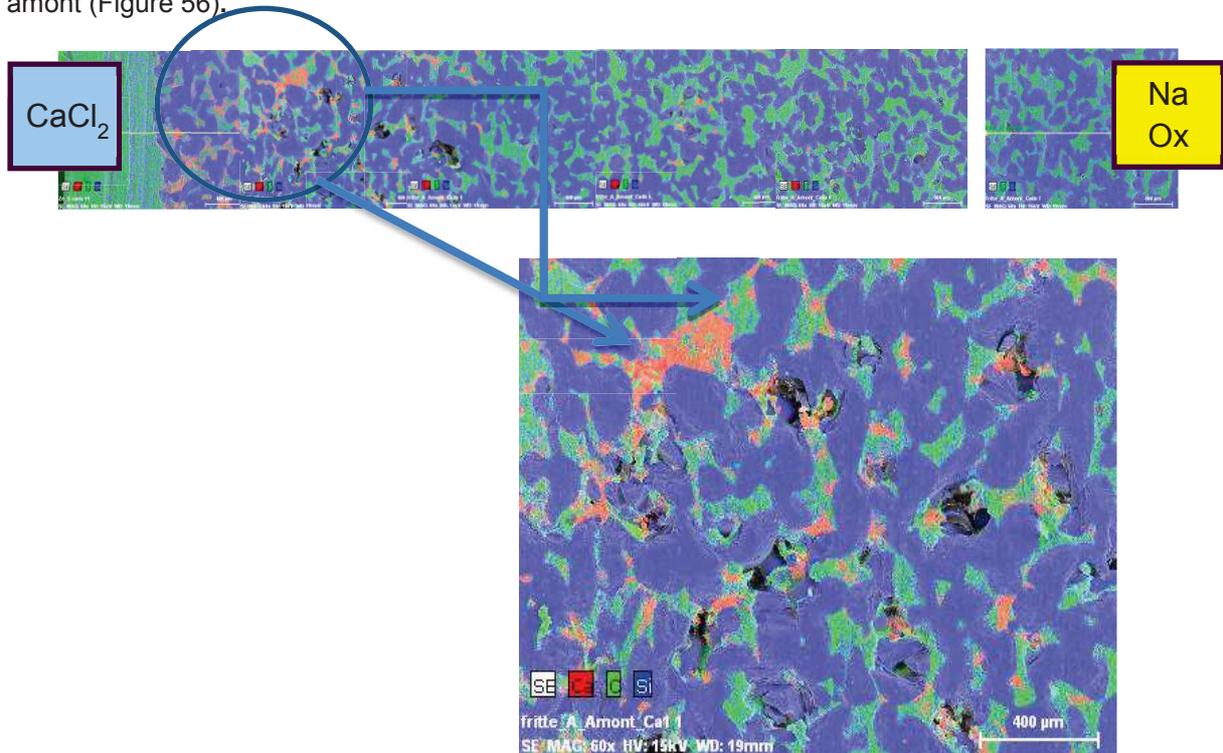


Figure 55 : Observations MEB (cellule de sable compacté)

La coupe de l'échantillon du fritté de verre présentée ci-dessus permet de mettre en évidence l'évolution de la distribution des précipités d'oxalate de calcium du côté amont (ou il y a la source de  $\text{CaCl}_2$ ) vers l'aval (ou il y a la source de  $\text{Na}_2\text{Ox}$ ). Ces observations indiquent que les précipités sont très dispersés dans le milieu poreux avec une tendance à se localiser plus du côté amont (Figure 56).



**Figure 56 : Observations MEB (frittés verre)**

Quoi qu'il en soit, l'analyse de ces deux milieux poreux après « réaction » ne montre pas de front net de précipitation, suggérant l'occurrence de possibles artefacts expérimentaux.

Il pourrait s'agir d'artefacts liés à la préparation des lames pour le MEB, avec une dispersion des précipités lors de l'intrusion de la résine, ou aussi d'artefacts ayant perturbés le régime diffusif pur recherché *via* des mouvements de solution entre l'amont et l'aval, notamment lors des prélèvements.

### 3.2 Les cellules verticales pour frittés de verre et échantillon de grès

#### 3.2.1 EVOLUTION DES PARAMETRES DE TRANSPORT DIFFUSIF

Une première série d'expériences de through-diffusion, ou diffusion-à-travers, adaptées aux matériaux perméables a été réalisée au cours de cette étude pour estimer les paramètres de diffusion du deutérium au sein des deux matériaux sains : frittés de verre et grès (Tableau 27).

Les figures suivantes (Figure 57, Figure 58, Figure 59) présentent les cumuls avals et les flux ainsi que leurs modélisations respectives réalisées pour les échantillons des frittés de verre P3, P4, P5 (avant colmatage) pour le traceur conservatif HDO.

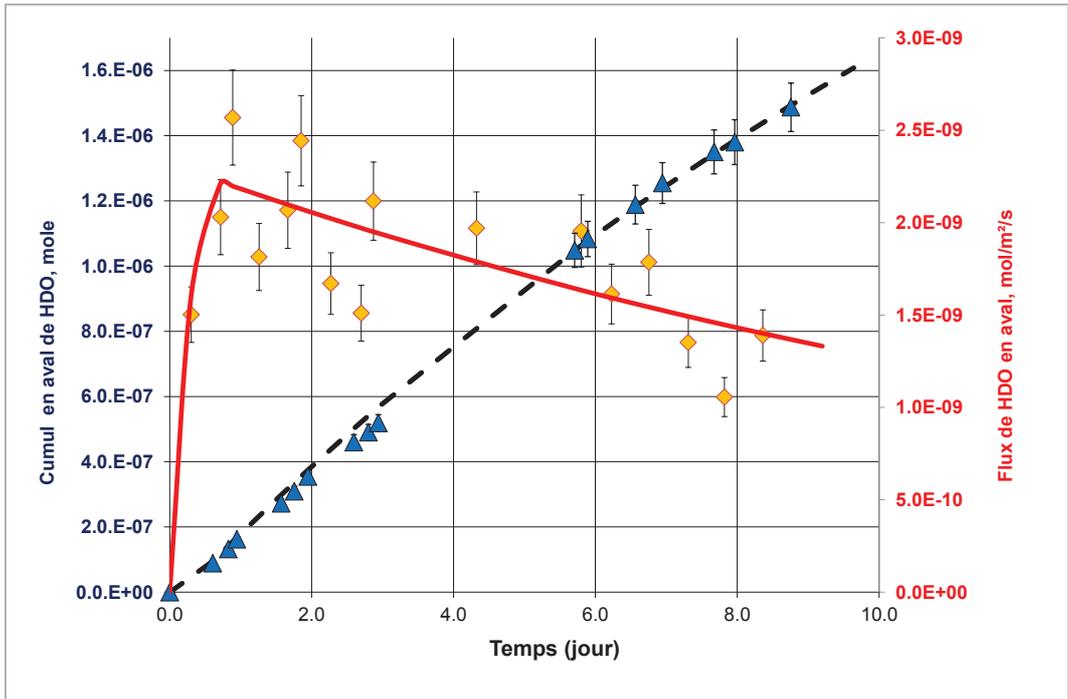


Figure 57 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule fritté P3 (avant colmatage) et simulations MIED associées

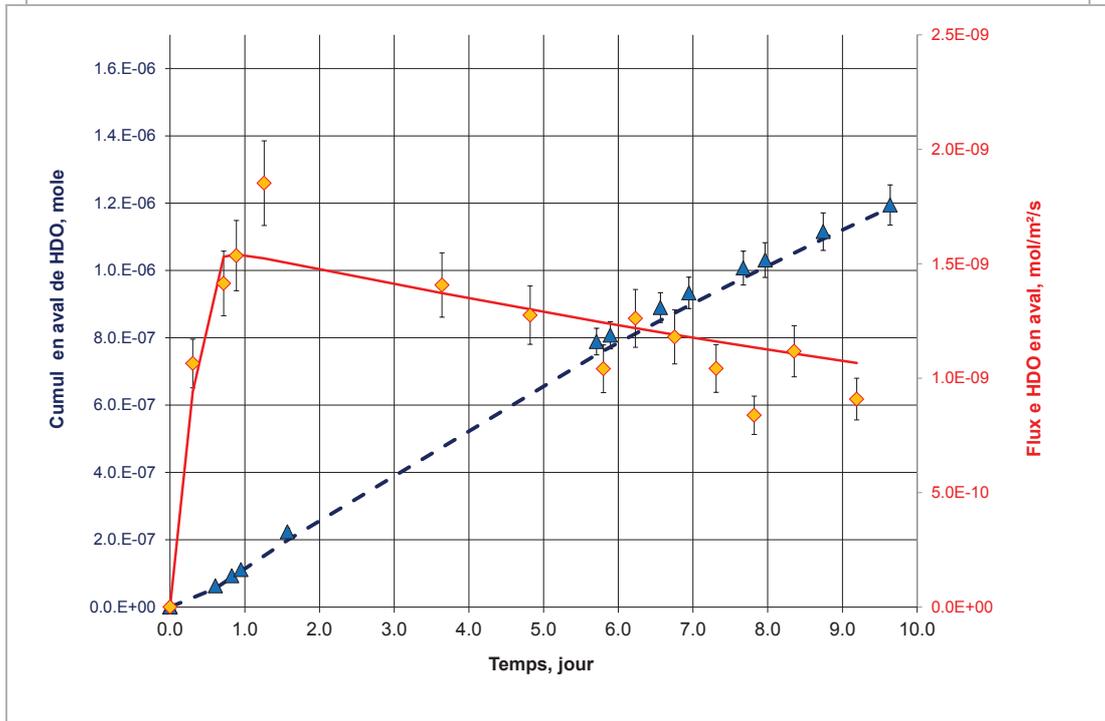


Figure 58 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule fritté P4 (avant colmatage) et simulations MIED associées

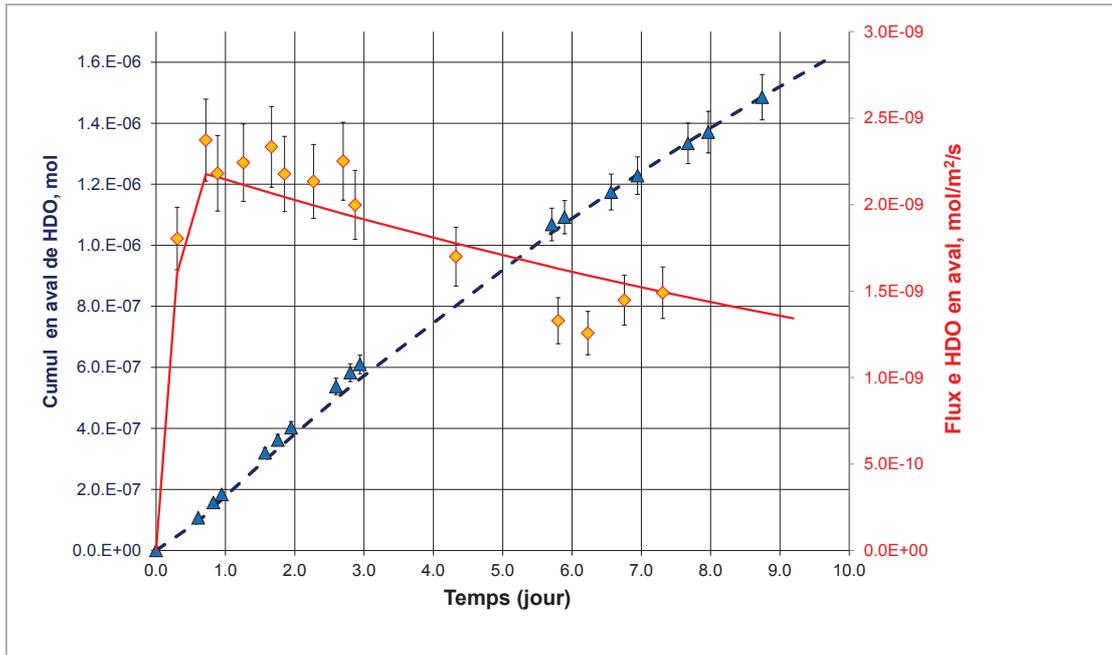


Figure 59 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule fritté P5 (avant colmatage) et simulations MIED associées

La Figure 60 présente le cumul aval et le flux ainsi que leurs modélisations réalisées pour la cellule de grès G20 (avant colmatage) pour le traceur conservatif HDO.

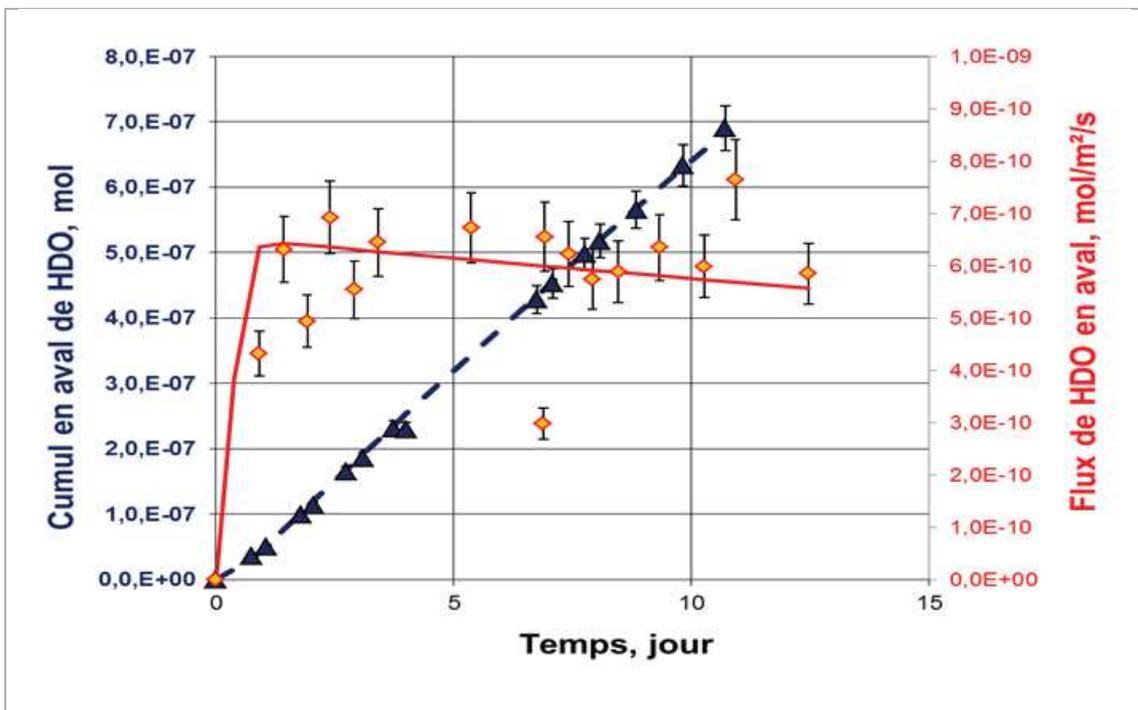


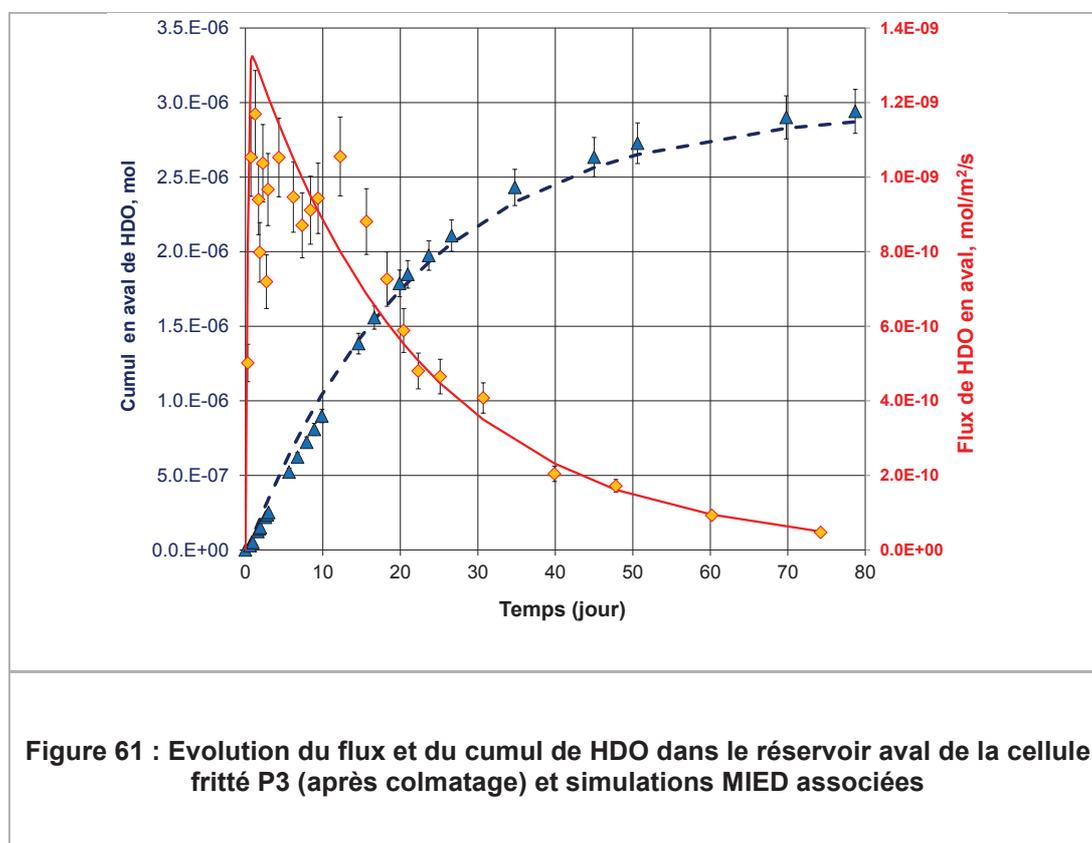
Figure 60 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule grès 20 mmol.L<sup>-1</sup> (avant colmatage) et simulations MIED associées

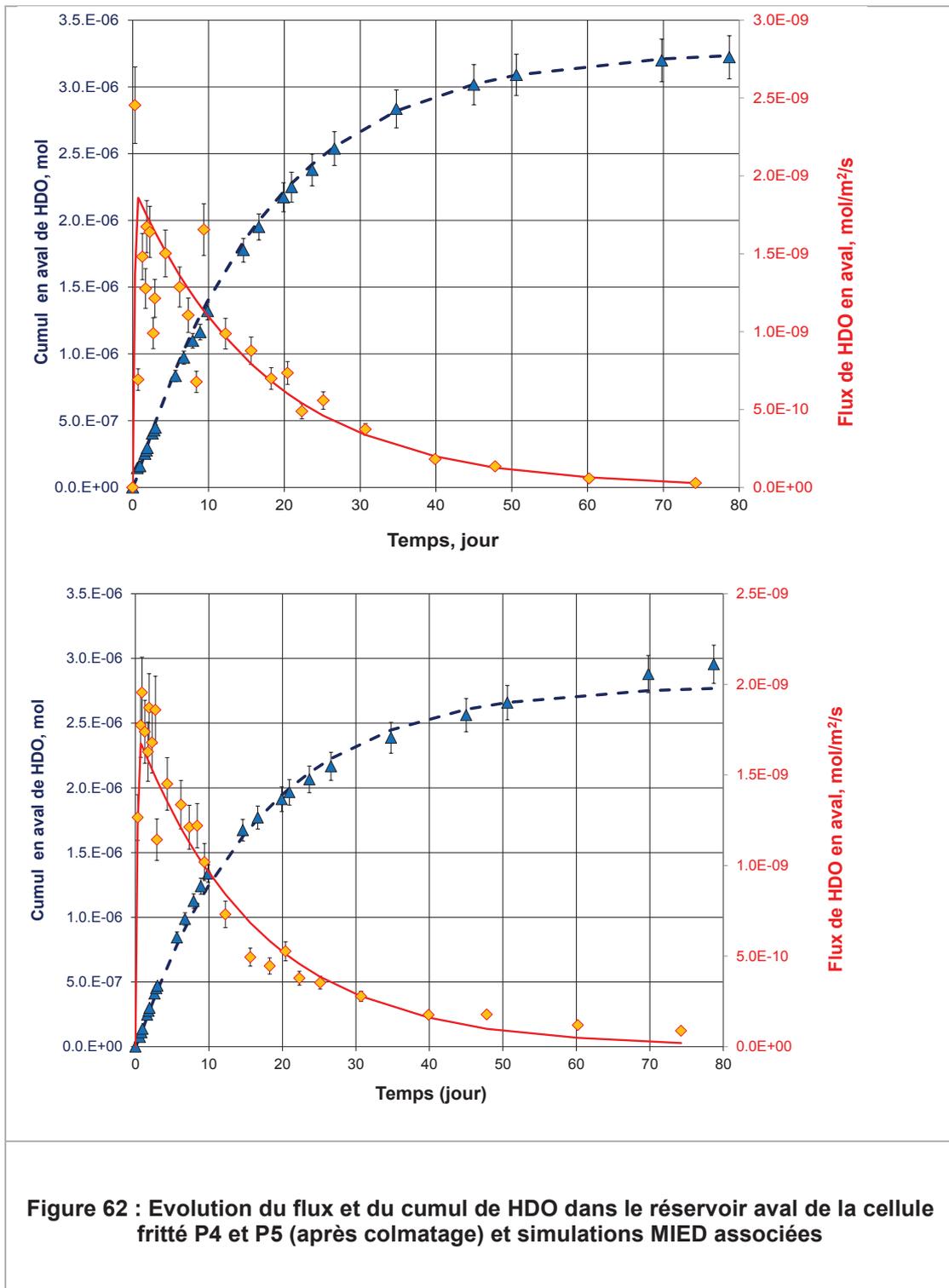
Après la phase d'out diffusion, une deuxième série d'expériences de diffusion a été lancée afin d'acquérir des valeurs de paramètre de diffusion du deutérium à travers des matériaux impactés par la précipitation de la barytine (Tableau 27). Les valeurs de la porosité et des coefficients effectifs sont reportées dans le Tableau 27.

	Porosité	$D_e$ initial $\times 10^{-10}$ , $m^2.s^{-1}$	$D_e$ impactés $\times 10^{-10}$ , $m^2.s^{-1}$
<b>P3</b>	0,375	5,2	5,2
<b>P4</b>	0,423	4,4	4,4
<b>P5</b>	0,43	4,2	4,2
<b>Grès 20</b>	0,15	0,94	0,64
<b>Grès 50</b>	0,15	0,94	0,94

**Tableau 27 : Paramètres de transport diffusif associés aux matériaux sains et impactés (frittés de verre et grès)**

Les figures suivantes (Figure 61, Figure 62) présentent les cumuls avals et les flux ainsi que leurs modélisations respectives réalisées pour les échantillons des frittés de verre P3, P4, P5 (après colmatage) pour le traceur conservatif HDO. On ne constate aucun impact de la précipitation de barytine sur la diffusion du traceur de l'eau.





**Figure 62 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule fritté P4 et P5 (après colmatage) et simulations MIED associées**

Les figures suivantes (Figure 63 et Figure 64) présentent les cumuls avals et les flux ainsi que leurs modélisations respectives réalisées pour les cellules de grès G20 et G50 (après colmatage) pour le traceur conservatif HDO.

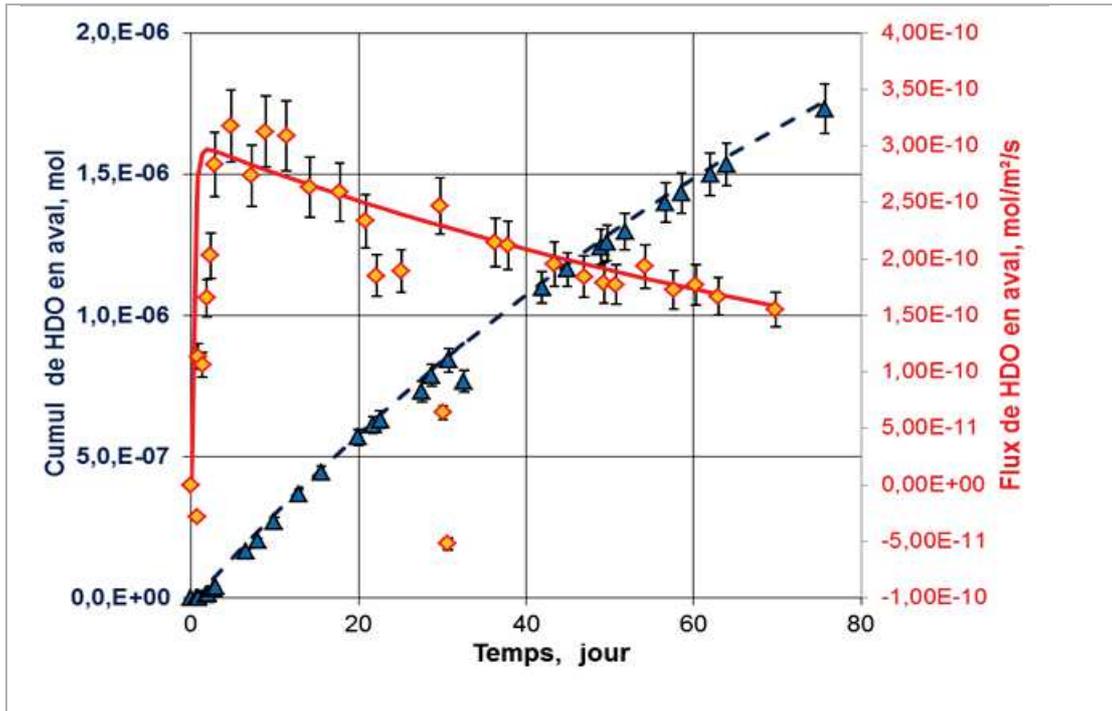


Figure 63 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule grès 20 mmol.L<sup>-1</sup> (après colmatage) et simulations MIED associées

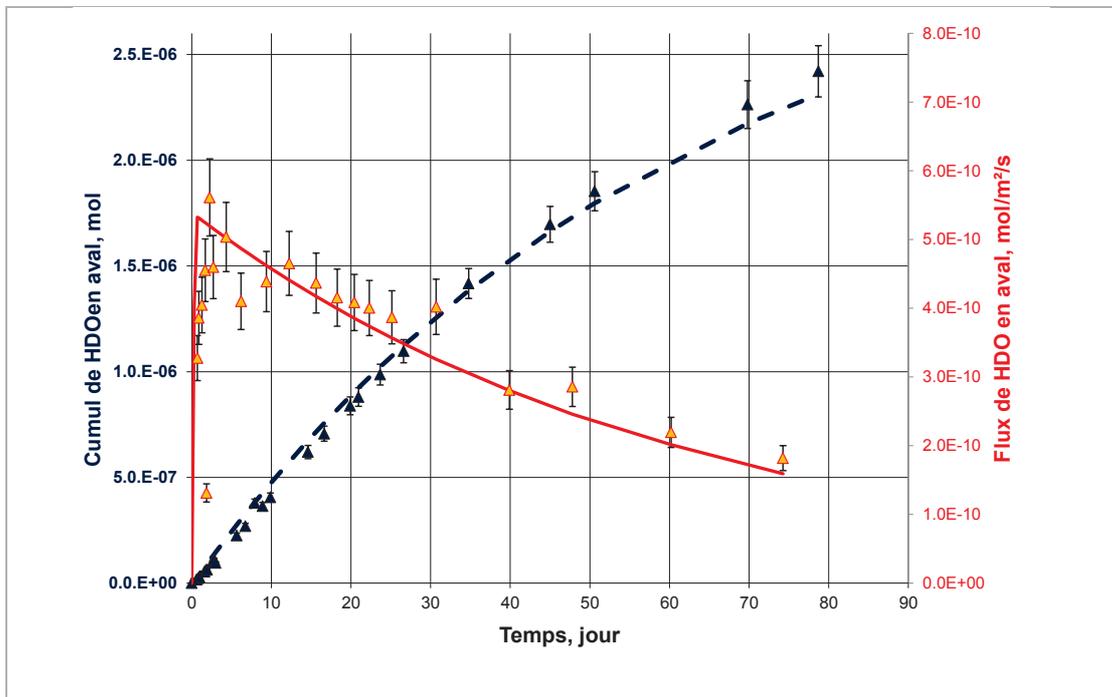
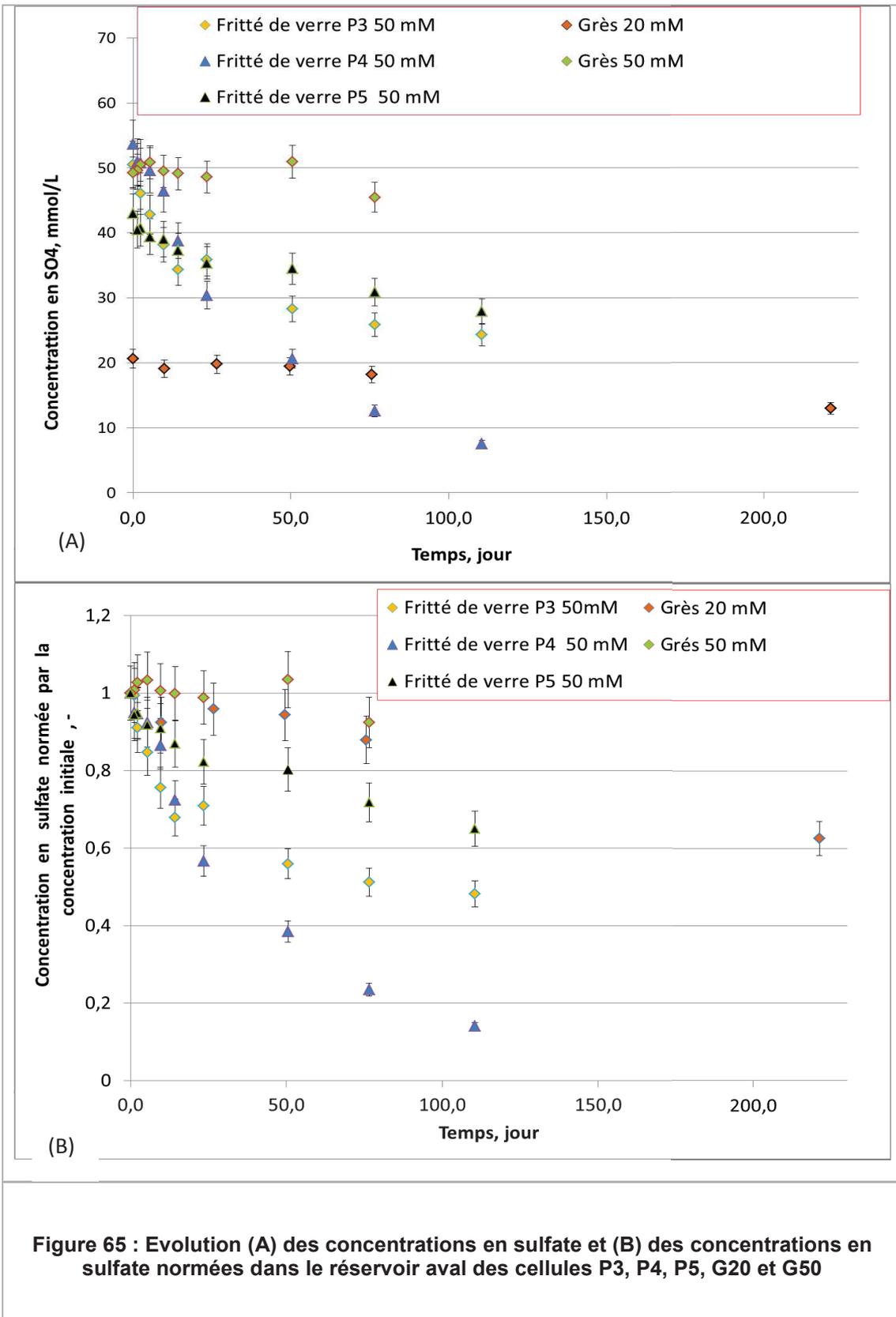


Figure 64 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule grès 50 mmol.L<sup>-1</sup> (après colmatage) et simulations MIED associées

On ne constate aucun impact de la précipitation de barytine sur la diffusion du traceur de l'eau pour la cellule G50. Pour la G20, une baisse de la valeur du coefficient de diffusion effectif de HDO est à noter, mais cette diminution serait imputable à une erreur de manipulation lors d'un des prélèvements en amont réalisé au début de l'expérience. En effet, le flacon dans lequel se trouvait la solution concentrée en  $\text{BaCl}_2$  et en deutérium s'est complètement vidé dans le réservoir amont de la cellule de diffusion.

### **3.2.2 EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN SULFATE ASSOCIEES AUX MATERIAUX IMPACTES**

La Figure 65 représente l'évolution des concentrations en sulfate et des concentrations en sulfate normées dans le réservoir aval des cellules P3, P4, P5, G20 et G50



Les analyses chimiques montrent une très forte diminution de la concentration en sulfate dans le réservoir aval de la cellule P4, contrairement aux cellules P3 et P5 dont l'évolution est cohérente avec les coefficients de diffusion de H<sub>2</sub>O. Pour la cellule P4, des fuites ont été observées au niveau du joint

d'étanchéité amont, avec la formation d'un précipité, ce qui pourrait expliquer le comportement singulier des ions.

### 3.3 Cellules avec craie et argilite de Tournemire

#### 3.3.1 PARAMETRES DE TRANSPORT DIFFUSIF ASSOCIES AUX MATERIAUX SAINS

Les paramètres de transport diffusif (coefficient de diffusion effectif et porosité) associés aux matériaux non impactés par des réactions chimiques (dissolution/précipitation) sont déterminés par Descostes et al (2012) et Frasca et al (2011) sont dans Tableau 28.

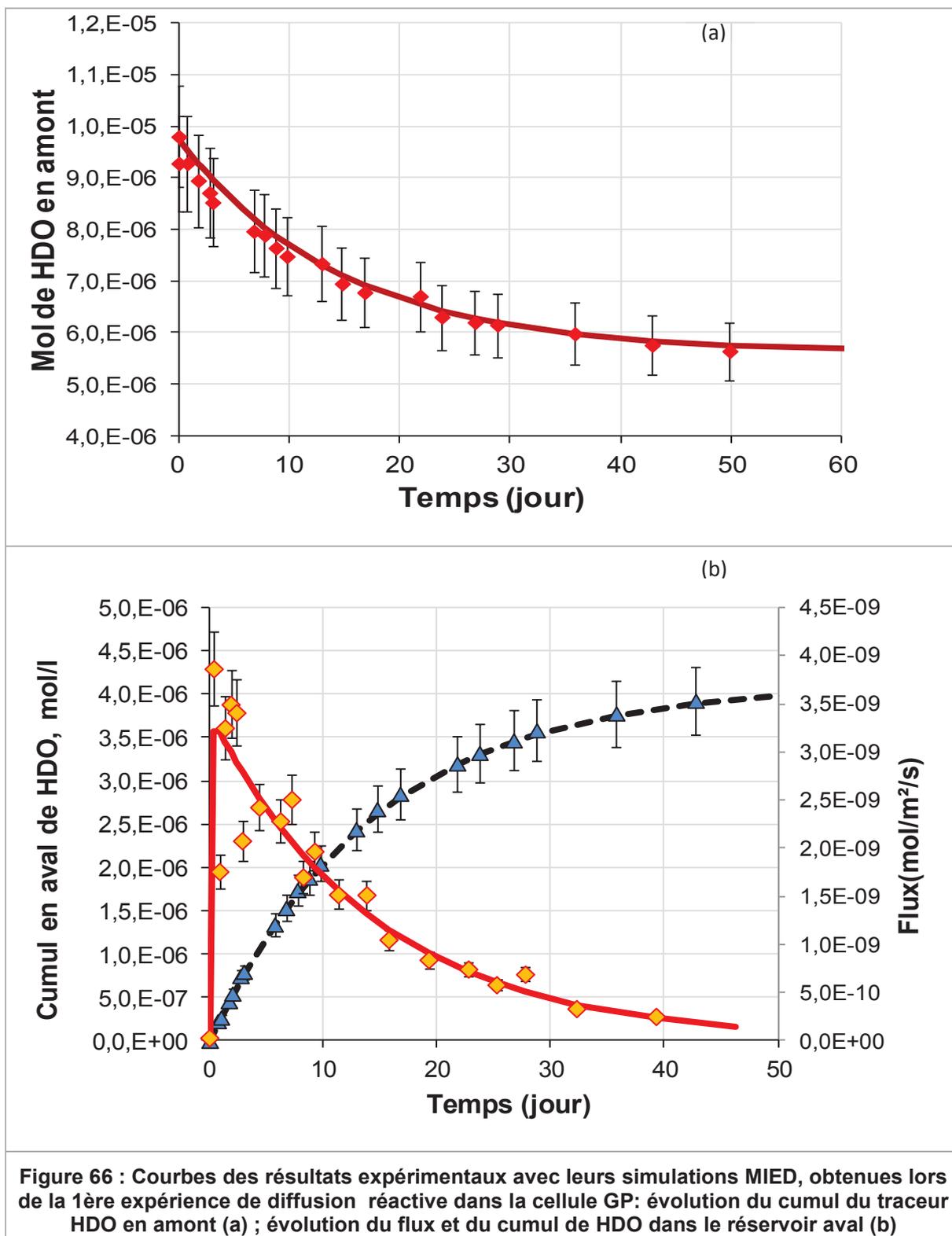
Nom des cellules	HDO		HTO		<sup>36</sup> Cl	
	De x 10 <sup>-10</sup>	w (%)	De x 10 <sup>-10</sup>	w(%)	De x 10 <sup>-10</sup>	w (%)
	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )		(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )		(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	
<b>Craie (non réactif)</b>	4	45	3,8	45	-	-
<b>Descostes <i>et al.</i>, 2012</b>						
<b>argilite (sans réactif)</b>	-	-	0,083	11	0,015	3,5
<b>(Frasca, 2011)</b>						

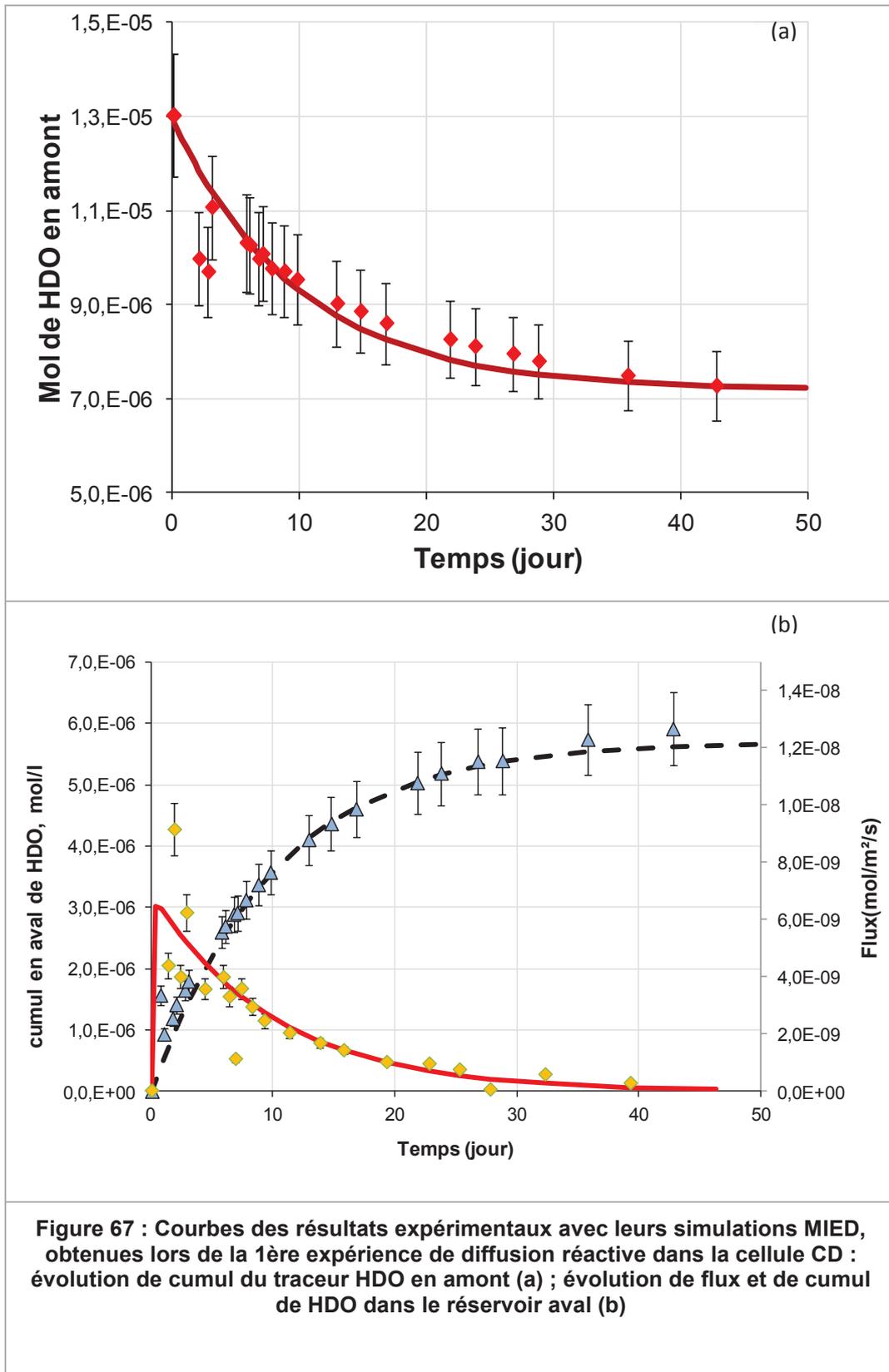
**Tableau 28 : Paramètres de transport diffusif de différents traceurs (HDO, HTO, 36Cl) associés aux matériaux sains (craie et argilite de Tournemire)**

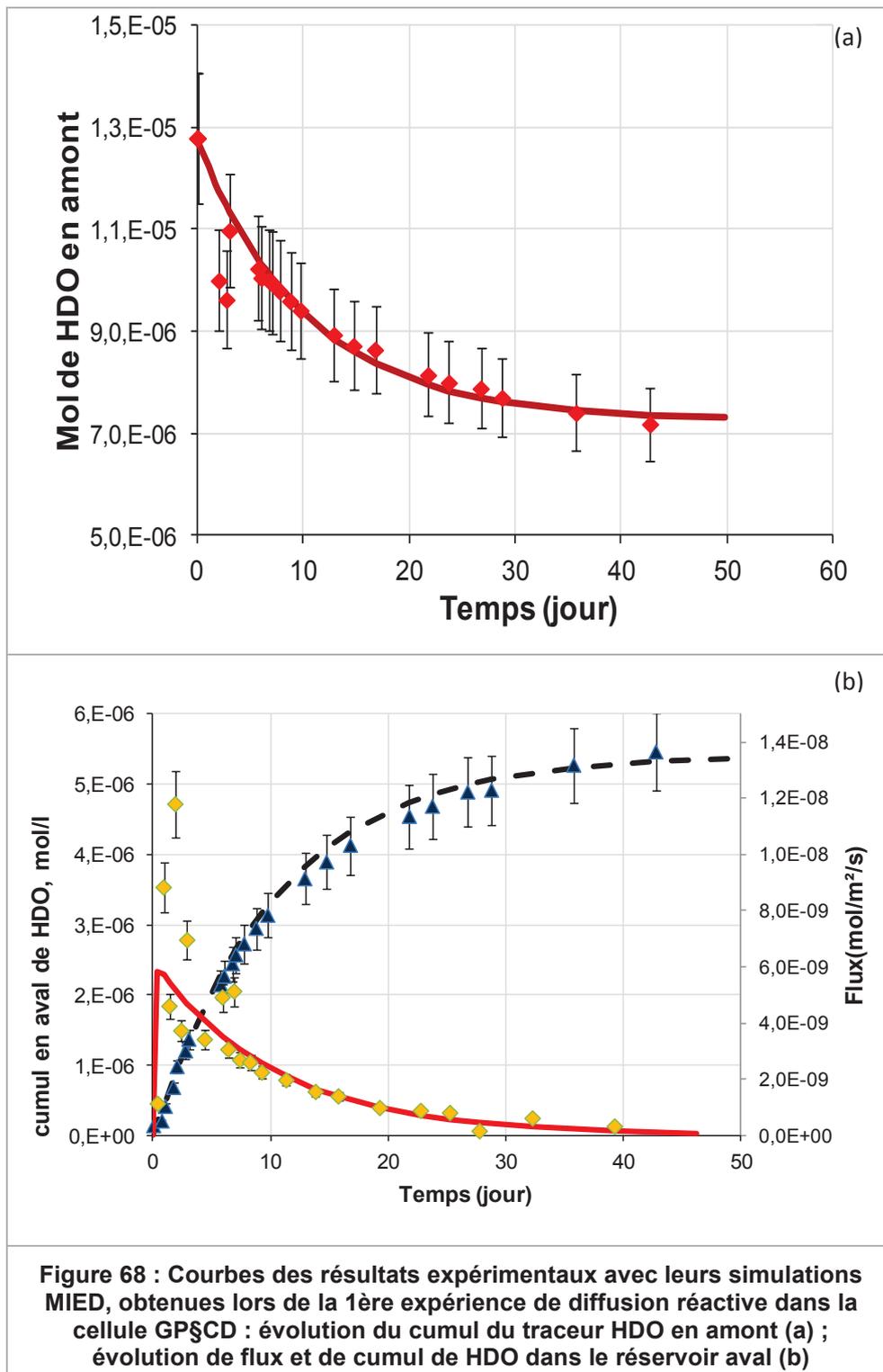
#### 3.3.2 PARAMETRES DE TRANSPORT DIFFUSIF ASSOCIES AUX MATERIAUX IMPACTES

##### 3.3.2.1 Paramètres de transport diffusif associés à la craie impactée par dissolution/colmatage

Le suivi des concentrations en traceurs inertes HDO/HTO nous permet d'estimer les valeurs de leurs paramètres de transport diffusif à travers la craie impactée par des réactions de dissolution/colmatage. Les figures ci-dessous présentent les résultats acquis lors de la première phase de diffusion réactive dans les cellules de craie GP, CD, GP&CD et BPA. Y sont représentés les suivis des concentrations dans le réservoir amont (cellules GP, CD, GP&CD), le flux normé et le cumul aval, ainsi que les courbes modélisées à l'aide du code de calcul élaboré au CEA de Saclay (MIED) en prenant comme paramètres de diffusion ceux donnés dans le Tableau 29.



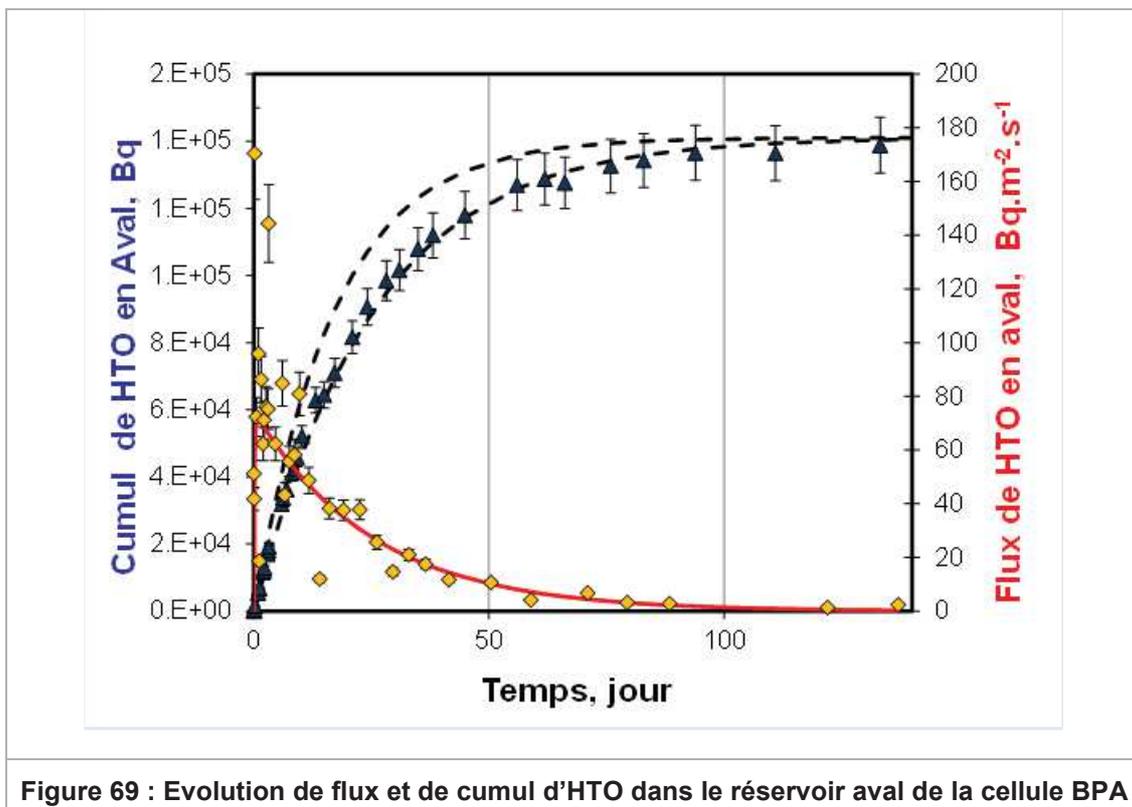




Les points expérimentaux montrent que l'équilibre des concentrations du traceur HDO dans les deux réservoirs amont et aval des cellules GP, CD, GPSCD est atteint au bout de 40 jours, par la diminution de la concentration de HDO en amont et par l'augmentation de la concentration de ce dernier en aval.

En outre, on constate que malgré de possibles effets de colmatage ou de dissolution, à la fin de cette première phase de diffusion traversante d'HDO, le modèle de diffusion simple reproduit

parfaitement bien les points expérimentaux pour les paramètres de diffusion impactés pour les cellules GP, CD et CD§GP.



En revanche, pour la cellule BPA (Figure 69), on observe que les valeurs expérimentales d'activité cumulée en HTO sont nettement plus faibles que celles obtenues pour la simulation de la diffusion d'HTO utilisant les paramètres de transport diffusif associés au matériau sain. En effet, à partir du 20<sup>ème</sup> jour, le colmatage d'une partie de la porosité lié à la précipitation de barytine a un impact sur le comportement diffusif de l'HTO.

On peut remarquer que la 1<sup>ère</sup> expérience de diffusion de HDO à travers la cellule GP conduit à des paramètres de diffusion très proches de ceux obtenus pour l'échantillon sain. En revanche, le coefficient de diffusion effectif a augmenté légèrement dans les cellules CD et CD§GP où les échantillons de craie sont soumis à une attaque acide. Ces observations sont à mettre en lien avec la réaction de dissolution de la calcite. Concernant la cellule BPA, on peut constater une diminution de la valeur du  $D_e$  d'un facteur 1,5 par rapport à valeur initiale. Ceci peut être expliqué par la précipitation du sulfate de baryum qui entraîne une diminution de la porosité.

Afin de vérifier si les propriétés de transport sont influencées à plus long terme par les réactions chimiques, nous avons relancé une nouvelle expérience de diffusion traversante de HDO après 70 jours sur les cellules GP, CD et CD§GP. Les résultats sont présentés sous la forme de cumul normé (Figure 70, Figure 71, Figure 72), afin de les comparer avec les cumuls de la 1<sup>ère</sup> expérience de diffusion. Un modèle de diffusion simple a aussi été utilisé pour essayer de reproduire ces dernières données en utilisant les paramètres de diffusion données dans le Tableau 29.

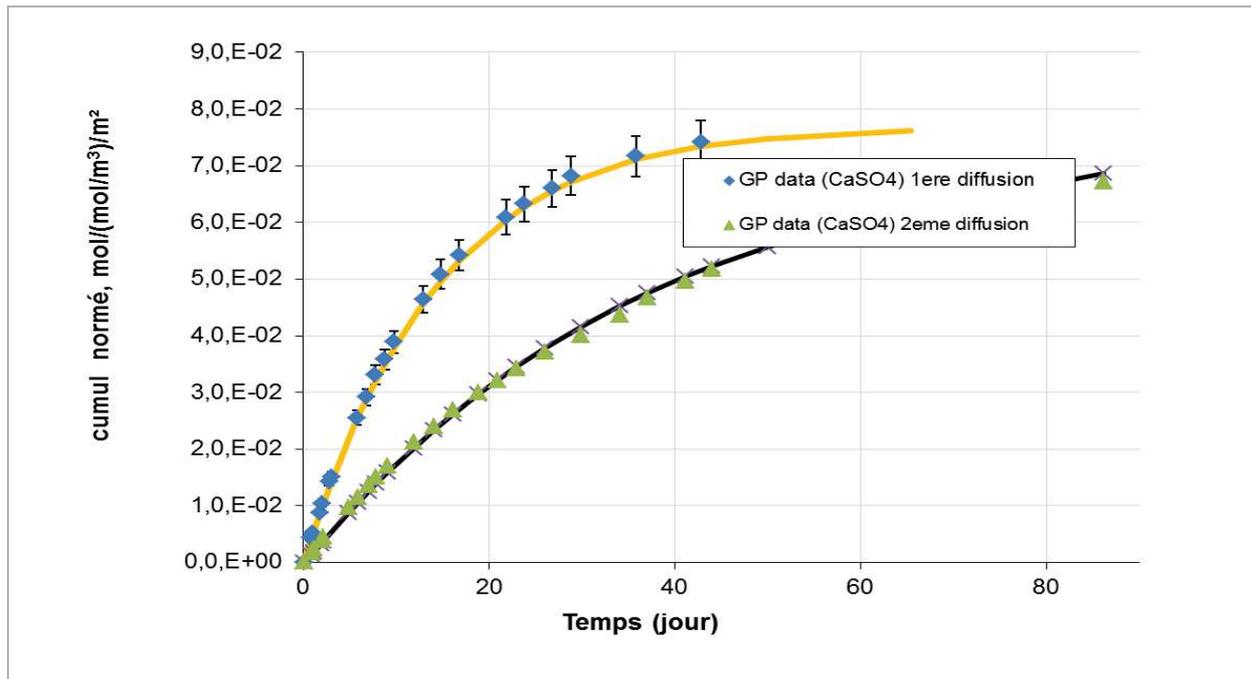


Figure 70 : Comparaison des cumuls normés obtenus lors de la 1<sup>ère</sup> et de la 2<sup>ème</sup> phase de diffusion d'HDO dans la cellule GP

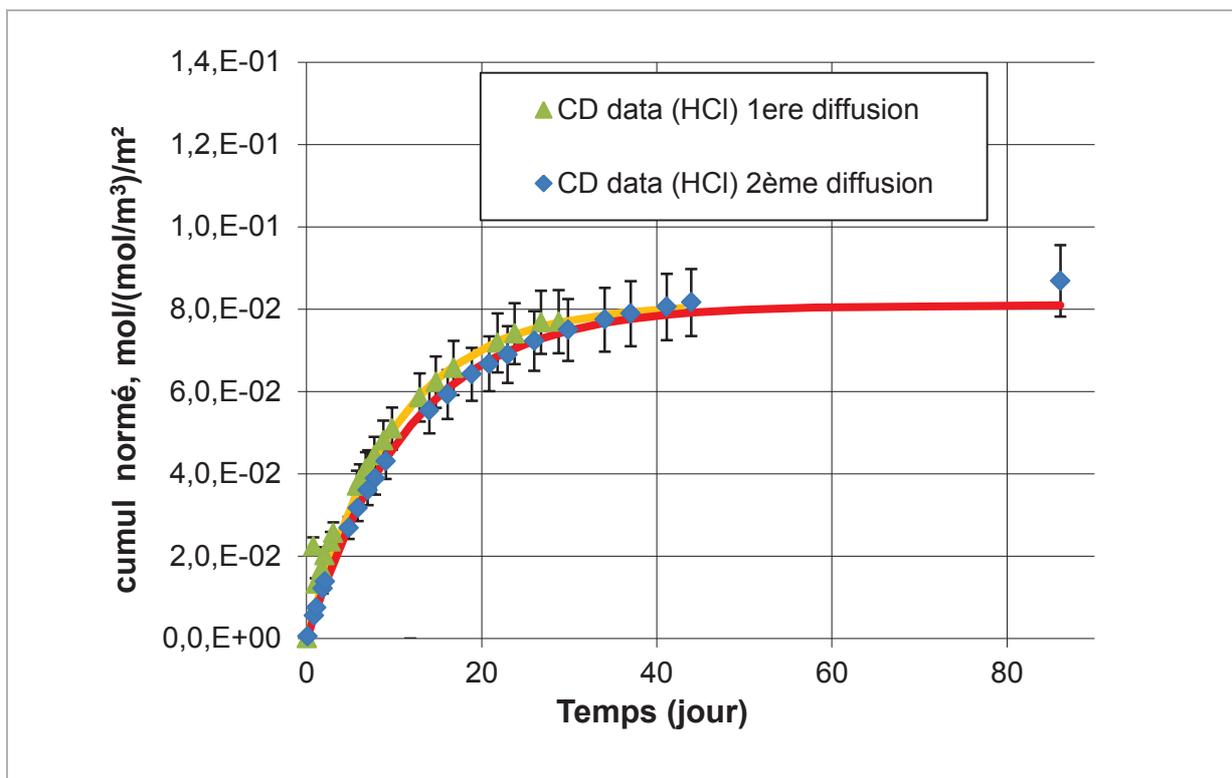
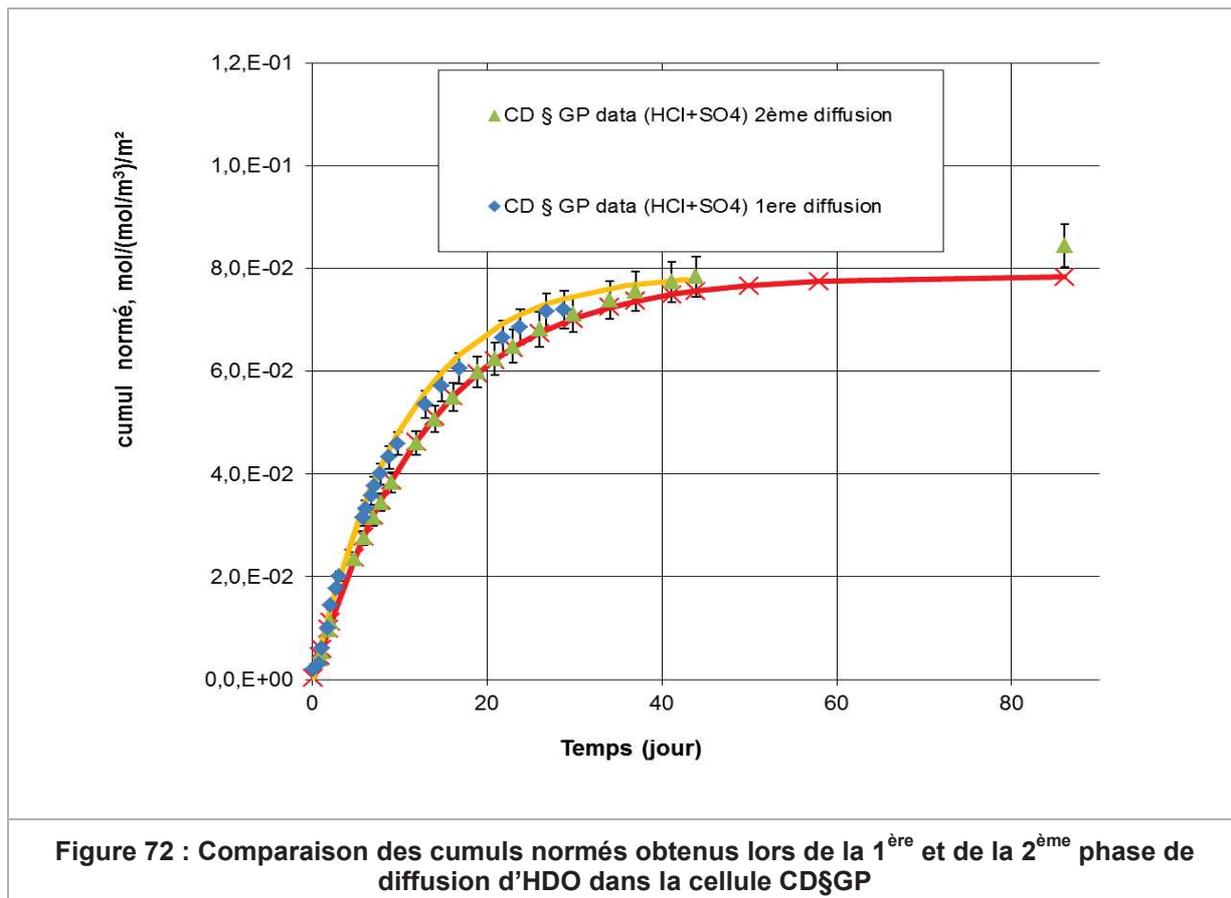


Figure 71 : Comparaison des cumuls normés obtenus lors de la 1<sup>ère</sup> et de la 2<sup>ème</sup> phase de diffusion d'HDO dans la cellule CD



Compte tenu des résultats obtenus lors de la 2<sup>ème</sup> expérience de diffusion, on peut constater :

- une baisse marquée du cumul pour la cellule GP, associée à une diminution de la valeur de  $D_e$  d'un facteur 2,5 ; ceci suggère que la précipitation de gypse a impacté la diffusion de HDO mais plus lentement que dans le cas de la cellule BPA avec barytine (Figure 70) ;
- pas de changement significatif dans la cellule CD du cumul de HDO en aval, suggérant que seule la dissolution flash aurait impacté les propriétés de confinement, et ce, au bout de 90 jours d'expérience (Figure 71) ;
- une légère diminution du cumul pour la cellule CD§GP, non significative au regard des barres d'incertitudes, mais qui peut suggérer un léger effet de la précipitation de gypse sur la diffusion de HDO (Figure 72).

### 3.3.2.2 Paramètres de transport diffusif associés à l'argilite impactée par dissolution/colmatage (cellule TRNM)

Le suivi du traceur montre qu'il n'y pas de changement significatif du coefficient de diffusion, c'est à dire que la cellule TRNM n'est pas impactée après 56 jours d'expérience de diffusion/colmatage par le colmatage possible de gypse (Tableau 28). Ceci est probablement à mettre en lien avec les très faibles valeurs de coefficient de diffusion effectif associées aux traceurs pour un transport dans cette roche indurée (qui sont 50 fois plus faibles que pour un transport dans de la craie).

### 3.3.2.3 Récapitulatif

Le tableau 29 ci-dessous récapitule les valeurs des paramètres de diffusion utilisées pour reproduire les points expérimentaux à l'aide du modèle de diffusion simple (MIED). Sont également reportées les valeurs obtenues dans la littérature sur ces mêmes matériaux sans réaction chimique. Notons qu'un traitement plus poussé des données sera réalisé ultérieurement afin de donner des valeurs enveloppes aux valeurs des paramètres de diffusion obtenus par ajustement visuel.

Nom des cellules		HDO		HTO		<sup>36</sup> Cl	
		De x 10 <sup>-10</sup> (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	w (%)	De x 10 <sup>-10</sup> (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	w (%)	De x 10 <sup>-10</sup> (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	w (%)
<b>Craie non impactée (Descostes et al., 2012)</b>		4	45	3,8	45	-	-
<b>GP</b>	1 <sup>ère</sup> diffusion	4,3	*	-	-	-	-
	2 <sup>ème</sup> diffusion	2,2	*	-	-	-	-
<b>CD</b>	1 <sup>ère</sup> diffusion	6,0	*	-	-	-	-
	2 <sup>ème</sup> diffusion	5,7	*	-	-	-	-
<b>CD§GP</b>	1 <sup>ère</sup> diffusion	5,5	*	-	-	-	-
	2 <sup>ème</sup> diffusion	4,3	*	-	-	-	-
<b>BPA</b>		-	-	2,55	*	-	-
<b>argilite de Tournemire non impacté (Frasca, 2011)</b>		-	-	0,083	11	0,015	3,5
<b>TRNM*</b>		-	-	0,092	11	0,023	3,5

**Tableau 29 : Récapitulatif des valeurs des paramètres diffusifs (D<sub>e</sub> et w<sub>a</sub>)**

\* La phase transitoire étant trop courte, les valeurs de porosité n'ont pu être déterminées.

### 3.3.3 SUIVI CHIMIQUE

#### 3.3.3.1 Craie

Nous avons réalisé un suivi régulier des concentrations en anions et cations ainsi que des valeurs de pH des solutions des réservoirs amont et aval pour les 4 cellules de craie. Les résultats de ce suivi sont détaillés par la suite.

##### 3.3.3.1.1 Evolution du Ph

L'évolution du pH en fonction du temps dans les réservoirs amont et aval des cellules CD et CD§GP a été reporté dans la Figure 73. On peut observer que la valeur de pH augmente rapidement

en amont des deux cellules puis il se stabilise en moins de 10 jours pour atteindre une valeur aux alentours de 6,3, proche de celle mesurée en aval. Ceci montre que le pH de la solution a été rapidement tamponné par les carbonates relâchés par la réaction de dissolution de la calcite.

Pour les cellules GP et BPI, le suivi a montré que le pH est stable autour de 6,8 et 7,1 en amont et aval de la cellule GP, et de 6,1 et 6,8 en amont et aval de la cellule BPI.

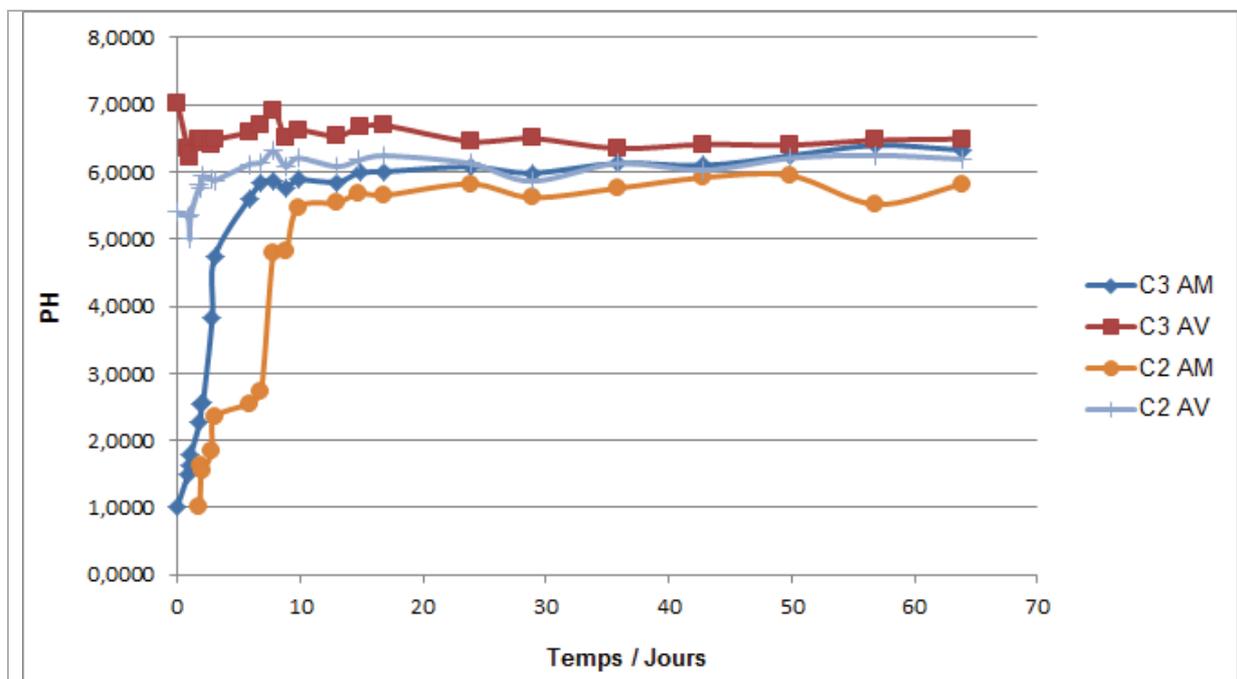


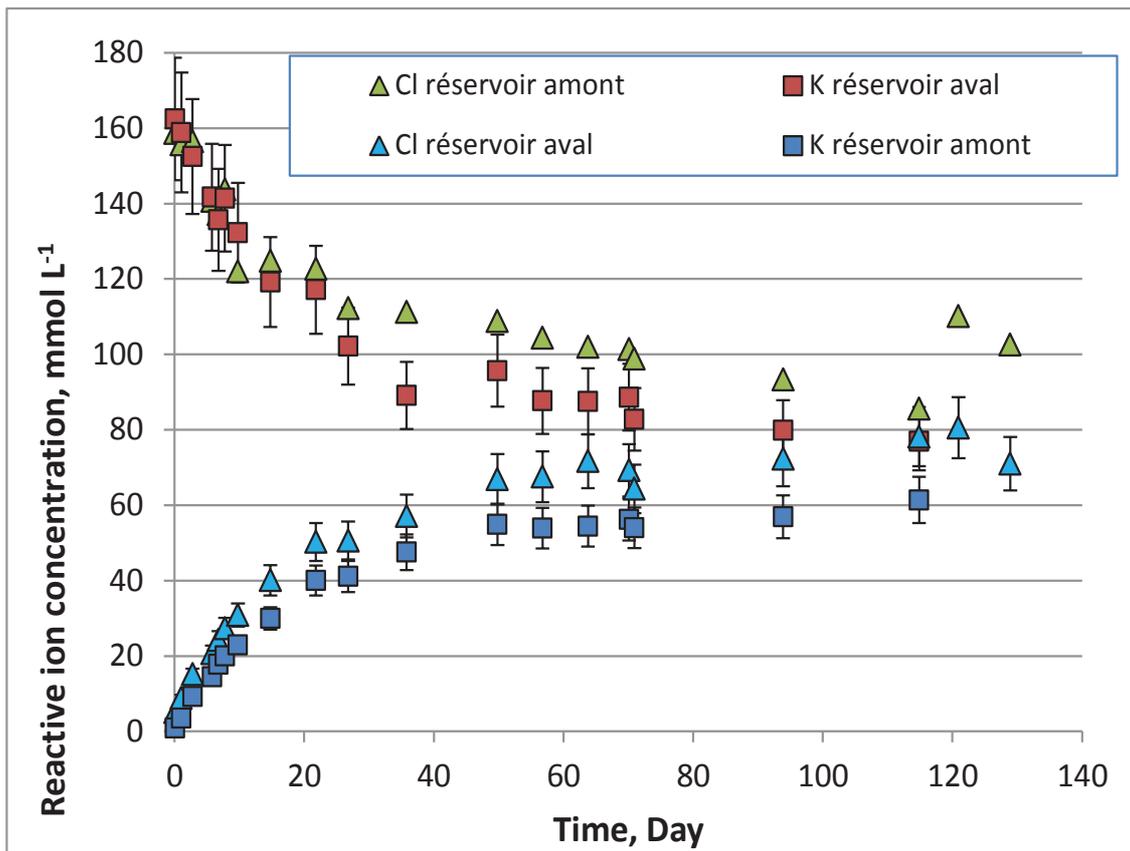
Figure 73 : Evolution du pH au cours du temps en amont et aval des cellules CD et CD § GP

### 3.3.3.1.2 Evolution des concentrations ou activités

#### 3.3.3.1.2.1 Cellule GP

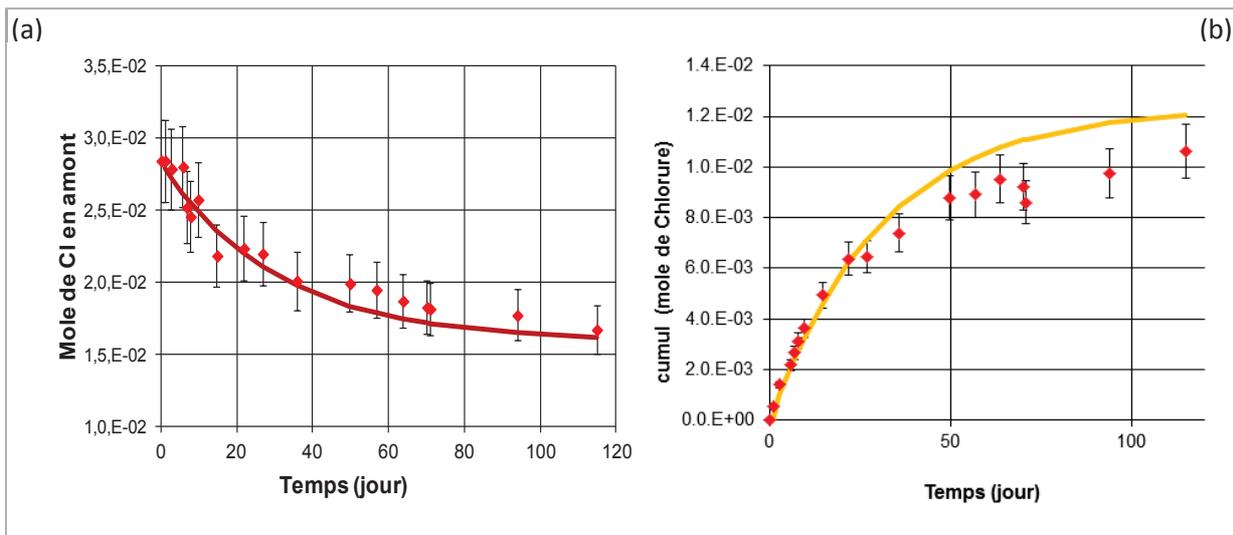
- Evolution des concentrations en chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) et en potassium ( $\text{K}^+$ )

La Figure 74 présente le suivi de l'évolution des teneurs en anion chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) et cation potassium ( $\text{K}^+$ ) des solutions contenues dans les réservoirs amont et aval de la cellule GP durant les deux expériences de diffusion successives. On remarque que les espèces chimiques diffusent du réservoir le plus concentré vers celui le moins concentré. Ils se comportent comme des traceurs inertes. L'équilibre pour le potassium et le chlorure est atteint après 120 jours d'expérience.

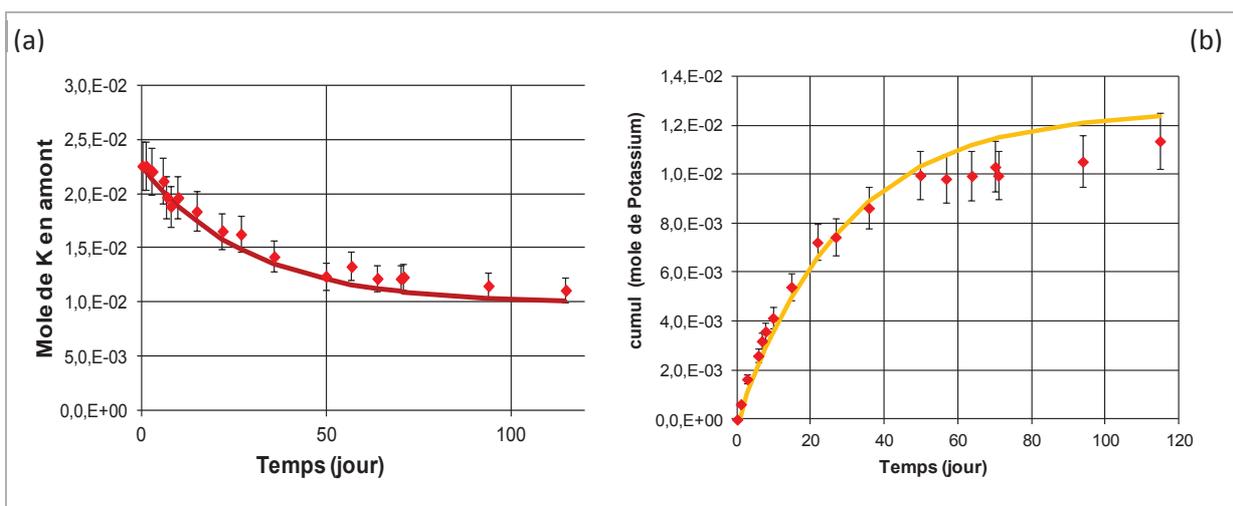


**Figure 74 : Evolution des concentrations en chlorures (Cl<sup>-</sup>) et en potassium (K<sup>+</sup>) dans les réservoirs amont et aval de la cellule GP**

Les points expérimentaux ont été reproduits par un modèle de diffusion simple (Figure 75 et Figure 76) en utilisant les paramètres de diffusion donnés dans le Tableau 30. Un léger décrochement est observé à partir de 50 jours dans le cumul des points expérimentaux par rapport à la courbe simulée, décrochement due au possible colmatage de la porosité.



**Figure 75 : Courbes d'évolution des concentrations en chlorures (Cl<sup>-</sup>) en amont (a), et en aval (b) dans la cellule GP ; en utilisant le modèle de diffusion simple MIED**



**Figure 76 : Courbes d'évolution des concentrations en potassium (K<sup>+</sup>) en amont (a), et en aval (b) dans la cellule GP ; en utilisant le modèle de diffusion simple MIED**

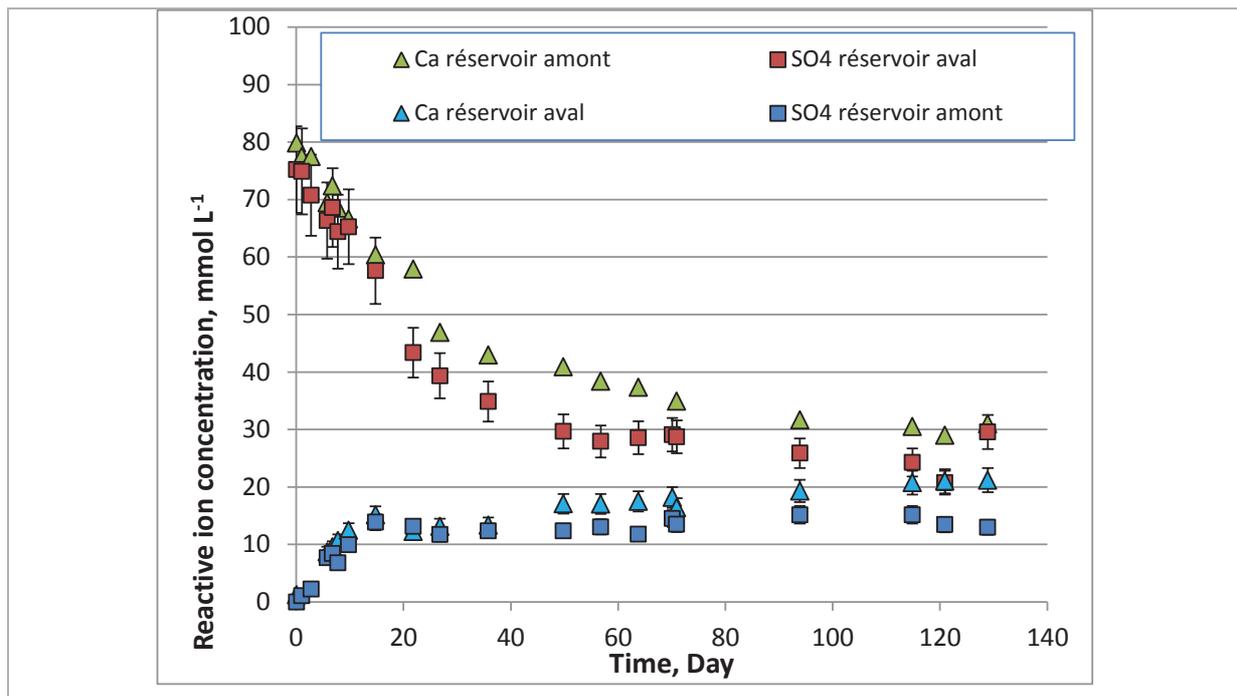
Concernant les valeurs de coefficient de diffusion effectif, elles sont deux fois plus faibles que celles obtenues pour HDO lors de la première expérience de diffusion. Ceci s'explique par le fait que les éléments qui co-diffusent avec Cl<sup>-</sup> et K<sup>+</sup> (i.e., Ca<sup>2+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), pour assurer l'électro-neutralité, ont un coefficient de diffusion dans l'eau libre 2 à 3 fois plus faible que celui de HDO, ralentissant de ce fait Cl<sup>-</sup> et K<sup>+</sup> qui ont un coefficient de diffusion dans l'eau libre très proche de celui de HDO.

Nom des cellules	K		Cl	
	$D_e \times 10^{-10}$ ( $m^2.s^{-1}$ )	w (%)	$D_e \times 10^{-10}$ ( $m^2.s^{-1}$ )	w (%)
GP	2,1	45	2,0	45
CD § GP	2,3	45	2,3	45

**Tableau 30 : récapitulation des paramètres de diffusion des éléments inerts pour les cellules GP et CD§GP**

- Evolution des concentrations en calcium ( $Ca^{2+}$ ) et en sulfate ( $SO_4^{2-}$ )

L'évolution des concentrations en calcium et en sulfate en fonction du temps dans les deux réservoirs de la cellule GP est reportée dans la Figure 77. On observe un comportement identique entre les deux ions, à la différence près des volumes des réservoirs dans lesquels ils ont été introduits.



**Figure 77 : Evolution des concentrations en  $Ca^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  dans les deux réservoirs de la cellule GP**

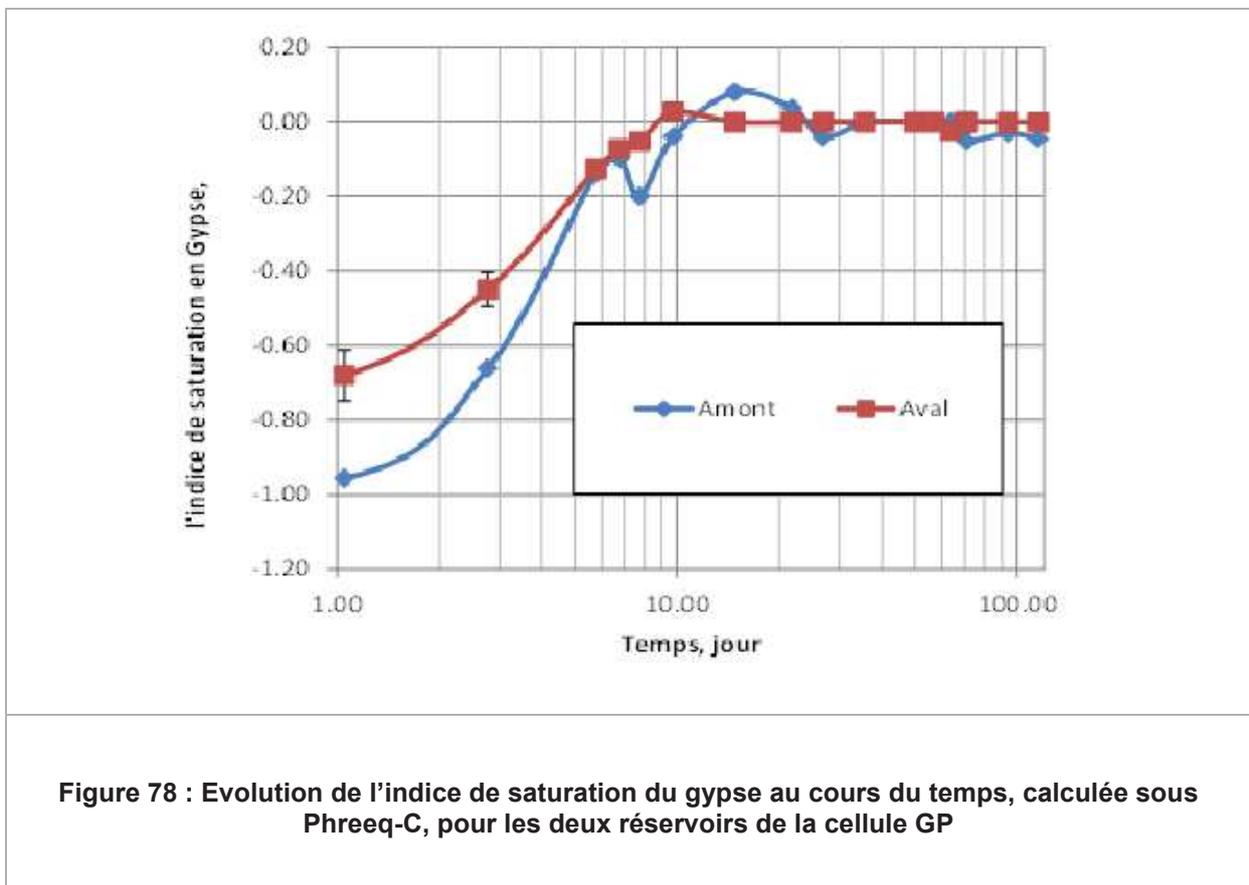
Afin de vérifier si les concentrations en  $Ca^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  sont contrôlées par la solubilité du gypse, l'indice de saturation en gypse dans les deux réservoirs de la cellule GP est calculé en utilisant le logiciel Phreeq-C (Figure 78). Pour rappel, l'indice de saturation (SI) est défini par :

$$SI_m = \log\left(\frac{IAP_m}{K_m}\right) = \log \Omega_m \quad (41)$$

$SI_m$  correspondant à l'indice de saturation du minéral  $m$  ;  $K_m$  étant la constante d'équilibre de la réaction de dissolution/précipitation du minéral  $m$  ;  $IAP_m$ , représentant le produit d'activité ionique (parfois noté  $Q_s$ ), est calculé à partir des activités ioniques ( $a_i$ ) des espèces en solution et  $\Omega_m$  pour le ratio de saturation minérale (-), appelé degré de saturation.

$$IAP_m = \frac{a_{X^{2+}} a_{HCO_3^-}}{a_{H^+}} \quad \text{et} \quad \Omega_m = \frac{IAP_m}{K_s} \quad (42) \quad (43)$$

Donc si  $\Omega_m$  est supérieur à 1, alors la solution est sursaturée vis-à-vis du minéral et il peut alors se produire une précipitation. Si au contraire, il est inférieur à 1, alors la solution est sous-saturée.



Les valeurs d'indice de saturation calculées par rapport au gypse pour cette cellule nous montrent que l'on atteint la saturation au bout de 10 jours.

### 3.3.3.1.2.2 CELLULE CD

Dans la cellule CD, l'évolution des concentrations en calcium ( $Ca^{2+}$ ) et en sodium ( $Na^+$ ) a été présentée dans la Figure 79. On constate que les concentrations en  $Ca^{2+}$  en amont augmentent brutalement concomitamment à la montée du pH, traduisant le flash acide, rapidement tamponné,

mais dont l'intensité a suffi à impacter les propriétés de transport à travers l'échantillon. En revanche, l'équilibre des concentrations en  $\text{Na}^+$  est atteint après 80 jours. Pour  $\text{Cl}^-$ , on n'a pas observé une modification des valeurs des concentrations. Elles étaient stables autour de  $180 \text{ mmol.L}^{-1}$ .

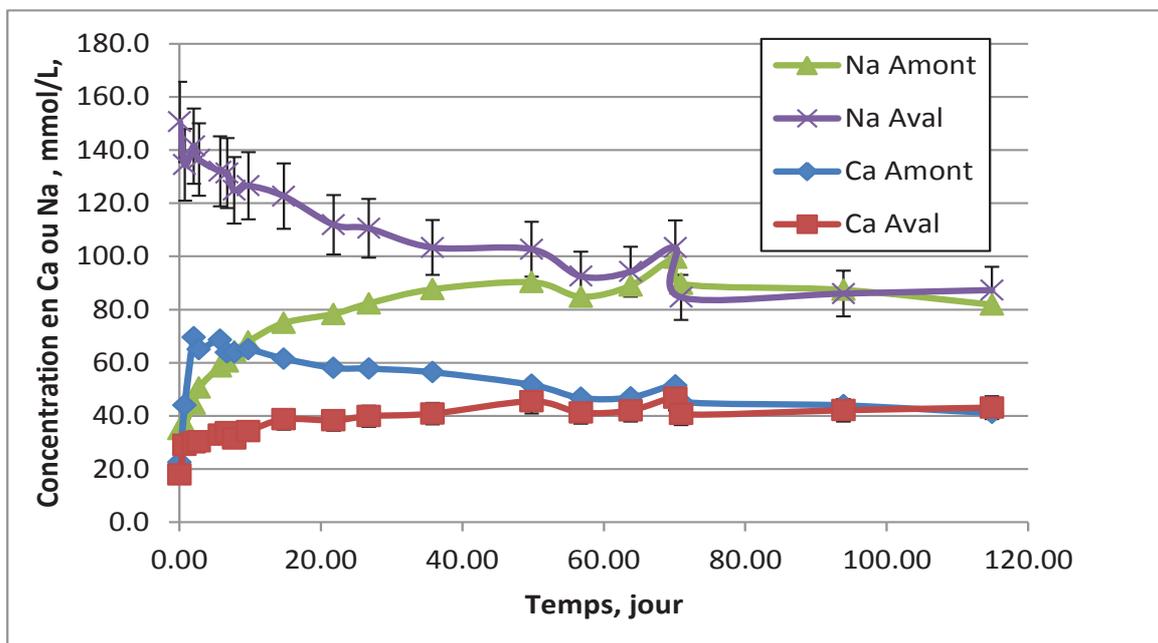


Figure 79 : Evolution des concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  dans les deux réservoirs de la cellule CD

### 3.3.3.1.2.3 CELLULE CD § GP

Les suivis chimiques du chlorure, du potassium, du calcium et du sulfate au cours du temps dans les deux réservoirs de la cellule CD § GP ont été reportés dans la Figure 80. Les deux premières espèces,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{K}^+$ , qui sont inertes chimiquement atteignent l'équilibre des concentrations en parallèle. On constate que la concentration du  $\text{Ca}^{2+}$ , comme observée pour la cellule CD, monte rapidement en amont concomitamment avec le pH, puis elle diminue, du fait de la diffusion du calcium dans la matrice. Le sulfate atteint quant à lui rapidement l'équilibre des concentrations.

Nous avons reproduit l'évolution des concentrations dans les réservoirs amont et aval des espèces chimiques  $\text{K}^+$  et  $\text{Cl}^-$  (Figure 81 et Figure 82), qui se comportent comme des traceurs inertes, par un modèle de diffusion simple en utilisant les paramètres de diffusion donnés dans le Tableau 29.

On observe une diminution des valeurs de coefficient de diffusion qui sont légèrement plus grandes que dans la cellule GP, ce qui est en accord avec les valeurs de  $D_e$  de HDO.

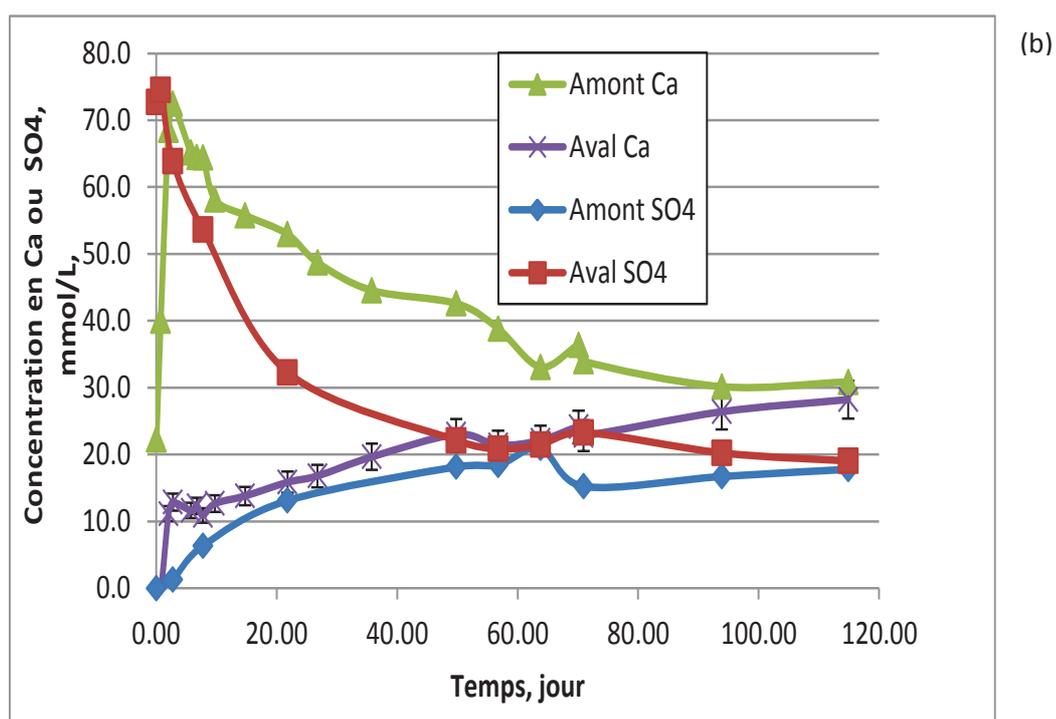
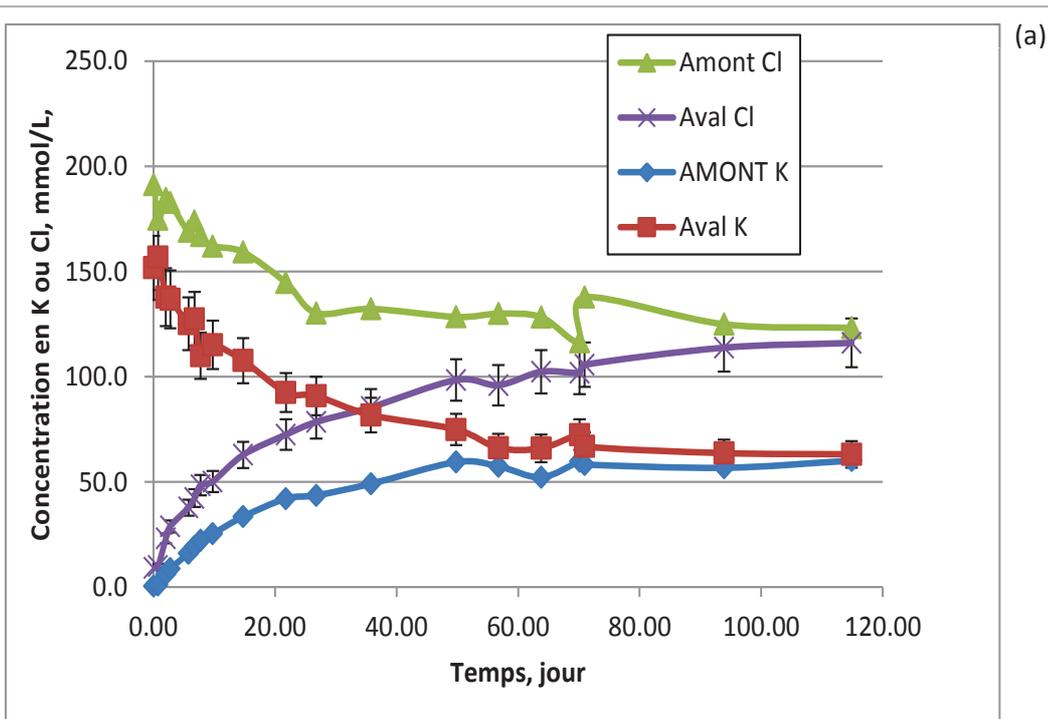
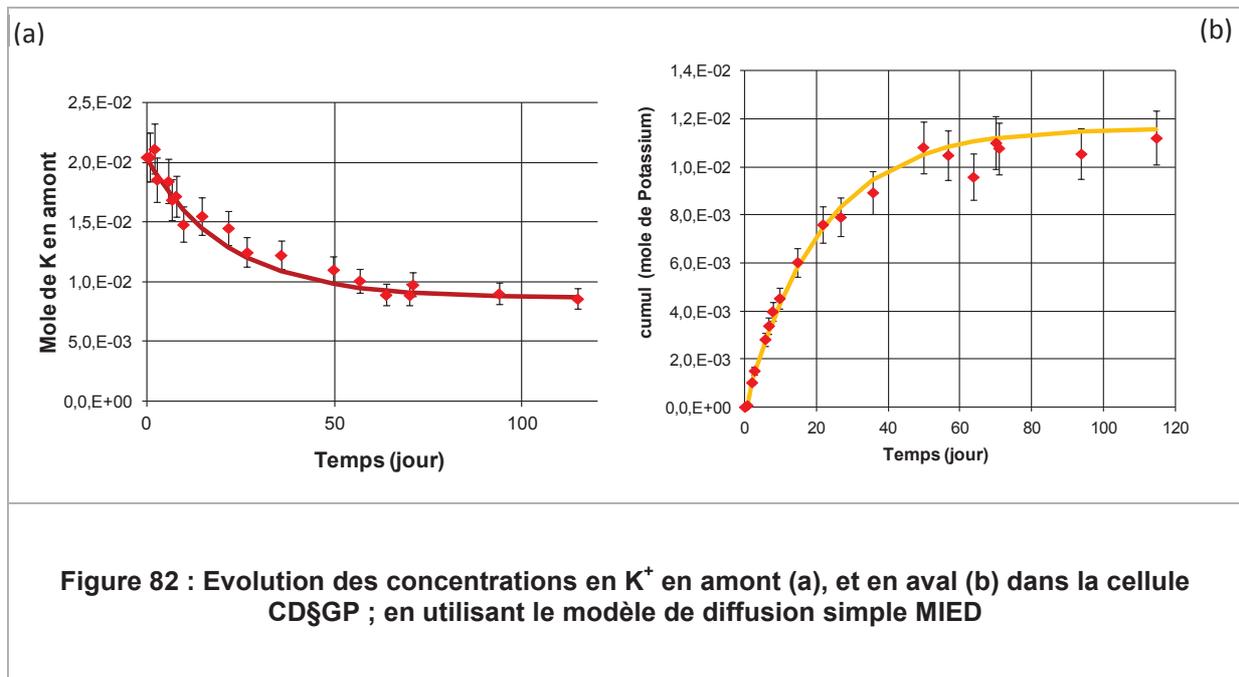
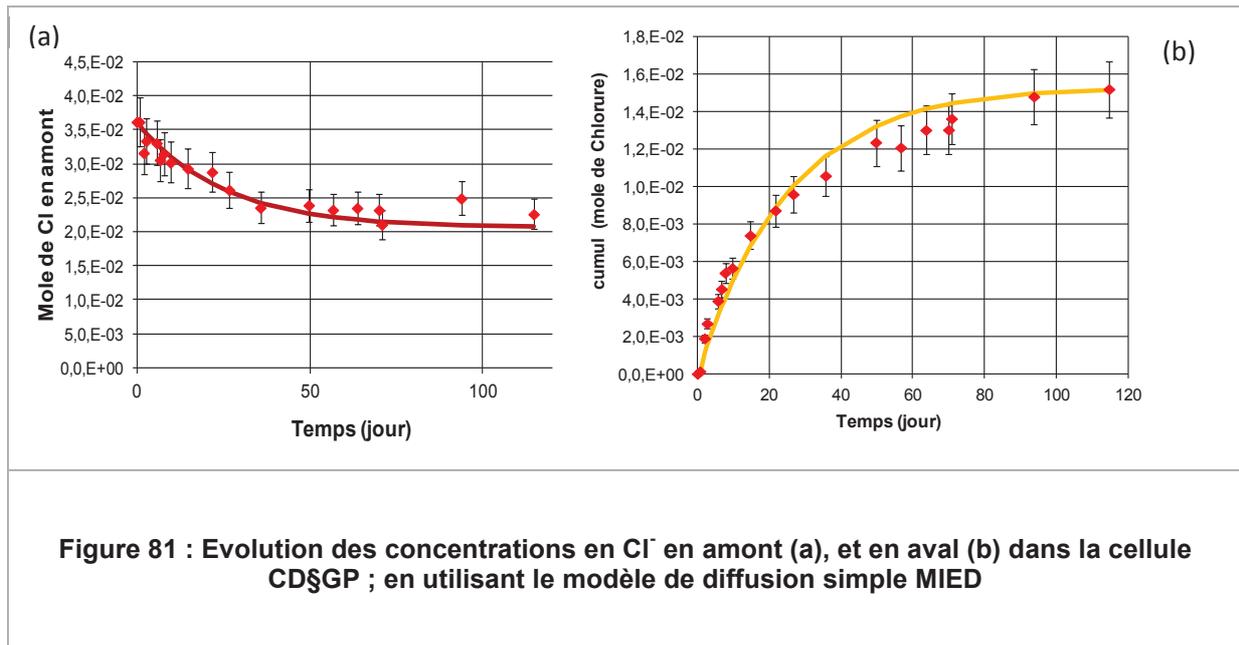


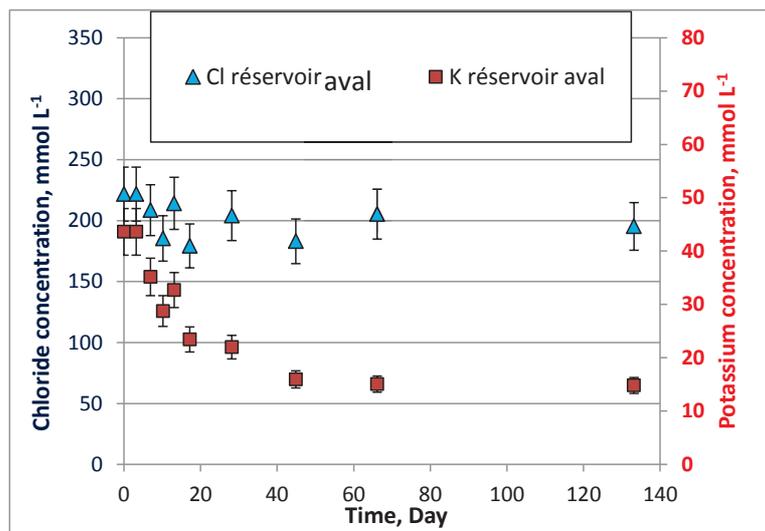
Figure 80 : Evolution des concentrations en  $\text{Cl}^-$  et  $\text{K}^+$  (a) et  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  (b) dans les deux réservoirs de la cellule CD § GP



#### 3.3.3.1.2.4 CELLULE BPA

- Evolution des concentrations en chlorure (Cl<sup>-</sup>) et en potassium (K<sup>+</sup>)

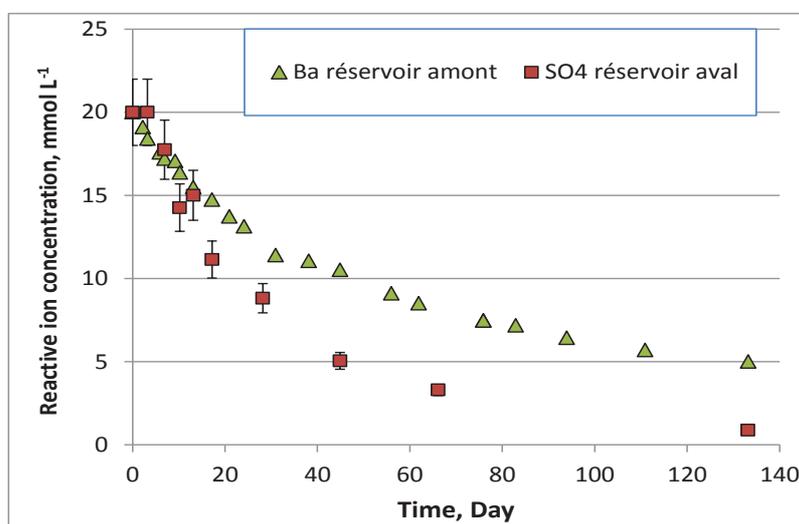
La Figure 83 présente le suivi de l'évolution de la composition du cation potassium (K<sup>+</sup>) de la solution contenue dans le réservoir aval de la cellule BPA. On remarque que l'espèce chimique diffuse du réservoir le plus concentré vers celui le moins concentré. Il se comporte comme un traceur inerte. L'équilibre pour le potassium atteint après 60 jours d'expérience.



**Figure 83 : Evolution des concentrations en potassium ( $K^+$ ) et en chlorure ( $Cl^-$ ) dans le réservoir aval de la cellule BPA**

- Evolution des concentrations en baryum ( $Ba^{2+}$ ) et en sulfate ( $SO_4^{2-}$ )

L'évolution en fonction du temps des concentrations en baryum dans le réservoir amont et en sulfate dans le réservoir aval de la cellule BPA est reportée dans la **Figure 84**. On observe un comportement identique entre les deux ions. Cependant, les concentrations en sulfates baissent plus vite que celles en baryum car le volume aval est plus petit.



**Figure 84 : Evolution des concentrations en  $Ba^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  dans les deux réservoirs de la cellule BPA**

La Figure 85 présente la comparaison entre l'évolution de la concentration normée en  $Ca^{2+}$  dans le réservoir amont de la cellule GP et l'évolution de l'activité normée en  $^{133}Ba$  dans le réservoir amont de

la cellule BPA. On remarque une évolution similaire entre les deux éléments qui s'explique par des valeurs de coefficient de diffusion dans l'eau libre très proches ( $D_o^{Ca^{2+}} = 7,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $D_o^{133Ba} = 8,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

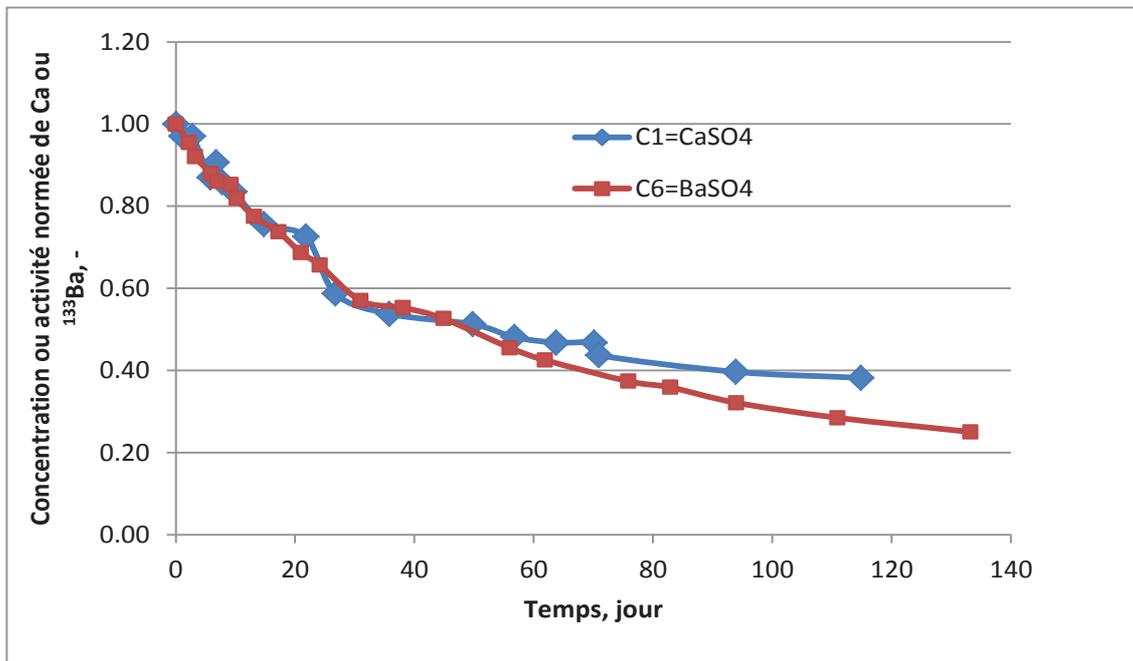


Figure 85 : Evolution des concentrations et des activités normalisées en  $Ca^{2+}$  et  $^{133}Ba^{2+}$  en amont des cellules GP et BPA.

### 3.3.4 ANALYSES POST-MORTEM

#### 3.3.4.1 Démantèlement des cellules

A la fin des essais, les cellules contenant de la craie ont été démantelées pour des observations au MEB.

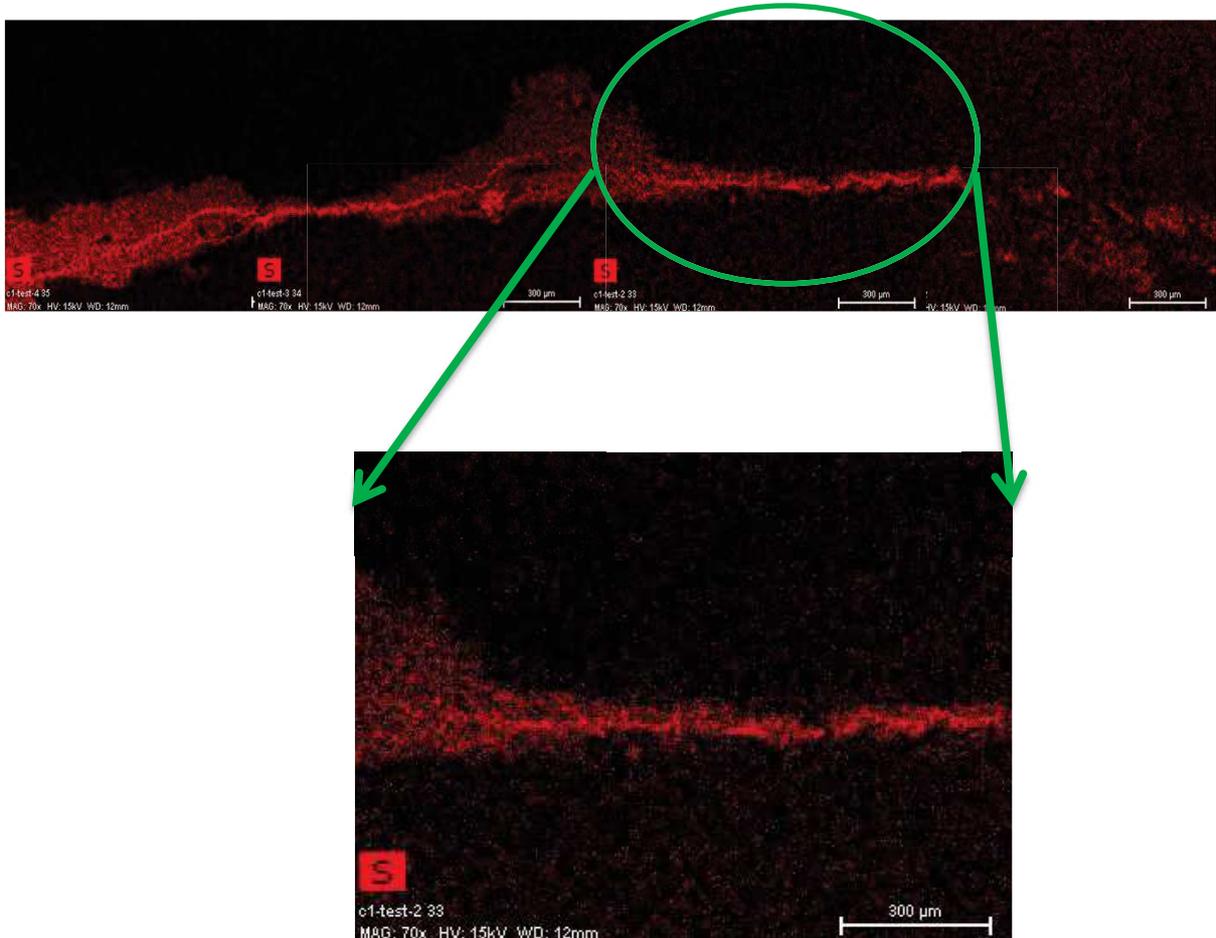
#### 3.3.4.2 La Microscopie Electronique à Balayage

Une démarche systématique a été employée pour la caractérisation des échantillons ayant été métallisés au carbone :

- ❖ Cartographies EDS élémentaires
- ❖ Imagerie en électrons rétrodiffusés à différents grossissements

### 3.3.4.2.1 Cellule GP (gypse)

Un précipité contenant du soufre (gypse) a été systématiquement visualisé et cartographié, traversant l'échantillon de part en part en son milieu. Un profil horizontal (Figure 86) et vertical (Figure 87) a été acquis par EDS.



**Figure 86 : Cartographie de la distribution de l'élément soufre sur un profil horizontal le long de l'épaisseur de l'échantillon de craie de la cellule GP**

Enfin, le balayage vertical de l'épaisseur montre la présence d'un front de gypse au milieu de l'échantillon et l'absence de précipité dans le reste de la zone (Figure 87).



**Figure 87 : Cartographie minéralogique d'un profil vertical au long de l'épaisseur de l'échantillon de craie de la cellule GP**

L'épaisseur de ce front de précipité quasi-continu varie de 100 à 300  $\mu\text{m}$  (Figure 88). Il se situe à 3,3 mm du côté du réservoir amont où se trouve le chlorure de calcium. Un zoom sur le précipité en utilisant le MEB montre la morphologie en aiguille de gypse (Figure 89).

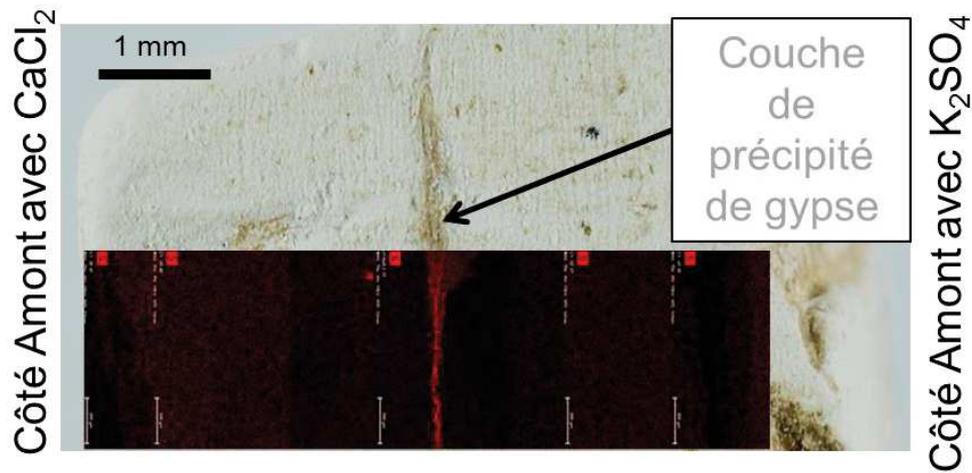


Figure 88 : Position du précipité par rapport le réservoir amont

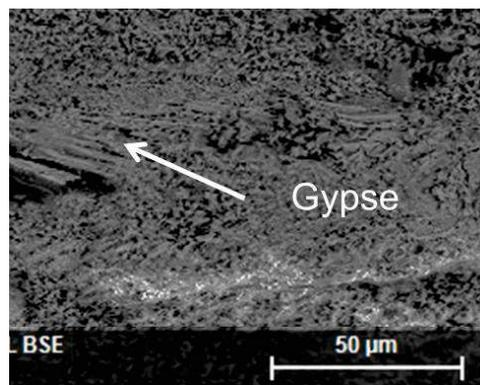
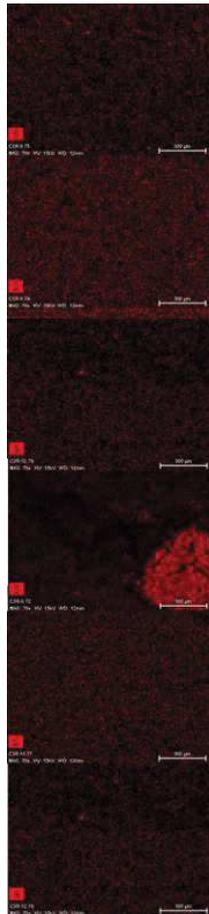


Figure 89 : Zoom sur un précipité de gypse

#### 3.3.4.2.2 Cellule CD § GP (attaque acide + sulfate)

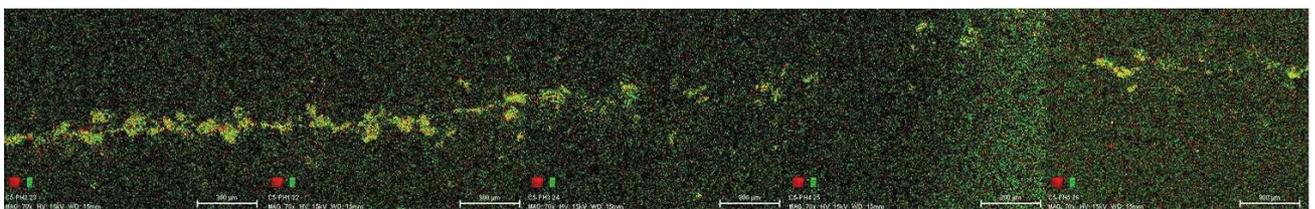
Les analyses MEB ont montré l'existence localisée de précipités de sulfate de calcium (gypse) mais elles ne montrent pas la présence d'un front massif (Figure 90).



**Figure 90 : Cartographie minéralogique d'un profil vertical au long de l'épaisseur de l'échantillon de la cellule CD § GP**

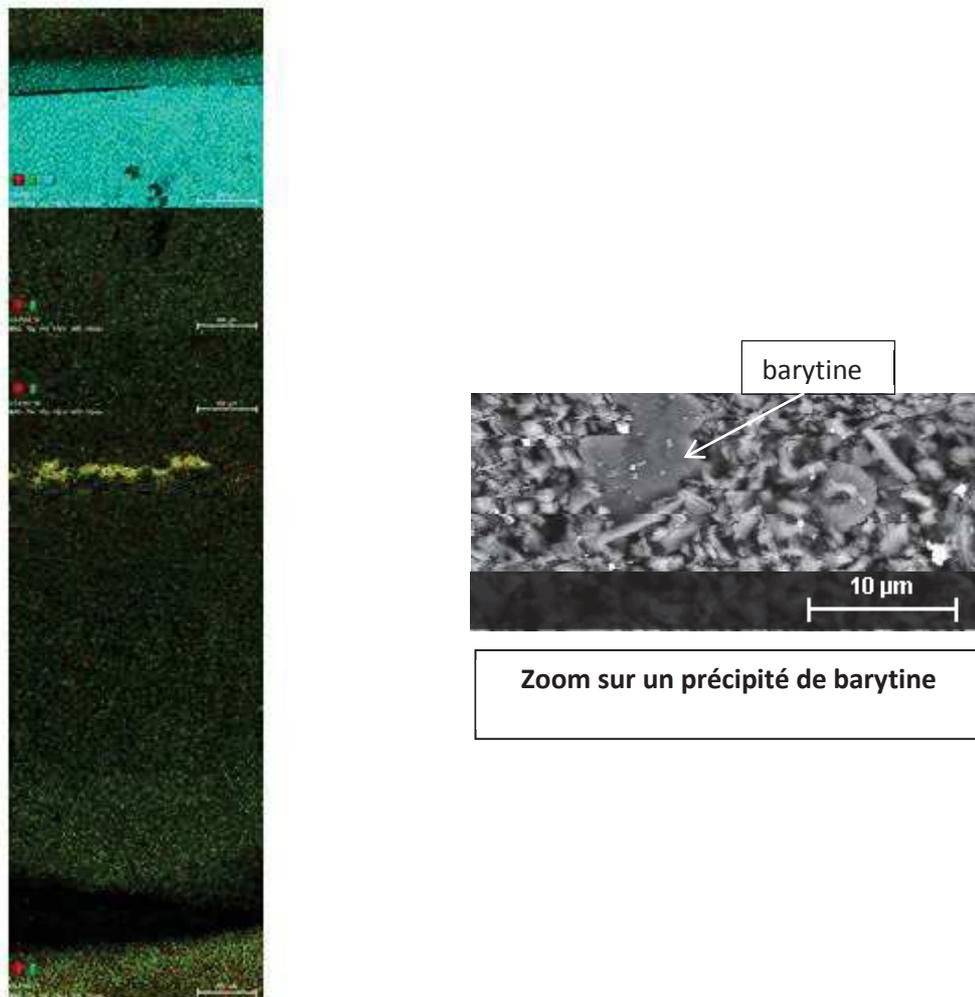
### 3.3.4.2.3 Cellule BPI (barytine en inactif)

Un profil horizontal (Figure 91) et un profil vertical (Figure 92) ont été acquis par EDS. On observe un front de précipité horizontal presque continu contenant du baryum et du soufre (barytine,  $BaSO_4$ ).



**Figure 91 : Cartographie élément de baryum sur un profil horizontal le long de l'épaisseur de l'échantillon de craie de la cellule BPI**

Les observations post mortem ont montré dans le profil vertical la présence du précipité de barytine seulement au milieu de l'échantillon. Un zoom du précipité a été réalisé.



**Figure 92 : Cartographie minéralogique d'un profil vertical au long de l'épaisseur de l'échantillon de craie de la cellule BPI + zoom sur le précipité de barytine**

## 4 Simulations Numériques Des Résultats Expérimentaux

### 4.1 Simulations Macroscopiques

#### 4.1.1 DESCRIPTION DES CODES CRUNCH ET HYTEC

Deux outils numériques sont utilisés : le code de transport réactif HYTEC et la plate-forme de simulation Crunch.

##### 4.1.1.1 Présentation du code de transport réactif CrunchFlow

CrunchFlow est un code qui a été développé depuis 20 ans par Carl Steefel (aujourd'hui au laboratoire Lawrence Berkeley National Laboratory, LBNL). Ce logiciel est utilisé pour la simulation des processus environnementaux, y compris le transport réactif des contaminants, l'altération chimique, la séquestration du carbone, les cycles biogéochimiques, et les interactions eau-roche.

CrunchFlow est un code de calcul géochimique qui peut être utilisé selon deux modes:

- SIA : Approche de l'itération séquentielle qui résout les équations du transport et de la chimie successivement.
- DSA : Approche de substitution directe qui résout les équations du transport et de la chimie simultanément.

L'évolution géochimique dans Crunch Flow est modélisée en respectant des lois cinétiques pour les réactions chimiques des minéraux, l'équation d'équilibre pour la spéciation aqueuse et les réactions de surface. Le code tient en compte de la spéciation aqueuse, la dissolution / précipitation du minéral, la complexation de la surface, les échanges d'ions, et les processus de transport. Le transport dans le système peut éventuellement être couplé ou découplé avec l'évolution de la porosité lorsque les minéraux précipitent ou se dissolvent.

Crunch prend en compte l'ensemble des phénomènes de transport : l'advection, la dispersion et la diffusion. L'équation régissant la conservation de la masse d'un élément chimique  $j$  est la suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho_f M_{H_2O} C_j) + \nabla(u \rho_f M_{H_2O} C_j - D \nabla(\rho_f M_{H_2O} C_j)) = R_j^{\min}, j = 1, \dots, N_c \quad (45)$$

Avec:

- $C_j$  : La concentration totale d'un élément  $j$  ( $mol.kg^{-1}$ )
- $M_{H_2O}$  : La fraction massique de  $H_2O$
- $\rho_f$  : La densité de fluide
- $u$  : Le flux de Darcy ( $mol.a^{-1}$ )
- $N_c$  : Le nombre total de composants (éléments chimiques).
- $D$  : Le tenseur de dispersion-diffusion.
- $R_j^{\min}$  : La vitesse de la réaction d'un minéral  $j$  dans une solution ( $mol.a^{-1}$ ).

Les termes à gauche représentent respectivement la somme des termes d'advection et de diffusion qui contribuent à la conservation de la masse de l'élément chimique. La formulation générique de la loi cinétique est basée sur la théorie de la loi de l'Etat de transition qui a été développé par Lasaga.

$$v_m = k_m(T) \cdot S_m \cdot (a_i)^{n_i} \cdot \left(1 - \frac{Q_m}{K_m(T)}\right) \quad (46)$$

Avec:

- $v_m$  : La cinétique de la réaction ( $mol.a^{-1}$ ).
- $k_m(T)$  : La constante cinétique ( $mol.m^{-2}.a^{-1}$ )
- $S_m$  : La surface reactive ( $m^2$ ).
- $(a_i)^{n_i}$  : Le facteur d'inhibition.
- $Q_m(T)$  : Le produit de l'activité ionique.
- $K_m(T)$  : La constante d'équilibre.

La constante cinétique dépend de la température selon la loi d'Arrhenius :

$$k_m(T) = k_m(298) \exp\left[-\frac{E_{ap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right] \quad (47)$$

- T: La température (K).
- $E_{ap}$  : L'énergie d'activation de la dissolution \ précipitation ( $J.mol^{-1}$ )
- R: La constante des gaz parfait ( $Pa.m^3.K^{-1}$ )

La surface réactive est supposée variable. Elle évolue en fonction de la porosité. Sa variation au cours du temps s'écrit selon la formule suivante :

$$A_{bulk} = A_{bulk,0} * \left(\frac{w}{w_0}\right)^{2/3} \quad (28)$$

Avec :

- $w_0$  : La porosité initiale.
- $w$  : La porosité.
- $A_{bulk,0}$  : La surface volumique initiale ( $m^2.m^{-3}$  de milieu poreux).
- $A_{bulk}$  : La surface volumique ( $m^2.m^{-3}$  de milieu poreux).

Le coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}$  est calculé en fonction de la porosité et de la température et il est mis à jour pendant la simulation en utilisant la loi d'Archie :

$$D_{eff} = D_0 * \exp\left[-\frac{E_{ad}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right] \cdot w^m \quad (29)$$

- $w$ : La porosité
- $m$ : Le facteur de cimentation
- R: La constante des gaz parfait ( $kJ.mol^{-1}.K^{-1}$ )
- $E_{ad}$  : L'énergie d'activation de la diffusion (kcal/mol)
- $D_0$  : La diffusion moléculaire dans l'eau libre ( $mol.m^2.s^{-1}$ )

#### 4.1.1.2 Présentation du code de transport réactif HYTEC

HYTEC est un code développé spécifiquement pour les problématiques de géochimie transport en milieu saturé et non saturé (+ biphase). Il permet de prendre en compte les hétérogénéités géochimiques et les variations de paramètres physiques engendrées par les évolutions minéralogiques dans le cas de solides.

Le code de spéciation géochimique CHESS contrôle les réactions chimiques dans les systèmes définis. Ce code réalise les calculs à l'équilibre thermodynamique mais des cinétiques peuvent également être prises en compte. Il contrôle l'ensemble des phases du système : minéraux, solutions, espèces aqueuses et gazeuses. Les calculs s'appuient sur une base de données thermodynamiques. Celle-ci regroupe toutes les données nécessaires à la résolution des calculs thermodynamiques : espèces de bases, espèces aqueuses, minéraux et espèces gazeuses. Les constantes d'équilibre de toutes les réactions entre espèces sont précisées. Tous les calculs à l'équilibre sont résolus par une méthode itérative de Newton-Raphson.

Le transport est simulé par le module R2D2. Ce module est codé en volumes finis et permet de réaliser les calculs en 1D, 2D et 3D en transport diffusif et/ou convectif. Le module transport est couplé au module de chimie par la résolution séquentielle itérative de l'équation suivante :

$$\frac{\partial w C_i^{sol}}{\partial t} = \text{div}(D^* \text{grad} C_i^{sol} - C_i^{sol} U) - \frac{\partial w C_i^p}{\partial t} \quad (50)$$

Avec :

- $w$  : La porosité.
- $C_i^{sol}$  : La concentration mobile dans le composant chimique  $C_i$  ( $\text{mol.m}^{-3}$  de solution)
- $C_i^p$  : La concentration immobile incorporant le composant  $C_i$  (précipité+sorbé). ( $\text{mol.m}^{-3}$  de solution)
- $D^*$  : Le tenseur de diffusion.
- $U$  : Le coefficient de convection ou vitesse de Darcy. ( $\text{m.s}^{-1}$ )

Si le transport dans l'essai à simuler est uniquement contrôlé par le processus diffusif, alors l'équation couplant la chimie et le transport peut s'écrire:

$$\frac{\partial w C_i^{sol}}{\partial t} = \text{div}(D^* \text{grad} C_i^{sol}) - \frac{\partial w C_i^p}{\partial t} \quad (51)$$

Le transport d'un fluide plus ou moins chargé en espèces chimiques peut générer des réactions avec la phase solide. Ces transformations chimiques, dissolutions et/ou précipitations génèrent une modification de la porosité induisant une évolution du coefficient de diffusion du matériau. Le code HYTEC permet de prendre en compte ces transformations par une loi de rétroaction de la porosité sur le coefficient de transport. Dans chaque maille du système, à chaque pas de temps, le transport et la chimie sont résolus séquentiellement. La loi utilisée par HYTEC pour la rétroaction de la porosité sur le coefficient de diffusion est la loi d'Archie.

$$D_e(w) = D_e(w_0) * \left( \frac{w - w_p}{w_0 - w_p} \right)^m \quad (52)$$

Avec :

- $D_e$  : Le coefficient de diffusion effectif ( $\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$ )
- $D_e(w_0)$  : Le coefficient de diffusion effectif initial ( $\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$ )
- $w$  : La porosité
- $w_0$  : La porosité initiale
- $w_p$  : Le seuil de percolation diffusive
- $m$  : Le coefficient d'Archie appelé également facteur de cimentation

La loi cinétique introduite dans Hytec est identique à celle introduite dans le code Crunch. Cependant, la surface réactive varie comme suit :

$$A_{bulk} = A_s * C \quad (53)$$

Avec :

- $C$  : La concentration de la particule ( $\text{g.m}^{-3}$  d'eau)
- $A_s$  : La surface spécifique initiale ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  de milieu poreux)
- $A_{bulk}$  : La surface volumique ( $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$  d'eau)

#### 4.1.1.3 La démarche numérique

Les données d'entrée sont résumées dans les points suivants :

- Définition des domaines (géométrie, maillage, conditions aux limites),
- Définition du ou des cortèges minéralogiques,
- Définition des propriétés de transport dans les domaines établis.
- Choix des paramètres de calcul : temps de calcul, pas de temps, limite de pas de temps maximal.

### 4.1.2 SIMULATIONS NUMERIQUES DES EXPERIENCES « SABLE »

#### 4.1.2.1 Géométrie et conditions aux limites

Un système géométrique en 1D est considéré pour la simulation. Il consiste en un rectangle d'une longueur de 3 cm représentant un milieu poreux sableux. La hauteur est environ de 5 cm. Les concentrations des solutions dans les réservoirs amont et aval sont imposées comme constantes sur la frontière gauche et droite du rectangle.

- **Maillage**

Dans le but d'obtenir des simulations numériques représentatives des évolutions physico-chimiques observées, le maillage imposé dans le matériau sableux doit constituer un bon compromis entre la représentativité de la simulation et le temps de calcul.

#### 4.1.2.2 Conditions géochimiques initiales

Le sable a été simulé par un milieu poreux homogène saturé avec une solution de chlorure de sodium (NaCl) (Tableau 31).

	C. Amont	Matériau	C. Aval
Na <sup>+</sup>	300	300	500
Cl <sup>-</sup>	500	300	300
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0	0	100
Ca <sup>+</sup>	100	0	0

Tableau 31 : Composition chimique des trois compartiments (sable)

#### 4.1.2.3 Propriétés de transport des matériaux

##### ✓ Régime de transport des solutés dans le milieu poreux

On a supposé que les solutés ont été soumis à un régime de transport purement diffusif à une température constante de 25°C.

##### ✓ Propriétés de transport

Le sable est supposé être chimiquement inerte. Le sable a été assimilé dans les premières simulations comme un milieu poreux homogène ayant le même coefficient de diffusion initial et une porosité efficace. Dans les deuxièmes simulations, les solutés avaient des coefficients de diffusion différents (Tableau 32). Le facteur de cimentation a été déterminée expérimentalement en utilisant des expériences traversantes sans colmatage.

Paramètres	Matériaux
Porosité initiale	0,58
Coefficient de diffusion effectif initial (mol.m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	6,73 x 10 <sup>-10</sup> à 11,6 x 10 <sup>-10</sup>
Porosité minimale	0
Le facteur de cimentation	1-2

Tableau 32 : Paramètres de transport diffusif associé au matériau sain (sable)

#### 4.1.2.4 Lois cinétiques

Les calculs réalisés et utilisées dans ces simulations ont été contrôlés par des lois cinétiques de dissolution et de précipitation des minéraux qui s'expriment en fonction de la surface spécifique  $S_j$  (en m<sup>2</sup>.m<sup>-3</sup>), d'une constante de réaction  $k_0$  (en mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) et d'un terme décrivant l'écart à l'équilibre thermodynamique (Tableau 33)

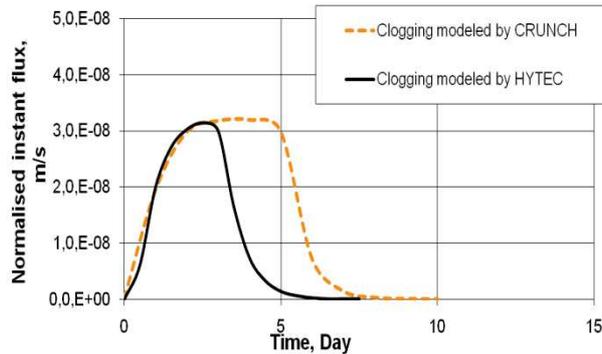
Paramètres	Matériaux (Oxalate de calcium)
Surface Spécifique $S_j$ (en m <sup>2</sup> .m <sup>-3</sup> )	1000
Constante de réaction (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	11 x 10 <sup>-8</sup>

Tableau 33 : Paramètres cinétiques introduites

#### 4.1.2.5 Résultats

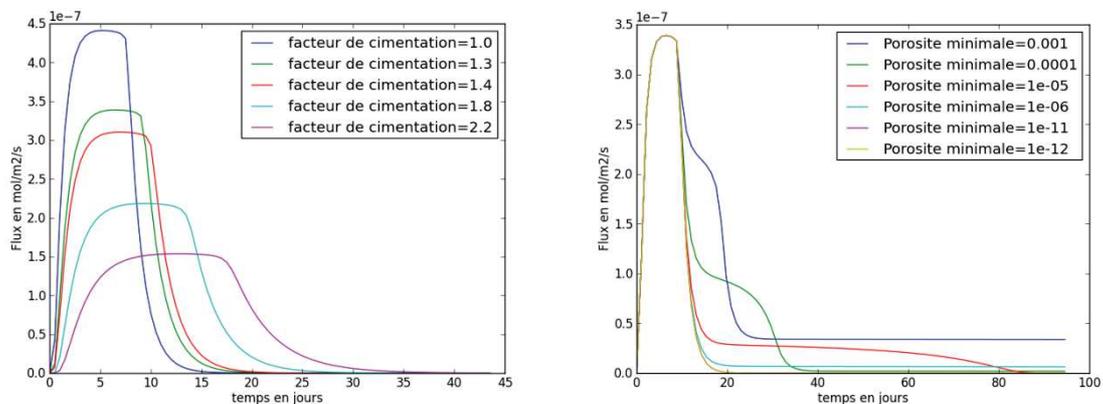
Les résultats des simulations de Crunch et Hytec en tenant compte de la variation de porosité sont comparés (Figure 93). Les simulations portant sur le transport réactif montrent que les prédictions par Hytec et Crunch de la diffusion d'une espèce inerte ne sont pas en très bon accord. La précipitation globale d'oxalate de calcium obtenue par la simulation de Hytec est plus rapide

(précipitation totale après 5 jours) que celle dans le cas réalisé par Crunch (précipitation totale après 8 jours).



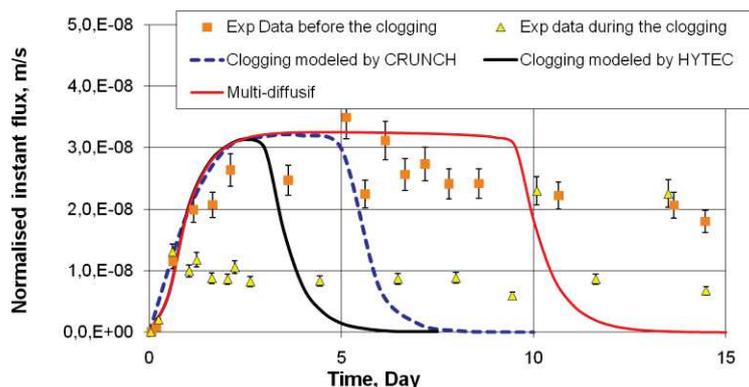
**Figure 93 : Comparaison entre Hytec/Crunch**

Les différences observées pourraient être attribuées à une différence des lois numériques introduites dans les deux codes. Certains paramètres clés tels que la cinétique, la surface, l'espace et le temps de discrétisation ont été étudiés. En fait, de fortes incertitudes découlent de l'estimation du facteur de cimentation qui impose des limites sur notre confiance dans les résultats de simulation. Par conséquent, des analyses de sensibilité ont été effectuées en utilisant un facteur de cimentation compris entre 1 et 2,2 et une porosité minimale variant de  $10^{-12}$  à 0,001 (Figure 94). D'après ces valeurs, les modèles montrent que la diminution des facteurs de cimentation provoque l'augmentation de la valeur du flux et un colmatage de la porosité plus rapide.



**Figure 94 : Sensibilité au facteur de la formation (gauche) et de la porosité minimum (droite)**

Les résultats expérimentaux montrent clairement une diminution du flux de deutérium dans le réservoir aval des cellules après le colmatage de la porosité. La Figure 95 montre une comparaison entre les expériences et les prédictions des modèles.



**Figure 95 : Comparaison entre les simulations et les résultats expérimentaux**

Deux différents outils de modélisation du transport réactif, Hytec et Crunch, ont été utilisés pour étudier les variations de la porosité couplée à des transformations chimiques dans un domaine unidimensionnel.

Les prédictions par ces deux codes de l'évolution de la diffusion du traceur ne sont pas en accord qualitatif parce que les modèles internes et les algorithmes utilisés par les deux codes sont différents. La description cinétique de ces procédés de précipitation secondaire ne sont pas les mêmes et spécialement les lois décrivant la surface réactive pour décrire la dissolution/précipitation des minéraux.

#### 4.1.3 SIMULATIONS NUMERIQUES DES EXPERIENCES « FRITTES DE VERRE » ET « GRES »

##### 4.1.3.1 Géométrie et conditions aux limites

La configuration est un système géométrique en 1D, représentant le réservoir amont, l'échantillon et le réservoir aval. Il est constitué de 527 mailles dont la taille est de 10  $\mu\text{m}$  au centre de l'échantillon sur 1 mm, puis elle évolue progressivement jusqu'à une valeur maximale de 100  $\mu\text{m}$  pour les mailles au contact des réservoirs. Les concentrations dans les solutions dans les réservoirs amont et aval sont libres d'évoluer. Le verre et le grès sont supposés être chimiquement inertes. Les simulations ont été réalisées en considérant des valeurs de coefficient de diffusion spécifique à chacune des espèces (multidiffusif) dans l'eau libre à 21°C. Pour HDO, le  $D_0$  est de  $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (Descostes et al., 2008) et pour les ions,  $D_0(\text{Ba}^{2+}) = 0.85 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_0(\text{Ca}^{2+}) = 0.79 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  and  $D_0(\text{SO}_4^{2-}) = 1.07 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_0(\text{Cl}^-) = 1.77 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_0(\text{Na}^+) = 1.18 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_0(\text{K}^+) = 1.96 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_0(\text{HCO}_3^-) = 1.18 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (Li and Gregory, 1974; Descostes et al., 2008; Savoye et al., 2011). Les valeurs de facteur de cimentation ont été déterminées *via* la loi d'Archie et en utilisant les valeurs de porosité et de  $D_e$  obtenues expérimentalement lors des études de diffusion de HDO réalisées avant colmatage (Tableau 34).

Notons que seules les expériences P3 et G20 ont été sélectionnées pour faire l'objet d'une modélisation.

Paramètres	Fritté P3	Grès
Porosité initiale	0,375	0,15
Coefficient de diffusion effectif initial	$5,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	$9,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
Porosité minimale	0	0
Le facteur de cimentation	1,372	1,65

**Tableau 34 : Paramètres utilisés dans les simulations Crunch pour les expériences de transport diffusif de HDO réalisées dans le fritté P3 et la cellule G20**

#### 4.1.3.2 Lois cinétiques

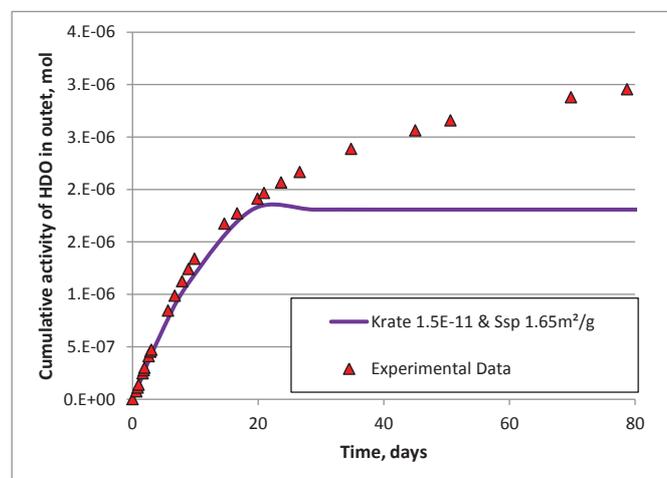
Les paramètres cinétiques appliqués dans le cas d'une évolution hors équilibre thermodynamique pour la barytine sont présentés dans le Tableau 35. Ils ont été extraits d'une revue de la littérature (Bosbach, 2002, Nagajara et al., 2007).

Paramètres	Barytine
Constante de réaction (en $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )	$1,5 \times 10^{-11}$
Surface spécifique (en $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	1,65

**Tableau 35 : Paramètres cinétiques introduits dans le code Crunch**

#### 4.1.3.3 Les résultats des simulations

Dans cette partie, les simulations ont été réalisées par le code Crunch. Une comparaison du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule P3, entre les données expérimentales et celles simulées, est donnée dans la Figure 96. Tandis que les données expérimentales indiquent un transport diffusif de HDO non impacté, la simulation prévoit un colmatage total au bout d'environ 20 jours avec un arrêt de la diffusion du traceur, comme le montre l'évolution du profil simulé de la porosité (Figure 97).



**Figure 96 : Comparaison du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule P3, expérimental et simulé**

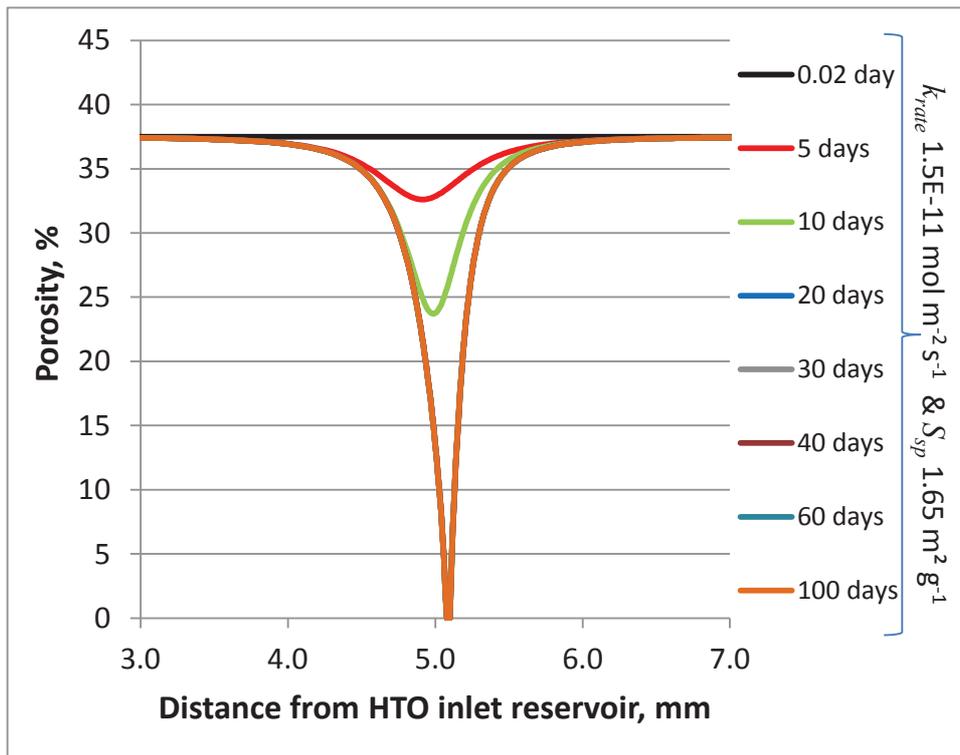


Figure 97 : Evolution du profil simulé de la porosité en fonction du temps

Il apparaît *a contrario* que (i) l'évolution des concentrations en sulfate dans le réservoir aval (Figure 98) et (ii) l'évolution de la porosité moyennée calculée par bilan de masse sur les concentrations mesurées en sulfate (Figure 99) sont relativement bien reproduites par le code.

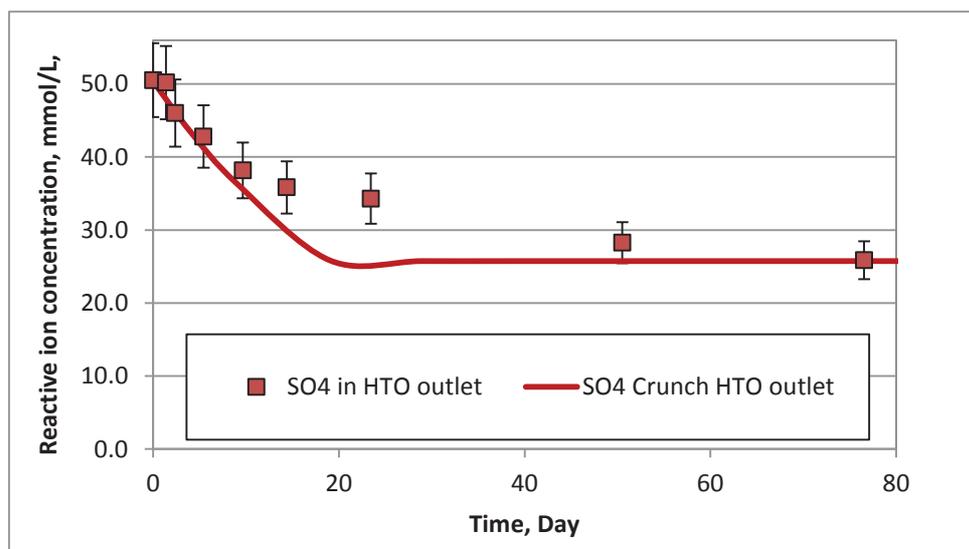
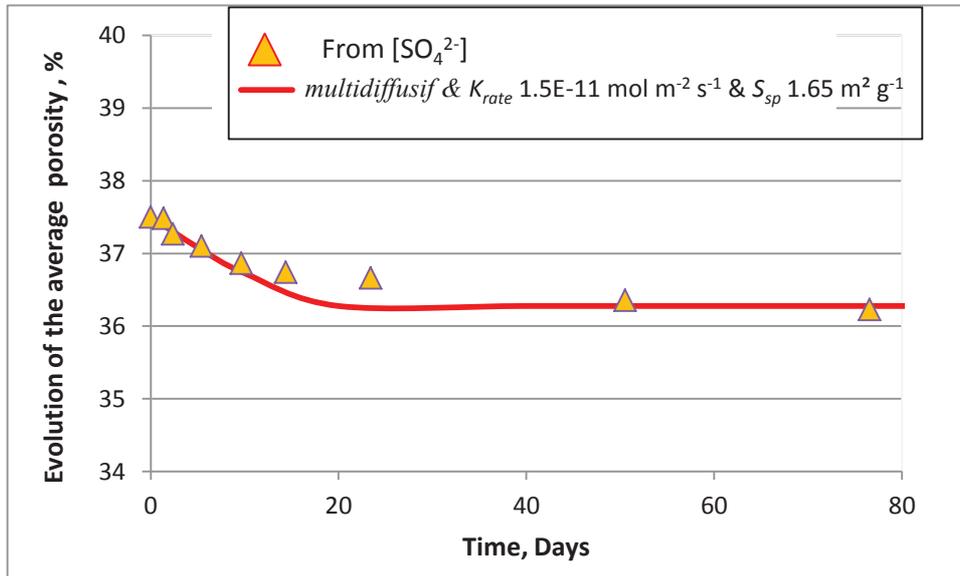


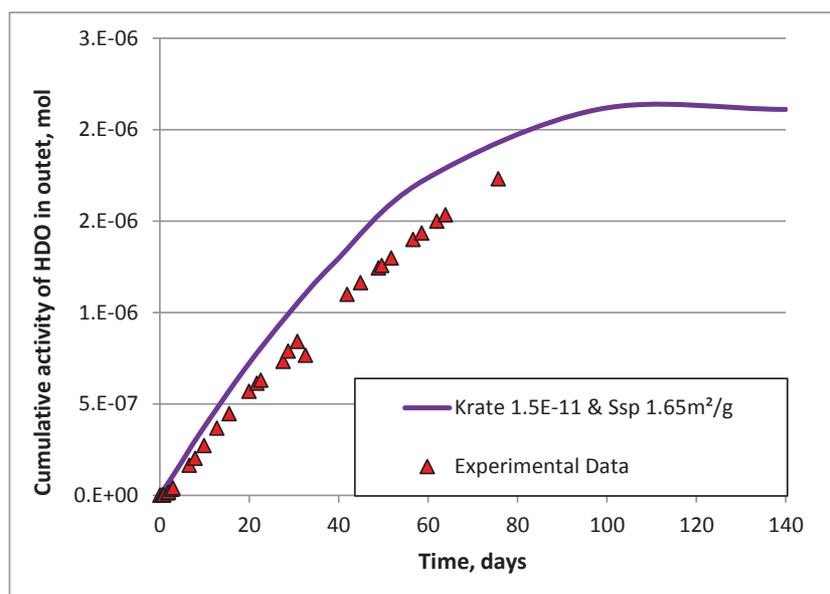
Figure 98 : Comparaison de l'évolution de la concentration en sulfate dans le réservoir aval de la cellule P3, expérimentale et simulée

On observe donc que pour une même quantité de barytine précipitée, calculée à partir des valeurs expérimentales ou simulée par le code, l'impact sur le transport diffusif du traceur sera soit considéré comme total par le code (avec un colmatage totale de la porosité), soit nul expérimentalement (avec aucun effet le flux de H<sub>2</sub>O et un ralentissement de la diffusion due à la diminution du gradient entre les réservoirs amont et aval).



**Figure 99 : Comparaison de l'évolution de la porosité moyenne dans le réservoir aval de la cellule P3, calculée à partir du bilan de masse sur les concentrations mesurées en sulfate et simulée**

La simulation numérique réalisée sur la cellule de grès G20 ne constitue qu'une première approche. Celle-ci montre un effet du colmatage de la porosité, lié à la précipitation de barytine, sur la diffusion du traceur H<sub>2</sub>O au bout de 100 jours environ (Figure 100), en lien avec une réduction totale de la porosité comme montré dans la Figure 101. Il est à noter également dans la Figure 100 que le cumul expérimental est dès le départ plus faible que celui simulé, rappelant le problème expérimental rencontré lors du prélèvement dans le réservoir amont effectué dans les premiers jours de l'expérience.



**Figure 100 : Evolution de la concentration en HDO dans le réservoir aval de la cellule G20**

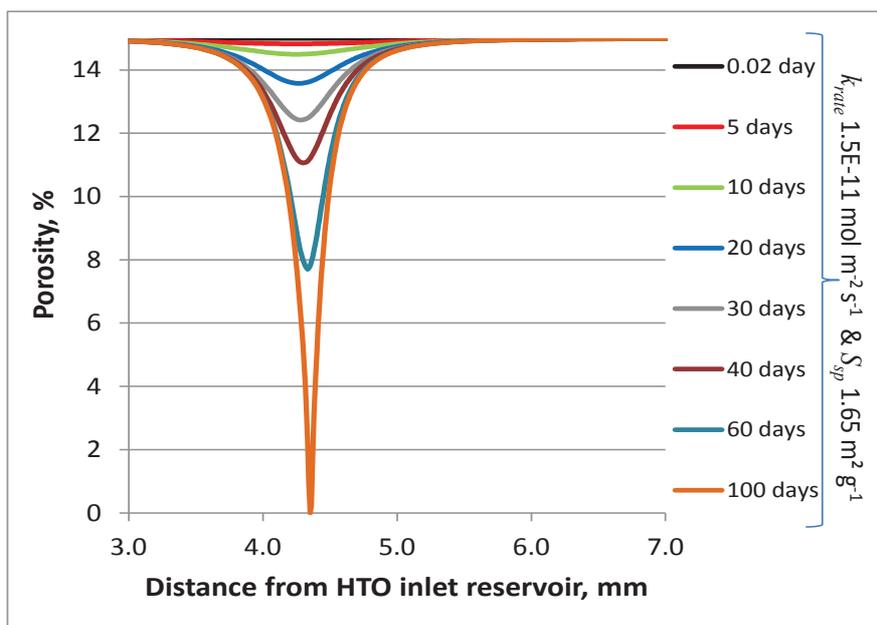


Figure 101 : Profil de la porosité de la cellule G20

L'évolution de la concentration en sulfate au cours du temps dans le réservoir aval a été simulée grâce au code Crunch. La Figure 102 permet de comparer l'évolution de la concentration de sulfate mesurée dans l'expérimentation, à celle simulée dans le réservoir aval. On remarque que les concentrations expérimentales diminuent plus lentement que celles obtenues numériquement.

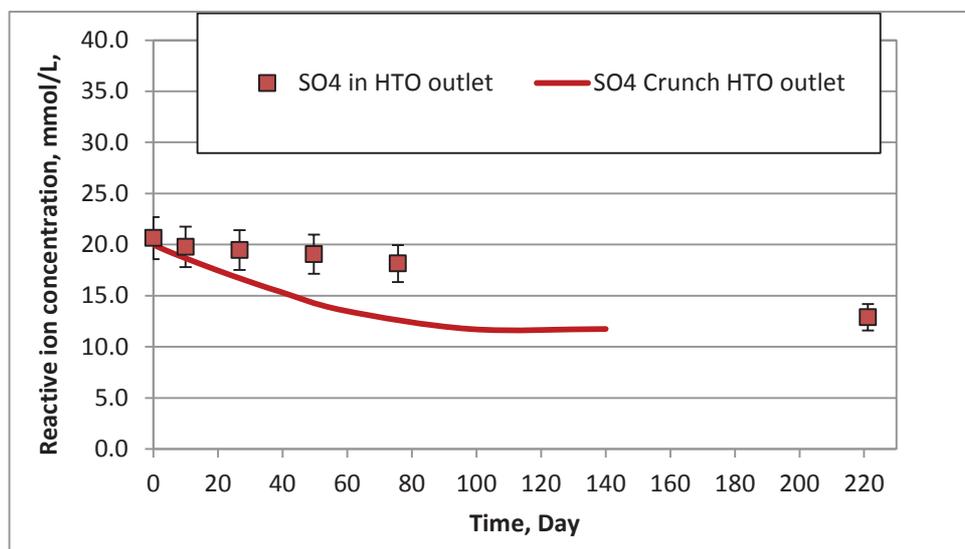


Figure 102 : Evolution de la concentration en sulfate dans le réservoir aval de la cellule G20

La Figure 103 représente la comparaison entre la porosité moyenne de l'échantillon obtenue expérimentalement, calculée à partir de la baisse de la concentration en sulfate, et celle obtenue numériquement. Elle montre que la porosité moyenne calculée par Crunch diminue plus rapidement,

passant d'une valeur initiale de 15 % à 14,55 %. Pour les données expérimentales, la diminution de la porosité est plus lente mais la valeur finale de porosité obtenue est similaire à celle simulée par le code. On constate donc l'incapacité du modèle Crunch à reproduire en détail l'évolution des processus observés expérimentalement avec à la fois une précipitation trop rapide et un effet sur la diffusion trop lent.

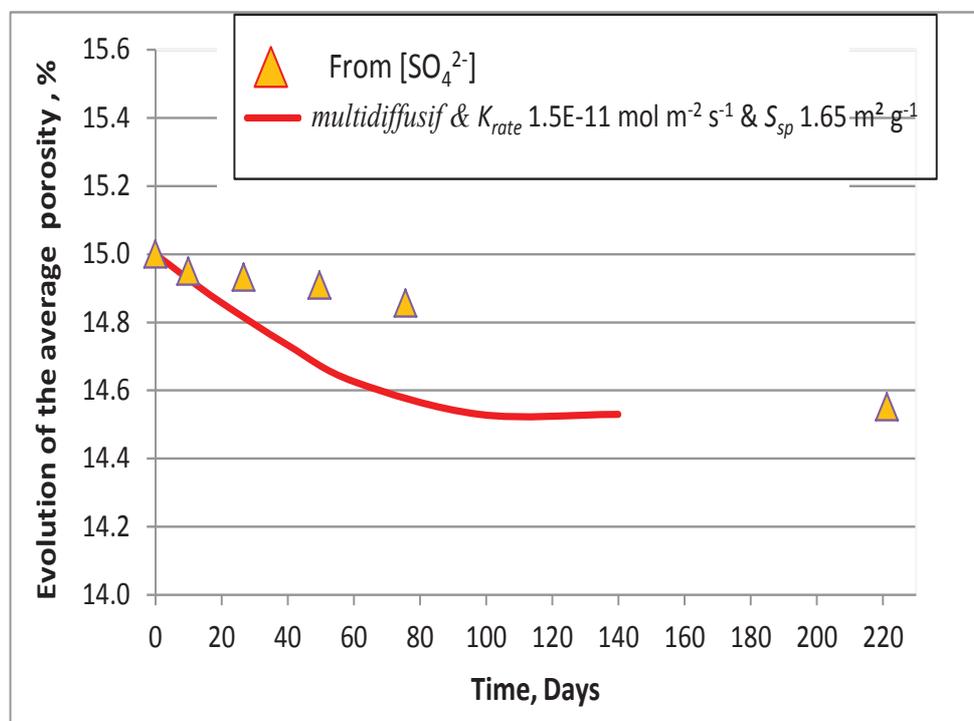


Figure 103 : Evolution de la porosité moyenne de l'échantillon de grès de la cellule G20

#### 4.1.4 SIMULATIONS NUMERIQUES DES EXPERIENCES « CRAIE »

##### 4.1.4.1 Géométrie et conditions aux limites

Deux configurations géométriques ont été étudiées. La première configuration (« conditions limites fixes ») est un système géométrique en 1D. Il consiste en un rectangle d'une longueur de 6,5 mm représentant la craie. Les concentrations dans les solutions dans les réservoirs amont et aval sont imposées comme constantes sur les frontières gauche et droite du rectangle. Cette configuration a pour but de tester l'influence des paramètres cinétiques et du maillage sur les simulations.

Un autre système géométrique en 1D est considéré pour la simulation. Il consiste en un rectangle d'une longueur de 6,5 mm représentant le milieu poreux (calcaire) pris en sandwich entre les réservoirs amont et aval (« Flux nul »).

On a supposé que les solutés ont été soumis à un régime de transport purement diffusif à une température constante de 25°C. La craie est supposée être chimiquement inerte. Les paramètres du transport (les coefficients de diffusions initiaux et la porosité efficace initiale) sont présentés dans le Tableau 36.

Paramètres	Matériaux
Porosité initiale	0.45
Coefficient de diffusion effectif initial	$3,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
Porosité minimale	0
Le facteur de cimentation	2,1

**Tableau 36 : Paramètres utilisés dans les simulations Crunch pour les expériences de transport diffusif de HDO réalisées avec des échantillons de craie**

Notons que les simulations avec conditions limites fixes ont été réalisées sans considérer la loi d'Archie pour les effets de rétroaction sur le coefficient de diffusion effectif. La seule relation prise en compte est la suivante :  $D_e = D_0 \times \text{porosité} \times \text{facteur géométrique}$ . Ceci signifie que la variation de  $D_e$  avec la porosité est pour l'instant linéaire.

Pour la seconde série de simulation, la loi d'Archie a été prise en compte. Dans ce cas, une approche multidiffusive comme pour les simulations des cellules -fritté et grès- a été adoptée.

#### 4.1.4.2 Lois cinétiques

Les paramètres cinétiques appliqués dans le cas d'une évolution hors équilibre thermodynamique pour le gypse ou la barytine sont présentés dans le Tableau 37. Ils ont été extraits à partir d'une revue de la littérature (Zhang et Nancollas, 1992 ; Potgietert et Strydom, 1996 ; Bosbach, 2002, Nagajara et al., 2007).

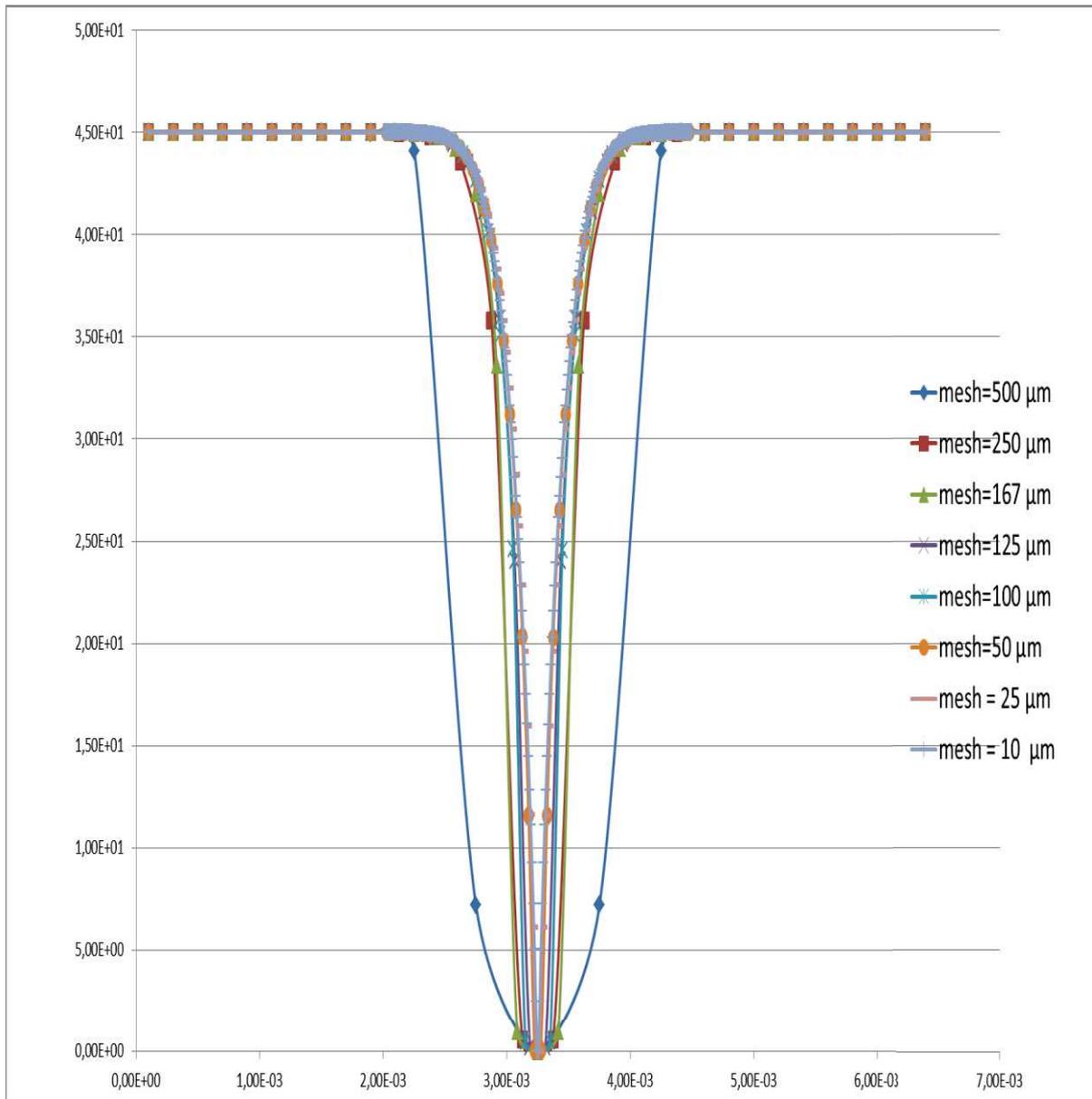
Paramètres	Précipitation		Dissolution
	Gypse	Barytine	Calcite
Constante de réaction (en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-11}$	$10^{-6,2}$
Surface spécifique (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	0,32	1,65	0,7

**Tableau 37 : Paramètres cinétiques introduits dans le code Crunch**

#### 4.1.4.3 Les résultats des simulations

##### 4.1.4.3.1 « Conditions limites fixes »

La Figure 104 représente l'effet de la discrétisation spatiale sur le profil de la porosité dans la cellule où il y avait la précipitation de la barytine. Un maillage allant de 10  $\mu\text{m}$  à 500  $\mu\text{m}$  a été réalisé. Les résultats montrent que le colmatage devient plus localisé quand on diminue la taille de la maille. Le modèle converge à partir d'une taille de maille de 10  $\mu\text{m}$  puisque l'épaisseur du précipité reste constante à partir de cette taille. Le maillage adapté par la suite est 10  $\mu\text{m}$ .



**Figure 104 : Effet du maillage sur le profil de la porosité**

Afin de tester l'influence de la cinétique sur le profil de la porosité, on a lancé des simulations avec différentes valeurs de la surface réactive (Figure 105). La zone impactée par le colmatage est plus large quand on diminue la surface réactive (Figure 105).

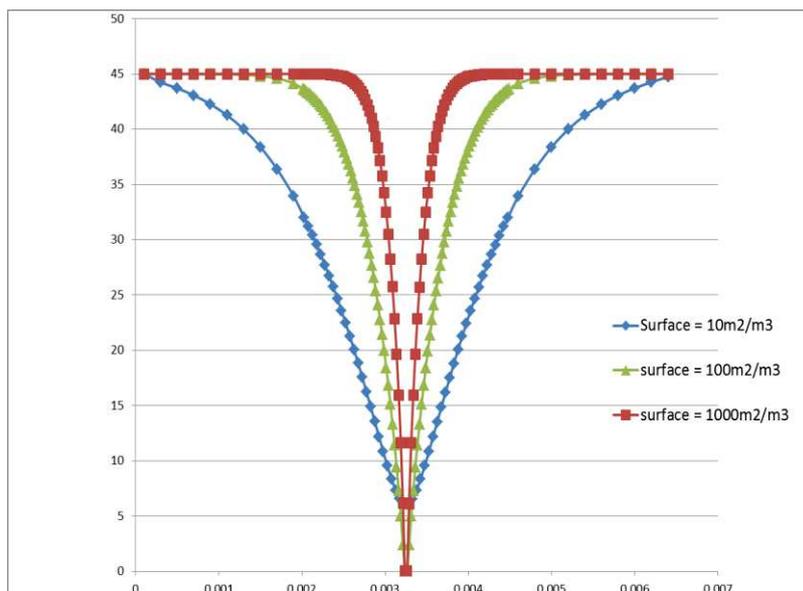


Figure 105 : Effet de la surface réactive sur le profil de la porosité

#### 4.1.4.3.2 « Flux nul »

Les premières simulations ont été lancées sans aucune réaction afin de valider le modèle en introduisant un coefficient de diffusion dans l'eau libre  $D_0$  égal à  $2.10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  et un facteur de cimentation de 2,1 dans la loi d'Archie déterminée à partir de la valeur de  $D_e$  mesurée par Descostes et al. (2012) à travers des échantillons de craie.

Pour la première expérience de diffusion de la cellule GP, la courbe obtenue par simulation Crunch pour un transport diffusif sans colmatage est en bon accord avec la courbe calculée à partir de l'approche semi-analytique MIED obtenue pour les traceurs de l'eau (avec une valeur de coefficient de diffusion effectif  $D_e$  de  $3,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) (Figure 106).

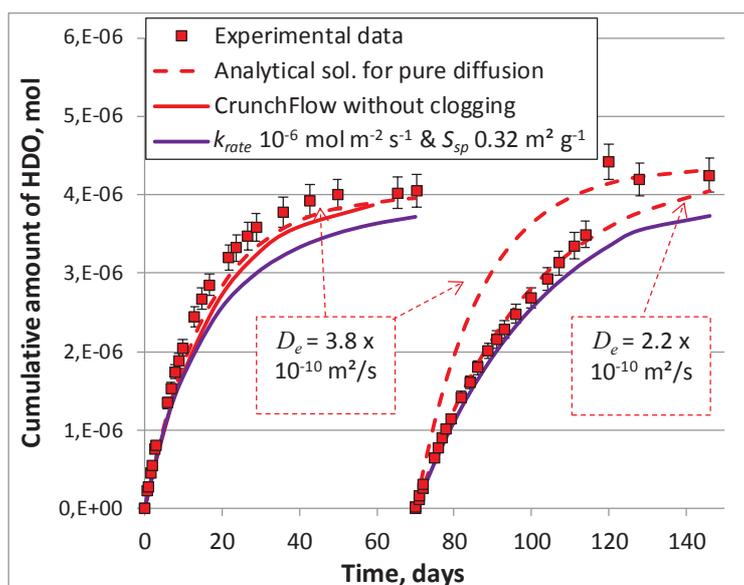


Figure 106 : Evolution de la concentration en HDO (concentration cumulée) dans le réservoir aval de la cellule GP et modélisations associées

Les paramètres utilisés pour simuler la réaction de précipitation ont été la constante de précipitation du gypse ( $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et la surface spécifique du gypse mesurée au BET ( $0,32 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). On remarque que la simulation Crunch réalisée avec ces paramètres est en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus lors de la deuxième expérience de diffusion. On constate ainsi que le transport diffusif du deutérium est impacté par la précipitation de gypse, avec une valeur de  $D_e$  qui diminue de  $3,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  à  $2,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .

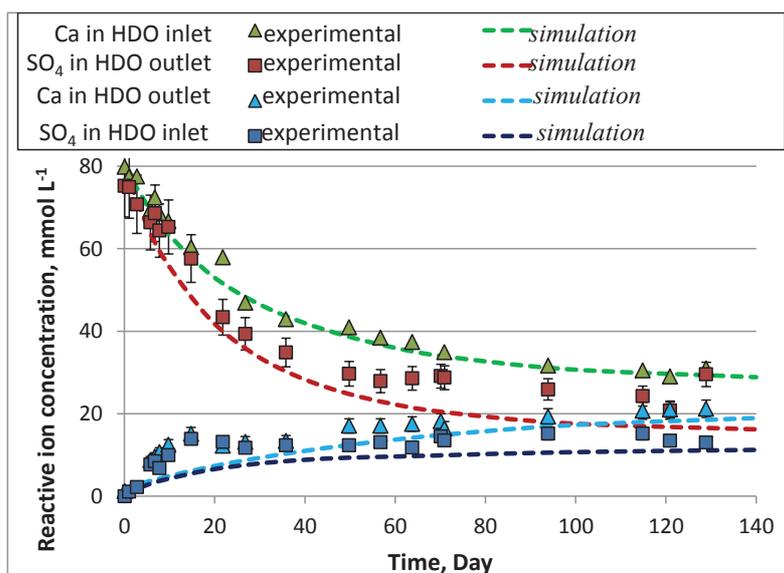


Figure 107 : Evolution des concentrations en réactifs dans les réservoirs amont et aval de la cellule GP

La Figure 107 montre que les simulations Crunch réalisées en considérant une approche « multi-diffusif » (i.e., chaque traceur est modélisé en fonction de son propre coefficient de diffusion dans l'eau libre  $D_0$ ) reproduisent de manière satisfaisante l'évolution des concentrations en réactif ( $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ) obtenues expérimentalement dans les réservoirs amont et aval de la cellule GP.

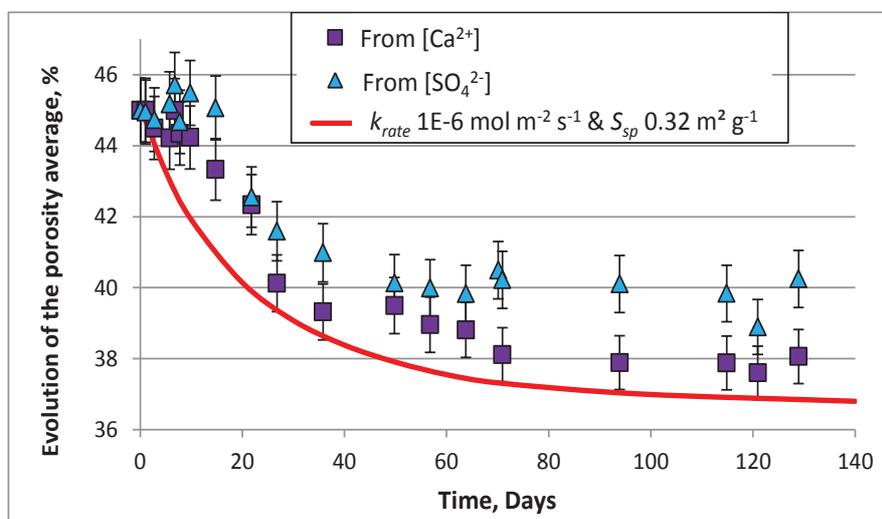


Figure 108 : Evolution de la porosité (cellule GP)

Cependant, la Figure 108 montre que la simulation Crunch surestime la quantité de gypse ayant réellement précipité. En effet, on remarque que la porosité finale simulée chute à environ 37%, alors que la porosité finale obtenue à partir des données expérimentales relatives au bilan de masse réalisés pour les sulfates (espèce réactive limitante) est proche des 40%.

Cette surestimation de la quantité de gypse précipitée obtenue par simulation s'accompagne d'une surestimation de l'épaisseur du front de précipitation de gypse simulée.

En effet, la figure 109 indique que le front de précipitation simulé a une épaisseur d'environ 3 mm alors que les observations réalisées au MEB montrent que l'épaisseur du précipité de gypse est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres.

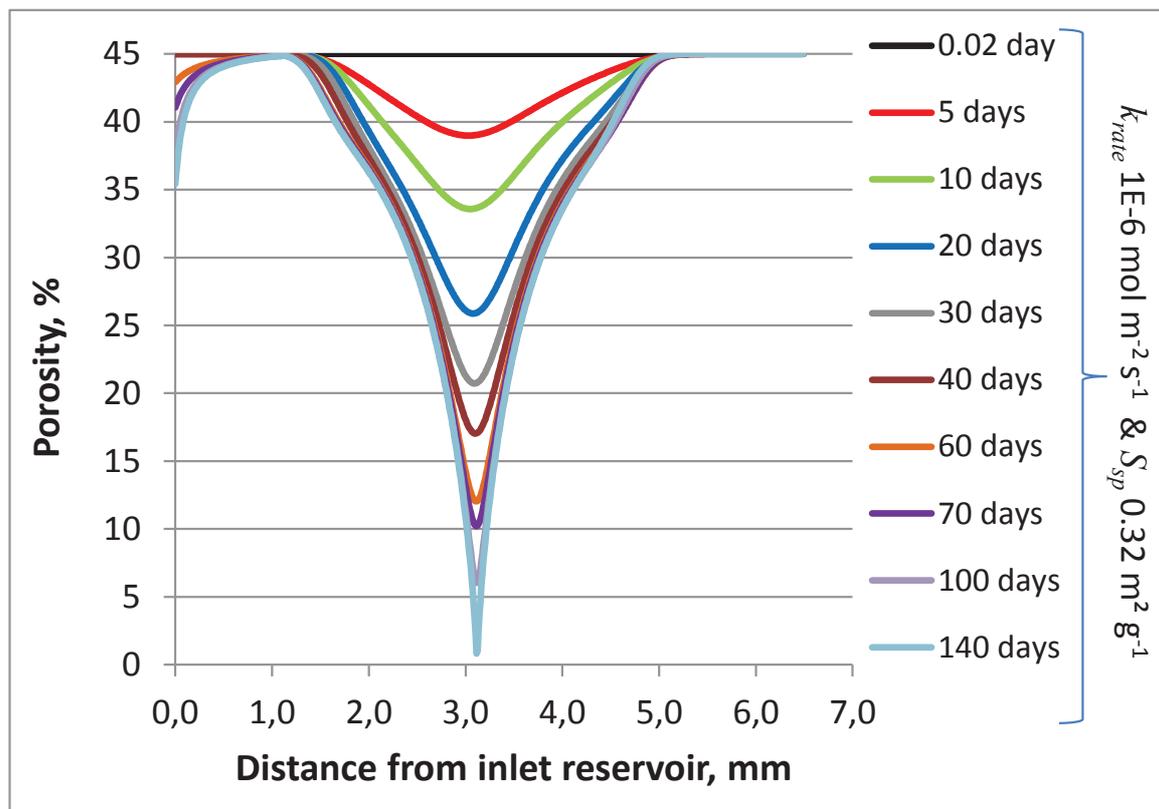


Figure 109 : Profil de la porosité (cellule GP)

Afin de tester la sensibilité du code Crunch vis-à-vis du paramètre surface spécifique et d'observer les résultats obtenus pour l'épaisseur des fronts de précipitation, des simulations ont été réalisées avec différentes valeurs de surface spécifique (Figure 110).

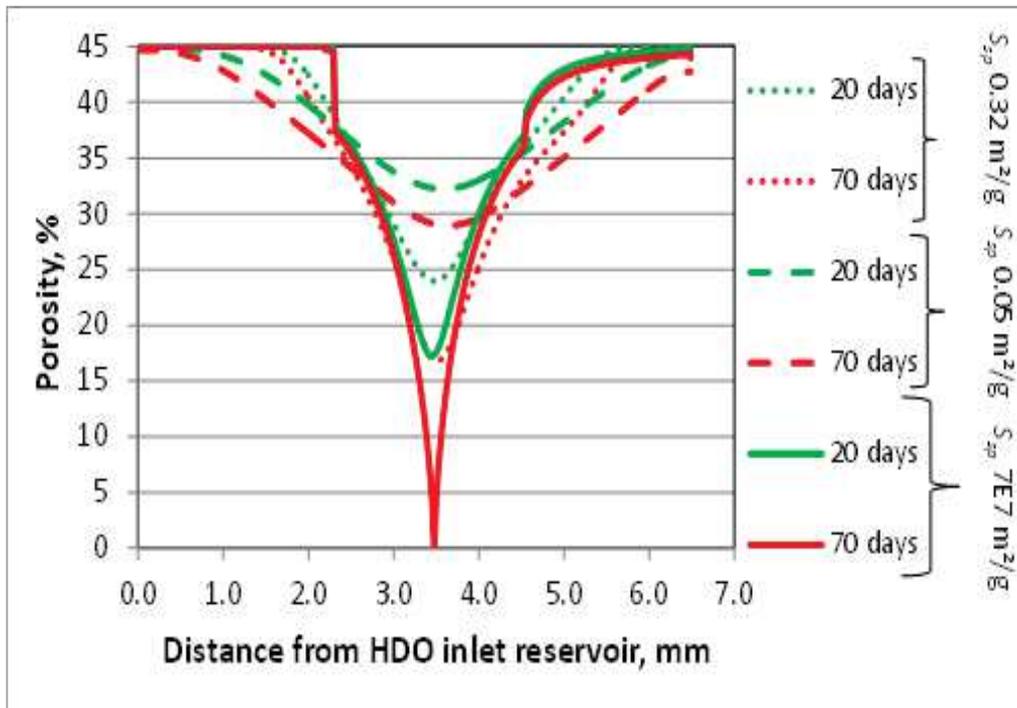


Figure 110 : test de sensibilité du modèle Crunch vis-à-vis du paramètre surface spécifique : résultats associés à l'épaisseur du front de précipitation modélisé (cellule GP)

On remarque ainsi que pour des valeurs de surface spécifique beaucoup plus importante ( $S_s = 7 \times 10^7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) ou bien inférieure ( $S_s = 0,05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) à celle mesurée par analyses BET ( $S_s = 0,32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), les épaisseurs du front de précipitation de gypse simulées sont quoi qu'il arrive plus importantes que celles observées expérimentalement.

Les différences relevées entre les résultats expérimentaux et les simulations indiquent qu'en réalité la quantité de précipité obtenue expérimentalement, bien inférieure à celle simulée, est suffisante pour obtenir les mêmes effets sur les propriétés de confinement du matériau étudié.

Par ailleurs, nous avons calculé *via* la loi d'Archie une valeur moyenne de facteur de cimentation en utilisant la valeur de porosité moyenne dérivée des concentrations mesurées en sulfate, et en faisant l'hypothèse que la porosité n'a pas évolué durant la seconde expérience de diffusion. Cette valeur de facteur de cimentation recalculée est de 2,4, en comparaison du facteur de cimentation déterminé pour l'échantillon de craie non impacté par des réactions de précipitation.

Pour la cellule BPA, les paramètres utilisés pour simuler la réaction de précipitation ont été la constante de précipitation de la barytine ( $1,5 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et la surface spécifique la barytine mesurée au BET ( $1,65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). On remarque que la simulation Crunch réalisée avec ces paramètres est en bon accord avec les résultats obtenus expérimentalement (Figure 111). On remarque également que les valeurs d'activité cumulée relatives à la simulation Crunch et aux résultats expérimentaux sont inférieures à celles calculées à partir de la solution semi-analytique MIED avec le  $D_e$  du matériau non impacté ( $D_e = 3,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Le transport diffusif de l'HTO est donc bien impacté par le colmatage de la porosité (lié à la précipitation de barytine), et ce, dès le 10<sup>ème</sup> jour.

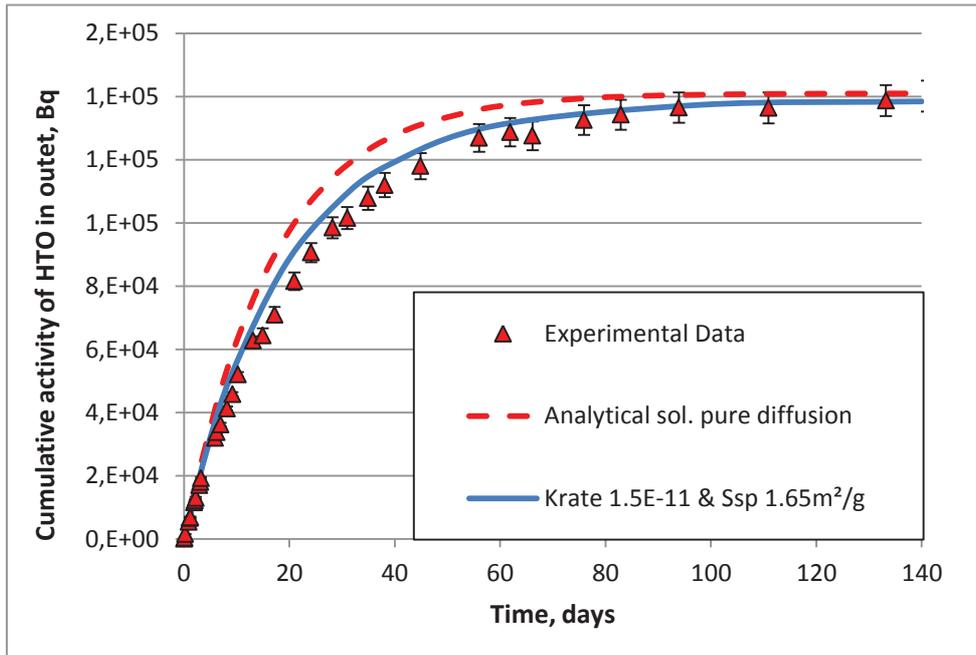


Figure 111 : Evolution de la concentration en HTO (activité cumulée) dans le réservoir aval de la cellule BPA et modélisations associées

Comme pour la cellule GP, on remarque que les simulations Crunch réalisées en considérant une approche « multi-diffusif » (i.e., chaque traceur est modélisé en fonction de son propre coefficient de diffusion dans l'eau libre  $D_0$ ) reproduit de manière satisfaisante l'évolution des concentrations en réactif ( $Ba^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$ ) obtenues expérimentalement dans les réservoirs amont et aval de la cellule BPA (Figure 112).

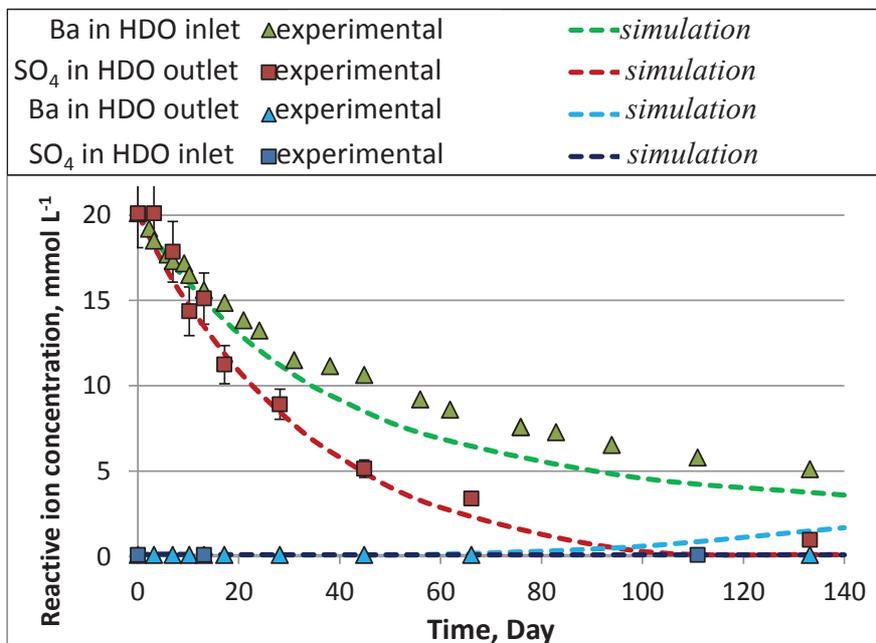


Figure 112: Evolution des concentrations en réactifs dans les réservoirs amont et aval de la cellule BPA

Contrairement à la cellule GP, on remarque sur la Figure 113 que la porosité finale simulée par le code Crunch est très proche de celle calculée à partir des données expérimentales relatives au bilan de masse réalisés pour le baryum et les sulfates (porosité finale d'environ 42,5%).

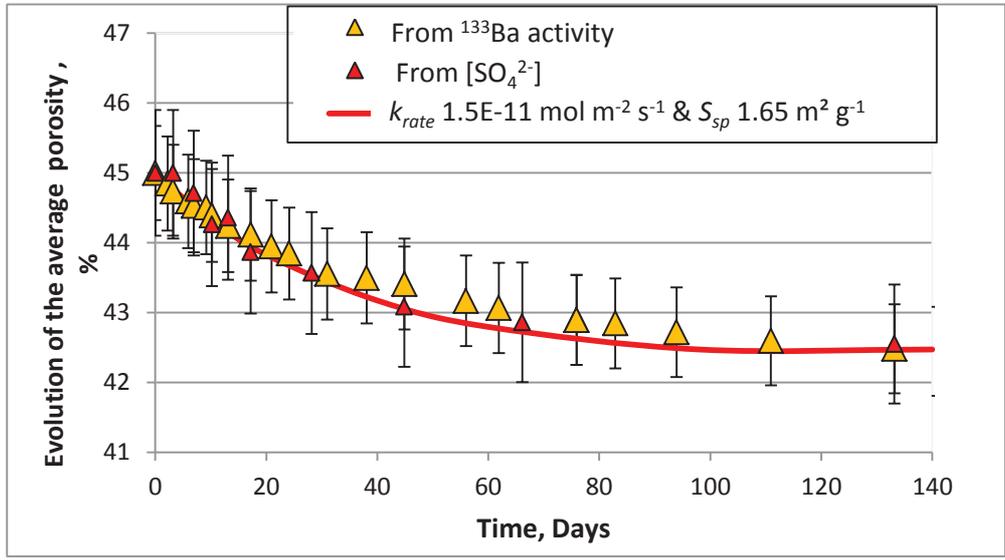


Figure 113 : Evolution de la porosité (cellule barytine)

La figure 114 nous permet de constater que l'épaisseur du front de précipitation obtenue par simulation est plus importante que celle observée expérimentalement.

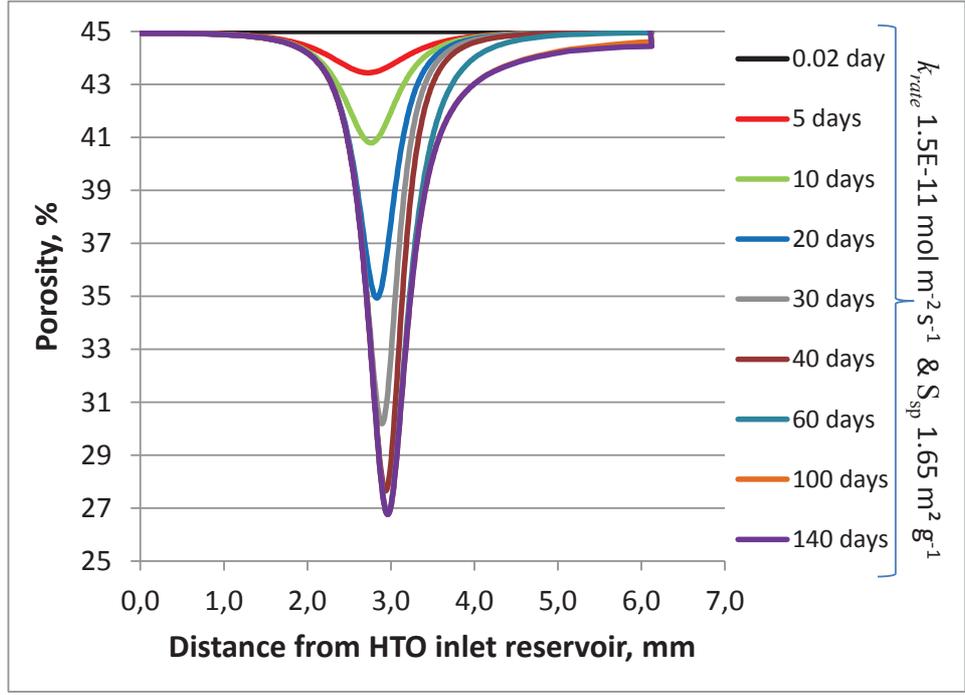
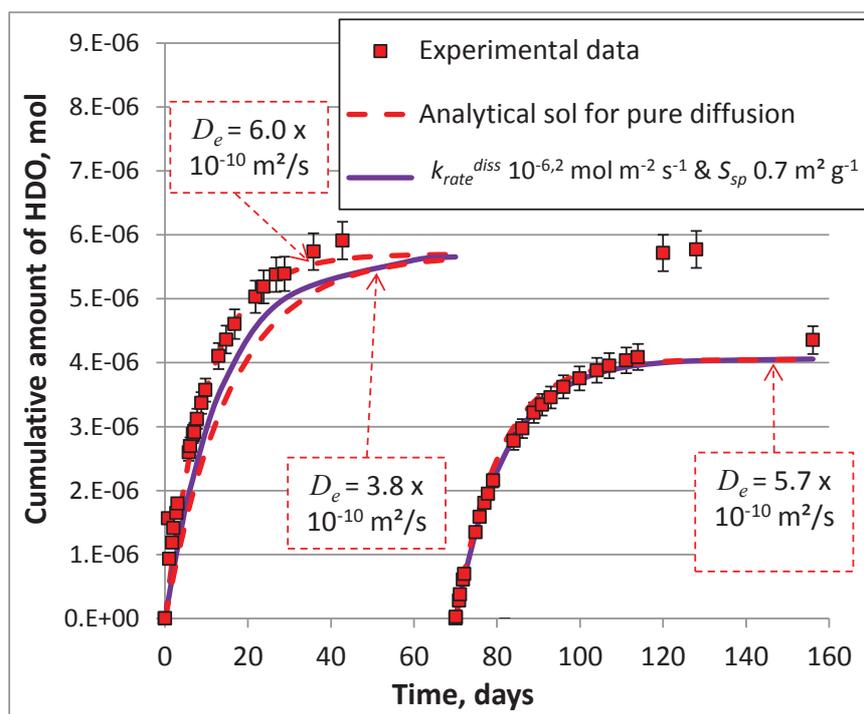


Figure 114 : Profil simulé de la porosité (cellule BPA)

Ainsi, si l'on fait l'hypothèse que la même valeur de porosité finale, obtenue par simulation et par calcul de bilan de masse (c.f. Figure 109) correspond à la même quantité de précipité, cette expérience nous montre que pour la même quantité de barytine qui précipite, la simulation par le code Crunch semble sous-estimer le colmatage de la porosité et les impacts induits sur les propriétés de confinement du matériau étudié.

La Figure 115 présente les résultats de simulation pour la cellule CD ayant trait au cumul de HDO lors des deux expériences successives de diffusion traversante. On observe une augmentation du cumul simulé lors de la première expérience qui n'est pas suffisante pour reproduire les points expérimentaux. En revanche, la 2ème expérience est parfaitement reproduite.



**Figure 115 : Evolution de la concentration en HDO (concentration cumulée) dans le réservoir aval de la cellule CD et modélisations associées**

Il apparaît que l'attaque acide simulée s'est essentiellement passée dans les 5 premiers jours avec une dissolution de plus de 1,5 mm d'épaisseur de l'échantillon (Figure 116). En revanche, le reste de l'échantillon n'a pas vu sa porosité augmenter. Or, rappelons que l'épaisseur dissoute sur le vrai échantillon n'a pas été plus grande que 500  $\mu\text{m}$ , ce qui suggère dans la réalité, que non seulement une partie de l'échantillon a disparue mais que le réseau poreux restant a dû être lui-même attaqué, conduisant à une diminution de la tortuosité et/ou une augmentation de la porosité. Ceci peut ainsi expliquer la très rapide augmentation du cumul HDO lors de la première expérience de diffusion, comme l'avait montré Berthe (2012) sur les argilites de Tournemire, suite à une attaque acide.

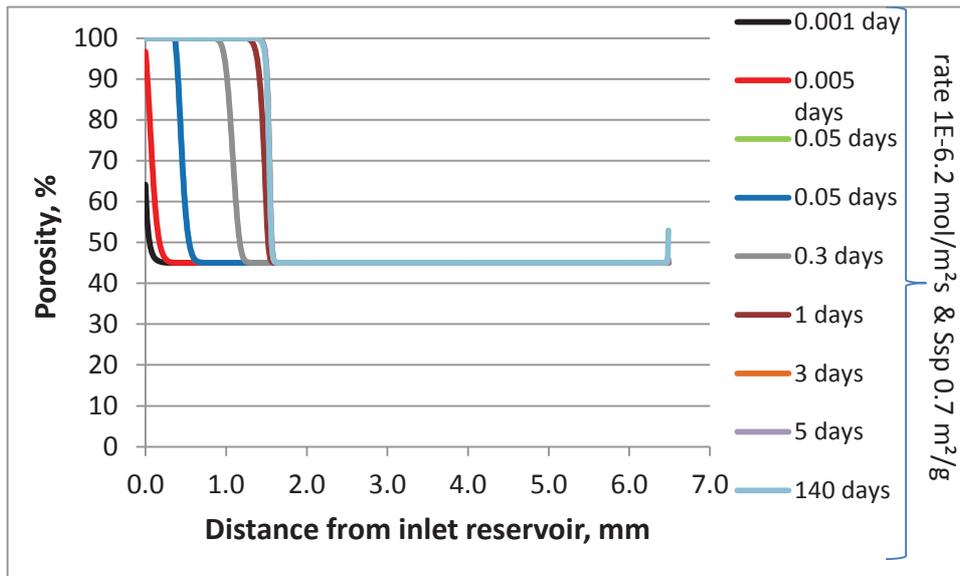


Figure 116 : Profil simulé de porosité en fonction du temps pour la cellule CD

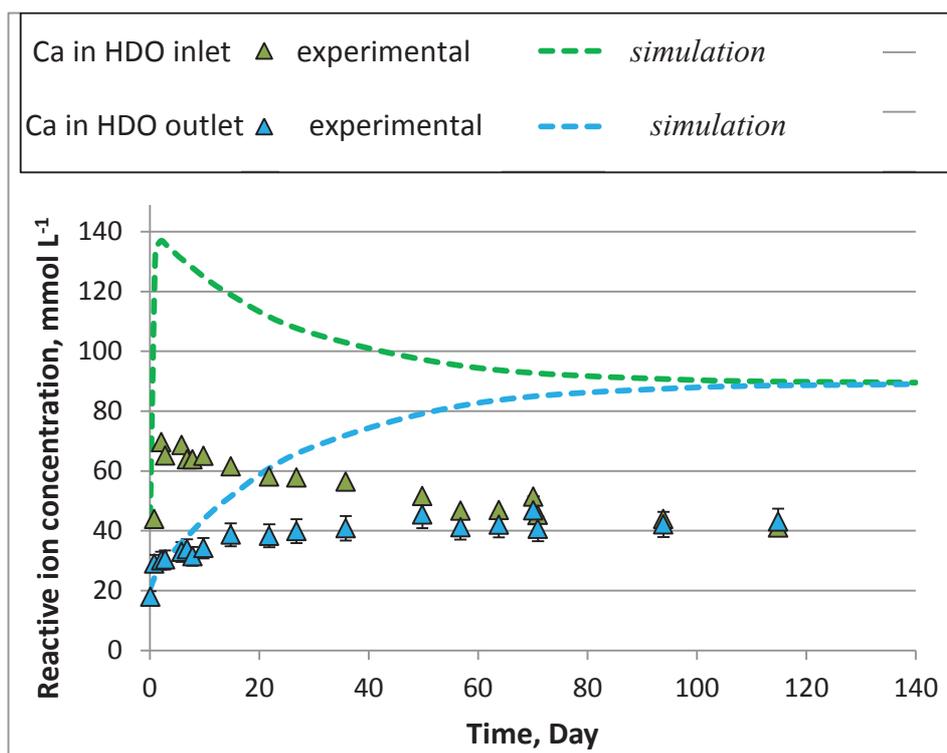


Figure 117 : Evolution des concentrations en calcium dans les réservoirs de la cellule CD et modélisations associées

Les concentrations en calcium sont largement sur-estimées par le code, avec un pic à presque  $140 \text{ mmol L}^{-1}$ , mais cette mise en solution de calcium est cohérente avec la très importante épaisseur dissoute ( $1,5 \text{ mm}$  contre  $0,5 \text{ mm}$ ) (Figure 117). Quant aux valeurs de pH, la brusque augmentation mesurée dans le réservoir amont est très bien reproduite, mais la valeur du plateau simulée est plus

basse que celle mesuré de 1 à 1,5 unité pH (Figure 118). La vitesse de dissolution de la calcite en milieu acide utilisée dans le code semble donc être trop rapide (constante cinétique ou surface spécifique trop élevée).

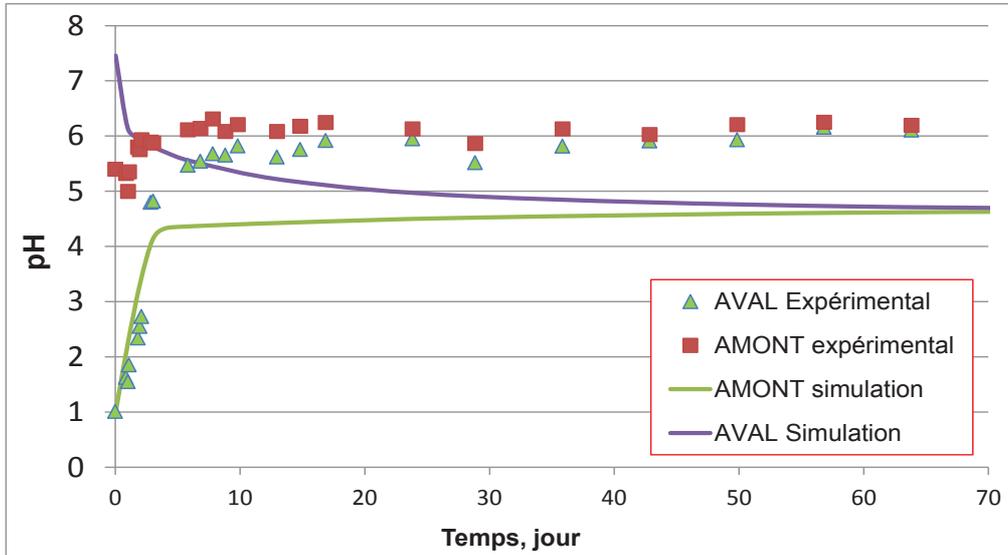


Figure 118 : Evolution des valeurs de pH dans les réservoirs de la cellule CD et modélisations associées

Enfin, la simulation de l'expérience la plus complexe, couplant dissolution de calcite et précipitation de gypse montre une tendance bien différente de celle observée expérimentalement. En effet, un colmatage de la porosité conduisant à un arrêt de la diffusion de H<sub>2</sub>O est observé après moins de 20 jours d'expérience (Figure 119).

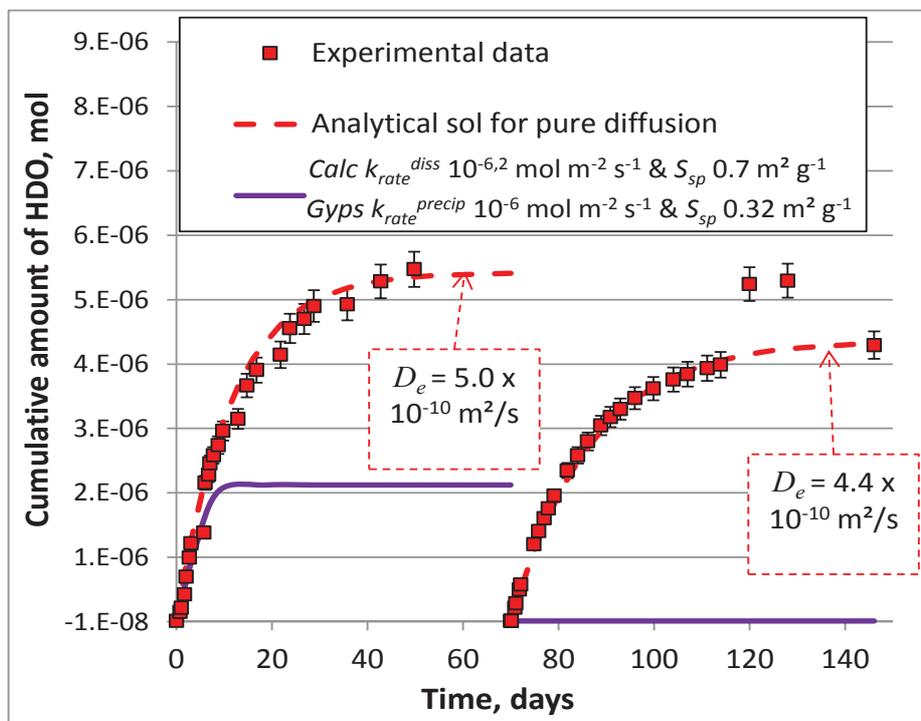


Figure 119: Evolution de la concentration en HDO (concentration cumulée) dans le réservoir aval de la cellule CD&GP et modélisations associées

On observe ainsi une dissolution partielle de l'échantillon côté amont de la même importance que pour la cellule CD, mais associée à la mise en place d'une réduction de la porosité jusqu'au colmatage total entre 5 et 10 jours (Figure 120).

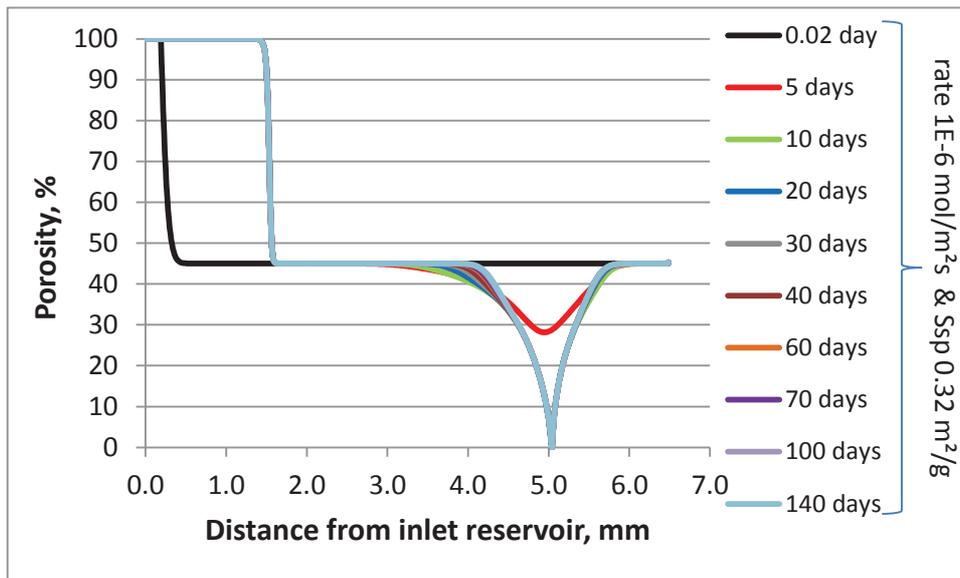


Figure 120 : Profil simulé de porosité en fonction du temps pour la cellule CD&GP

Un tel phénomène de colmatage rapide est à mettre en lien avec l'ampleur de la dissolution, qui a mise en solution une très grande quantité de calcium, calcium susceptible de réagir ensuite avec le sulfate pour former le gypse (Figure 121). Ceci explique également la localisation du front de précipité, située très près du réservoir enrichi en sulfate (Figure 120).

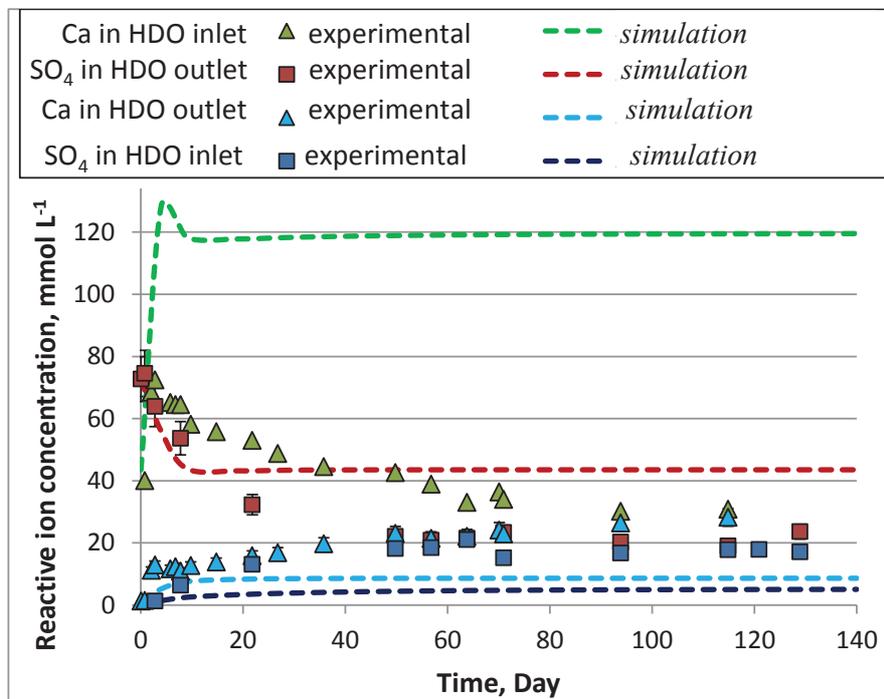


Figure 121 : Evolution des concentrations en calcium et sulfate dans les réservoirs de la cellule CD&GP et modélisations associées

De même que pour la cellule CD, le transitoire pour le pH est relativement bien reproduit, mais pas le plateau, qui reste côté amont à des valeurs très faibles, en raison du colmatage total (Figure 122).

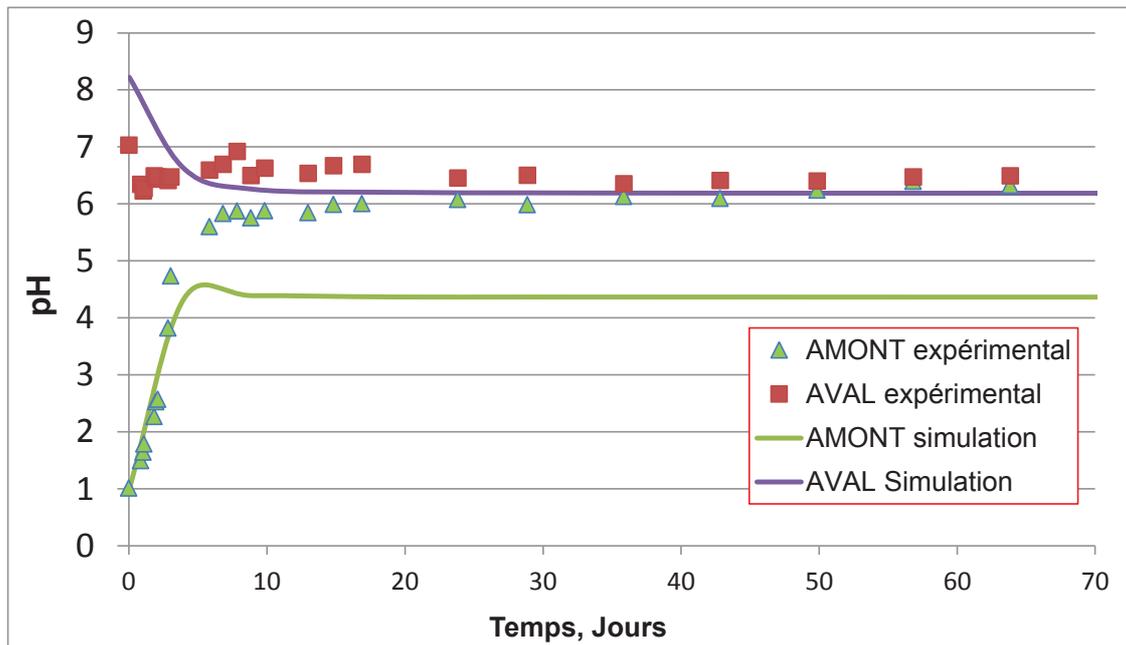


Figure 122 : Evolution des valeurs de pH dans les réservoirs de la cellule CD&GP et modélisations associées

C'est le même phénomène de colmatage total qui fige les concentrations en contre-ions (Chlorure et Potassium) (Figure 123).

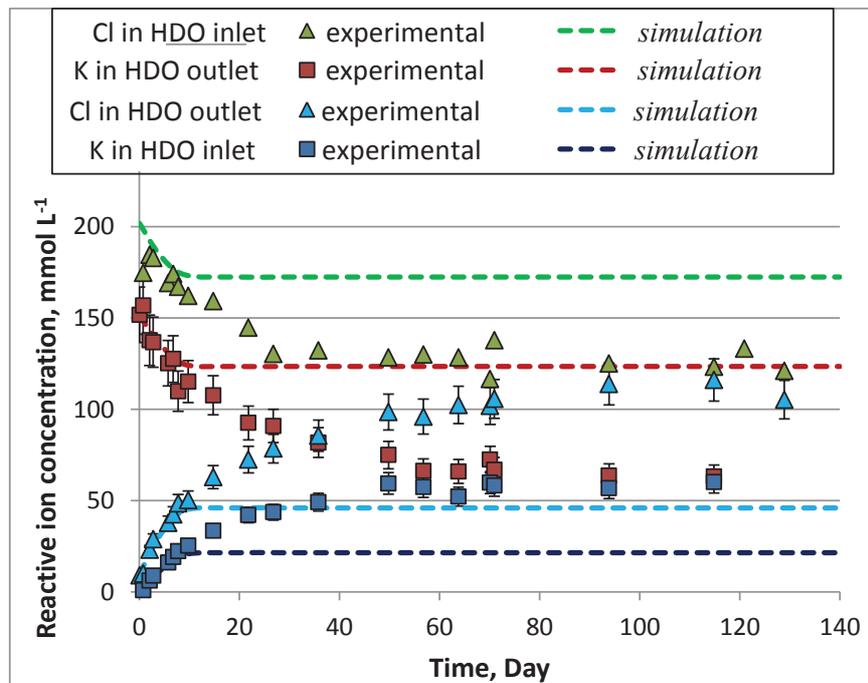


Figure 123 : Evolution des concentrations en chlorure et potassium dans les réservoirs de la cellule CD&GP et modélisations associées

En fait, cette simulation est fortement influencée par la dissolution trop importante de la calcite en entrée de l'échantillon. Elle montre par ailleurs les limites d'une approche continue réalisée dans une géométrie 1D. La dissolution est *de facto* considérée comme homogène sur toute la surface de l'échantillon avec une mise en solution de calcium également homogène, ce qui conduit à un front de précipitation de gypse homogène. Or, la réalité est tout autre, puisque la dissolution étant localisée, la migration du calcium doit se faire selon des chemins préférentiels, avec in fine précipitation de gypse sous forme d'amas isolés et une réduction de la porosité qui a moins d'impact sur la diffusion.

## 5 Conclusion

S'inscrivant dans le cadre des études sur le stockage des déchets radioactifs en couche géologique profonde, ce travail de thèse avait comme objectifs, dans un premier temps, de quantifier les effets des processus de dissolution et de précipitation sur le comportement diffusif des radionucléides dans un milieu poreux et, dans un deuxième temps, d'évaluer la capacité des codes couplés chimie-transport à prendre en compte l'impact des variations de porosité sur le transport de ces solutés.

Pour ce faire, nous avons réalisé dans un premier temps une revue bibliographique qui nous a permis de préciser le champ d'investigation de notre étude et d'en préciser les différents objectifs. Nous avons ainsi établi un programme d'étude basé sur la conception d'expériences de diffusion réalisées dans des conditions physico-chimiques hors équilibre et de complexité croissante, et ce, afin de tester pas à pas la robustesse et la sensibilité des modèles de transport réactif utilisés pour prédire les temps de migration des radioéléments au travers de la roche hôte jusqu'à la biosphère. Les résultats obtenus ont par la suite été analysés, interprétés et confrontés à ceux mentionnés dans la littérature. Enfin, dans une dernière partie, nous nous sommes attachés à comparer les résultats acquis expérimentalement avec les calages obtenus par simulations dans le but de souligner et de discuter les différences observées entre données expérimentales et prédictions numériques.

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

Nous concluons cette étude par la proposition de différentes perspectives de travail qui pourraient contribuer à une meilleure prise en compte de l'impact d'une variation de porosité sur le transport diffusif des solutés par les codes couplés de chimie-transport.

### **Etude bibliographique et démarche expérimentale**

Au terme de notre étude bibliographique, il est apparu qu'il n'existait que peu de travaux portant sur les déséquilibres physico-chimiques engendrant des modifications de la connectivité d'un milieu poreux comme l'argilite, par dissolution et/ou colmatage de sa porosité, et *in fine* impactant le transport de soluté en son sein. Des expériences de transport réactif réalisées en régime convectif sur différents milieux réactif ou inerte, et homogène ou hétérogène, ont permis de mettre en évidence la formation d'un front de précipitation entraînant un colmatage de la porosité et modifiant la migration des traceurs étudiés. Les simulations associées, réalisées soit à l'échelle des pores soit par une approche continue, ont souligné les difficultés que rencontrent les codes testés à intégrer les processus géochimiques responsables du colmatage ou de la dissolution du réseau poreux et à rendre compte de la rétroactivité de ces modifications de la connectivité sur le transport des solutés. Si la littérature mentionne plusieurs expériences de transport réactif en régime convectif dédiées à la calibration des modèles numériques, il est apparu nécessaire d'acquérir des données relatives à des expériences réalisées en régime diffusif, processus de transport considéré comme dominant dans le contexte d'un stockage géologique en milieu argileux.

Notre démarche expérimentale a donc été d'étudier les effets qu'entraînent les processus de dissolution et/ou de précipitation sur la porosité d'un échantillon au cours d'expériences de through diffusion d'un traceur de l'eau réalisées au sein de matériaux modèles homogènes et inertes, des échantillons de sable compacté et des frittés de verre. Malheureusement, le dispositif expérimental mis en œuvre n'a pas permis de réaliser des travaux en régime diffusif pur, du fait de mouvements advectifs de la solution lors des différents prélèvements. Par ailleurs, du fait de la distribution de taille de pore trop importante associée à ces matériaux, on a remarqué un colmatage partiel de la porosité mais aucun front de précipitation n'a pu être observé au sein des échantillons étudiés. Nous avons donc décidé de relancer des expériences de through diffusion impacté par un colmatage de la

porosité sur les frittés de verre et sur des échantillons de grès en adaptant le dispositif expérimental pour faire en sorte de s'affranchir de ces phénomènes d'advection. En parallèle, des expériences de through diffusion ont été réalisées sur des échantillons d'un matériau homogène présentant une distribution de taille de pore homogène, la craie de Champagne. Les échantillons de craie ont été étudiés à la fois en tant que matériau inerte soumis à un colmatage de sa porosité lié à la précipitation de minéraux sulfatés, mais aussi en tant que matériau réactif soumis à l'augmentation de sa porosité liée à la dissolution par attaque acide d'une partie de la matrice carbonatée. Enfin, une cellule de through diffusion a été mise en place avec un échantillon d'argilite de Tournemire dans l'optique d'acquérir une première gamme de résultats relatifs à un matériau représentatif des roches étant pressenties comme potentielle hôte d'une installation de stockage géologique. Afin de disposer du maximum d'informations relatives à la formation et au développement des fronts de précipitation responsables de la modification du transport diffusif des traceurs étudiés, tous les échantillons des matériaux testés ont fait l'objet d'une caractérisation par observation visuelle et/ou grâce à des techniques d'observation (MEB, MET).

En parallèle de ces travaux visant à acquérir une large gamme de données expérimentales en régime diffusif, des exercices de modélisation ont été réalisés à partir de ces valeurs dans l'optique de tester la pertinence et la robustesse des codes de chimie-transport étudiés.

### **Les principaux résultats**

Pour les expériences mettant en jeu des échantillons de sable compacté et de fritté de verre, on observe que le transport diffusif du traceur de l'eau a été impacté par le colmatage de la porosité pour l'échantillon de sable, alors que qu'aucun changement n'a été observé pour l'échantillon de fritté de verre. Par ailleurs, les observations MEB n'ont pas permis de mettre en évidence la présence d'un front de précipitation continu au sein de ces milieux poreux mais uniquement un remplissage partiel et localisé de la porosité. Ces difficultés pour obtenir un front de précipitation sont certainement liées à la taille moyenne de pore trop importante associée à ces matériaux. Par ailleurs, il apparaît que des phénomènes convectifs se sont produits lors des opérations d'échantillonnages des réservoirs et qu'ils ont entraîné une grande dispersion des valeurs expérimentales représentatives du flux des traceurs étudiés.

Forts de ces observations, nous avons lancé de nouvelles expériences de through diffusion sur des échantillons de frittés de verre et sur des échantillons de grès, matériau naturel présentant une taille moyenne de pore moins importante. Le dispositif expérimental a également été modifié afin de s'affranchir de tout phénomène advectif au cours de l'étude. Aucun impact notable du colmatage de la porosité lié à la précipitation de barytine n'a été observé sur le transport diffusif d'HDO pour les cellules de fritté de verre P3, P4 et P5, ni pour la cellule de grès G50. Les résultats relatifs à la cellule de grès G20 montrent une diminution de la valeur du coefficient de diffusion effectif de HDO. Cependant, cette diminution est plus certainement due à une erreur de manipulation qu'à un effet réel du colmatage de la porosité de l'échantillon de grès.

Les résultats relatifs aux expériences de through diffusion réalisées avec des échantillons de craie ont permis de mettre en évidence différents phénomènes :

Pour la cellule CD, on remarque à l'issue de la première expérience de diffusion une légère augmentation du coefficient de diffusion effectif  $D_e$  qui est provoquée par la dissolution de la matrice carbonatée par la solution acide mise à son contact. Aucune évolution nette du  $D_e$  n'est enregistrée lors de la deuxième expérience de diffusion ce qui nous amène à penser que seule la dissolution flash survenue durant la première expérience de diffusion a impacté les propriétés de confinement de l'échantillon.

Pour la cellule CD\$GP, on remarque également une légère augmentation du coefficient de diffusion effectif  $D_e$ , à l'issue de la première expérience de diffusion, provoquée par la dissolution de la matrice carbonatée suite à l'attaque acide. En revanche, la réaction entre les ions sulfates provenant du réservoir aval de la cellule et les ions calcium remis en solution par la dissolution de la calcite a

entraîné la précipitation d'une quantité limitée de gypse n'ayant pas d'effet sur le transport diffusif du deutérium.

Pour la cellule GP, on observe que le flux diffusif du traceur n'est pas impacté lors de la première expérience de diffusion suggérant que la précipitation de gypse provoquée lors de ces 70 jours d'expérience n'a pas entraîné un colmatage suffisant de la porosité. Cependant, on remarque qu'une diminution de la valeur du  $D_e$  intervient durant la deuxième phase de diffusion, et ce, dès le début de l'expérience. Cette observation suggère que le front de précipitation de gypse s'est formé au cours des 70 jours de la première expérience de diffusion, mais pas assez rapidement pour empêcher l'atteinte d'un équilibre pour les concentrations en deutérium entre les réservoirs amont et aval et donc impacter son transport diffusif.

Pour la cellule BPA, on remarque que le coefficient de diffusion effectif de l'HTO est impacté par le colmatage de la porosité provoqué par la précipitation de baryte, et ce, dès le début de l'expérience.

### **Résultats expérimentaux vs. Simulations numériques : questions soulevées et hypothèses proposées**

Les jeux de données expérimentales acquis lors de nos différents travaux nous ont permis d'effectuer plusieurs exercices de modélisation afin de tester la capacité des codes couplés chimie-transport à prendre en compte l'impact des variations de porosité sur le transport diffusif des solutés.

Tout d'abord, les expériences mettant en jeu des cellules de sable compacté nous ont permis de réaliser une comparaison entre deux codes de chimie-transport : Hytec et Crunch. Les résultats obtenus montrent que les simulations du transport diffusif d'un traceur inerte (HDO) au sein d'un milieu poreux impacté par le colmatage d'une partie de sa porosité liée à la précipitation d'espèce minérale secondaire ne sont pas en accord avec les données expérimentales. En effet, les simulations font état d'un colmatage total de la porosité alors que le flux expérimental d'HDO mesuré est impacté par le colmatage mais ne tend pas vers un flux nul. De surcroît, les prédictions obtenues *via* les codes Hytec et Crunch sont en désaccord sur les temps nécessaires pour atteindre le colmatage total de la porosité et arriver à un flux nul du traceur. Ces différences observées entre les deux codes proviennent certainement du fait que les descriptions cinétiques des procédés de précipitation d'espèce secondaire, spécialement les lois décrivant les surfaces réactives, ne sont pas les mêmes entre Hytec et Crunch.

Le deuxième jeu de données utilisé pour les exercices de modélisation a été celui obtenu sur les cellules testant des frittés de verre. Les simulations réalisées par le code Crunch sur les résultats de la cellule P3 soulignent un désaccord entre résultats modélisés et données expérimentales. Le code prévoit un colmatage total de la porosité entraînant l'arrêt de la diffusion du traceur alors que les résultats expérimentaux ne permettent pas de mettre en évidence un quelconque impact sur le flux diffusif du traceur. En revanche, l'évolution de la concentration de différents réactifs ou traceurs contenus dans les réservoirs des cellules de diffusion ainsi que l'évolution de la porosité moyenne, calculée par bilan de masse à partir des concentrations mesurées, sont assez bien reproduites par le code. Ces résultats semblent indiquer que pour une même quantité de baryte précipitée, calculée à partir des valeurs expérimentales ou simulée par le code, l'impact sur le transport diffusif du traceur sera soit considéré comme total par le code (avec un colmatage totale de la porosité), soit nul expérimentalement (avec aucun effet le flux de HDO).

Les expériences réalisées sur des cellules de diffusion mettant en jeu des échantillons de craie nous ont permis de tester la sensibilité du code Crunch selon différentes configurations expérimentales.

Dans un premier temps, les cellules GP et BPA nous ont permis d'étudier les effets engendrés par la précipitation de deux minéraux sulfatés différents, le gypse (GP) et la barytine (BPA), au sein d'un même matériau poreux, la craie de Champagne. Pour ces deux expériences, on remarque que

l'utilisation par les codes de valeurs de constante de précipitation et de surface spécifique tirées de la littérature permet de reproduire assez fidèlement le transport diffusif des traceurs observé expérimentalement. Par ailleurs, l'approche multi-diffusive adoptée par Crunch permet de reproduire de manière satisfaisante l'évolution des concentrations en traceurs dans les réservoirs amont et aval des cellules de diffusion. Si les simulations surestiment dans les deux cas l'épaisseur du front de précipité obtenue, on remarque que dans le cas de la cellule GP la quantité de gypse précipitée simulée est surestimée par rapport à celle calculée par bilan de masse à partir des concentrations en sulfate mesurées alors que pour la cellule BPA, la quantité de barytine précipité et la valeur de porosité moyenne finale simulées sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Ainsi, si l'on fait l'hypothèse que la même valeur de porosité finale, obtenue par simulation et par calcul de bilan de masse, correspond à la même quantité de précipité, cette expérience nous montre que pour la même quantité (gypse ou barytine) qui précipite, la simulation par le code Crunch semble sous-estimer le colmatage de la porosité et les impacts induits sur les propriétés de confinement du matériau étudié.

Dans un deuxième temps, la cellule CD nous a permis d'étudier les effets engendrés par un accroissement de la porosité lié à la dissolution d'une partie de la matrice d'un échantillon de craie. Lors de la première expérience de diffusion, on remarque que l'augmentation du flux d'HDO engendrée par l'augmentation de la porosité est prise en compte par la simulation mais pas de manière suffisante pour reproduire les données expérimentales. Cependant, lors de la deuxième expérience de diffusion, la porosité du matériau ne semble plus évoluer et le transport diffusif de HDO est parfaitement reproduit par le code. Il apparaît que la simulation sous Crunch considère que l'attaque acide se produit durant les cinq premiers jours de l'expérience et qu'elle conduit à la dissolution de l'échantillon sur une épaisseur d'environ 1,5 mm, et ce, sans impacter la porosité du reste de l'échantillon. Cependant, les observations réalisées montrent que l'épaisseur réellement dissoute de l'échantillon ne dépasse pas 500  $\mu\text{m}$  suggérant que dans la réalité, le réseau poral de l'échantillon de craie a été impacté sur l'ensemble de son épaisseur. Ainsi, l'augmentation de la porosité couplée à une diminution de la tortuosité pourrait expliquer la très forte augmentation du flux d'HDO observé lors de la première phase de diffusion. L'évolution des concentrations en calcium obtenue par simulation montre qu'elles sont surestimées par rapport aux mesures effectuées mais cohérentes avec la très importante quantité de craie dissoute prédite par le modèle. Par ailleurs, on observe que la soudaine augmentation des valeurs de pH enregistrée dans le réservoir amont de la cellule durant les premiers jours de l'expérience est assez bien reproduite, avec cependant une valeur finale simulée supérieure d'une unité pH à celle mesurée expérimentalement.

Enfin, la cellule CD§GP nous a permis d'étudier conjointement les effets engendrés par un accroissement de la porosité, lié à la dissolution d'une partie de la matrice d'un échantillon de craie, suivi d'un colmatage progressif de cette même porosité provoqué par la re-précipitation de gypse. Dans cette configuration, on remarque la grande difficulté qu'a le code à reproduire les données expérimentales. En effet, les simulations prédisent un colmatage total de la porosité, synonyme d'un arrêt de la diffusion d'HDO, au bout de 20 jours d'expérience alors que les données mesurées ne permettent pas de mettre en évidence un quelconque impact sur le transport diffusif du traceur. De plus, on observe que l'épaisseur de craie dissoute simulée est similaire à celle prédite par le code dans l'expérience CD mais, dans le cas présent, elle s'accompagne d'un colmatage total de la porosité qui intervient au cours des 10 premiers jours de l'expérience. Par ailleurs, le code montre des difficultés à reproduire fidèlement les évolutions du pH des solutions et des concentrations en traceurs dans les deux réservoirs de la cellule. Les exercices de modélisation réalisés pour cette configuration expérimentale complexe montre bien les limites d'une approche continue réalisée dans une géométrie 1D. La dissolution est *de facto* considérée comme homogène sur toute la surface de l'échantillon avec une mise en solution de calcium également homogène, ce qui conduit à un front de précipitation de gypse homogène. Or, la réalité est tout autre, puisque la dissolution étant localisée, la migration du calcium doit se faire selon des chemins préférentiels, avec in fine précipitation de gypse sous forme d'amas isolés et une réduction de la porosité qui a moins d'impact sur la diffusion.

Il apparaît que même quand les codes arrivent à reproduire les tendances observées expérimentalement, (et ce, en utilisant les données de cinétique issues de la littérature et les paramètres de diffusion déterminés avant les expériences réactives), le facteur de cimentation de la loi d'Archie calculé à partir de ces paramètres n'est pas représentatif de l'évolution de la diffusivité durant les expériences réactives. En effet, selon le type de milieu poreux, et notamment sa distribution de tailles de pores, ce facteur de cimentation tend soit à sous-estimer (pour les pores les plus petits) soit à sur-estimer (pour les pores les plus larges) l'effet du colmatage et à sous-estimer l'effet de la dissolution sur le transport diffusif. A partir des résultats acquis pendant cette étude, nous pouvons postuler qu'un modèle reliant la diffusivité aux variations de porosité pourrait être notablement amélioré en prenant en compte les mécanismes se produisant à l'échelle du pore.

## 6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Alimi, F., Gadri, A., 2004. Kinetics and morphology of formed gypsum. *Desalination* 166, 427-434.
- Altinier, M.V., 2006. Etude de la composition isotopique des eaux porales de l'argilite de Tournemire: inter-comparaison des méthodes de mesure et relations avec les paramètres pétrophysiques. Thèse, Université Paris XI, Orsay
- Andra, 2005. Dossier 2005 argile - Evaluation de la faisabilité d'un stockage géologique en formation argileuse, Référence 266B, France. <http://www.andra.fr/download/site-principal/document/editions/266.pdf> (accessed Oct 5, 2015).
- Archie, G., 1942. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Pet. Trans. AIME* 146, 54-62.
- Beaucaire, C., Michelot, J.-L., Savoye, S., Cabrera, J., 2008. Groundwater characterisation and modelling of water-rock interaction in an argillaceous formation (Tournemire, France). *Appl. Geochem.* 23, 2182-2197.
- Berne, P., Bachaud, P., Fleury, M., 2010. Diffusion Properties of Carbonated Caprocks from the Paris Basin. *Oil & Gas Science and Technology* 65, 473-484.
- Berthe G., 2012. Dans le cadre du stockage géologique du CO<sub>2</sub> : Comportement des roches couvertures type argilite face à un fluide enrichi en CO<sub>2</sub>, en fonction de leur minéralogie et de la présence de fissures naturelles et artificielles. Thèse de l'Université Paris-Sud 11, France
- Bildstein, O., Trotignon, L., Perronnet, M., Jullien, M., 2006. Modelling iron-clay interactions in deep geological disposal conditions. *Phys. Chem. Earth* 31, 618-625.
- Bildstein, O., Kervévan, C., Lagneau, V., Delaplace, P., Credo, A., Audigane, P., Perfetti, E., Jullien, M., 2010. Integrative modeling of caprock integrity in the context of CO<sub>2</sub> storage: evolution of transport and geochemical properties and impact on performance and safety assessment. *Oil Gas Sci. Technol.* 65 (3), 481-502.
- Bosbash, D., 2002. Linking molecular-scale barite precipitation mechanisms with macroscopic crystal growth rates. *Water-Rock Interactions, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry: A Tribute to David A. Crerar*, The Geochemical Society, Special Publication 7, 97-110.
- Boving, T.B., Grathwohl, P., 2001. Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks: correlation to porosity and hydraulic conductivity. *J. Contam. Hydrol.* 53, 85-100.
- Brosse, E., Bildstein, O., Swennen, R., 2005. Gas-Water-Rock Interactions Induced by Reservoir Exploitation, CO<sub>2</sub> Sequestration, and Other Geological Storage. *Oil & Gas Science and Technology* 60, 9-18.
- Bourdon, B., Bureau, S., Andersen, M.B., Pili, E., Hubert, A., 2009. Weathering rates from top to bottom in a carbonate environment. *Chem. Geol.* 258, 275-287
- Cabrera, J., Beaucaire, C., Bruno, G., De Windt, L., Genty, A., Ramanbasoa, N., Rejeb, A., Savoye, S., Volant, P., 2001. Le projet Tournemire comme support de l'expertise sur le stockage profond en milieu argileux : synthèse des programmes de recherche. Rapport IRSN / SERGD 01-19

- Carrier, W.D., 2003. Goodbye, Hazen; Hello Kozeny-Carman. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, DOI:10.1061/(ASCE)1090-0241(2003)129:11(1054).
- Chagneau, A., Tournassat, C., Steefel, C.I., Bourg, I.C., Gaboreau, S., et al., 2015a. Complete Restriction of  $^{36}\text{Cl}^-$  Diffusion by Celestite Precipitation in Densely Compacted Illite. *Environ. Sci. Tech. Letters*, 2, 139-143, DOI: 10.1021/acs.estlett.5b00080.
- Chagneau, A., Claret, F., Made, B., Tuckermann, J., Enzmann, F., Schäfer, T., 2012. Applicability of a geometrical model coupled to computed tomography to characterize the transport properties of porous materials: Comparison with through diffusion experiments. International meeting "Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement", October 22-25, 2012, Montpellier.
- Chagneau, A., Claret, F., Enzmann, F., Kersten, M., Heck, S., Madé, B., Schaefer, T., 2015b. Mineral Precipitation-induced porosity reduction and its effect on transport parameters in diffusion-controlled porous media. *Geochem. Trans.*, DOI 10.1186/s12932-015-0027-z.
- Cochevin, B., Trotignon, L., Bildstein, O., Steefel, C. I., Lagneau, V., Van der Lee, J., 2008. Approaches to modelling coupled flow and reaction in a 2D cementation experiment. *Advances in Water Resources*, 31, 1540- 1551
- Dauzeres, A., Le Bescop, P., Sardini, P., Cau Dit Coumes, C., 2010. Physicochemical investigation of clayey/cement-based materials interaction in the context of geological waste disposal: experimental approach and results. *Cem. Concr. Res.* 40, 1327–1340.
- Dehoff, K., 2010. Pore-scale characterization of transverse mixing induced calcium carbonate precipitation of relevance to geological carbon sequestration. M.S. Thesis, University of Illinois, Urbana, IL.
- Descostes, M., Pili, E., Felix, O., Frasca, B., Radwan, J., Juery, A., 2012. Diffusive parameters of tritiated water and uranium in chalk. *J. Hydrology*, 452-453, 40-50
- Didierjean, S., Maillet, D., Moyne, C., 2004. Analytical solutions of one-dimensional macrodispersion in stratified porous media by the quadrupole method: convergence to an equivalent homogeneous porous medium. *Advances in Water Resources* 27, 657–667.
- De Marsily, G., 1981. *Quantitative Hydrology*, Academic Press, San Diego.
- Descostes, M., Blin, V., Bazer-Bachi, F., Meier, P., Grenut, B., Radwan, J., Schlegel, M. L., Buschaert, S., Coelho, D., Tevissen, E., 2008. Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France). *Appl. Geochem.* 23, 655–677.
- Frasca B., 2011, Migration de l'iode et du sélénium au travers de roches argileuses, Thèse de Doctorat de l'Université Paris-XI .
- Gaboreau, S., Lerouge, C., Dewonck, S., Linard, Y., Bourbon, X., Fialips, C., et al. 2012. In-situ interaction of cement paste and shotcrete with claystones in deep disposal context. *Am. J. Sci.* 312, 314–356, DOI: 10.2475/03.2012.03.
- Grunau, H.R., 1987. A worldwide look at the caprock problem. *Journal of Petroleum Geology* 10, 245-266.
- Hobson, K.A., Bowen, G., Wassenaar, L.I., Ferrand, Y., Lormee, H., 2004d, Using stable hydrogen and oxygen isotope measurements of feathers to infer geographical origins of migrating European birds. *Oecologia*, 141, 477–488

- Jenni, A., Mäder, U., Lerouge, C., Gaboreau, S., Schwyn, B., 2014. In situ interaction between different concretes and opalinus clay. *Phys. Chem. Earth Solid Earth A/B/C* 70–71, 71–83.
- Judat, B., Kind, M., 2004. Morphology and internal structure of barium sulfate—derivation of a new growth mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science* 269, 341–353.
- Katz, G.E., Berkowitz, B., Guadagni, A., Marteen, W.S., 2011. Experimental and modeling investigation of multicomponent reactive transport in porous media. *J. Contam. Hydrol.* 120-121, 27–44.
- Kosakowski, G., Blum, P., Kulik, D., Pfingstein, W., Shao, H., Singh, A., 2010. Evolution of a generic clay rock/cement interface: First reactive transport calculations utilizing a Gibbs energy minimization based approach for geochemical calculations. *J. Environ. Sci. Sustain. Soc.*, 3, 41-49.
- Kosakowski, G., Berner, U., 2013. The evolution of clay rock/cement interfaces in a cementitious repository for low and intermediate level radioactive waste. *Phys. Chem. Earth* 64, 65–86.
- Lagneau V., 2000. Influence des processus géochimiques sur le transport en milieu poreux; application au colmatage de barrières de confinement potentielles dans un stockage en formation géologique. Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France.
- Le Gallo, Y., Bildstein, O., Brosse, E., 1998. Coupled reaction-flow modeling of diagenetic changes in reservoir permeability, porosity, and mineral compositions. In: Steefel, C.I., Van Cappellen, P. Eds., *Reactive Transport Modeling of Natural Systems*. *J. Hydrol.* 1–4., pp. 366–388.
- Li, Y.H., Gregory, S., 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 703-714.
- Luquot, L., Andreani, M., Gouze, P., Camps, P., 2012. CO<sub>2</sub> percolation experiment through chlorite/zeolite-rich sandstone (Pretty Hill Formation – Otway Basin–Australia). *Chemical Geology* 294-295, 75–88, doi:10.1016/j.chemgeo.2011.11.018.
- Luquot, L., Gouze, P., 2009. Experimental determination of porosity and permeability changes induced by massive injection of CO<sub>2</sub> into carbonate reservoirs. *Chemical Geology* 265, 148–159, doi:10.1016/j.chemgeo.2009.03.028.
- Luquot, L., Rodriguez, O., Gouze, P., 2013. Experimental Characterization of Porosity Structure and Transport Property Changes in Limestone Undergoing Different Dissolution Regimes, *Transport in Porous Media*, DOI 10.1007/s11242-013-0257-4.
- Marty, N. C. M., Tournassat, C., Burnol, A., Giffaut, E. and Gaucher E. C., 2009. Influence of reaction kinetics and mesh refinement on the numerical modelling of concrete/clay interactions. *J. Hydrol.*, 364, 58-72.
- Matray, J.-M., Savoye, S., Lemius, S., Kech, M., 2005. Extension of the desaturated zone around structures excavated in the Tournemire argillite by means of petrophysical measurement coupled to gas test. *Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*. ANDRA. International Meeting, March 2005, Tours (France), 559-560.
- Michard G. 2002. *Chimie des eaux naturelles. - Principes de géochimie des eaux*. Publisud 461 pp.
- Molins, S., Trebotich, D., Yang, L., Ajo-Franklin, J.B., Ligocki, T.J., Shen, C.P., Steefel, C.I., 2014. Pore-scale controls on calcite dissolution rates from flow-through laboratory and numerical experiments. *Environ. Sci. Technol.* 48, 7453–7460, DOI:10.1021/es5013438.

- Motellier, S., Devol-Brown, I., Savoye, S., Thoby, D., Alberto, J.-C., 2007. Evaluation of tritiated water diffusion through the Toarcian clayey formation of the Tournemire experimental site (France). *Journal of Contaminant Hydrology* 94, 99-108
- Nagaraja, B.M., Abimanyu, H., Jung, K.D., Yoo, K.S., 2007. Preparation of mesostructured barium sulfate with high surface area by dispersion method and its characterization. *Journal of Colloid and Interface Science* 316, 645-651.
- Noiriel, C., 2015. Resolving Time-dependent Evolution of Pore-Scale Structure, Permeability and Reactivity using X-ray Microtomography. *Reviews Mineralogy & Geochemistry* 80, 247-285, DOI.org/10.2138/rmg.2015.80.08.
- Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J., 1999. User's guide to PHREEQC (version 2), USGS Water Resources Inv. Report 99-4259, U.S. Geological Survey: Washington, DC.
- Patriarche, D., Michelot, J.-L., Ledoux, E., Savoye, S., 2004. Diffusion as the main process for mass transport in very low water content argillites: 1. Chloride as natural tracer for mass transport. Diffusion coefficient and concentration measurements in interstitial water. *Water Resour. Res.* W0515.
- Poonosamy, J., Kosakowski, G., Van Loon, L.R., Maeder, U., 2015. Dissolution-precipitation processes in tank experiments for testing numerical models for reactive transport calculations: Experiments and modelling. *J. Contam. Hydrol.* 177-178, 1-17. DOI.org/10.1016/j.jconhyd.2015.02.007.
- Potgieter, J.H., Strydom, C.A., 1996. An investigation into the correlation between different surface area determination techniques applied to various limestone-related compounds. *Cement and Concrete Research* 26, 1613-1617.
- Prieto, M., Putnis, A., Fernandez-Diaz, L., 1990. Factors controlling the kinetics of crystallisation: Supersaturation evolution in a porous medium. Application to baryte crystallisation. *Geol. Mag.* 127, 485-95.
- Putnis, A., Fernandez-Diaz, L., Prieto, M., 1992. Experimentally produced oscillatory zoning in the (Ba, Sr)SO<sub>4</sub> solid solution. *Nature* 358, 743-745.
- Savoye, S., Cabrera, J., Matray, J.-M., 2003. Different hydraulic properties of single fractures in argillaceous medium: the case of the IRSN Tournemire site (France. In: Krasny, J., Hrkal, Z., Bruthans J., Eds.), *Groundwaters in Fractured Rocks, IHP-VI, series on groundwater, No.7*, 383-384 .
- Savoye, S., Page, J., Puente, C., Imbert, C., Coelho, D., 2010. A new experimental approach for studying diffusion through an intact and unsaturated medium: A case study with Callovo-Oxfordian argillite. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3698-3704.
- Savoye, S., Goutelard, F., Beaucaire, C., Charles, Y., Fayette, A., Herbette, M., Y., Larabi, Coelho, D., 2011. Effect of temperature on the containment properties of argillaceous rocks: The case study of Callovo-Oxfordian claystones. *J. Contam. Hydrol.* 125, 102-112.
- Savoye, S., Beaucaire, C., Fayette, A., Herbette, M., Coelho, D., 2012a. Mobility of caesium through the Callovo-Oxfordian claystones under partially saturated conditions. *Environ. Sci. Technol.* 46, 2633-2641.
- Savoye, S., Frasca, B., Grenut, B., Fayette, A., 2012b. How mobile is iodide in the Callovo-Oxfordian claystones under experimental conditions close to the in situ ones? *J. Contam. Hydrol.* 142-143, 82-92.

- Savoie, S., Beaucaire, C., Grenut, B., Fayette, A., 2015. Impact of the solution ionic strength on strontium diffusion through the Callovo-Oxfordian clayrocks: An experimental and modeling study. *Appl. Geochem.* 61, 41-52, DOI.org/10.1016/j.apgeochem.2015.05.011.
- Schackelford, C.D., 1991. Laboratory diffusion testing for waste disposal: a review. *J. Contam. Hydrol.* 7, 177–217.
- Shih, W.-Y., Rahardianto, A., Lee, R.-W., Cohen, Y., 2005. Morphometric characterization of calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale on reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 252, 253-263.
- Steeffel, C.I., Appelo, C.A.J., Arora, B., Jacques, D., Kalbacher, T., Kolditz, O., et al., 2015. Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Comput. Geosci.* 19, 445-478, DOI:10.1007/s10596-014-9443-x.
- Tartakovsky, A.M., Redden, G., Lichtner, P.C., Scheibe, T.D., Meakin, P., 2008. Mixing-induced precipitation: experimental study and multiscale numerical analysis. *Water Resources Research*, 44, W06S04.
- Trotignon, L., Peycelon, H. and Bourbon X., 2006. Comparison of performance of concrete barriers in a clayey geological medium. *Phys.Chem. Earth*, 31, 610-617.
- Van Loon, L.R., Soler, J.M., Müller, W., Bradbury, M.H., 2004. Anisotropic diffusion in layered argillaceous rocks: A case study with Opalinus Clay. *Environmental Science and Technology* 38, 5721-5728
- Van Loon, L.R., Soler, J.M., Bradbury, M.H., 2003a. Diffusion of HTO, <sup>36</sup>Cl and <sup>125</sup>I in Opalinus Clay samples from Mont Terri, effect of confining pressure. *Journal of Contaminant Hydrology* 61, 73-83.
- Wittebroodt, C., 2009. Transfert de l'iode dans l'argilite de Tournemire. Thèse de Doctorat de l'Université de Montpellier
- Winsauer, W.O., Shearin, H.M., Masson, P.H., Williams, M., 1952. Resistivity of brine-saturated sands in relation to pore geometry. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.* 36, 253–277.
- Xie, M., Mayer, U., Claret, F., Alt-Epping, P., Jacques, D., Steeffel, C., Chiaberge, C., Simunek, J., 2015. Implementation and evaluation of permeability-porosity and tortuosity-porosity relationships linked to mineral dissolution-precipitation. *Comput. Geosci.* 19, 655-671, DOI 10.1007/s10596-014-9458-3.
- Xu, T., Apps, J.A., Pruess, K., 2005. Mineral sequestration of carbon dioxide in sandstone-shale system. *Chem. Geol.* 217, 295–318.
- Yoon, H., Valocchi, A. J., Werth, C. J. and Dewers, T., 2012. Pore-scale simulation of mixing-induced calcium carbonate precipitation and dissolution in a microfluidic pore network. *Water Resources Research*, 48, Issue 2, W02524.
- Zhang, J., Nancollas, G.H., 1992. Influence of calcium/sulfate molar ratio on the growth rate of calcium sulfate dihydrate at constant supersaturation. *Journal of Crystal Growth* 118, 287-294.
- Zhang, C., Dehoff, K., Hess, N., Oostrom, M., Wietsma, T. W., Valocchi, A. J., Fouke, B. W. and Werth, C. J., 2010. Pore-scale study of transverse mixing induced CaCO<sub>3</sub> precipitation and permeability reduction in a model subsurface sedimentary system. *Environ. Sci. Technol.*, 44(20), 7833-7838

